

Study of the Electrical and Dielectric Properties of Polyethylene Oxide-Based Nanocomposites for Application in Lithium-Ion Batteries

Mahboube Mohamadi Nasrabadi^{*1}, Hamid Garmabi²

1. Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, University Urmia,
Postal Code: 5756151818, Urmia, Iran

2. Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology, Postal Code: 1591634311,
Tehran, Iran

Received: 3 September 2025, accepted: 10 January 2026

ABSTRACT

Hypothesis: Fabricating polymer nanocomposites based on blends of polyethylene oxide (PEO) and polyvinylidene fluoride (PVDF) containing graphene nanoplatelets, aimed at improving polymer compatibility and enhancing electrical conductivity for use in electrolyte membranes of lithium batteries, could yield materials with superior electrical and dielectric properties.

Methods: Nanocomposite films with varying weight ratios of PEO and PVDF and a constant 0.5 wt% graphene nanoplatelets were prepared using the solution casting method. The electrical performance of the samples was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy over a frequency range of 10 Hz to 10 MHz at room temperature. Conductivity, dielectric, and dielectric modulus properties were analyzed.

Findings: The alternating current (AC) conductivity followed Jonscher's power law at high frequencies. The highest direct current (DC) conductivity at room temperature was calculated to be $2.82 \times 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ for the nanocomposite containing 60 wt% polyethylene oxide, which was attributed to the reduced crystallinity of the PEO component and increased free volume in the sample. This study demonstrated that the weight percentage of PEO was a critical factor determining the dielectric and conductive properties of PEO/PVDF-based nanocomposites. Samples with more than 50 wt% PEO exhibited higher ionic conductivity, evidenced by high dielectric constant values at low frequencies and a distinct peak in both loss tangent and electric modulus spectra. Analysis of the electric modulus confirmed the ionic nature of these materials, revealing that increased PEO content enhanced ion dynamics and charge carrier mobility. This led to a decreased relaxation time and consequently higher electrical conductivity. The findings demonstrate the successful fabrication of polyethylene oxide/polyvinylidene fluoride/graphene nanocomposite films with enhanced electrical and dielectric properties, suitable for use in energy storage devices particularly in solid polymer electrolytes for lithium-ion batteries.

Keywords:

polyethylene oxide,
blend,
polymer nanocomposite,
electrical properties,
electrochemical impedance

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.mohamadinasrabadi@urmia.ac.ir

Please cite this article using:

Nasrabadi M.M., Garmabi H., Study of the Electrical and Dielectric Properties of Polyethylene Oxide-Based Nanocomposites for Application in Lithium-Ion Batteries, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 241-253, 2025.

بررسی خواص الکتریکی و دی الکتریک نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی (اتیلن اکسید) برای کاربرد در باتری‌های لیتیم-یونی

محبوبه محمدی نصرآبادی^{۱*}، حمید گرمابی^۲

۱- ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، کد پستی ۵۷۵۶۱۵۱۸۱۸

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، کد پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۱۴۰۴/۶/۱۲، پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۲۰

چکیده

فرضیه: ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه مخلوط پلی (اتیلن اکسید) (PEO) و پلی (وینیلیدن فلوئورید) (PVDF) دارای نانوصفحه‌های گرافن، با هدف بهبود سازگاری پلیمرها و افزایش رسانندگی الکتریکی برای کاربرد در غشاهای الکترولیتی باتری‌های لیتیمی، می‌تواند به تولید موادی با خواص الکتریکی و دی الکتریک برتر منجر شود.

روش‌ها: فیلم‌های نانوکامپوزیتی دارای درصدهای مختلف وزنی PEO و PVDF و مقدار ثابت ۰/۵٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن، با روش ریخته‌گری محلولی تهیه شدند. ارزیابی عملکرد الکتریکی نمونه‌ها با طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده بسامد ۱۰ Hz تا ۱۰ MHz و در دمای محیط انجام شد و خواص رسانایی، دی الکتریک و مدول دی الکتریک بررسی شد.

یافته‌ها: رسانایی جریان متناوب (AC) در بسامدهای زیاد از قانون توانی Jonscher پیروی کرد. بیشترین مقدار رسانایی جریان مستقیم (DC) در دمای محیط مقدار $2/82 \times 10^{-9}$ S/m برای نانوکامپوزیت دارای ۶۰٪ وزنی پلی (اتیلن اکسید) محاسبه شد که به کاهش مقدار بلورینی جزء پلی (اتیلن اکسید) و افزایش حجم آزاد نمونه نسبت داده شده است. نتایج این مطالعه نشان داد، درصد وزنی پلی (اتیلن اکسید) نقش تعیین‌کننده‌ای در خواص دی الکتریک و رسانایی نانوکامپوزیت‌های بر پایه PEO/PVDF داشت. نمونه‌های دارای بیش از ۵۰٪ وزنی PEO، با داشتن مقادیر ثابت دی الکتریک بزرگ در بسامدهای کم و نمایش یک قله مشخص در ضریب اتلاف و مدول الکتریکی، رسانایی یونی بیشتری را نشان دادند. تحلیل مدول الکتریکی مؤید ماهیت یونی این مواد بود و نشان داد، افزایش مقدار PEO، دینامیک یونی و حرکت حامل‌های بار را آسان می‌کند که به کاهش زمان آسایش و در نتیجه افزایش رسانایی الکتریکی منجر می‌شود. یافته‌ها بیانگر ساخت و تولید موفق فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی (اتیلن اکسید)/پلی (وینیلیدن فلوئورید/گرافن) با خواص الکتریکی و دی الکتریک بهبودیافته با قابلیت استفاده در دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی، به‌ویژه الکترولیت‌های پلیمری جامد در باتری‌های لیتیمی است.

واژه‌های کلیدی

پلی (اتیلن اکسید)،

آمیزه،

نانوکامپوزیت پلیمری،

خواص الکتریکی،

امپدانس الکتروشیمیایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.mohamadinasrabadi@urmia.ac.ir

مقدمه

باتری های لیتیم-یونی (LIBs) یکی از برترین دستگاه های ذخیره سازی انرژی برای وسایل نقلیه الکترونیکی و الکتریکی قابل حمل هستند که در ۱۹۹۱ میلادی توسط شرکت سونی تجاری سازی شدند [۱،۲]. در این دسته از باتری ها با استفاده از مواد فعال باتری و طی واکنش اکسایش-کاهش شیمیایی، به طور مستقیم انرژی الکتریکی و شیمیایی به صورت برگشت پذیر به یکدیگر تبدیل می شوند [۳]. توسعه و پژوهش درباره سامانه های مدرن ذخیره سازی انرژی باید الزام های مختلفی را برآورده سازد که از جمله آنها می توان به چگالی انرژی زیاد، رسانایی یونی مناسب، پنجره پایداری الکتروشیمیایی گسترده، قابلیت فراوری آسان، فراوانی و در دسترس بودن مواد خام، هزینه کم و ایمنی زیست محیطی اشاره کرد [۴]. همچنین باید پارامترهای تعیین کننده عملکرد مانند ضخامت، نفوذپذیری، اندازه تخلخل، ترشوندگی، جذب و نگهداری الکترولیت، پایداری شیمیایی، ابعادی و گرمایی را نیز مدنظر قرار داد [۳].

سامانه های تجاری کنونی به طور عمومی از الکترولیت های مبتنی بر کربنات های آلی و مایع استفاده می کنند که قابلیت ذخیره سازی انرژی زیادی دارند، اما دارای معایب زیادی از جمله خوردگی، نشت سلولی، اشتعال پذیری و فراریت هستند [۲]. گرمای تولید شده از این باتری ها در شرایط سخت، به ویژه در اتصال کوتاه یا سوء مصرف، ممکن است، باعث آتش سوزی یا انفجار شود. این مشکلات در صورت جایگزینی الکترولیت های مایع با الکترولیت های پلیمری جامد (SPES)، قابل حل خواهند بود [۳]. به دلیل رسانندگی یونی زیاد (σ)، پنجره الکتروشیمیایی گسترده، پایداری شیمیایی، رسانندگی الکتریکی کم، عبورپذیری زیاد سطح الکترود، سمیت کم، پایداری گرمایی عالی و خطرهای کمتر مربوط به حل شدن الکترولیت ها، الکترولیت های پلیمری جامد جایگزین بسیار مناسبی برای الکترولیت های مایع هستند [۴]. در عمل، انتخاب اجزای تشکیل دهنده مواد الکترولیتی از اهمیت زیادی برخوردار است [۲]. از جمله پرکاربردترین بسترهای پلیمری استفاده شده در ساخت الکترولیت های جامد می توان پلی (اتیلن اکسید) (PEO) و کوپلیمرهای آن، پلی آکریلونیتریل (PAN)، پلی (وینیلیدن فلوئورید) (PVDF)، پلی (وینیلیدن فلوئورید-co-هگزافلوروپروپیلن) (PVDF-co-HFP)، و پلی متیل متاکریلات (PMMA) را برشمرد [۵-۷]. الکترولیت های پلیمری جامد به دلیل ویژگی های بی نظیر و امکان ایجاد مسیر رسانایی مناسب، به طور گسترده در دستگاه های الکتروشیمیایی از جمله پیل های سوختی، ابرخازن ها، سامانه های الکترود مرجع حالت جامد، باتری های لیتیم-یونی، سلول های خورشیدی، و حسگرها استفاده می شوند [۱].

به منظور دستیابی به خواص مطلوب در الکترولیت های پلیمری، می توان از اختلاط دو یا چند پلیمر استفاده کرد تا مواد پلیمری جدیدی با خواص لازم و نیز ویژگی های انتقال بار مناسب تولید شود [۴]. بروز خواص برتر به امتزاج پذیری مخلوط بستگی دارد. همچنین، تغییر ترکیب درصد آمیخته می تواند گستره وسیعی از خواص را در محصول نهایی ایجاد کند [۳]. یکی از آمیخته های پلیمری برای استفاده در الکترولیت های جامد، سامانه های دو جزئی PEO/PVDF و کوپلیمرهای آن هاست که به دلیل سازگاری خوب، پایداری مکانیکی زیاد و پشتیبانی از انتقال یون، توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است [۸-۱۱]. سامانه های بر پایه پلی (اتیلن اکسید) (PEO) با تقویت قابلیت کمپلکس سازی کاتیون و امکان انتشار سریع زنجیرها در فاز بی شکل، انتقال یون را بهبود می بخشد و قابلیت حل پذیری نمک های یونی در غلظت های زیاد را دارد. با وجود این، در دمای محیط رسانندگی الکتریکی بسیار کمی در حدود 10^{-7} S/cm نشان می دهد و از خواص مکانیکی ضعیفی برخوردار است [۴،۸،۱۲]. این در حالی است که PVDF دارای ماهیت نیمه بلوری، رسانندگی یونی زیاد، پایداری نورشیمیایی و خواص مکانیکی مناسب است [۱۳،۱۴]. انتظار می رود، بر اثر اختلاط این دو پلیمر، سازگاری مناسب از برهم کنش های میان گروه CF_2 موجود در PVDF و گروه اتری (C-O-C) در PEO حاصل شود. با وجود این، مطالعات دقیق محمدی و همکاران درباره مخلوط PEO/PVDF نشان می دهد، در دماهای فراتر از دمای ذوب PVDF، پدیده جدایی فازی از نوع دمای بحرانی پایینی انحلال (LCST) به دلیل اختلاف چشمگیر در خواص گرانروکشسانی دو پلیمر رخ می دهد [۱۵،۱۶]. این پدیده، با توجه به نبود امکان بلورش هم زمان بلورهای PEO و PVDF، با جدایی فازی جامد-مایع درهم آمیخته می شود. در نتیجه، آمیخته دو پلیمر PEO و PVDF از سازگاری جزئی برخوردار هستند. به منظور بهبود سازگاری این آمیخته، می توان از نانو صفحه های گرافنی بهره گرفت که با استقرار گزینشی در فاز PVDF، موجب ارتقای خواص گرانروکشسانی این جزء حتی در مقادیر کم می شوند [۱۷،۱۸]. این موضوع کاهش اختلاف خواص گرانروکشسانی بین اجزای آمیخته PEO/PVDF را در پی خواهد داشت. بدین ترتیب، می توان از رخداد پدیده جدایی فازی گرانروکشسان جلوگیری کرد و دامنه دمایی سازگاری آمیخته را با وجود نانو صفحه های گرافنی گسترش داد. افزون بر این، رسانایی الکتریکی/یونی زیاد نانو صفحه های گرافن، قابلیت استفاده از این دسته از نانوکامپوزیت ها را در کاربردهای مرتبط با انتقال بار، نظیر باتری ها یا ابرخازن ها، فراهم می سازد. یکی دیگر از مزیت های سامانه نانوکامپوزیتی پیش رو آن است که اختلاط دو پلیمر پلی (اتیلن اکسید) و

تجربی

مواد

از پلی (وینیلیدن فلئورید) با نام تجاری Kynar720 ساخت شرکت ARKEMA و پلی (اتیلن اکسید) با وزن مولکولی تقریبی 100000 g/mol محصول شرکت Sigma-Aldrich در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده شد. نانوصفحه‌های گرافن با نام تجاری N00-PDR از شرکت ANGSTRON MATERIALS Inc. تهیه شد که محتوای کربن و اکسیژن آن، به ترتیب، ۹۵ و ۵/۲٪ وزنی بود. حلال استفاده شده در فرایند ریخته‌گری محلولی، دی‌متیل فرمامید (DMF) تولید شرکت Sigma-Aldrich بود. پلیمرها پیش از استفاده به مدت ۲۴ h در خشک‌کن رطوبت‌زدایی شدند. تمام مواد بدون انجام هرگونه عملیات خالص‌سازی استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

ابتدا مخلوطی یکنواخت از گرافن و DMF با غلظت 1 mg/ml با استفاده از فرایند فراصوت به مدت ۴۸ h تهیه شد. به موازات آن، محلول‌های همگن از آمیخته‌های PEO/PVDF با انحلال مقادیر مناسب از هر دو پلیمر در حلال DMF در دمای 70°C و تحت هم‌زدن مداوم به دست آمد. نانوذرات گرافن پخش شده در مرحله اول به محلول PEO/PVDF افزوده شد و عملیات اختلاط روی همزن صفحه داغ در دمای 60°C به مدت ۶ h دیگر ادامه یافت. در نهایت، آمیخته‌های به دست آمده روی یک صفحه شیشه‌ای ریخته‌گری شده و در داخل آون با دمای 50°C به مدت ۷۲ h خشک شدند. بدین ترتیب، نانوکامپوزیت‌های بر پایه آمیخته‌های PEO/PVDF در کل محدوده ترکیب درصد دارای ۵/۰٪ وزنی نانوصفحه‌ها گرافن تهیه شد. مقدار نانوصفحه‌های گرافن براساس یافته‌های مطالعات پیشین این گروه پژوهشی، به طور عمده در مقدار کم (۵/۰٪ وزنی) انتخاب شد تا سه هدف اصلی ایجاد سازگاری مطلوب بین اجزای پلیمری آمیخته، پیشگیری از کلوخه‌ای شدن و تجمع نانوصفحه‌ها تا حد امکان و باقی ماندن زیر آستانه به هم پیوستگی الکتریکی نانوصفحه‌ها محقق شود [۱۵-۱۸]. نام‌گذاری نمونه‌ها به صورت PEO_x/y انجام شده است که در آن x بیانگر درصد وزنی پلی (اتیلن اکسید) در نمونه‌ها و y نشان‌دهنده محتوای نانوصفحه‌های گرافن (که به صورت پیش فرض ۵/۰٪ وزنی است) است.

گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)

آزمون‌های گرمایی ناهم‌دما با هدف اندازه‌گیری دمای ذوب (T_m),

پلی (وینیلیدن فلئورید) در مجاورت نانوصفحه‌های گرافن، به افزایش خواص مکانیکی این آمیخته منجر می‌شود. این بهبود، دستیابی به تعادلی مطلوب میان پایداری مکانیکی و عملکرد الکتروشیمیایی را ممکن می‌سازد. شایان ذکر است، با توجه به اهمیت ویژه خواص مکانیکی، به ویژه در کاربردهای غشاهای الکتروشیمیایی، مطالعات دقیق و گسترده‌ای در زمینه بررسی این ویژگی‌ها در آمیخته‌های PEO/PVDF و نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر آن‌ها، توسط همین گروه پژوهشی در دست انجام است که نتایج آن در مقالات آتی ارائه خواهد شد. هدف از پژوهش حاضر، ساخت آمیخته‌های پلیمری بر پایه PEO و PVDF با ترکیب درصد‌های مختلف با هدف استفاده به عنوان الکترولیت‌های پلیمری جامد در باتری‌های لیتیم-یونی است. بدین منظور، از روش ریخته‌گری محلولی برای تهیه فیلم‌های PEO/PVDF استفاده شد و از مقدار کم نانوصفحه‌ها گرافن برای بهبود رسانایی و ایجاد مسیر انتقال یونی مناسب بهره گرفته شد. مطالعات دی الکتریک شامل رسانایی، گذردهی مختلط و مدول دی الکتریک در محدوده بسامد ۱۰ Hz تا ۱۰ MHz بررسی شد. از برازش نمودارهای دی الکتریک برای ارزیابی مدول دی الکتریک، زمان آسایش و رسانندگی الکتریکی استفاده شد. در نهایت، مخلوط با خواص بهینه برای استفاده در کاربرد مدنظر پیشنهاد شد. اگرچه در مطالعات متعددی خواص عمومی آمیخته PEO/PVDF و نانوکامپوزیت‌های آن بررسی شد، اما تمایز اصلی این پژوهش در طراحی نظام‌مند و بهینه‌سازی غشای نانوکامپوزیتی سه‌جزئی پلی (اتیلن اکسید)/پلی وینیلیدن فلئورید/نانوصفحه‌های گرافن با هدف کاربرد عملی به عنوان الکترولیت در باتری‌های لیتیم-یونی است. به بیان دیگر، معرفی و شناسایی ترکیب بهینه‌ای که هم‌زمان سه شرط اساسی برای یک الکترولیت پلیمری جامد شامل رسانایی یونی خوب، پایداری دی الکتریک مناسب و قابلیت فرایندپذیری به صورت غشاهای یکپارچه را داشته باشد، به عنوان اولین هدف پژوهش حاضر مطرح است. از دیگر اهداف پژوهش می‌توان به برقراری ارتباط کمی بین ریزساختار و عملکرد نهایی از راه بررسی اثر مقدار دقیق و نسبت‌های مختلف PEO/PVDF بر پارامترهای عملکردی مستقیم و تأیید ماهیت رسانایی یونی به کمک تحلیل‌های پیشرفته، اشاره کرد. بنابراین، تمایز این مقاله نه در ساخت یک ماده جدید، بلکه در رویکرد مهندسی شده برای بهینه‌سازی، درک عمیق سازوکارهای مؤثر بر رسانایی و ارزیابی هدفمند آن برای کاربردی خاص است. یافته‌های این پژوهش می‌تواند مبنایی برای طراحی غشاهای الکترولیتی کارآمد در صنعت باتری‌سازی فراهم کند.

میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)

به منظور بررسی ریزساختار آمیخته‌های دوجزئی PEO/PVDF و نانوکامپوزیت‌های بر پایه آن‌ها دارای نانوصفحه‌ها گرافن، تصاویر میکروسکوپی با میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل LEO SUPRA 35VP ساخت شرکت CARL ZEISS و در ولتاژ شتاب‌دهی ۳۵ k تهیه شد. برای افزایش رسانندگی الکتریکی و جلوگیری از باردار شدن سطح، سطح شکست نمونه‌ها پیش از آزمون با لایه نازکی از طلا پوشش داده شد.

نتایج و بحث

بلورینگی و ریزساختار

با توجه به اهمیت سازگاری و مقدار بلورینگی دو پلیمر PEO و PVDF در آمیخته آن‌ها برای استفاده در الکترولیت‌های پلیمری جامد، امتزاج‌پذیری و بلورینگی آمیخته‌های دوتایی PEO/PVDF و نانوکامپوزیت‌های بر پایه آن دارای نانوصفحه‌های گرافن به تفصیل در پژوهش‌های پیشین همین گروه پژوهشی بررسی شده است [۱۵-۱۸]. براساس نتایج، بخش‌های بی‌شکل این دو پلیمر، در مخلوط‌ها و نیز در نانوکامپوزیت‌ها، در دماهای کم امتزاج‌پذیر هستند، در حالی که بخش‌های بلوری با توجه به ظهور دو پیک مجزا در محدوده دمای بلورینگی هر یک از اجزا، امکان بلورینگی هم‌زمان نداشته و جداگانه در فازهای بلوری هر جزء قرار می‌گیرند [۱۵، ۱۷]. درباره مقدار بلورینگی هر یک از اجزا و نیز درصد بلورینگی کل نانوکامپوزیت‌ها، نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است. براساس نتایج DSC، درصد بلورینگی PEO در نمونه‌های PEO خالص (Neat PEO)، نانوکامپوزیت PEO 90/0.5، PEO (PEO 100/0.5) و PEO 80/0.5 تقریباً ثابت و حدود ۶۵٪ است. با افزایش بیشتر درصد PVDF در نمونه‌ها، اگرچه درصد بلورینگی PEO دستخوش کاهش محسوس می‌شود، درصد بلورینگی جزء PVDF افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت، اگرچه تغییر ترکیب درصد آمیخته به تغییرات قابل توجه در مقدار بلورینگی هر یک از اجزای آمیخته منجر می‌شود، اما درصد بلورینگی کل در نانوکامپوزیت‌ها همچنان مشابه پلیمرهای خالص زیاد است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح شکست نمونه‌های آمیخته دارای ۵٪ وزنی PEO و نانوکامپوزیت مبتنی بر آن دارای ۵٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن، در شکل ۱ نشان داده شده است. برای آشکارسازی بهتر ریزساختار فازها، فاز PEO در نمونه‌های دارای بیش

دمای بلورینگی (T_c) و درصد بلورینگی (X_c) به کمک گرماسنج پویشی تفاضلی محصول شرکت TA Instruments مدل Q2000 انجام شد. در این دسته از آزمایش‌ها، چرخه سه‌تایی گرمایش-سرمايش-گرمایش دوباره تحت جریان ثابت گاز نیتروژن با سرعت ۸۰ mL/min برای جلوگیری از تخریب نمونه‌ها اعمال شد. تمام نمونه‌ها ابتدا از دمای ۰ °C تا ۲۰۰ °C گرما داده شده و به مدت ۵ min در این دما نگه داشته شدند تا تاریخچه گرمایی نمونه به‌طور کامل حذف شود. سپس، تا دمای ۰ °C سرد شدند تا بتوان دمای بلورینگی را در این چرخه گرمایی اندازه‌گیری کرد و دوباره تا دمای ۲۰۰ °C گرما داده شدند تا دمای ذوب و مقدار بلورینگی هریک از اجزای پلیمری محاسبه شود. سرعت گرمادهی و سردکردن در چرخه‌های مختلف ۱۰ °C/min بود. درصد بلورینگی هریک از پلیمرها با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m \cdot x_{matrix}} \times 100 \quad (1)$$

که در آن ΔH آنتالپی ذوب نمونه‌ها، ΔH_m آنتالپی ذوب ۱۰۰٪ ماده بلوری و x_{matrix} کسر وزنی هر یک از اجزای پلیمری در نانوکامپوزیت‌هاست. مقادیر ΔH_m برای پلیمرهای PEO و PVDF به ترتیب ۱۰۴/۶ و ۲۰۳ J/g گزارش شده‌اند [۱۹، ۲۰].

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با پتانسیواستات-گالوانواستات مدل 1260 Impedance/Gain-Phase ساخت شرکت Solarton Analytical در محدوده بسامد ۱-۱۰^۷ Hz و در دمای محیط انجام شد. برای انجام آزمون، نمونه مربعی‌شکل میان دو الکترود از جنس طلا به‌عنوان الکترودهای مهارکننده یون‌ها قرار داده شد. بدین ترتیب، نمودارهای امپدانس مختلط (Z^*)، بخش حقیقی (Z') و موهومی (Z'') امپدانس، بزرگی امپدانس کل ($|Z|$) و انتقال فازی (θ) برحسب بسامد اندازه‌گیری شدند. از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای محاسبه مقاومت توده‌ای (bulk resistivity)، مطالعه خواص دی‌الکتریک و مدول الکتریکی نمونه‌ها استفاده شد. از معادله (۱) مقادیر رسانایی (σ) محاسبه شد:

$$\sigma = \frac{t}{R_b A} \quad (2)$$

که در آن R_b مقاومت، t ضخامت و A سطح فیلم‌هاست.

پیشیده با ویژگی‌های هر دو فاز پیوسته و نیز بقایای ساختار قطره‌ای مشاهده می‌شود. کاهش شدت جدایی فازی و ظهور نواحی پیوسته، حاکی از بهبود چشمگیر امتزاج‌پذیری بین فازهای PEO و PVDF در مجاورت نانوصفحه‌های گرافن است. به نظر می‌رسد، این نانوذرات با قرارگیری در فاز PVDF و فصل مشترک دو فاز، نقش عامل سازگارکننده را ایفا کرده‌اند [۱۵-۱۸].

آزمون امپدانس

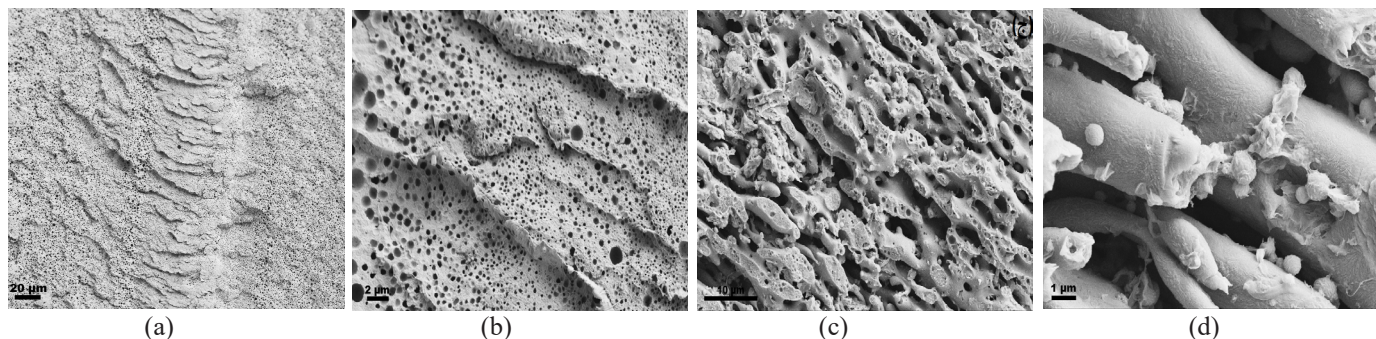
به منظور درک بهتر اثرهای اختلاط PEO و PVDF و نیز وجود نانوذرات گرافن بر خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در بسامدهای مختلف و در دمای محیط اندازه‌گیری و ثبت شد [۵،۲۱]. شکل ۲ نمودارهای Cole-Cole امپدانس (Z'' برحسب Z') برحسب بسامد در مقیاس لگاریتمی را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. این نمودارها شامل یک نیم‌دایره هستند که از مبدأ شروع شده و با زاویه‌های مختلفی نسبت به محور امپدانس واقعی متمایل شده‌اند. بسامد نیز از راست به چپ روی نیم‌دایره‌ها افزایش می‌یابد. به طور کلی، نمودارهای امپدانس دو ناحیه قابل توجه را نشان می‌دهند، نیم‌دایره بسامد زیاد و دنباله بسامد کم. برای یک آسایش کامل از نوع دبی، باید یک نیم‌دایره کامل مشاهده شود که مرکز آن بر محور Z' منطبق باشد. انحراف از رفتار دبی زمانی انتظار می‌رود که یک نیم‌دایره فرورفته مشاهده شود و مرکز آن روی محور Z' قرار ندارد [۵]. بنابراین، این نمودارها به دو ناحیه مجزا تقسیم می‌شوند که یکی به اثر قطبی‌سازی الکتروود در ناحیه بسامدهای کم و دیگری به خواص توده ماده در ناحیه بسامدهای زیاد مربوط است [۵،۲۲]. در نمونه‌های غنی از PEO (مقدار وزنی PEO ۵۰٪ و بیشتر) یک دنباله در محدوده بسامدهای کم و یک قوس نیم‌دایره‌ای در محدوده بسامدهای زیاد مشاهده می‌شود.

جدول ۱- درصد بلورینگی PEO، PVDF و کل در نانوکامپوزیت‌های PEO/PVDF دارای نانوصفحه‌های گرافن.

Table 1. Crystallinity percentage of PEO, PVDF, and overall crystallinity in PEO/PVDF nanocomposites containing graphene nanoplatelets.

Sample code	Crystallinity (%)		
	Overall	PVDF	PEO
Neat PEO	63.68	-	63.68
PEO100/0.5	67.64	-	67.64
PEO90/0.5	63.42	41.60	65.85
PEO80/0.5	58.07	36.91	63.36
PEO70/0.5	51.17	35.25	57.99
PEO60/0.5	53.04	42.78	59.89
PEO50/0.5	46.93	41.34	52.52
PEO40/0.5	40.88	40.79	41.01
PEO30/0.5	38.67	46.05	21.43
PEO20/0.5	39.45	49.31	-
PEO10/0.5	45.68	50.75	-
PEO0/0.5	47.58	47.58	-
Neat PVDF	49.08	49.08	-

از ۳۰٪ وزنی PEO، با استفاده از حلال آب استخراج شده است. مطابق شکل‌های ۱ (a) و (b)، آمیخته بدون نانوذره دارای ریزساختار کاملاً دوفازی از نوع قطره-بستر است که در آن فازهای PVDF (بستر) و PEO (قطره‌ها) به وضوح از یکدیگر جدا شده‌اند. اندازه قطره PEO محدوده $1/7 \mu\text{m}$ و توزیع آن‌ها نسبتاً یکنواخت است. این جدایی فازی آشکار، دلالت بر امتزاج‌پذیری ضعیف این دو پلیمر دارد. در مقابل، نمونه نانوکامپوزیتی دارای گرافن (شکل‌های ۱ (c) و (d)) ریزساختار کاملاً متفاوتی را نشان می‌دهد. در این نمونه، ریزساختاری



شکل ۱- تصاویر SEM: (a)، (b) آمیخته دوجزئی دارای ۵۰٪ وزنی PEO و (c)، (d) نانوکامپوزیت PEO50/0.5 با بزرگ‌نمایی‌های مختلف.

Fig. 1. SEM images of (a), (b) the binary blend containing 50 wt% PEO, and (c), (d) the PEO50/0.5 nanocomposite, at different magnifications.

جدول ۲- مقادیر رسانایی DC (σ) در ترکیب درصدهای مختلف نانوکامپوزیت‌های بر پایه آمیخته‌های PEO/PVDF محاسبه شده از راه معادله (۳) و محاسبه شده بر مبنای طیف‌های رسانایی کلی (σ_{dc}) در دمای محیط.

Table 2. DC conductivity (σ) values in various weight percentages of PEO/PVDF blend-based nanocomposites, calculated via Equation (3) and derived from the overall conductivity spectra (σ_{dc}) at room temperature.

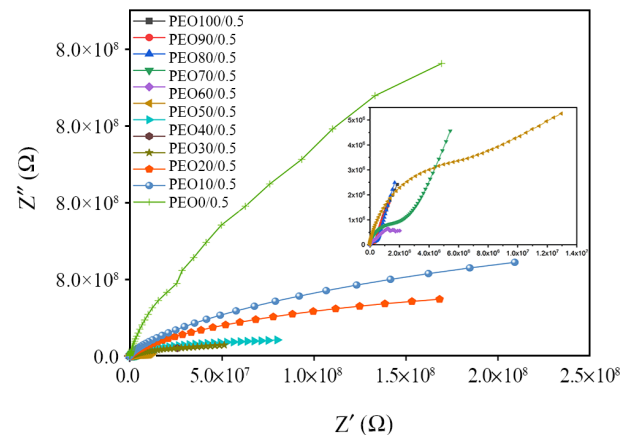
Sample code	σ_{dc} (S/m)	σ (S/m)	R_b (Ω)
PEO100/0.5	$10^{-10} \times 3.38$	$10^{-6} \times 9.14$	$10^5 \times 3.46$
PEO90/0.5	$10^{-10} \times 4.62$	$10^{-6} \times 8.23$	$10^5 \times 3.27$
PEO80/0.5	$10^{-10} \times 3.28$	$10^{-6} \times 6.00$	$10^5 \times 4.51$
PEO70/0.5	$10^{-10} \times 3.32$	$10^{-7} \times 9.39$	$10^6 \times 2.70$
PEO60/0.5	$10^{-9} \times 2.82$	$10^{-7} \times 1.65$	$10^6 \times 6.99$
PEO50/0.5	$10^{-11} \times 9.98$	$10^{-7} \times 1.68$	$10^6 \times 8.99$
PEO40/0.5	$10^{-11} \times 1.14$	$10^{-8} \times 5.11$	$10^8 \times 1.20$
PEO30/0.5	$10^{-11} \times 3.78$	$10^{-8} \times 2.56$	$10^7 \times 8.42$
PEO20/0.5	$10^{-12} \times 9.09$	$10^{-9} \times 4.37$	$10^8 \times 4.03$
PEO10/0.5	$10^{-12} \times 5.46$	$10^{-9} \times 2.11$	$10^8 \times 7.64$
PEO0/0.5	$10^{-13} \times 8.81$	$10^{-10} \times 2.99$	$10^9 \times 5.68$

وجود نانوصفحه‌ها گرافن؛ (۲) تحرک سریع‌تر یون‌ها؛ (۳) افزایش حجم آزاد و فاز بی‌شکل و به تبع آن مهاجرت راحت‌تر یون‌ها و (۴) پراکنش بهتر و یکنواخت‌تر نانوصفحه‌ها گرافن در فاز PVDF نسبت داد [۲۳، ۱۸-۱۵]. می‌توان نتیجه گرفت، وجود PVDF در مقادیر کم سبب مهاجرت بهتر یون‌ها براساس حرکت‌های زنجیرهای پلیمری می‌شود که این موضوع در نانوکامپوزیت‌های دارای مقادیر بیش از PVDF به دلیل درصد بلورینگی بیش از نمونه و حجم آزاد و فاز بی‌شکل کمتر ممانعت شده است [۱].

طیف‌های رسانایی کلی (σ_w) برای همه نمونه‌های نانوکامپوزیتی نیز در شکل ۳ رسم شده است که با استفاده از معادله (۳) محاسبه شده‌اند:

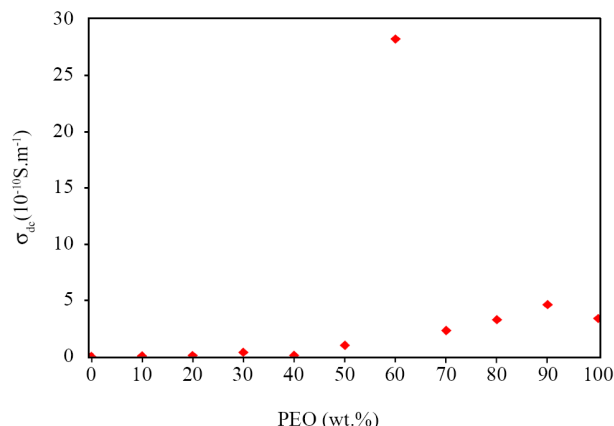
$$\sigma_w = \left[\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right] \left(\frac{t}{A} \right) \quad (3)$$

مطابق شکل ۳، دو ناحیه متمایز در طیف‌های σ_w قابل تشخیص است: ناحیه مسطح ابتدای نمودارها در بسامدهای کم که به رسانایی DC مربوط است و ناحیه شیبدار/پراکنش در بسامدهای زیاد که از قانون توانی Jonscher با معادله زیر پیروی می‌کند [۲۴]:



شکل ۲- نمودارهای Cole-Cole امپدانس برای نانوکامپوزیت‌های PEO/PVDF با ترکیب درصدهای مختلف اجزای پلیمری در دمای محیط.
Fig. 2. Cole-Cole impedance plots of PEO/PVDF nanocomposites with different polymer blend ratios at room temperature.

قوس مشاهده شده که در محدوده بسامدهای زیاد قرار دارد، بیانگر مهاجرت یون‌ها در فاز بی‌شکل بستر پلیمری است. دنباله ظاهر شده در ناحیه بسامدهای کم مرتبط با اثر خازنی دولایه شکل گرفته در فصل مشترک الکترو-الکترولیت است. با کاهش مقدار PEO در آمیخته‌ها به کمتر از ۵۰٪ وزنی، قوس در بسامدهای زیاد حذف می‌شود که نشان‌دهنده آن است که تمام رسانندگی الکتریکی در اثر تنها کاتیون است. مشاهده خطوط تقریباً مستقیم با شیب زیاد در نمودارهای مربوط به نانوکامپوزیت‌های دارای ۵۰٪ وزنی PEO و کمتر نشان‌دهنده رسانایی کم نمونه‌هاست. با افزایش مقدار PEO، منحنی‌ها به سمت محور Z' خم شده و نیم‌دایره‌هایی تشکیل می‌دهند و شعاع نیم‌دایره‌ها کوچک‌تر می‌شود که نشان‌دهنده افزایش رسانایی در نانوکامپوزیت‌هاست. این بدان معناست که سازوکار پرش (hopping) می‌تواند مسئول رسانایی الکتریکی در سامانه حاضر باشد. رسانایی DC (σ) با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد و در جدول ۲ مقادیر مربوط به هر نمونه آمده است. تخمینی از مقدار مقاومت توده‌ای (R_b) فیلم‌های الکترولیتی پلیمری از روی محل تلاقی منحنی با محور Z' در نمودارهای Cole-Cole قابل حصول است [۱]. براساس جدول ۲، با کاهش مقدار PVDF در نانوکامپوزیت‌ها، رسانایی الکتریکی افزایش می‌یابد، به‌طوری که در نانوکامپوزیت‌های دارای PEO به مقدار بیش از ۷۰٪ وزنی، رسانایی الکتریکی در بیشترین مقدار خود و تقریباً ثابت باقی می‌ماند. این نتایج با مشاهدات حاصل از نمودارها کاملاً منطبق است. بهبود رسانایی الکتریکی را می‌توان به: (۱) دسترسی به تعداد بیشتری از یون‌های حامل بار الکتریکی به دلیل

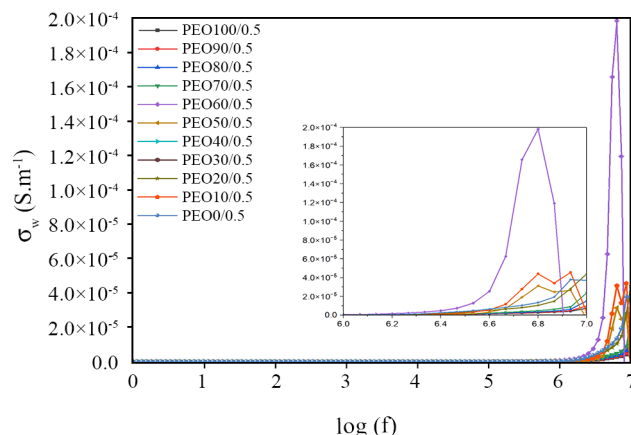


شکل ۴- رسانایی DC (σ_{dc}) نانوکامپوزیت‌های بر پایه PEO/PVDF با ترکیب درصدهای مختلف در دمای محیط.

Fig. 4. DC conductivity (σ_{dc}) of PEO/PVDF nanocomposites with various weight percentages at room temperature.

براساس پژوهش‌های پیشین به نظر می‌رسد، اثر ریزساختار ناحیه بسامدهای زیاد مؤثرتر است و تشکیل این نوع ریزساختار، جابه‌جایی و حرکت حامل‌های بار را آسان می‌کند [۱۵-۱۸]. دوباره با افزایش مقدار PVDF در نمونه‌ها، شیب نمودارهای رسانایی کلی در بسامدهای زیاد کاهش می‌یابد. اگرچه همچنان بیشتر از نمونه‌های PEO100/0.5 و PEO90/0.5 است. به طور کلی، افزایش σ_{ac} با بسامد و دما حاکی از انتقال حامل‌های بار از راه سازوکار پرش بین نقاط معیوب در ساختار فیلم است. این مشاهدات نشان می‌دهد، اختلاط PEO با PVDF و درصد بسیار کم گرافن به بهبود رسانایی الکتریکی کمک می‌کند. برای بررسی این پدیده، رسانایی DC برای تمام ترکیبات، مطالعه شد. برای تعیین مقدار σ_{dc} ، از برون‌یابی ناحیه سطح منحنی‌های شکل ۳ در بسامدهای کم به بسامد صفر ($f \rightarrow 0$) استفاده شد. مقادیر σ_{dc} برای تمام نمونه‌های نانوکامپوزیتی در دمای محیط در شکل ۴ و جدول ۲ آمده است. مطابق مطالعات Aziz و همکاران [۲۶]، مقادیر σ_{dc} حاصل از ناحیه سطح طیف‌های σ_w با مقادیر محاسبه‌شده از مقاومت توده (R_b) قابل مقایسه و روند تغییرات در هر دو مشابه یکدیگر است.

رسانایی DC در دمای اتاق برای نانوکامپوزیت PEO و PVDF حاوی گرافن (شکل ۴) به ترتیب $3/38 \times 10^{-10}$ و $8/81 \times 10^{-10}$ S/m اندازه‌گیری شد که با مقادیر گزارش‌شده مطابقت دارد. نمونه نانوکامپوزیتی PEO60/0.5 بیشترین رسانایی DC در دمای اتاق ($2/82 \times 10^{-9}$ S/m) را نشان داد. با اختلاط دو پلیمر و استفاده از مقادیر کم گرافن، مراکز بیشتری برای مهاجرت و تبادل حامل‌های بار

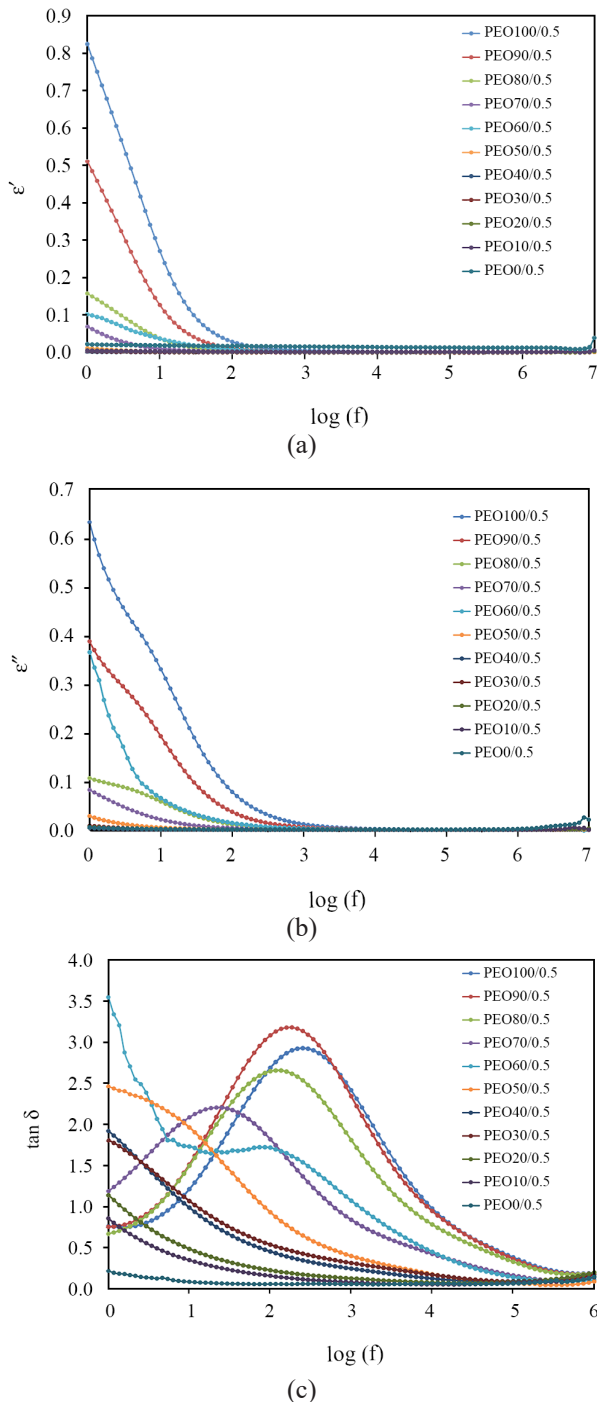


شکل ۳- طیف‌های رسانایی کلی نانوکامپوزیت‌های بر پایه آمیخته PEO/PVDF با ترکیب درصدهای مختلف در دمای محیط.

Fig. 3. The overall conductivity spectra of PEO/PVDF blend-based nanocomposites with different weight percentages at room temperature.

$$\sigma_w = \sigma_{dc} + \sigma_{ac} = \sigma_{dc} + D\omega^s \quad (4)$$

در معادله (۴) جمله اول (σ_{dc}) نشان‌دهنده رسانایی DC وابسته به دما (مستقل از بسامد) بوده که به بارهای آزاد در توده ماده مربوط است. جمله دوم (σ_{ac}) بیانگر رسانایی AC به بسامد و دما وابسته بوده که به بارهای مقید و آزاد مربوط است. D پارامتر پراکنش، ω بسامد زاویه‌ای ($\omega = 2\pi f$) و s توان پراکنش است که معمولاً بین ۰ تا ۱ در نوسان است. وابستگی رسانایی به بسامد برای تمام نمونه‌ها با نظریه ارائه‌شده توسط Croce مطابقت دارد و مشاهده می‌شود، رسانایی با افزایش بسامد به صورت مستقیم افزایش می‌یابد. این پدیده ناشی از افزایش حرکت قطعه‌های پلیمری است که باعث ایجاد حجم آزاد بیشتر در سامانه شده و حرکت حامل‌های بار را آسان می‌کند. به طور کلی ثابت شده است، بهبود رسانایی با افزایش بسامد نشان‌دهنده تشکیل فضاهای خالی در ناحیه بی‌شکل الکترولیت‌های پایه پلیمری است [۲۵]. همچنین با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود، در نمونه‌های PEO100/0.5 و PEO90/0.5 که تقریباً روی یکدیگر منطبق هستند، مقدار افزایش رسانایی کلی با بسامد در بسامدهای زیاد از سایر نمونه‌ها کمتر است. با افزایش درصد PVDF در نمونه‌های PEO70/0.5 و PEO80/0.5، شیب نمودار در بسامدهای زیاد نسبت به دو نمونه قبلی کمی افزایش نشان می‌دهد. بیشترین مقدار افزایش شیب در بسامدهای زیاد به نمونه PEO60/0.5 مربوط است. با توجه به تشکیل ریزساختار هر دو فاز پیوسته در این نانوکامپوزیت



شکل ۵- نمودارهای (a) بخش حقیقی گذردهی (ϵ')، (b) بخش موهومی گذردهی (ϵ'')، و (c) ضریب اتلاف ($\tan \delta$) برحسب لگاریتم بسامد برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه PEO/PVDF با ترکیب درصدهای مختلف در دمای محیط.

Fig. 5. Plots of (a) the real part of permittivity (ϵ'), (b) the imaginary part of permittivity (ϵ''), and (c) the dissipation factor ($\tan \delta$) versus the logarithm of frequency for PEO/PVDF based nanocomposites with different weight percentages at room temperature.

در فاز بی شکل مخلوط‌های پلیمری فراهم می‌شود [۲۷].

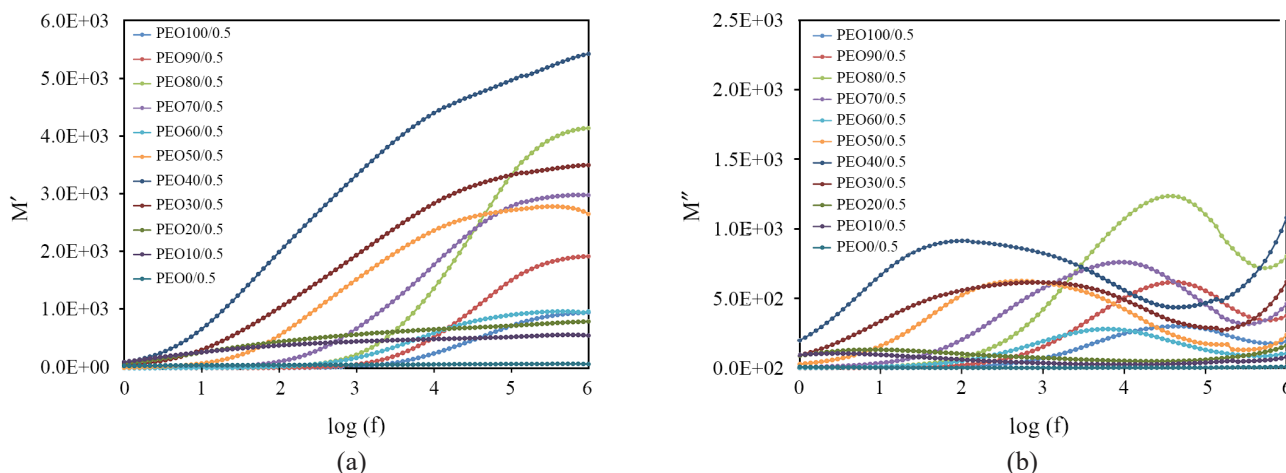
مطالعات دی الکتریک

ثابت دی الکتریک یک ماده، خاصیتی است که مقدار ذخیره‌سازی انرژی در آن را اندازه‌گیری می‌کند. تابع دی الکتریک مختلط وابسته به بسامد (ϵ^*) یک ماده به صورت زیر تعریف می‌شود [۵]:

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*} \quad (5)$$

که در معادله (۵) در آن ϵ' بخش حقیقی گذردهی (قابلیت ماده در ذخیره انرژی الکتریکی)، ϵ'' بخش موهومی گذردهی (اتلاف انرژی الکتریکی)، C_0 ظرفیت خازنی ماده در خلأ و Z^* امپدانس مختلط ($Z^* = Z'(\omega) - iZ''(\omega)$) است. مقادیر ϵ' و ϵ'' از داده‌های طیف‌سنجی امپدانس مختلط استخراج شده‌اند. شکل‌های ۵(a) تا ۵(c) نمودارهای بخش حقیقی (ϵ')، بخش موهومی (ϵ'')، و ضریب اتلاف ($\tan \delta$) برحسب لگاریتم بسامد را برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه PEO/PVDF با ترکیب درصدهای مختلف در دمای محیط نشان می‌دهند. با بررسی این نمودارها می‌توان مشاهده کرد، مقادیر هر دو کمیت ϵ' و ϵ'' برای نانوکامپوزیت‌های دارای پلی (اتیلن اکسید) به مقدار ۵۰٪ وزنی و کمتر بسیار ناچیز و نزدیک به صفر است. همچنین مشاهده می‌شود، مقادیر دو کمیت ϵ' و ϵ'' رفتاری مشابه با تغییر بسامد برای نانوکامپوزیت‌های دارای پلی (اتیلن اکسید) به مقدار بیشتر از ۵۰٪ وزنی دارند. بر این اساس، در بسامدهای کم مقدار ثابت دی الکتریک زیاد است که ناشی از جهت‌گیری یونها، گروه‌های قطبی و قطبش بار فضایی نزدیک الکترودهاست [۲۸]. با افزایش بسامد مقدار ϵ' و ϵ'' کاهش می‌یابد و در بسامدهای زیاد به حالت اشباع می‌رسد. این کاهش به دلیل آسایش دی الکتریک رخ می‌دهد [۲۹]. همچنین در شکل‌های ۵(a) و (b) هیچ پیک آسایش مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد، افزایش رسانایی یونی به‌طور عمده ناشی از افزایش تعداد یون‌های متحرک است.

از آنجا که بررسی خواص دی الکتریک منبع مهمی برای کسب اطلاعات ارزشمند درباره فرایندهای رسانایی الکتریکی است، داده‌های دی الکتریک مربوط به نانوکامپوزیت‌های بر پایه PEO/PVDF با ترکیب درصدهای مختلف را می‌توان با استفاده از ضریب اتلاف ($\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$) نیز تحلیل کرد. شکل ۵(c) تغییرات پیک ضریب اتلاف انرژی ناشی از انتقال بار را برحسب بسامد برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی مختلف نشان می‌دهد. در نمونه‌های دارای PEO بیش



شکل ۶- نمودارهای (a) بخش حقیقی (M') و (b) بخش موهومی (M'') الکتریکی بر حسب لگاریتم بسامد برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه PEO/PVDF با ترکیب درصدهای مختلف در دمای محیط.

Fig. 6. Plots of (a) the real part (M') and (b) the imaginary part (M'') of the electric modulus versus the logarithm of frequency for PEO/PVDF based nanocomposites with different weight percentages at room temperature.

به ترتیب بخش حقیقی و موهومی مدول الکتریکی مختلط هستند [۳۳]:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{(\epsilon' - i\epsilon'')}{|\epsilon^*|^2} = M' + iM'' \quad (۶)$$

شکل‌های ۶ (a) و (b) به ترتیب بخش‌های حقیقی و موهومی مدول الکتریکی را بر حسب بسامد برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی نشان می‌دهند. از شکل ۶ (a) مشاهده می‌شود، بخش حقیقی مدول الکتریکی با افزایش بسامد برای اغلب نمونه‌های نانوکامپوزیتی، افزایش قابل ملاحظه‌ای نشان داده و در بسامدهای بیشتر به حالت اشباع تمایل دارد. این تغییرات در نمونه‌های PEO40/0.5، PEO30/0.5 و PEO50/0.5 نسبت به سایر نمونه‌ها چشمگیرتر است. مقادیر کم M' در ناحیه بسامد کم، امکان حرکت یون‌ها برای رسانش را فراهم می‌کند. از شکل ۶ (b) مشاهده می‌شود، طیف بخش موهومی مدول الکتریکی یک قله آسایش برای همه نانوکامپوزیت‌ها به جز سه نمونه PEO10/0.5، PEO0/0.5 و PEO20/0.5 نشان می‌دهد که ماهیت یونی نمونه‌های بررسی شده را تأیید می‌کند. این قله نشان‌دهنده آسایش رسانایی یونی یون‌های موجود در سامانه است. سمت بسامد پایین قله، نشان‌دهنده حرکت بلنددامنه حامل‌های بار است، در حالی که سمت بسامد بالای قله به حرکت قفسی یون‌های متحرک اشاره دارد [۳۳]. براساس نمودارهای شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت، در نانوکامپوزیت‌های دارای PEO بیش از ۴۰٪ وزنی، حرکت حامل‌های بار با افزایش مقدار PEO، افزایش می‌یابد. این موضوع به کاهش زمان آسایش منجر شده و در نتیجه مقدار قله M' به سمت بسامدهای بیشتر جابه‌جا می‌شود و ارتفاع قله نیز افزایش می‌یابد [۵].

از ۵۰٪ وزنی، یک قله تکی در شکل ۵ (c) مشاهده می‌شود که ناشی از قطبش الکتروستاتیک هستند. در این نمونه‌ها با افزایش بسامد، مقدار $\tan\delta$ ابتدا افزایش یافته و در یک بسامد مشخص به حداکثر مقدار می‌رسد. پس از نقطه ماکزیمم، با افزایش بیشتر بسامد، مقدار $\tan\delta$ کاهش می‌یابد. از نقطه بیشینه پیک‌ها می‌توان برای تعیین زمان آسایش ($\tau = 1/2\pi f$) استفاده کرد [۳۰]. بدین ترتیب نمونه PEO 90/0.5 دارای بیشترین سطح زیر منحنی و بسامد در قله نمودار است که بیانگر کاهش زمان آسایش و گواهی بر افزایش رسانایی الکتریکی در این نمونه است. در سایر نمونه‌ها بسامد در قله به بسامدهای کمتر منتقل شده که نشان‌دهنده افزایش زمان آسایش است [۳۱].

مدول دی الکتریک

قطبش الکتروودی در بسامدهای کم به قدری بارز بوده که بر سایر فرایندهای آسایش اثرگذار است. بنابراین، برای مهار اثر قطبش یون‌های متحرک یا قطبش الکتروودی، لازم است از طیف‌شناسی مدول دی الکتریک برای مطالعه بیشتر ویژگی‌های دی الکتریک استفاده شود. بسیاری از پژوهشگران از مدول الکتریکی برای تحلیل و درک داده‌های آسایش الکتریکی در مواد مختلف بهره برده‌اند. این پارامترها بینش گسترده‌ای درباره فرایند انتقال بار، از جمله دینامیک یونی و سازوکار آسایش رسانایی بر حسب دما و بسامد ارائه می‌دهد [۲۹-۳۲]. مدول الکتریکی مختلط (M^*) و گذردهی دی الکتریک مختلط (ϵ^*) به کمک معادله (۶) به یکدیگر مرتبط می‌شوند که در آن M' و M''

نتیجه گیری

مدول دی الکتریک سازوکار رسانندگی یونی از نوع جهش الکترونی را تأیید و نقش کاهندگی قطبش الکترونی به وسیله فرمالیسم مدول را برجسته کرد. به طور کلی، نمونه‌های دارای ۵۰٪ وزنی PEO و بیشتر، به دلیل برقراری تعادل مناسب بین فازهای بی شکل و بلوری و تشکیل ریزساختار مطلوب، دارای خواص الکتریکی و دی الکتریک مناسب بودند. نتایج این پژوهش نشان داد، اختلاط پلی (اتیلن اکسید) و پلی (وینیلیدن فلوئورید) و افزودن مقادیر بسیار کم نانوصفحه‌های گرافن، برای بهبود سازگاری دو پلیمر و رسانایی سامانه، راهبردی مؤثر برای دستیابی به نانوکامپوزیت‌های پلیمری با خواص الکتریکی و دی الکتریک بهبودیافته برای کاربرد به عنوان الکترولیت پلیمری جامد کارآمد برای نسل آینده دستگاه‌های ذخیره سازی انرژی، به ویژه باتری‌های لیتیم-یونی، است.

به منظور بهره‌مندی هم‌زمان از خواص دو پلیمر پلی (اتیلن اکسید) و پلی (وینیلیدن فلوئورید) برای استفاده به عنوان الکترولیت‌های پلیمری جامد، نانوکامپوزیت‌های بر پایه مخلوط این دو پلیمر دارای نانوذرات گرافن با روش ریخته‌گری محلولی تهیه شدند. بررسی خواص الکتریکی نشان داد، نسبت اختلاط دو پلیمر اثر شگرفی بر خواص نهایی دارد، به طوری که نمونه دارای ۶۰٪ وزنی PEO با رسانایی DC در دمای اتاق در حدود $2/82 \times 10^{-9}$ S/m بیشترین عملکرد را نشان داد. این بهبود در خواص به طور عمده به کاهش قابل توجه بلورینگی فاز PEO، افزایش حجم آزاد و در نتیجه آسانی حرکت یون‌ها نسبت داده شد. مطالعات طیف‌سنجی امپدانس و

مراجع

1. Arya A. and Sharma A.L., Tailoring of the Structural, Morphological, Electrochemical, and Dielectric Properties of Solid Polymer Electrolyte, *Ionics*, **25**, 1617-1632, 2019.
2. Jeedi V.R. , Ganta K.K. , Mallaiah Y., Swarnalatha R. , Reddy S.N. , and Chary A.S., Influence of Succinonitrile Plasticizer on Ionic Conductivity, Structural and Dielectric Properties of Potassium-Based PEO/PVdF Blend Polymer Electrolyte, *J. Polym. Res.*, **29**, 64, 2022.
3. Pradeepa P., Edwin Raj S., Sowmya G., Kalaiselvi Mary J., and Ramesh Prabhu M., Optimization of Hybrid Polymer Electrolytes with the Effect of Lithium Salt Concentration in PEO/PVdF-HFP Blends, *MSEB*, **205**, 6-17, 2016.
4. Shenbagavalli S., Muthuvinayagam M., and Revathy M.S., Characterization of Lithium-Based Poly(ethylene oxide)/Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Solid Blend Polymer Electrolytes for Energy Storage Applications, *Ionics*, **29**, 211-231, 2023.
5. Ahmed H.T. and Abdullah O.G., Preparation and Composition Optimization of PEO: MC Polymer Blend Films to Enhance Electrical Conductivity, *Polymers*, **11**, 853, 2019.
6. Zhou Z., Yuan Y., Tang X., Liu W., Yang B., Wen J., and Liu L., Enhancing Ionic Conductivity of Polyethylene Oxide-Based Solid-State Electrolytes through Blending with a Small Amount of Polyacrylic Acid: A Polymer-Anion Synergistic Mechanism, *J. Power Sources*, **644**, 237132, 2025.
7. Mashekova A., Umirzakov A., Yegamkulov M., Aliyakbarova M., Uzakbauly B., Nurpeissova A., Bakenov Z., and Mukanova A., Separator-Free Li-S Thin-Film Battery with Spin-Coated S/CNT/SP Cathode and PEO/PVDF/LTFSI/LLZO Composite Electrolyte, *RSC Adv.*, **15**, 11537-11548, 2025.
8. Shubha N., Prasanth, R., Hng H.H., and Srinivasan M., Study on Effect of Poly(ethylene oxide) Addition and In-Situ Porosity Generation on Poly(vinylidene fluoride)-Glass Ceramic Composite Membranes for Lithium Polymer Batteries, *J. Power Sources*, **267**, 48-57, 2014.
9. Liang H., Liu C., Gao J., Chen K., Huang P., Yue X., Ren Y., Pan S., Hu D., and Miao L. Enhanced Performance of PVDF-based Solid Electrolytes via PEO-Induced α -to-Amorphous Phase Transition Enabling Stable Lithium Batteries, *Appl. Surf. Sci.*, **717**, 164812, 2026.
10. Parthasarathi S.K., Chen H., Liao C.H., Chang S.J., Rangasamy M., Wang J.C., Lin Y.H., Wu H.C., Weng Y.T., and Wu N.L., Mechanically Enhanced Room-Temperature Quaternary Poly(ethylene oxide)-Based Solid Polymer Electrolytes Derived by Solvent-Free Process, *J. Power Sources*, **655**, 237929, 2025.
11. Nguyen H.B.T., Ding L., Pohle B., Schmeida T., Nguyen H.B.A., and Mikhailova D., Ternary PEO/PVDF-HFP-Based Polymer Electrolytes for Li-Ion Batteries, *Batteries*, **11**, 45, 2025.
12. Gastaldi M., Gambino F., Darjazi H., Jouhara A., Malburet

- S., Zanetti M., Saracco G., Elia G.A., and Gerbaldi C., Dry Extrusion of Poly(ethylene oxide)-Polycarbonate All-Solid-State Electrolytes for Li-Metal Batteries: Effect of UV-Crosslinking on the Electrochemical Performance, *Mater. Today Energy*, **52**, 101947, 2025.
13. Wang J., Li X., Wang X., Su Y., Liu G., Yu W., Dong X., and Wang J., A Study on PVDF-PEO-Li7La2.5Ce0.5Zr1.625Bi0.3O12 Solid Electrolyte with High Ionic Conductivity and Its Application in Solid-State Batteries, *Next Materials*, **7**, 100360, 2025.
 14. Gao S., Wang W., Xing H., Pan P., and Bao Y., Electrospun PEO/PVDF Blend Solid Polymer Electrolytes with Improved Electrochemical Performances for Lithium Metal Batteries, *J. Mater. Sci.*, **60**, 4929-4945, 2025.
 15. Mohamadi M., Garmabi H., and Papila M., Conjugated Dual Phase Transitions in Crystalline/Crystalline Blend of Poly(vinylidene fluoride)/Poly(ethylene oxide), *Polym. Bull.*, **74**, 2117-2135, 2017.
 16. Mohamadi M., Garmabi H., and Papila M. Effect of Miscibility State on Crystallization Behavior and Polymorphism in Crystalline/Crystalline Blends of Poly(vinylidene fluoride)/Poly(ethylene oxide), *Macromol. Res.*, **24**, 698-709, 2016.
 17. Mohamadi M., Papila M., Garmabi H., and Bajestani Z.G., Morphological Evaluation and Phase Behavior of PVDF/PEO Blends in the Presence of Graphene Nanoplatelets through Rheological Measurements, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 48017-48029, 2019.
 18. Mohamadi M., Interpretation of Thermal Transitions and Phase Transformations in Semi-Crystalline PVDF/PEO/Graphene Nanocomposites Characterized by Modulated-Temperature DSC, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **147**, 6701-6712, 2022.
 19. Costa C.M., Nunes-Pereira J., and Rodrigues L.C., Silva M.M., Ribelles J.L.G., and Lanceros-Méndez S., Novel Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/Poly(ethylene oxide) Blends for Battery Separators in Lithium-Ion Applications, *Electrochim. Acta*, **88**, 473-476, 2013.
 20. Buckley J., Cebe P., Cherdack, D., Crawford J., Ince B.S., Jenkins M., Pan J., Reveley M., Washington N., and Wolchover N., Nanocomposites of Poly(vinylidene fluoride) with Organically Modified Silicate, *Polymer*, **47**, 2411-2422, 2006.
 21. Chang R., Liu Y., Zhang Y., Shi Y., Tang J., Xu Z.-L., Zhou X., and Yang J., Weakening Lithium-Ion Coordination in Poly(ethylene oxide)-Based Solid Polymer Electrolytes for High Performance Solid-State Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **15**, 2405906, 2025.
 22. Yan J., Huang W., Hu T., Huang H., Zhu C., Chen Z., Fan X., Wu Q., and Li Y., Modified Polyethylene Oxide Solid-State Electrolytes with Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene), *Molecules*, **30**, 2422, 2025.
 23. Mohamadi M. and Aliasghary M., Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System Approach to Predict Dynamic Thermo-mechanical Responses of Poly(vinylidene fluoride) Blend-Based Nanocomposites, *Polym. Bull.*, **80**, 6989-7010, 2022.
 24. Aziz S.B., Abdullah O.G., Saeed S.R., and Ahmed H.M., Electrical and Dielectric Properties of Copper Ion Conducting Solid Polymer Electrolytes Based on Chitosan: CBH Model for Ion Transport Mechanism, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**, 3812-3826, 2018.
 25. Parameswaran V., Nallamuthu N., Devendran P., Nagarajan E.R., and Manikandan A., Electrical Conductivity Studies on Ammonium Bromide Incorporated with Zwitterionic Polymer Blend Electrolyte for Battery Application, *Phys. B: Condens. Mat.*, **515**, 89-98, 2017.
 26. Aziz S.B., Al-Zangana S., Woo H.J., Kadir M.F.Z., and Abdullah O.G., The Compatibility of Chitosan with Divalent Salts over Monovalent Salts for the Preparation of Solid Polymer Electrolytes, *Result Phys.*, **11**, 826-836, 2018.
 27. Polu A.R., Rhee H.W., and Kim D.K., New Solid Polymer Electrolytes (PEO20-LiTfDI-SN) for Lithium Batteries: Structural, Thermal and Ionic Conductivity Studies, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **26**, 8548-8554, 2015.
 28. Majid S.R. and Arof A.K., Electrical Behavior of Proton-Conducting Chitosan-Phosphoric Acid-Based Electrolytes, *Phys. B-Condensed Matter*, **390**, 209-215, 2007.
 29. Manjuladevi R., Thamilselvan M., Selvasekarapandian S., Mangalam R., Premalatha M., and Monisha S., Mg-Ion Conducting Blend Polymer Electrolyte Based on Poly(vinyl alcohol)-Poly(acrylonitrile) with magnesium perchlorate, *Solid State Ion.*, **308**, 90-100, 2017.
 30. Choudhary S. and Sengwa R.J., Dielectric Relaxation Spectroscopy and Ion Conduction in Poly(ethylene oxide) – Blend Salts-Montmorillonite Nanocomposite Electrolytes, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **49**, 204-213, 2011.
 31. Kumar T.V., Chary A.S., Bhardwaj S., Awasthia A.M., and Reddy S.N., Dielectric Relaxation, Ionic Conduction and Complex Impedance Studies on NaNO₃ Fast Ion Conductor, *Int. J. Mater. Sci. Appl.*, **2**, 173-178, 2013.
 32. Karmakar A. and Ghosh A., Dielectric Permittivity and Electric

- Modulus of Polyethylene Oxide (PEO)-LiClO₄ Composite Electrolytes, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, 539-543, 2012.
33. Ganta K.K., Jeedi V.R., Kumar K.V., and Narsaiah E.L., Preparation, Characterization and Impedance Spectroscopic Studies of Na⁺ Ion Conducting PEO + PVDF-Blended Polymer Electrolytes, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **26**, 130-144, 2021.