Research article

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 34, No. 1, 55-68 April-May 2021 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/JIPST.2021.1793

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 Manafi^{*5}, Sara Sedighi⁶, Luca Bertoli⁷, and Luca Magagnin⁷

- 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, P.O. Box 11368-75118, Asalouyeh, 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 Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran
 - 5. Department of Applied Chemistry, Faculty of Basic Sciences, 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 2020, accepted: 5 April 2021

ABSTRACT

Here is a set of the set of the

Methods: Polymer blend electrolytes were prepared in different blend ratios and in the presence of either one of the ionic liquids including 1-butyl-3-methylimidazolium iodide (BMII) or 1-buthyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (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.

(*)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**, 55-68, 2021.

Keywords:

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

مقاله یژوهشی

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سی چهارم، شمارم ۱، صفحه ۶۸–۵۵، ۱۴۰۰ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/JIPST.2021.1794

چکيده

فرضیه: الکترولیتهای پلیمری ژلمانند (الکترولیتهای شبهجامد) 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 ژلمانند بر پایه آمیخته پلی(وینیلیدن فلوئورید-co-هگزافلوئوروپروپیلن)-پلی(اتیلن اکسید) (PVDF-HFP/PEO) (برای کاربرد در سلولهای خورشیدی رنگینهحساس) 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 می یابد.

شكلشناسي و خواص الكتروشيميايي الكتروليت يليمري

ژلمانند بر یابه آمیخته PVDF-HFP/PEO

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

۱- ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پردیس ماهشهر، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۳۱۷۸–۶۳۵۱۷ ۲- عسلویه، مجتمع پتروشیمی جم، منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی، واحد تحقیق و توسعه،

صندوق يستى ٧٥١١٨–١١٣۶٨

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

۴– تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۲۱–۱۴۹۷۵

۵- تهران، دانشگاه آزاد اسلامي، واحد تهران جنوب، دانشكده علوم پايه، گروه شيمي كاربردي،

صندوق پستی ۱۳۶۵۱–۱۷۷۷۶

۶- تهران، شرکت اورند پیشرو، واحد تحقیق و توسعه، صندوق پستی ۱۹۶۹۴-۱۹۶۶۹۴
 ۷- میلان، پلی تکنیک میلان، گروه شیمی، مواد و مهندسی شیمی جولیو ناتا

دريافت: ١٣٩٩/۶/٢٨، يذيرش: ١٤٠٠/١/١۶

روشها: الکترولیتهای آمیخته پلیمری در مجاورت یکی از مایعات یونی شامل ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم یدید (BMII) یا ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوئوروبورات (BMIMBF₄) با روش وارونگی فاز، در نسبتهای مختلف آمیخته تهیه شدند و خواص مختلف آنها با گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، آزمون تخلخل سنجی جیوه، مقدار جذب الکترولیت و شکل شناسی به منظور بهینه کردن نسبت آمیخته بررسی شد.

یافتهها: مشخص شد، نسبت ۷۳/۳۰ آمیخته DSC-HFP/PEO بیشترین مقدار تخلخل و جذب الکترولیت را دارد. نتایج بررسی بلورینگی با DSC نشان داد، 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 ۷۳٪ ۲۰ بهتدریج رشد یافت و بهترتیب برای BMIMBF و BMII به بیشینه مقدار ۹۸/۴۹ و ۸۹/۴۹ 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 بهترتیب ۲/۰۷ و ۱/۷۸ mS/cm و الکترولیتهای PVDF-HFP/PEO/BMIMBF و درصد یادشده بهترتیب ۲/۰۷ و PVDF-HFP/PEO/BMIMBF

Pedram_Manafi@aut.ac.ir

واژههای کلیدی

الکترولیت پلیمری ژلمانند، آمیخته پلیمری، مایعات یونی، رسانندگی یونی، خواص الکتروشیمیایی

^{*} مسئول مكاتبات، پيامنگار:

مقدمه

الکترولیتهای پلیمری نقش اساسی را در رسانندگی یون در دستگاههای الکتروشیمیایی گوناگون از جمله باتریهای لیتیمی، سلولهای خورشیدی رنگینه حساس (dye-sensitizedsolar cell, DSSC) (رزانه حساس) و ابرخازنها ایفا میکنند. در سالهای اخیر تلاش بر این بوده است تا جایگزین مناسبی برای الکترولیتهای مایع استفاده شده در این وسایل یافت شود. الکترولیتهای مایع مشکلاتی مانند پایداری کم، فراریت، نشتی، کنترل ابعادی و 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 بی شکل اتفاق می افتد، در حالی که اکثر پلیمرهایی که به عنوان الکترولیت پلیمری استفاده می شوند، معمولاً بلورینگی زیادی دارند که این موضوع موجب کاهش مقدار تحرک یونها می شود.

الکترولیتهای پلیمری ژلمانند (gel polymer electrolyte, GPE) (شبهجامد پلیمری) 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 mS/cm) دارند. در سالهای اخیر الکترولیتهای ژلی بهدلیل مشخصات فیزیکی و یونی منحصر بهفرد، توجه زیادی را در جوامع علمی و صنعتی جلب کرده و برای کاربردهای مهمی نظیر باتریهای لیتیم-یون، DSSC، سلولهای سوختی و ابرخازنها استفاده شدهاند [۴–۱]. در چند سال گذشته، استفاده از غشاهای پلیمری میکرومتخلخل برای تولید الکترولیتهای شبهجامد کارآمد پیشنهاد شده است.

از میان روش های 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 شکل شناسی غشا استفاده کرد. از سایر عوامل ساختاری مؤثر بر رسانندگی یونی غشای میکرومتخلخل پلیمری میتوان به اندازه

يلى(وينيليدن فلوئوريد-co-هگزافلوئورويلي يروييلن) (PVDF-HFP) و پلی(اتیلن اکسید) (PEO)، آمیخته پلیمری بسیار مناسب و منحصر بهفر دی برای کاربرد بهعنوان غشا در دستگاههای الکتروشیمیایی و بهویژه DSSCهاست. از یک سو PEO بهدلیل قابلیت تشکیل کمیلکس با كاتيون و سرعت زياد انتقال يون در فاز بي شكل بهعنوان محيطي برای رسانش یونها استفاده می شود [۶]. با توجه به وجود گروه فلوئور در پليمرهاي بر پايه پلي(وينيليدن فلوئوريد) (PVDF) و نيز ماهيت يوني زياد آن، اين پليمرها از قابليت مناسبي براي استفاده در کاربریهای GPE و الکترولیتهای پلیمری جامد برخوردارند. از سوی دیگر، با اضافه شدن 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، اضافه کردن wt ٪۶ از پلی سولفون (PSF) به ماتریس PVDF، موجب افزایش تخلخل و کاهش بلورینگی و در نتیجه افزایش جذب الکترولیت شده است. رسانندگی یونی الکترولیتهای ژلی حاصل، ۲/۰۳ mS/cm اندازه گیری 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 کویلیمر PEO-PPO-PEO با PVDF بلورینگی ماتریس را از بین برده و تخلخل غشا را بهبود داده و بدين ترتيب مقدار جذب الكتروليت و رسانندگی یونی آن تقویت شده است. آنها پیشنهاد کردهاند، کاهش دمای ذوب (T_m) نمونه می تواند تأییدی بر امتزاج پذیری میان دو جزء باشد. در واقع، همافزایی دو جزء پلیمری نیمهبلوری در ناحیه بىشكل، مىتواند بەعنوان دليل اصلى امتزاجپذيرى أنھا بيان شود. همچنین این پژوهشگران پیشنهاد کردند، کوپلیمر PEO-PPO-PEO که تمایل زیادی نسبت به الکترولیت مایع دارد، از جمع شدگی غشا جلوگیری میکند و در نتیجه تخلخل و جذب الکترولیت را در آن افزايش مىدهد.

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-کاهشی که دارای ₂او Li هستند، روش مؤثری در افزایش رسانندگی یونی GPEهاست. زیرا، مایعات یونی ضمن فرارنبودن و اشتعال ناپذیری، خواص شیمیایی و گرمایی عالی و رسانندگی یونی بسیار زیادی دارند. EAG و همکاران [۱۱] ساخت غشای میکرومتخلخل (۳/۸ ۴۰/۶۰) PVDF/PMMA را در مجاورت مایع یونی ₄BF[MIM] با مقدار تخلخل ٪۸/۸ و جذب مایع یونی ٪۲۳۸ گزارش کردند. بیشترین رسانندگی یونی

اندازه گیری شده برای این غشای میکرومتخلخل N/۴ 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 ۴/BIM] و نمک LiBF₄ در دمای ۲۵°C برابر با ۴/۵ mS/cm اندازه گیری شد.

در پژوهش حاضر، تلاش بر آن بود که با آمیختهسازی دو پلیمر PVDF-HFP و PEO، بررسی مقدار امتزاج پذیری آن ها و بهینه کردن نسبت تركيب درصد آميخته، الكتروليت يليمري شبه جامد ساخته شود که با داشتن رسانندگی یونی زیاد، قابلیت ارتقای عملکرد و کارایی دستگاههای فوتوولتایی 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 مايع يونی متفاوت شامل ۱-بوتيل-۳-متيل|يميدازوليوم یدید (BMII) و ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوئوروبورات (۱) تهیه شدند. بنابراین، سه الکترولیت مختلف شامل (۱) الكتروليت مايع، (٢) الكتروليت مايع يوني و (٣) الكتروليت شبهجامد یا الکترولیت ژلی دارای مایع یونی تهیه و بررسی شدند. شکل شناسی غشاهای تهیهشده با میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و بلورینگی آنها با آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) بررسی شد. برای سنجش تخلخل غشاهای پلیمری از آزمون تخلخلسنجی جیوه و اندازه گیری چگالی استفاده شد. رسانندگی یونی الکترولیتها نيز به كمك طيف سنجي اميدانس الكتروشيميايي (EIS) اندازه گيري شد.

تجربى

مواد

پلی(وینیلیدن فلوئورید-co-هگزافلوئوروپلیپروپیلن) (PVDF-HFP) با $M_v \sim 10^{\circ}$ g/mol با (PEO) با OPO (2000 $^{\circ} N \sim 10^{\circ}$ g/mol از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شده و در تولید آمیخته استفاده شدند. حلال دیمتیل فرمامید خشک (DMF)، لیتیم یدید خشک (Lil)، ید (2I)، اتیلن کربنات (CD) و پروپیلن کربنات (PC) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شدند. ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم یدید (BMII) با وزن مولکولی ای ۲۶۶/۱۲ و رسانندگی یونی N-01 S/cm ترافلوئوروبورات (BMIMBF₄) با وزن مولکولی وز مولکولی ای وزی مولکولی ای ۲۶/۰۲ و

رسانندگی یونی ۲ S/cm در دمای محیط، از شرکت Sigma-Aldrich آلمان تهیه شدند.

دستگاهها و روشها

رفتار بلورینگی نمونه ها با گرماسنج پویشی تفاضلی TA Instruments مند. این آزمون شامل سه DSC 2010 ساخت آمریکا بررسی شد. این آزمون شامل سه مرحله گرم کردن اولیه تا دمای ۲۰۰۵، سپس min ۳ فرصت برای پاکسازی تاریخچه گرمایی، پس از آن، سردکردن تا دمای محیط و گرم کردن دوباره تا دمای ۲۰۰۵، با سرعت گرمایش-سرمایش اگرم کردن در جو نیتروژن بوده است. درصد بلورینگی از معادله (۱) بهدست آمد [۱۳]:

$$X_{\rm m}(\%) = \frac{\Delta H_{\rm f}}{w \times \Delta H_{\rm f}^{\circ}} \times 100 \tag{1}$$

در این معادله، $\Delta H_{\rm f}$ و w بهترتیب گرمای ذوب نمونه آزمونی و کسر وزنی جزء پلیمری مدنظر در نمونه است. $\Delta H^{\circ}_{\rm f}$ گرمای ذوب PVDF-HFP یا PVDF / بلوری بوده که بنابر گزارش مراجع بهترتیب برابر با ۱۰۴/۷ و ۲۱۳/۷ است [۱۴]. گفتنی است، برای محاسبه درصد بلورینگی هر جزء پلیمری در آمیخته از متناظر $\Delta H^{\circ}_{\rm f}$ آن در معادله استفاده می شود.

شکل شناسی بلوری نمونه ها در دمای معمولی با میکروسکوپ نوری Carl Zeiss Jena JENAPOL بررسی شد. برای مطالعه شکل شناسی سطح مقطع غشاهای آمیخته ای از میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Tescan VEGA-II ساخت جمهوری چک استفاده شد. نمونه ها پس از پوشش دهی سطحی لایه ناز کی از طلا به ضخامت Å ۵۰۰ – ۱۰۰، در عملیات پویش الکترونی در ولتاژ V ۲ Dualscope/Rasterscope نیروی اتمی Dualscope/Rasterscope قرار گرفتند. از میکروسکوپ نیروی اتمی GPEهای ساخته شده با روش استفاده شد. مقدار تخلخل موجود در GPEهای ساخته شده با روش Micromeritics Poresizer از معادله (۲) به دست آمد [۱۵]:

$$\varepsilon_{\rm MIP}(\%) = \frac{V_{\rm p}W}{V} \times 100 \tag{(7)}$$

در این معادله، _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

BMIMBF₄ و BMI بهمدت ۱ h خیسانده شدند. سپس، الکترولیت اضافی با دقت به کمک دستمال کاغذی پاک شد و وزن GPE پیش و پس از خیسانده شدن اندازه گیری شد. جذب الکترولیت از معادله (۳) بهدست آمد [۱۶]:

Electrolyte uptake (%) =
$$\frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100$$
 (°)

در این معادله، $W_{\rm w} e_{\rm w}$ بهترتیب 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 بهمدت ۲ h استفاده شد. درصد تخلخل (٤٪) از معادله (۴) بهدست آمد:

$$\varepsilon(\%) = \frac{W_{w} - W_{d}}{\rho V_{membrane}} \times 100$$
⁽⁴⁾

در این معادله، (٪) ٤ درصد تخلخل، $W_{\rm e} \ _{\rm w} W_{\rm p}$ به ترتیب وزن غشاهای پلیمری در حالت خشک و مرطوب، $V_{\rm membrane}$ حجم ظاهری غشا (که معادل حجم استوانه فرض شده است) و ρ چگالی ۱-بوتانول فیلم الکترولیت پلیمری میان دو الکترود خنثای فولاد با مساحت ۷/۰۸۵ cm² فیلم الکترولیت پلیمری میان دو الکترود خنثای فولاد با مساحت Bio-Logic SAS قرار گرفت و ثابت شد. بدین منظور، از دستگاه SAS More استفاده شد. ۱۰ mV استفاده شد. اختلاف پتانسیل سینوسی با دامنه VN به الکترودها اعمال شد. سپس، پاسخ جریان سامانه در دمای محیط و در محدوده بسامد MHz الدازه گیری شد. در نهایت، در محدوده بسامد SMP ۱ mHz اندازه گیری شد. در نهایت،

$$\sigma = \frac{1}{R_{b}} \times \frac{d}{A}$$
 (\Delta)

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

عمل آوری آمیخته بر پایه PVDF-HFP/PEO و الکترولیت های پلیمری در این پژوهش، آمیخته های PVDF-HFP/PEO با روش وارونگی فاز و در ترکیب درصدهای مختلف از آمیخته ساخته شدند. پلیمرها در دمای ۵۰۰۸ در DMF (حلال) و به کمک همزن مکانیکی به مدت h + حل شدند. سپس، از ضد حلال گلیسرول استفاده شد. پس از آن به منظور تولید غشای الکترولیتی، محلول تهیه شده در یک ظرف پتری شیشه ای قالب گیری شد و درون گرم خانه خلاً با دمای ۵۰۰

بهمدت ۲۴ 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 ۲ ۹ و جذب کامل الکترولیت مایع به وسیله غشا، فیلم الکترولیت شبه جامد تشکیل شد. محیط الکترولیت مایع از غشا، فیلم الکترولیت شبه جامد تشکیل شد. محیط الکترولیت مایع از چند عامل مختلف تشکیل شده بود که جزئیات آن در زیر آمده است: نمونه اول: M ۳/۰ مایع یونی (LIL و مخلوط EC (9(۰/۶) و PC اکسایشی-کاهشی)، M ۱/۰ نمک LIL و مخلوط EC (9(۰/۶) و (9(۶))

نمونه دوم: M /۳ M مایع یونی I₂ ۰/۰۵ M ،BMIMBF₄ (IL) (گونه اکسایشی-کاهشی)، M /۰۱ نمک LiI و مخلوط EC (g ۰/۶) و PC (۰/۶ g) PC

نتايج و بحث

رفتار بلورینگی در حالت ناهمدما

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 ناهمدمای آمیختههای DSC-HFP/PEO شامل را در نسبتهای مختلف نشان میدهند. نتایج آزمون DSC شامل آنتالپی ذوب تجربی (ΔH)، آنتالپی ذوب مورد انتظار (بهکمک کسر وزنی هر جزء و با درنظر گرفتن آنتالپی خالص آن محاسبه می شود) و 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)، دمای ذوب (T) و آنتالپی ذوب، جدایی فاز ناشی از بلورش برای آمیخته از دو ناحیه بلوری مستقل و یک ناحیه بهعبارت دیگر، این آمیخته از دو ناحیه بلوری مستقل و یک ناحیه بی شکل تشکیل شده است. مشاهده شد، PVDF-HFP دمای _oT و بی شکل تشکیل شده است. مشاهده شد، PVDF-HFP دمای _oT و نامی دارای مقادیر کمی PEO دارد. پیک تک مربوط به بلورش و بهدام افتاده در میان زنجیرهای PEO و محدودیت های حرکتی ناشی از آن نسبت داده شده است. نتایج مشابهی برای آمیخته دارای مقادیر کم PVDF-HFP (N/۹۰) به دست آمده است.





شکل ۱-گرمانگاشتهای DSC ناهمدمای پلیمرهای خالص و آمیختههای PVDF-HFP/PEO با نسبتهای مختلف آمیخته در: (الف) گرمایش دوم و (ب) سرمایش با سرعت C/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°C/min.

یا اضافه کردن PEO به آمیخته، دمای بلورش جزء PVDF-HFP در شد (حدود °C). از سوی دیگر، آمیخته های دارای PEO رفتارهای T_{m.PEO} برای ترکیبات غنی از PEO (دارای wt (دارای T_{m.PEO}) با افزایش غلظت PEO شروع به افزایش ناگهانی کرد، اما پس از

آمیخته (T_{c. PVDE-HFD}) اندکی کاهش یافت که نشانگر بیشترشدن فاز بلورینگی کاملاً متفاوتی نشان دادند. بدین ترتیب، مقادیر و ک بی شکل است. شایان ذکر است، بیشترین مقدار کاهش در مقایسه با دمای بلورش PVDF-HFP خالص، برای ترکیب۲۰/۸۰ مشاهده

جدول ۱- آنتاليي ذوب تجربي و مورد انتظار و درجه بلورينگي PEO و PVDF-HFP.

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

PVDF-HFP (A)/PEO (B)	$\Delta H_{mA} (J/g)$		$\Delta H_{mB} (J/g)$			
	Experimental	Expected	Experimental	Expected	$\chi_{\rm mA}(70)$	$\chi_{\rm mB}$ (70)
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

مجله علمی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیوچهارم، شماره ۱، فروردین-اردیبهشت ۱٤۰۰

آن به تدریج کاهش یافت. $T_{c,PEO}$ که در شکل ۱ (b) دیده می شود، نوسانهای شایان توجهی دارد. هنگامی که PEO جزء با غلظت کمتر آمیخته را تشکیل می دهد (wt./ ۵۰<)، دماهای ذوب و بلورینگی این جزء در آمیخته کمتر از دماهای ذوب و بلورینگی PEO خالص بود. جالب است، در غلظتهای بیشتر PEO (wt./ ۵۰>)، $T_{c,PEO}$ و $T_{c,PEO}$ منوز بیش از دماهای یادشده در PEO خالص بودند. با توجه به یافتههای Penning و Manley امتادیر کمتر T_m T و T_m از یک جزء بلوری آمیخته در مقایسه با پلیمر خالص مربوط، تأییدی بر بهعنوان نتیجه برهم کنشهای ترمودینامیکی مطلوب است.

همان طور که در شکل ۱ (a) دیده می شود، درصد بلورینگی جزء در آمیخته ($\chi_{\rm m, \, PVPF-HFP}$) فقط تغییرات نامحسوسی را PVDF-HFP برای آمیختههای غنی از PVDF-HFP نشان داده است، در حالی که در آمیختههای با جزء PVDF-HFP در محدوده wt./۰۰-۱۰. مقادیر درصد بلورینگی بهطور شایان توجهی اختلاف دارند که می تواند به قابلیت امتزاج پذیری 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 مخلوط ها، مقادیر مورد انتظار آنتالپی هر جزء (ΔH_{mA.mB}) بهکمک مقادیر اجزای خالص و با توجه به ترکیب درصد هر جزء پلیمری در آمیخته محاسبه شده است [۲۱]. اما، مقادير تجربي أنتاليي هر جزء ($\Delta H_{mA,\,mB}$) 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 (χ_{m PEO}) وقتی که بهعنوان جزء کمتر در آمیخته است، کوچکتر از PEO خالص بوده که بیانگر امتزاج پذیری نسبی آن با PVDF-HFP است. در حالی که مقادیر بیشتر از درصد بلورینگی برای جزء PEO (نسبت به PEO خالص) در آمیخته هایی که جزء غالب بوده ممکن است، به امتزاج ناپذیری اجزای آمیخته نسبت داده شود. همان طور که در بخش بعدی بحث میشود، کاهش درصد بلورینگی کلی اجزای آمیخته به معنی افزایش کسر فاز بی شکل است و بنابراین انتقال یون ها را آسان میکند.

بلورشناسي 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

تا فیلم نازکی پس از تبخیر حلال تهیه شود. سپس، این فیلم نازک میان دو اسلاید شیشهای در ۲۰°۲۸ فشرده و تا دمای محیط سرد شد. شکل ۲ اثر ترکیب درصد اجزای آمیخته را بر رشد گویچهها نشان میدهد. همان طور 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 (۵) و (۵)) بهدلیل برخورد گویچههای بلوری مجاور با یکدیگر، بافت زبری از خوشههای ورقه (lamella) ایجاد شده است. از سوی دیگر، در شکل ۲ (۵) و (b) آمیختههای غنی از PVDF-HFP تعداد هستههای بیشتر و اندازه گویچههای کوچکتری از انشان میدهند. در نتیجه میتوان گفت، در آمیختههای امتزاجپذیر (دارای مقادیر PEO کمتر از ۲۰٪۲۰) 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 نفوذي تفاضلي

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٪. اندازه حفرهها بهتدریج افزایش می یابد. اگرچه اندازه حفرهها در محدوده μm ۰/۲۵ – ۲۵/۰۰ متغیر است، اما اندازه بیشتر حفرهها در محدوده ۲/۲ μm قرار دارد. با افزایش بیشتر غلظت PEO، توزیع اندازه حفرههای اندکی باریکتر شده و به محدوده µm ۲/۰۰-۱/۶۰ میرسد. نتایج مشابهی را Jeon و همکاران [۲۴] گزارش کردند و کاهش اندازه حفرهها در غلظتهای بیش از PEO ۴۰٪/wt 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. به عبارت دیگر، وقتی غلظت PEO از آستانه wt. فراتر می رود، موجب تغییر حالت آمیخته از امتزاج پذیر جزئی به امتزاجناپذیر و کاهش اندازه حفرههای آن می شود [۲۵،۲۶]. دلیل دیگر این پدیده ممکن است، برهمکنشهای قویتر میان PEO و گلیسرول (ضدحلال) از راه پیوند هیدروژنی باشد، بهطوری که گلیسرول می تواند توزیع بهتری داشته باشد و بنابراین از این راه توزیع اندازه حفرههای آن (برای غلظتهای بیش از PEO ۴۰٪.wt) افزایش می یابد. با بیشتر شدن غلظت PEO، جدایی فاز ناشی از بلورینگی اجزای آمیخته با فرایند جامدشدن افزایش می یابد. این پديده موجب افزايش درصد بلورينگي PEO مي شود (همان طور



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

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).

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

شكل ۴ مقدار جذب الكتروليت غشاهاى ميكرومتخلخل شكل ۴ مقدار جذب الكتروليت غشاهاى ميكرومتخلخل و $PVDF-HFP/PEO/BMIIMBF_4$ را نشان مىدهد. با توجه به اين نتايج، جذب الكتروليت با افزايش غلظت PEO تا K^{+} بهتدريج افزايش يافت و بهترتيب براى BMIMBF_4 و MA/FA و MA/FA رسيد. اما



شکل ۳- توزیع تفاضلی 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.

PVDF-HFP/PEO	Average pore size (mm)	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

جدول ۲- تغییرات تخلخل در 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.

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 فلوئوری بوده و در ترکیبدرصدهای غنی از PVDF-HFP، مایع یونی PMIMBF₄ با توجه به سازگاری بیشتر با پلیمر یادشده، بیشتر جذب غشای



شکل ۴- مقدار جذب الکترولیت غشاهای میکرومتخلخل -PVDF HFP/PEO/BMIMBF₄ و PVDF-HFP/PEO/BMIMBF₄ Fig. 4. The electrolyte uptake of microporous membranes of

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

الکترولیتی میشود. بهعبارت دیگر با افزایش درصد PEO در آمیخته، مقدار جذب BMIMBF کاهش مییابد.

تخلخل غشا با روش چگالی سنجی بررسی و به صورت تابعی از غلظت PEO محاسبه شد. مطابق نتایج در شکل ۵، با افزایش غلظت PEO از wt. تا wt. ۴۰٪ مقدار تخلخل غشا از ٪۸۳/۲۱ به ٪۹۸/۹۹ افزایش یافت که احتمالاً به دلیل کاهش بلورینگی PVDF-HFP یا بزرگترشدن اندازه فاز بی شکل است که باعث کاهش انقباض غشا حین آماده سازی نمونه می شود [۱۰]. سپس، حفره ابه عنوان منبع الکترولیت مایع یونی عمل می کنند، زیرا الکترولیت IL در این حفره ها نفوذ کرده و موجب تورم نواحی بی شکل غشای PVDF-HFP/PEO شده است [۲۷]. البته باید اشاره کرد، حفره ها مقادیر بیشتری از الکترولیت های IL را در مقایسه با منطقه بی شکل در خود جای می دهند [۸۸]. بنابراین، تخلخل و درصد بلورینگی به شدت بر مقدار جذب الکترولیت اثر گذارند.

شکل شناسی 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 (b)). با وجود این، در این عکسها بهجز تفاوت در اندازه حفرهها و اتصال میان آنها هیچ تفاوت معنی داری در شکل شناسی غشاهای میکرومتخلخل دیده نشد و این مشاهده

تأیید خوبی بر امتزاج پذیری نسبی PVDF-HFP و PEO در نواحی لاستیکی در این ترکیب درصدهاست. همان طور که دیده می شود، با افزایش غلظت PEO شکل شناسی کمی تغییر کرده است و ساختار گوی مانند در عکس های شکل ۶ (e)، (f) و (g) کمتر دیده می شود. شکل ۷ عکس های شکل ۶ (e)، (f) و (g) کمتر دیده می شود. شکل ۷ عکس های شکل ۶ (e)، (f) و (g) کمتر دیده می شود. خالص و غشاهای آمیخته الکترولیتی آنها را در ترکیب درصدهای مختلف برای مقایسه زبری سطح نشان می دهد. آمیخته های غنی از PEO (۰۸/۰۲ و ۴۰/۶۰) در شکل ۷ (d) و (c)، شکل شناسی سطحی نسبتاً نرم با برجستگی های پهن را نشان می دهند. در حالی که آمیخته های غنی از PVDF-HFP (۰۶/۰۶ و ۰/۰۸۰) در شکل ۷ (b) و (e)، سطح سخت تر و زبرتری را نشان می دهند. در واقع، برای نمونه ۷/۴۰ هر ۲۰/۴۰ نسبت به سایر نمونه ها، برجستگی های



شکل ۵- تخلخل غشاهای میکرومتخلخل PVDF-HFP/PEO. Fig. 5. Porosity of PVDF-HFP/PEO microporous membranes.



(a)



(e)

²Im

(c)

(f)



(d)

 $2\,\mu m$



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

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).

.

2

5

پدرام منافی و همکاران

2.5 3^{3.5} 4^{4.5}

1

0 0 0.5

(d)













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

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.

مشاهده را میتوان به خللوفرجهای بیشتر این نمونه نسبت داد که در نتیجه میتواند موجب جذب بیشتر الکترولیت بهوسیله این غشا شود. همچنین سطح نرمتر در الکترولیتهای غنی از PEO بهطور عمده بهدلیل ساختار بلوری کمتر این غشاهاست. گفتنی است منطقه بی شکل بیشتر، انتقال یون را آسان تر میکند.

مطالعات الكتروشيميايي

مقادیر رسانندگی یونی الکترولیتهای پلیمری /PVDF-HFP/PEO در نسبتهای وزنی BMIMBF₄ و PVDF-HFP/PEO/BMII در نسبتهای وزنی رسانندگی یونی بهصورت تابعی از غلظت PEO همان روند تخلخل و جذب الکترولیت را نشان می دهد. بدین ترتیب که در نسبت وزنی PVDF-HFP/PEO/ آمیخته، رسانندگی یونی بهترتیب به مقادیر بیشینه PVDF-HFP/PEO/ و می ۲/۰۷ برای آمیختههای /PVDF-HFP/PEO/ BMIMBF₄ یافتههای گزارش شده توسط 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 بهدام میافتد و سپس به میان زنجیرهای پلیمری نفوذ میکند تا ناحیه بی شکل را متورم کند. انتقال



شکل ۸– رسانندگی یونی GPEهای PVDF-HFP/PEO/BMIMBF و PVDF-HFP/PEO/BMII.

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

يون در الكتروليت پليمري متخلخل از سه مسير اتفاق مي افتد: (۱) حفرههای توسعهیافته میان گویچهها که با الکترولیت مایع پُر شدهاند، (۲) سایر نواحی بی شکلی که در مجاورت الکترولیت مایع متورم شدهاند (فاز ژل) و (۳) انتقال حامل های بار در امتداد زنجیرهای مولکولی پلیمر (کندتر از دو مسیر دیگر). بنابراین، حفرههای غشا و حجم آزاد ایجادشده بهوسیله 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 حامل های بار در یک محيط ميكرومتخلخل پرشده با الكتروليت مايع بسيار مهم است. در نهایت، افزایش تخلخل و منطقه بی شکل موجب افزایش جذب الکترولیت، تعداد یونهای حامل و بنابراین رسانندگی یونی می شود. Cui و همکاران [۳۰] نیز گزارش کردند، حامل های بار نمی توانند در نواحی بلوری منتقل شوند. زیرا، آنها قابلیت حرکت از راه گویچههای تشکیل شده در مرحله سرمایش را ندارند. رسانندگی یونی بهتدریج با افزایش غلظت PEO تا ۴۰٪. ۲۰ افزایش یافته و فراتر از آن کاهش یافته است. افزون بر این، مشاهدات حاکی از کاهش بلورینگی آمیختههای پلیمری در ترکیب درصدهای گفته شده است که موجب افزایش چشمگیر جذب الکترولیت و تخلخل غشا می شود و رسانندگی یونی را بهبود میدهد.

بر اساس دادههای بهدست آمده از اندازه گیریهای EIS بر اساس دادههای بهدست آمده از اندازه گیریهای EIS الکترولیت های ژلی PVDF-HFP/PEO/BMIMBF افزایش بسیار ویادی در مقدار σ نسبت به الکترولیت های /PVDF-HFP/PEO افزایش بسیار BMII BMII نشان دادند. این رسانندگی یونی بهبودیافته را می توان به وزن مولکولی کمتر σ inverse (می وال به الکترولیت های /۲۲۶ g/mol) BMIMBF نشان دادند. این رسانندگی یونی بهبودیافته را می توان به این مولکولی کمتر BMIMBF (۲۶۶ g/mol) در مقایسه با IBMI BMII BMII (۲۲۶ g/mol) در مقایسه با IBMIMBF (می توان به مولکول های کوچک تر وزن مولکول های کوچک تر والند از راه حفرهها حرکت کنند و به رسانندگی یونی بیشتر کمک کنند. دلیل دیگر رسانندگی یونی بیشتر الکترولیت های بیشتر این مایع یونی به می تواند از راه حمرها حرکت کنند و به رسانندگی یونی به بیشتر این مایع یونی به می تواند از راه ممکن است، تمایل بیشتر این مایع یونی به مستقیم با ساختار مایع یونی مرتبط است. BMIMBF و همکاران [۲۲] با ارائه یافته مشابهی گزارش دادند، افزودن A BMIMBF به ماتریس با ارائه یافته مشابهی گزارش دادند، افزودن A

نتيجه گيري

در این پژوهش، الکترولیتهای آمیختهای پلیمری ژلمانند بر پایه

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 BMIMBF₄ حاصل شد که بیشترین رسانندگی یونی را فراهم کرده است. رسانندگی یونی این نمونه بهینه برابر با مقدار بیشینه ۲/۰۷ mS/cm اندازه گیری شد. همچنین، این ترکیب درصد بیشترین مقدار تخلخل و جذب الکترولیت را نشان داد.

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,

فیک PVDF-HFP/PEO و مایعات یونی BMII یا BMIMBF₄ به همراه نمک LiI تهیه شدند. این الکترولیتهای پلیمری ژلمانند تهیه شده با روش وارونگی فاز، قابلیت استفاده در دستگاههای الکتروشیمیایی مانند باتری های لیتیمی، ابرخازن ها و سلول های خور شیدی حساس به رنگینه را دارند. بلورینگی، شکل شناسی و میکروساختار غشای پلیمری و رسانندگی یونی آن ها به طور کامل بررسی شد. نتایج نشان داد، با کاهش بلورینگی در ناحیه جزئی امتزاج پذیر از آمیخته، رسانندگی یونی افزایش یافته است. افزون بر این، مقدار

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.
- 14. Prabakaran K., Mohanty S., and Nayak S.K., Solid State Dye

Sensitized Solar Cells: Eosin-Y Sensitized TiO₂–ZnO/PEO– PVDF-HFP-MMT Electrolytes/MWCNT–Nafion[®] Counter Electrode, *Ceram. Int.*, **41**, 11824-11835, 2015.

- Keun Kwon I., Kidoaki S., and Matsuda T., Electrospun Nanoto Microfiber Fabrics Made of Biodegradable Copolyesters: Structural Characteristics, Mechanical Properties and Cell Adhesion Potential, *Biomaterials*, 26, 3929-3939, 2005.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Kalogeras I.M. and Brostow W., Glass Transition Temperatures in Binary Polymer Blends, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 47, 80-95, 2009.
- Utracki L.A. and Kanial M.R. Melt Rheology of Polymer Blends, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 96-114, 1982.
- Choi B.K., Optical Microscopy Study on the Crystallization in PEO-Salt Polymer Electrolytes, *Solid State Ionics*, 168, 123-129, 2004.

- 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.
- 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.
- 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.
- Castro M., Prochazka F., and Carrot C., Cocontinuity in Immiscible Polymer Blends: A Gel Approach, *J. Rheol.*, 49, 149-160, 2005.
- 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.
- Sundaram N.T.K. and Subramania A., Microstructure of PVdFco-HFP Based Electrolyte Prepared by Preferential Polymer Dissolution Process, J. Membr., Sci., 289, 1-6, 2007.
- Li Z., Su G., Wang X., and Gao D., Micro-Porous P(VDF-HFP)-Based Polymer Electrolyte Filled with Al₂O₃ Nanoparticles, *Solid State Ionics*, **176**, 1903-1908, 2005.
- 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.