

# بررسی اثر گرافن اکسید بر مورفولوژی و خواص الکتروشیمیایی الکترولیت های

## پلیمری بر پایه پلیمر پلی وینیلیدین فلورید برای باتری های یون-لیتیوم

مارال فولادوند<sup>۱</sup>، لیلا ناجی<sup>۱\*</sup>، مهران جوانبخت<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

<sup>۲</sup> پژوهشکده انرژی های تجدیدپذیر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۲/۰۳

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۱/۲۳

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۷/۲۶

### چکیده

الکترولیت های پلیمری با توجه به انعطاف پذیری ساختاری، عدم نشست پذیری و افزایش ایمنی در باتری یون لیتیوم مورد مطالعه قرار گرفته اند. پلیمر پلی وینیلیدین فلورید (PVDF) یک پلیمر نیمه بلوری است که به علت ویژگی های مطلوب خود کاندید مناسب برای ساخت الکترولیت های پلیمری محسوب می شود. اگرچه الکترولیت های پلیمری دارای هدایت یونی پایین هستند. در این پژوهش به منظور رفع این مشکل و بهبود هدایت یونی، افزودنی بهبود دهنده گرافن اکسید (GO) مورد بررسی قرار گرفت. بهینه سازی این نانوذره با استفاده از مورفولوژی، مقاومت کششی، هدایت یونی، عداد انتقال لیتیوم و پایداری الکتروشیمیایی صورت گرفت. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی ساختار متخلخل تر الکترولیت های حاوی نانوصفحات را در قیاس با الکترولیت خالص نشان دادند همچنین با افزودن مقدار بهینه از (GO ۰/۰۰۴%) هدایت یونی الکترولیت پلیمری به  $3/60 \text{ mS cm}^{-1}$  و عدد انتقال یون لیتیوم ۰/۷۴ می رسد در همین حال پایداری الکتروشیمیایی به مقدار  $4/5 \text{ V}$  می رسد. نتایج این پژوهش نشان داد که GO نه تنها هدایت یونی را افزایش می دهد، بلکه خصوصیات فیزیکی غشای پلیمری را نیز بهبود می بخشد.

**کلمات کلیدی:** باتری های یون لیتیوم، الکترولیت پلیمری، پلی وینیلیدین فلورید، گرافن اکسید، قالب گیری از محلول.

### ۱- مقدمه

با توسعه سریع و استفاده گسترده از تجهیزات الکترونیکی قابل حمل مانند تلفن های همراه، لپ تاپ ها و دوربین ها، باتری های یون لیتیوم به دلیل ویژگی منحصر به فرد آن ها مانند شارژ سریع، چرخه عمر طولانی، سرعت تخلیه (دشارژ) خود به خودی کمتر، ایمنی بالاتر و امکان طراحی در اشکال و ابعاد مختلف به عنوان منبع ذخیره انرژی برای وسایل الکترونیکی قابل حمل، نظر محققان در سراسر جهان را به خود جلب کرده اند [۱-۴].

باتری یون لیتیوم دارای یک کاتد، یک آند و یک سیستم الکترولیت می باشد که انتقال یون لیتیوم را فراهم می سازد [۵]. به طور کلی، الکترولیت های باتری یون لیتیوم را می توان به الکترولیت های جامد و الکترولیت های مایع تقسیم کرد. باتری های یون لیتیوم با الکترولیت مایع دارای خطرات بالقوه مانند اشغال پذیری و اتصال کوتاه می باشند که مانعی برای بکارگیری آنها در وسایل نقلیه الکتریکی هیبریدی می شود [۶، ۷]. پس از آن که الکترولیت های پلیمری اولین بار در سال ۱۹۷۳ توسط فنتون<sup>۱</sup> و همکاران مورد مطالعه قرار گرفتند [۸]، انی نوع الکترولیت ها به منظور حل مشکلات مذکور و بهبود ایمنی باتری ها به عنوان جایگزین الکترولیت مایع مرسوم در باتری های یون لیتیوم توجه زیادی را به خود معطوف نمود. الکترولیت های پلیمری در مقایسه با الکترولیت های مایع کم چگال تر، ایمن تر و انعطاف پذیرتر می باشند [۹]. PVDF دارای خواص حرارتی و مکانیکی بسیار عالی و ثابت دی الکتریک بالا می باشد ( $\epsilon \approx 8/4$ ) که باعث تفکیک نمک لیتیوم می گردد. علاوه بر این، انعطاف پذیری خوب و مقاومت در برابر خوردگی PVDF، ایمنی بالاتری برای باتری یون لیتیوم تامین می نماید [۱۰]. ساخت و بکارگیری الکترولیت های ایمن یک اولویت مهم در باتری های یون لیتیوم پلیمری است؛ اما از آن جا که عملکرد الکترولیت باتری توسط هدایت یونی آن تعیین می شود، به علت پایین بودن هدایت یونی الکترولیت پلیمری، مقاومت مکانیکی و هدایت یونی آن با بطور همزمان بایستی بهبود یابد [۱۱]. با توجه به اینکه دستیابی به تعادل بین رسانایی بالا یونی و خواص مکانیکی مطلوب چالش اصلی در ارتباط با الکترولیت های پلیمری محسوب می شود، روشهای مختلفی برای افزایش هدایت یونی مطرح شده است از جمله ترکیب دو پلیمر [۱۲]، افزودن پلاستی سایزرها [۱۳]، استفاده از روش وارونگی فاز برای ایجاد تخلخل [۱۴] و اضافه کردن نانوپرکننده های معدنی [۱۵]. تحقیقات نشان داده اند است که پرکننده های نانوساختار برای دستیابی به هدایت یونی بالا بدون تضعیف خواص مکانیکی الکترولیت پلیمری گزینه مطلوبی هستند [۱۶]. تا به حال نانوذرات معدنی مانند  $MgO$ ،  $TiO_2$ ،  $SiO_2$  و  $ZrO_2$ ،  $Al_2O_3$  به عنوان مواد افزودنی در ماتریس های پلیمری میزبان برای بهبود هدایت یونی، پایداری الکتروشیمیایی و خواص مکانیکی الکترولیت پلیمری حاصل بکار گرفته شده اند [۱۷]. در میان انواع پرکننده ها، نانوصفحات گرافن اکسید (GO) با توجه به مساحت سطح فوق العاده بالای خود و خواص الکتریکی و مکانیکی عالی می تواند به عنوان نانوپرکننده مطلوبی به منظور بهبود رسانایی یونی و خواص مکانیکی الکترولیت های پلیمری در نظر گرفته شود [۱۸]. نانو صفحات GO با دارا بودن گروه های عاملی حاوی اکسیژن سبب بهبود تفکیک نمک لیتیوم و بهبود رسانایی یونی الکترولیت های پلیمری می شود [۱۹]. بنابراین طراحی الکترولیت های پلیمری حاوی GO به علت خواص مطلوب اشاره شده همچنین تولید کم هزینه و آسان تر، بیش از دیگر نانوساختارهای کربنی همچون نانو لوله های کربن (CNT) مورد توجه محققین قرار گرفته است [۲۰].

<sup>1</sup> Fenton

از این رو در این پژوهش، ابتدا نانوصفحات GO با استفاده از روش هامرز تهیه شد و سپس به عنوان نانوپرکننده در ماتریس پلیمری PVDF از طریق روش قالب گیری بطور همگن و یکنواخت پراکنده گردید. اثرات درصد وزنی گرافن اکسید و مولاریته نمک لیتیوم پرکلرات بر مورفولوژی، هدایت یونی، عدد انتقال یون لیتیوم و مقاومت کششی الکترولیت پلیمری مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

پلیمر پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF) به صورت پودری با جرم مولکولی ۱۸۰/۰۰۰ از شرکت آلفا ایسر به عنوان ماتریس پلیمری و لیتیوم پرکلرات ( $\text{LiClO}_4$ ) فاقد آب، درجه باتری، سفیدرنگ و بی‌بو با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت سیگما آلدریچ و حلال دی متیل استامید (DMAc) با چگالی  $0.936 \text{ gr ml}^{-1}$  از شرکت مرک خریداری شد. جهت سنتز گرافن اکسید، اسید سولفوریک ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ۹۸٪)، سدیم نیترات ( $\text{NaNO}_3$ )، پتاسیم پرمنگنات ( $\text{KMnO}_4$ )، اسید کلریدریک (۳۷٪،  $\text{HCl}$ ) و گرافیت از شرکت سیگما آلدریچ خریداری گردید.

### ۲-۲- سنتز گرافن اکسید

برای سنتز گرافن اکسید به روش هامرز ابتدا اسید سولفوریک در یک بشر بزرگ ریخته و درون حمام یخ قرار داده شد. سپس پودر گرافیت و سدیم نیترات به آن اضافه و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. در تمام مدت واکنش دما در زیر ۴ درجه سانتی‌گراد حفظ گردید. در مرحله بعد پتاسیم پرمنگنات به عنوان اکسنده قوی آرام آرام به محلول واکنش اضافه گردید. پس از اضافه کردن اکسنده، حمام آب یخ حذف و دما به ۳۸ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد و محلول به مدت ۱۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. در پایان واکنش به محلول به آرامی مقداری آب مقطر اضافه و بعد از گذشت ۱۵ دقیقه با افزایش دما به ۹۸ درجه سانتی‌گراد آب اکسیژنه اضافه شد. در نهایت برای رسیدن به PH خنثی شستشوی گرافن اکسید حاصله با اسید هیدروکلریدریک و آب مقطر با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ انجام پذیرفت و محصول نهایی در دمای اتاق خشک شد [۲۱].

### ۲-۳- آماده سازی الکترولیت پلیمری PVDF/GO

الکترولیت‌های پلیمری PVDF/GO با روش قالب‌گیری از محلول تهیه شد. بدین منظور، ابتدا مقدار محاسبه شده GO (۰/۰۰۲، ۰/۰۰۴، ۰/۰۰۸، ۰/۰۱ و ۰/۰۲ درصد وزنی) در دی‌متیل‌استامید به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد، سپس برای به دست آوردن یک محلول همگن و بدون رسوب به مدت ۶۰ دقیقه در دمای پایین‌تر از ۳۰ درجه سانتی‌گراد التراسونیک شد. به طور هم‌زمان پودر PVDF (۱۰٪ وزنی) و نمک  $\text{LiClO}_4$  در حلال دی‌متیل‌استامید، در دمای  $70^\circ\text{C}$ ، به مدت ۲ ساعت حل شد و یک محلول همگن از PVDF به دست آمد. سپس محلول GO به محلول پلیمری اضافه گردید. محلول حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای

اتاق هم‌زده شد و در نهایت ۳۰ دقیقه التراسونیک شد. محلول غلیظ نهایی بر روی یک صفحه شیشه‌ای قالب‌گیری گردید و به مدت ۱۴ ساعت در آن در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا حلال مورد نظر برای آزمایش‌های بعد به طور کامل حذف شود. حجم حلال بکارگرفته شده در این مرحله ۵ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. پایین بودن انرژی شبکه‌ی نمک بکار گرفته شده در ساختار الکترولیت باعث انحلال هرچه بیشتر نمک و در نتیجه فراهم شدن غلظت حاملان بار بیشتر می‌شود. به همین منظور در تهیه الکترولیت پلیمری از نمک  $\text{LiClO}_4$  که انرژی شبکه پایینی دارد استفاده شده است [۲۲]. جهت انتخاب بالاترین میزان هدایت یونی الکترولیت پلیمری، محلول‌هایی با غلظت ۰/۵ و ۰/۷۵ مولار از این نمک تهیه شد و اثر درصد وزنی متفاوت GO و غلظت نمک بر هدایت یونی، عدد انتقال یون لیتیوم و همچنین پایداری الکتروشیمیایی بررسی گردید. جدول ۱-۲ نشان‌دهنده غشاهای تهیه شده با استفاده از نمک ۰/۷۵ مولار که به صورت (۷۵) و پلیمر PVDF است که در نام‌گذاری به اختصار با PV نشان داده می‌شود. در این مرحله به منظور موفقیت آمیز نبودن و عدم شکل‌گیری غشای مطلوب الکترولیت پلیمری در نمونه‌های ۰/۰۰۸، ۰/۰۱ و ۰/۰۲ درصد وزنی جهت بقیه‌ی مراحل، فقط نمونه‌های ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۴، ۰/۰۰۶ و ۰/۰۰۸ خالص در نظر گرفته شده است. جهت تسهیل نام‌گذاری نمونه‌ها، درصد‌های وزنی نانوصفحات به صورت زیر نمایش داده می‌شوند.

جدول ۱-۲ نام‌گذاری الکترولیت‌های پلیمری تهیه شده

نام نمونه	PVDF (wt%)	GO (wt%)	$\text{LiClO}_4$ (M)
PVDF(50)	۱۰	۰	۰/۵۰
PVDF(75)	۱۰	۰	۰/۷۵
PV/GO2(50)	۱۰	۰/۰۰۲	۰/۵۰
PV/GO2(75)	۱۰	۰/۰۰۲	۰/۷۵
PV/GO4(50)	۱۰	۰/۰۰۴	۰/۵۰
PV/GO4(75)	۱۰	۰/۰۰۴	۰/۷۵
PV/GO8(50)	۱۰	۰/۰۰۸	۰/۵۰
PV/GO10(50)	۱۰	۰/۰۱۰	۰/۵۰
PV/GO20(50)	۱۰	۰/۰۲۰	۰/۵۰

## ۲-۴- مشخصه یابی فیزیکی گرافن اکسید و الکترولیت های پلیمری

در این پروژه به منظور بررسی مورفولوژی سطحی و کیفیت نانوصفحات گرافن اکسید سنتز شده و سطوح غشاهای پلیمری، تصویربرداری SEM با استفاده از دستگاه Zeiss-Sigma انجام شد. اندازه‌گیری تنش و کرنش برای بررسی مقاومت کششی غشا در اندازه‌ی مستطیلی شکل (به ابعاد ۶ در ۱ سانتی متر) با استفاده از دستگاه و سرعت کشش ثابت (۳ میلی‌متر بر دقیقه) انجام می‌شود.

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (1)$$

$$\varepsilon = \Delta L / L \quad (2)$$

که در آن  $\varepsilon$  معرف نیروی کشش ( $\Delta L$ ) تغییرات طول نمونه به طول اولیه ( $L$ ) می‌باشد.

## ۲-۵- مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی الکترولیت‌های پلیمری PVDF/GO

مشخصه‌یابی‌های الکتروشیمیایی انجام شده بر روی غشا شامل طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS<sup>۲</sup>)، تعیین عدد انتقال یون لیتیوم و اندازه‌گیری بازه پتانسیل الکتروشیمیایی غشا بوده است. رسانایی یونی الکترولیت پلیمری توسط آزمون EIS انجام شد. سلول الکتروشیمیایی دو الکترودی مورد استفاده از قرارگیری الکترولیت‌های پلیمری در میان دو صفحه پلاتینی با مساحت  $16 \text{ cm}^2$  تشکیل شده است. ولتاژ متناوب اعمال شده به سلول مذکور  $10 \text{ mV}$  و دامنه فرکانس بکاربرده شده  $1 \text{ Hz}$  تا  $1 \text{ KHz}$  بوده است. هدایت یونی الکترولیت‌های پلیمری از نمودار نایکوئیست طبق رابطه (۳) محاسبه می‌شود:

$$\sigma = L/R_b A \quad (3)$$

که در آن  $L$  معرف ضخامت غشای تهیه شده و  $A$  مساحت سطح الکترود است  $R_b$  که در این رابطه تعیین کننده مقاومت توده الکترولیت می‌باشد واحد هدایت یونی  $\text{mS.cm}^{-1}$  گزارش شده است [۲۳].

برای تعیین پایداری الکتروشیمیایی الکترولیت پلیمری از تکنیک ولتامتری روبش خطی<sup>۳</sup> (LSV) استفاده می‌شود. بدین منظور سلول الکتروشیمیایی از قراردادن الکترولیت پلیمری بین یک فلز لیتیوم (به عنوان الکترود مرجع و شمارنده) و یک فولاد ضد زنگ (الکترود کار) تحت جو بی‌اثر گاز آرگون و درون گلوباکس بسته شد. این آزمایش در سرعت روبش پتانسیل  $1 \text{ mV s}^{-1}$  انجام شده است. جهت بدست آوردن عدد انتقال یون لیتیوم از آزمایش کروئامپرومتری با قراردادن الکترولیت پلیمری بین دو الکترود فلز لیتیوم و در پتانسیل ثابت  $0.08 \text{ V}$  استفاده شد. بستن سل درون یک گلوباکس تحت جو بی‌اثر آرگون صورت گرفته است. در نهایت عدد انتقال لیتیوم ( $t_{Li+}$ ) با استفاده از رابطه (۴) محاسبه می‌شود [۲۴].

$$t_{Li+} = \frac{I_0}{I_{ss}} \quad (4)$$

که در آن  $I_0$  جریان در حالت آغازی و  $I_{ss}$  جریان در حالت پایا می‌باشد.

## ۳- تجزیه و تحلیل نتایج

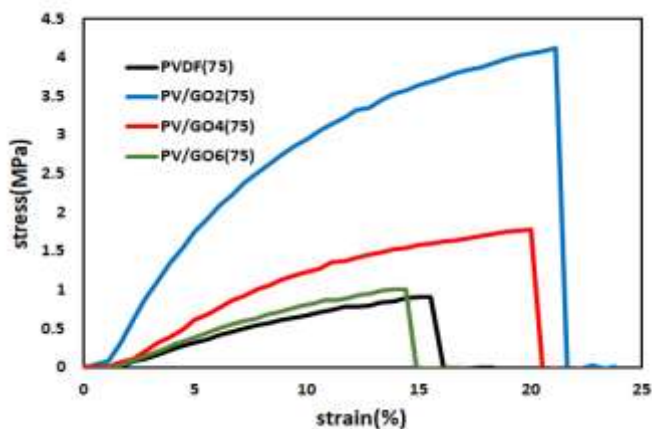
### ۳-۱- مشخصه‌یابی فیزیکی

#### ۳-۱-۱- بررسی مقاومت کششی غشاهای PVDF

<sup>2</sup> Electrochemical Impedance Spectroscopy

<sup>3</sup> Linear Sweep Voltammetry

تعیین مقاومت کششی یکی از آزمون‌های مخرب در علم مواد است که در آن نمونه تحت اثر کشش تک محوری تا حد شکست مورد مطالعه قرار می‌گیرد، در این آزمایش تغییرات مقاومت کششی غشا در نمونه‌ی الکترولیت پلیمری خالص و نمونه‌هایی بر پایه نانوصفحات بررسی و مقایسه شده است. شکل ۱-۳ مقایسه مقاومت کششی و کرنش الکترولیت‌های پلیمری بر پایه PVDF را نشان می‌دهد. آزمون کشش به منظور تعیین مقاومت کششی و درصد کرنش غشاها، با سرعت ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد. استحکام کششی به منظور نمایش قدرت ذاتی مواد می‌باشد که وابسته به ساختار مولکولی و جهت‌گیری پلیمر حاضر است. شکل نشان می‌دهد که غشای پلیمری کامپوزیت می‌تواند استرس بیشتری را نسبت به غشای پلیمری بدون نانوصفحات تحمل کند. همانطور که نشان داده شده است مقدار تنش و درصد ازدیاد طول غشاهای کامپوزیتی حاوی نانوصفحات GO بیشتر از پلیمر خالص می‌باشد و درصد ازدیاد طول از ۱۶/۱۱٪ به ۲۰/۵۵٪ می‌رسد می‌دانیم که هر چه تنش ( $\sigma$ ) بالاتر باشد و فیلم کم‌تر کش بیاید نشان‌دهنده مدول یانگ بالاتر بوده و هر چه بیشتر باشد حاکی از سخت‌تر بودن نمونه مورد آزمایش است. افزایش شدید در هر دو مقدار تنش و کشش مشاهده شد. کشیدگی افزایش یافته در نمونه حاوی ۰/۰۰۴ درصد وزنی گرافن اکسید سبب بهبود ساختار متخلخل غشای پلیمری، تغییر شکل منافذ درون ماتریکس پلیمری و لایه‌های میان فازی بین نانوذرات و ماتریس پلیمری شده است [۲۵]. افزایش تنش می‌تواند به سازگاری و برهم‌کنش مناسب میان GO و PVDF نسبت داده شود که در تصاویر SEM نشان داده شده است. مدول یانگ پایین‌تر PV/GO4(75) نشان‌دهنده انعطاف پذیری خوب برای تولید باتری های یون لیتیوم منعطف هستند.



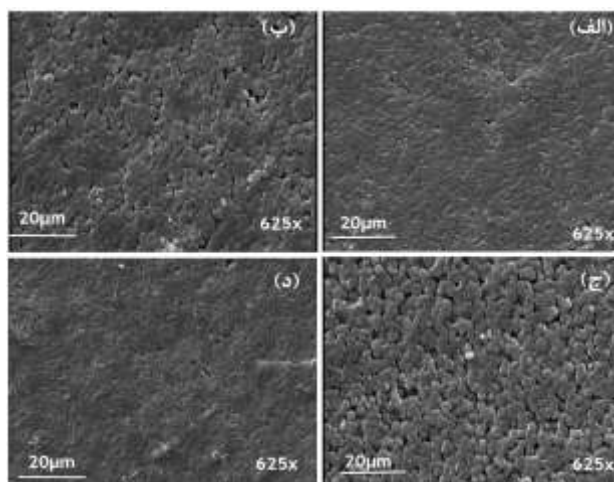
شکل ۱-۳ منحنی تنش-کرنش الکترولیت پلیمری خالص و نانوذرات گرافن اکسید

جدول ۱-۳ پارامترهای استخراج شده از منحنی تنش-کرنش

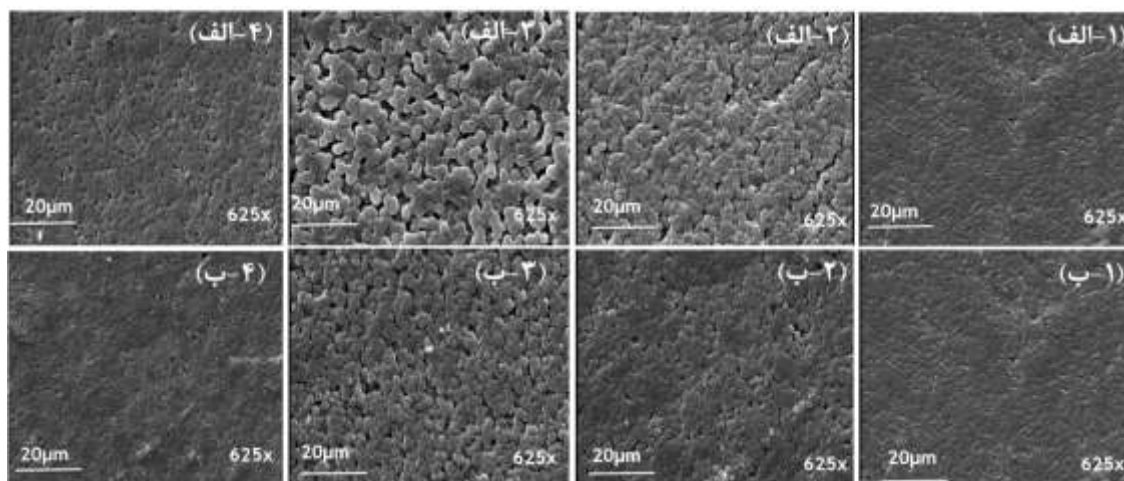
نام نمونه	حداکثر تنش (MPa)	حداکثر کشش (%)	مدول یانگ (MPa)
PVDF(75)	۰/۹	۱۶/۱۱	۰/۰۸
PV/GO2(75)	۴/۱	۲۱/۱۱	۰/۳۸
PV/GO4(75)	۰/۹	۲۰/۵۵	۰/۰۷
PV/GO6(75)	۱/۰۸	۱۴/۹	۰/۰۹۱

## ۳-۱-۲- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی

شکل ۳-۲ (الف) الکترولیت پلیمری PVDF خالص را نشان می‌دهد که مورفولوژی بسیار ساده‌تر و ساختار فشرده‌تر نسبت به الکترولیت پلیمری PVDF/GO دارند. از این شکل مشخص است که سطح فیلم سخت و بدون حفره می‌باشد. در ساختار سطحی چندین حفره ریز تصادفی مشاهده می‌شود که به دلیل تبخیر حلال در هنگام خشک شدن در دمای ۹۵ درجه سانتی گراد است. تصاویر SEM الکترولیت پلیمری PVDF/GO شکل ۳-۲ (ب) و (ج) نشان می‌دهد که هر دو جزء نانوصفحات گرافن اکسید و نمک در ماتریس PVDF به صورت کاملا یکنواخت، همگن و یکپارچه پراکنده شده‌اند و هیچ جزء مجزا و جداگانه ای دیده نمی‌شود که می‌تواند به سازگاری خوبی بین GO و PVDF نسبت داده شود از تصاویر SEM کاملا مشهود است که حضور گرافن اکسید منجر به ایجاد منافذ در غشاء می‌شود [۲۶، ۲۷] و غشای حاوی GO منافذ و تخلخل بیشتری در مقایسه با PVDF خالص نشان می‌دهد که به اندازه کافی مسیر را برای انتقال یون‌ها فراهم می‌کند. هم‌چنین ایجاد ساختار با توزیع منافذ تقریبا یکنواخت عملکرد جداساز را بالا می‌برد. از طرفی با توجه به شکل ۳-۳ با مقایسه‌ی تصاویر (الف، ردیف بالا) با (ب، ردیف پایین) مشخص است که با افزایش غلظت نمک لیتیوم به دلیل ویسکوزیته بالا، توزیع منافذ کم می‌شود اما تشکیل دندریت لیتیوم به دلیل غلظت بالای نمک و فراهم شدن آنیون لازم جهت حفظ تعادل در نزدیکی یون لیتیوم سرکوب می‌شود و عدد انتقال یون لیتیوم بالا (۰/۷۴) تایید کننده توقف رشد دندریت‌های لیتیوم می‌باشد [۲۸] که در بخش (۳-۲-۲) دلیل افزایش عدد انتقال یون و عدد انتقال یون لیتیوم بررسی می‌شود. طبق موارد مذکور افزودن نانوصفحات گرافن اکسید در مقدار مناسب منجر به ایجاد منافذ می‌شود و اتصال این منافذ می‌تواند مسیرهای فراوانی برای مهاجرت  $Li^+$  ایجاد کند در نتیجه کانال‌های هدایت یون را در الکترولیت پلیمری تسهیل می‌کنند. نتایج حاصل از امپدانس نیز این روند را برای هدایت یونی تایید می‌کند منحنی نایکوئیست از الکترولیت‌های پلیمری PVDF و PVDF/GO در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲ تصاویر SEM از الکترولیت پلیمری خالص و PVDF/GO: (الف) PVDF(75)، (ب) PV/GO2(75)، (ج) PV/GO4(75) و (د) PV/GO6(75) به ترتیب شامل صفر، ۰/۰۰۲، و ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۶ درصد وزنی گرافن اکسید



شکل ۳-۳ تصاویر SEM از الکترولیت پلیمری ((الف-۱) - (الف-۴)) حاوی نمک ۰/۵ مولار و ((ب-۱) - (ب-۴)) حاوی نمک ۰/۷۵ مولار به ترتیب شامل صفر، ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۴، و ۰/۰۰۶ درصد وزنی گرافن اکسید

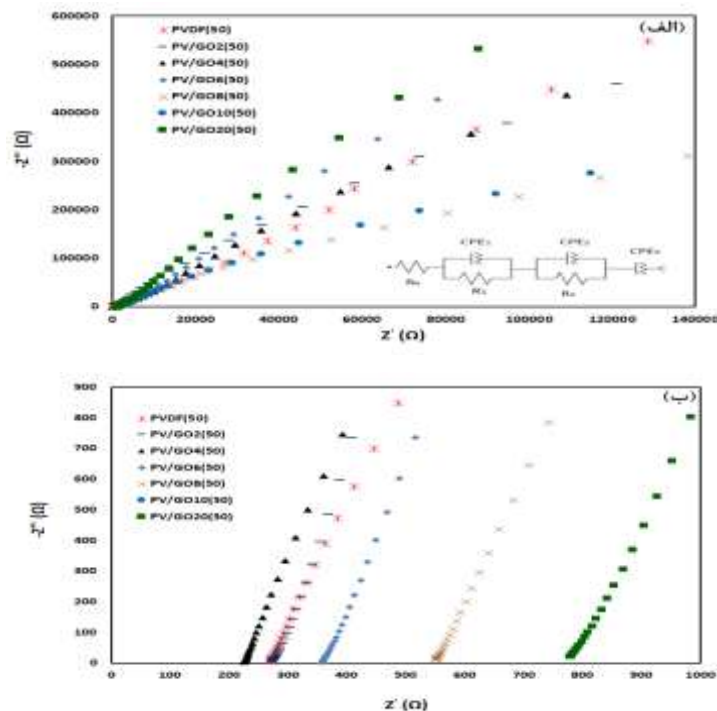
### ۳-۲- مشخصه یابی الکتروشیمیایی مواد

#### ۳-۲-۱- نتایج اسپکتروسکوپی امیدانس الکتروشیمیایی

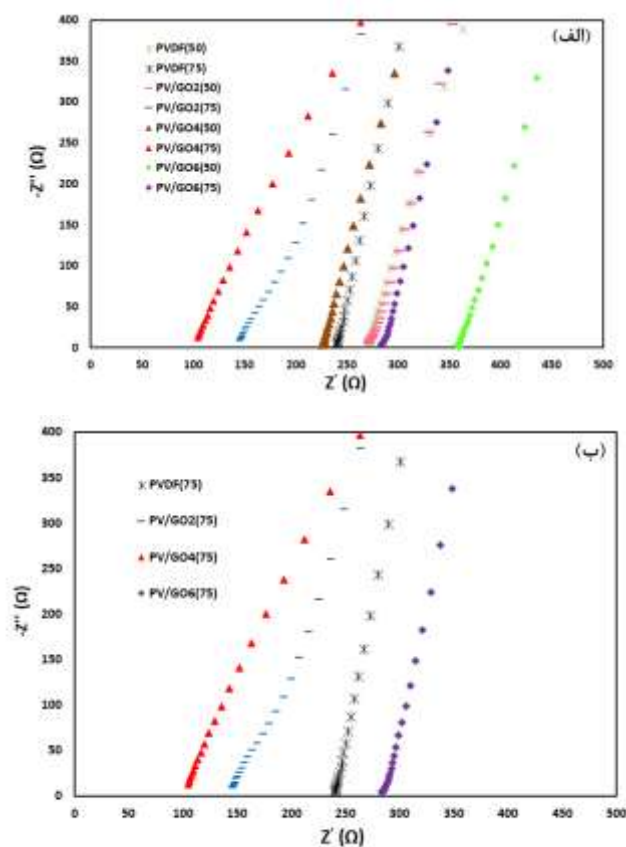
منحنی ناپکوئیست دو منطقه مشخص را نشان می‌دهد: یک نیم دایره در محدوده فرکانس بالا که مربوط به روند هدایت در الکترولیت پلیمری می‌باشد و یک خط مستقیم در محدوده فرکانس پایین، به موازات محور موهومی نشان‌دهنده اثر الکترودهی مسدود کننده و نفوذ یون لیتیوم به درون توده الکترو است [۲۹]. قسمتی که نیم دایره شروع می‌شود، مربوط به مقاومت الکترولیت پلیمری و جایی که نیم‌دایره به اتمام می‌رسد و منحنی به شکل خط راست می‌گردد مربوط به مقاومت فصل مشترک الکترو/الکترولیت می‌باشد. ناپدید شدن نیم‌دایره در محدوده فرکانس بالا می‌تواند به این موضوع نسبت داده شود که الکترولیت‌های تهیه شده غالباً هادی یون هستند و هدایت کل به طور عمده وابسته به یون‌ها است [۳۰]. مقاومت فشاری ( $R_b$ ) الکترولیت پلیمری از محل قطع کردن محور حقیقی در فرکانس بالا بدست می‌آید. شکل ۳-۴ منحنی ناپکوئیست الکترولیت‌های پلیمری تهیه شده حاوی نمک ۰/۵ مولار را نشان می‌دهد و جدول ۳-۲ هدایت ( $\sigma$ ) محاسبه شده بوسیله‌ی رابطه‌ی (۳) برای این الکترولیت‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که PVDF یک پلیمری نیمه بلورین است، مقدار هدایت آن کم است منحنی ناپکوئیست شکل ۳-۴(ب) تایید می‌کند که اضافه کردن نانو ذره GO به عنوان عامل افزایش دهنده هدایت در مسیرهای مشخصی در ماتریس پلیمری عمل می‌کند، به این ترتیب آن‌ها باعث کاهش مقاومت الکترولیت توده  $R_b$  می‌شود. افزودن مقدار مناسب (حداکثر ۰/۰۰۴ درصد وزنی) GO به دلیل افزایش تخلخل و افزایش تحرک یون‌های لیتیوم در منافذ (تصاویر SEM این موضوع را تایید می‌کند) مسیر بیشتری برای مهاجرت یون‌ها در الکترولیت پلیمری ایجاد می‌شود، بنابراین در شکل گیری شبکه هدایت یونی و رسیدن به میزان هدایت یونی بالاتر نقش قابل توجهی دارند، پس از آن با افزایش بیشتر محتوای GO (۰/۰۰۸، ۰/۰۱، ۰/۰۲ درصد وزنی) با توجه به ماهیت عایق GO و همچنین مورفولوژی دو بعدی آن ممکن است تا حدی نفوذپذیری منافذ از



بین رود، بنابراین GO بیش از حد می‌تواند هدایت یونی را کاهش دهد. شکل ۳-۵ (الف) اثر افزودن نمک بر منحنی نایکوئیست الکترولیت پلیمری خالص PVDF/GO را نشان می‌دهد و جدول ۳-۳ مقدار هدایت ( $\sigma$ ) محاسبه شده مطابق رابطه **Error! Reference source not found.** برای الکترولیت‌های پلیمری تهیه شده آورده شده است. همان‌گونه که از شکل برآورد می‌شود با افزایش غلظت نمک از ۰/۵ تا ۰/۷۵ مولار هدایت افزایش می‌یابد، افزودن نمک لیتیوم پرکلرات سبب افزایش تحرک یون‌ها می‌شود [۳۱] این نشان می‌دهد که هدایت یونی تحت تأثیر تحرک و میزان انتشار یون است که به نوبه خود بستگی به اندازه هر یون دارد [۳۲]. در نتیجه افزودن نمک لیتیوم پرکلرات سبب افزایش میزان انتشار شده و کانال‌های هدایت را برای حرکت یون‌ها فراهم می‌کنند بنابراین هدایت یونی بهبود می‌یابد. در نتیجه غلظت ۰/۷۵ مولار به عنوان غلظت بهینه‌ی نمک در نظر گرفته شد. از طرفی شکل ۳-۵ (ب) اثر درصد وزنی گرافن اکسید بر الکترولیت پلیمری را نشان می‌دهد از آنجایی که ورق GO دارای گروه‌های عاملی اکسیژن دار است، می‌تواند به عنوان اسید پایه لوئیس مانع تعامل بین  $\text{Li}^+$  و PVDF می‌شود در نتیجه مهاجرت یون لیتیوم را در حفرات غشاهای حاوی گرافن اکسید افزایش می‌دهد، به علاوه این گروه‌های غنی از اکسیژن در GO باعث تسهیل تفکیک نمک لیتیوم و افزایش هدایت یونی می‌شود [۳۳]. این نیز ممکن است با افزایش تعداد انتقال یون  $\text{Li}^+$  نشان داده شود. تعداد انتقال یون  $\text{Li}^+$  با استفاده از کرومپرومتری در شکل ۳-۶ برآورد شده است. در نهایت بالاترین میزان هدایت یونی با افزودن مقدار مناسب هر دوی GO و نمک به دست می‌آید. در شکل ۳-۴ (الف) مدار معادل جهت تحلیل نمودارها استفاده گردید.  $R_b$  نشان داده شده در مدار معادل مربوط به مقاومت الکترولیت پلیمری میباشد.



شکل ۳-۴ منحنی نایکوئیست الکترولیت پلیمری خالص و PVDF/GO با درصد‌های وزنی متفاوت از گرافن اکسید



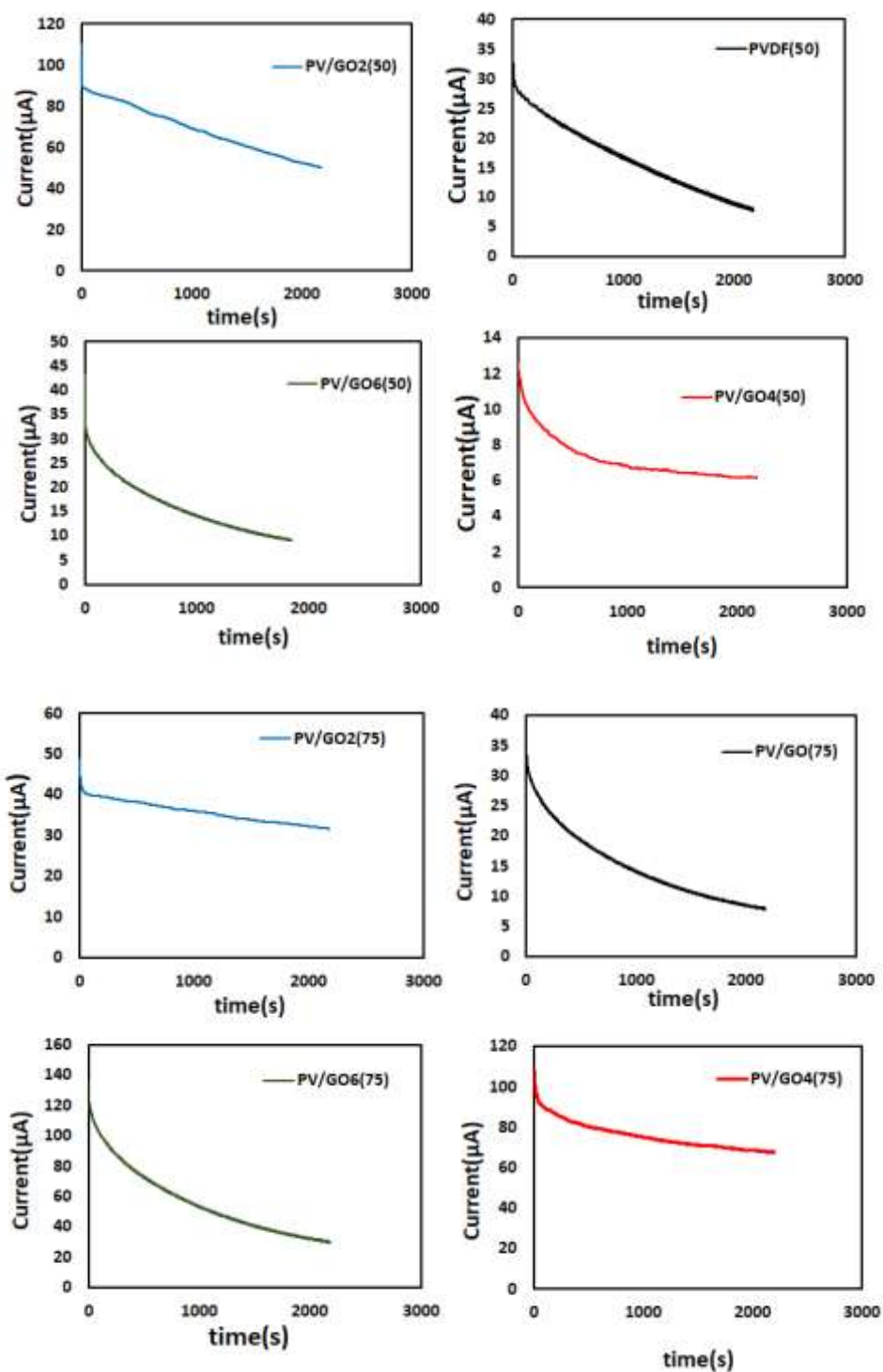
شکل ۳-۵ (الف) بررسی اثر افزودن نمک بر منحنی نایکوئیست الکترولیت پلیمری خالص و PVDF/GO و (ب) بررسی اثر درصد وزنی گرافن اکسید بر منحنی نایکوئیست الکترولیت پلیمری تهیه شده

جدول ۳-۳ اثر افزودن نمک و تغییر درصد وزنی گرافن اکسید بر نتایج طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نام نمونه	مساحت سطح (cm <sup>2</sup> )	ضخامت (cm)	مقاومت توده (Ω)	هدایت یونی mS (cm <sup>-1</sup> )
PVDF (50)	۰/۱۶	۰/۰۵۰	۲۷۱	۱/۱۵
PVDF(75)	۰/۱۶	۰/۰۵۹	۲۴۰	۱/۵۳
PV/GO2(50)	۰/۱۶	۰/۰۵۵	۲۷۱	۱/۲۶
PV/GO2(75)	۰/۱۶	۰/۰۶۰	۱۴۶	۲/۵۷
PV/GO4(50)	۰/۱۶	۰/۰۶۱	۲۲۵	۱/۶۰
PV/GO4(75)	۰/۱۶	۰/۰۶۰	۱۰۴	۳/۶۰
PV/GO6(50)	۰/۱۶	۰/۰۵۰	۳۶۰	۰/۱۸۶
PV/GO6(75)	۰/۱۶	۰/۰۶۰	۲۸۳	۱/۳۲
PV/GO8(50)	۰/۱۶	۰/۰۵۶	۵۳۶/۵	۰/۶۵
PV/GO10(50)	۰/۱۶	۰/۰۵۵	۶۶۷	۰/۵۱
PV/GO20(50)	۰/۱۶	۰/۰۵۰	۷۷۸	۰/۴۰

## ۳-۲-۲- نتایج حاصل از بررسی عدد انتقال لیتیوم

از مشکلات عمده باتری‌هایی با هدایت دوگانه کاتیونی و آنیونی عدد انتقال یون لیتیوم پایین‌تر و قطبش بالاتر الکترودها توسط آنیون‌های متحرک است همچنین آنیون‌های متحرک می‌توانند در واکنش‌های الکترودی ناخواسته وارد شوند و موجب عملکرد ضعیف باتری شوند [۳۴]. بنابراین لازم است تحرک گروه‌های آنیون کاهش یافته و تعداد انتقال یون لیتیوم را افزایش دهیم تا عملکرد الکتروشیمیایی خوب را برای باتری‌های یون لیتیوم بدست آوریم از آنجایی که اتم‌های H در زنجیره اصلی PVDF با اتم‌های O در آنیون  $\text{ClO}_4^-$  ارتباط برقرار می‌کنند تا پیوند هیدروژنی قوی  $\text{H} \dots \text{O}$  ایجاد کنند و مانع حرکت آنیون  $\text{ClO}_4^-$  شود [۳۵-۳۷]. عدد انتقال یون لیتیوم برای الکترولیت‌های تهیه شده در **Error! Reference source not found.** ۳-۴ آورده شده است. با توجه به نتایج به نظر می‌رسد عدد انتقال یون لیتیوم با افزودن نمک بیشتر شده است. تمایل کمتر آنیون  $\text{ClO}_4^-$  برای ترکیب با یون لیتیوم در مقایسه با آنیون دیگر نمک‌ها (مانند  $\text{BF}_4^-$ ،  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  و  $\text{Cl}^-$ ) سبب ارتباط ضعیف‌تر با یون  $\text{Li}^+$  می‌شود، که موجب کاهش تشکیل جفت یون و تفکیک آسان می‌شود. در نتیجه افزودن مناسب نمک باعث تفکیک بیشتر نمک لیتیم شده است و یون لیتیم آزاد بیشتری جهت انتقال فراهم می‌شود. از طرفی همانطور که مشهود است عدد انتقال یون لیتیم الکترولیت پلیمری با افزودن ۰/۰۴ درصد وزنی نانوصفحات گرافن اکسید از ۰/۲۴ به‌طور قابل ملاحظه‌ای به ۰/۷۴ افزایش پیدا کرده است. گرافن اکسید به عنوان اسید پایه لوویس تفکیک نمک لیتیم را تسهیل می‌کند و سبب آزاد شدن یون لیتیم می‌شود از طرفی با پلیمر میزبان کمپلکس تشکیل می‌دهد و موجب جداسازی یون لیتیم می‌شود به این ترتیب یون لیتیم آزاد شده می‌تواند از طریق الکترولیت موجود در حفرات غشاهای حاوی گرافن اکسید نیز منتقل شود. همچنین این ممکن است به علت ساختار رسانای تک یون که توسط C-F و گرافن اکسید تشکیل شده است، باشد به طور کلی GO به عنوان نانوپرکننده در ماتریس پلیمری حرکت یون  $\text{Li}^+$  را تسهیل می‌کند. علاوه بر این قطبیت تقویت شده ماتریس PVDF/GO که مانع حرکت آنیون  $\text{ClO}_4^-$  می‌شود و به بهبود تعداد انتقال یون  $\text{Li}^+$  کمک می‌کند. این را می‌توان از افزایش تعداد انتقال یون‌های  $\text{Li}^+$  با افزودن گرافن اکسید مشاهده کرد. مطلوب است که تعداد انتقال یون‌های لیتیم در یک سیستم الکترولیت به واحد نزدیک باشد عدد انتقال انتقال بزرگ می‌تواند توقف رشد دندریت‌های لیتیم را به وجود آورد و قطبیت غلظت الکترولیت‌ها را در مراحل شارژ کاهش دهد و به این ترتیب چگالی قدرت بیشتری تولید می‌کند [۳۵].



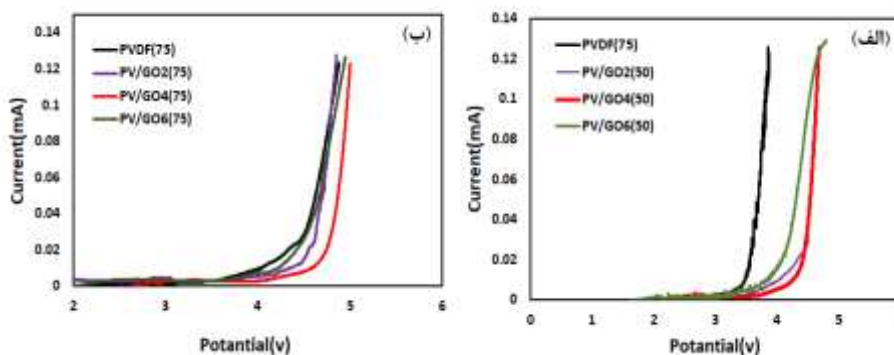
شکل ۳-۶ منحنی پلاریزاسیون جریان مستقیم الکترولیت پلیمری خالص و PVDF/GO بوسیله سلول Li/الکترولیت/Li

جدول ۳-۴ مقادیر عدد انتقال یون لیتیوم در الکترولیت‌های پلیمری خالص و PVDF/GO

نام نمونه	عدد انتقال یون لیتیوم
PVDF(50)	۰/۲۳
PVDF(75)	۰/۲۴
PV/GO2(50)	۰/۴۷
PV/GO2(75)	۰/۶۶
PV/GO4(50)	۰/۵۰
PV/GO4(75)	۰/۷۴
PV/GO6(50)	۰/۲۳
PV/GO6(75)	۰/۲۵

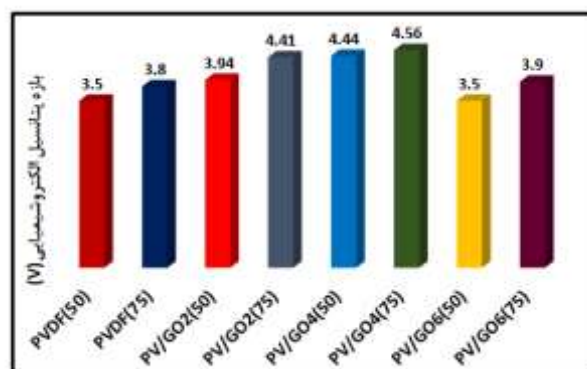
## ۳-۲-۳- تعیین بازه پتانسیل الکتروشیمیایی

بازه پایداری الکتروشیمیایی به منظور تشخیص تجزیه و پایداری الکترولیت مورد بررسی قرار گرفت [۳۸]. بازه پایداری الکتروشیمیایی الکترولیت پلیمری خالص و PVDF/GO در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. مقادیر بازه پتانسیل الکتروشیمیایی الکترولیت‌های تهیه شده در **Error! Reference source not found.** آورده شده اند. جریان آغازین الکترولیت پلیمری نمونه PVDF(75) و PV/GO4(75) که نشان دهنده ولتاژ تجزیه آندی می‌باشد، به ترتیب در ۳/۸ و ۴/۵ ولت در مقایسه با  $\text{Li}^+/\text{Li}$  که عمدتاً از تجزیه الکترولیت (تشکیل طبیعی یک لایه بین الکتروکترولیت ( $\text{SEI}^4$ )) ناشی می‌شود [۳۹]. با توجه به ولتاژهای روبشی خطی، افزودن GO سبب افزایش پایداری الکتروشیمیایی می‌شود. GO دارای قطبش پایین تر می‌باشد، بنابراین حضورگرافن اکسید سبب افزایش پایداری می‌شود علاوه بر این مطابق جدول ۳-۵ بازه پایداری الکتروشیمیایی نمونه‌ها با افزودن نمک نیز افزایش می‌یابد، که نشان می‌دهد پایداری الکترولیت به محتویات الکترولیت پلیمری مانند نانوذره و کمپلکس‌های نمک لیتیوم بستگی دارد. بازه پایداری الکتروشیمیایی برای الکترولیت پلیمری نمونه PV/GO4(75)، ۴/۵ ولت است که تجزیه الکترولیت پلیمری PVDF/GO به اندازه کافی برای کاربرد در باتری‌های یون لیتیوم مناسب است.



شکل ۳-۷ ولتاموگرام خطی الکترولیت پلیمری خالص و PVDF/GO

<sup>4</sup> Solid Electrolyte Interphase



شکل ۳-۸ مقادیر پنجره پتانسیل الکتروشیمیایی الکترولیت های تهیه شده

#### ۴- نتیجه گیری

الکترولیت های پلیمری PVDF/GO با استفاده از روش قالب گیری از محلول با موفقیت ساخته شدند. اثر درصد وزنی گرافن اکسید بر خواص فیزیکی و الکتروشیمیایی الکترولیت های پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. امکان تهیه الکترولیت پلیمری با افزودن بیش از ۰/۰۰۶٪ وزنی نانو صفحات GO و ۰/۷۵ مولار نمک میسر نشد با افزودن مقدار بهینه PV/GO4(75) گروه های عاملی غنی از اکسیژن در GO باعث تسهیل حرکت یون  $Li^+$  و تفکیک بهتر نمک می شود در نتیجه هدایت یونی و عدد انتقال یون لیتیوم افزایش می یابند هم چنین پراکندگی همگن اجزا و تخلخل افزایش یافته در الکترولیت ساخته شده قابل مشاهده است و هدایت یونی الکترولیت پلیمری از ۱/۵۳ به  $3/60 \text{ mS cm}^{-1}$  می رسد. در همین حال، عدد انتقال یون لیتیوم از ۰/۲۴ به ۰/۷۴ می رسد، که موجب افزایش چگالی قدرت می شود. از نتایج تست های تنش-کشش می توان نتیجه گرفت که اضافه کردن GO به الکترولیت پلیمری بر پایه PVDF موجب کاهش مدول یانگ و افزایش انعطاف پذیری آن می شود. علاوه بر این الکترولیت های پلیمری PVDF/GO تا ۴/۵ V پایدار است. این مطالعه نشان می دهد که الکترولیت پلیمری PVDF/GO الکترولیتی امیدوار کننده برای باتری های یون لیتیوم است.

#### ۵- مراجع

- [1] X. Su, Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B.W. Sheldon and J. Wu, *Advanced Energy Materials* **4** (2014) 1300882.
- [2] L. Cheng, X.-L. Li, H.-J. Liu, H.-M. Xiong, P.-W. Zhang and Y.-Y. Xia, *Journal of The Electrochemical Society* **154** (2007) A692.
- [3] D. Larcher and J.M. Tarascon, *Nature Chemistry* **7** (2014) 19.
- [4] A.S. ARICÒ, P. BRUCE, B. SCROSATI, J.-M. TARASCON and W.V. SCHALKWIJK, *Materials for Sustainable Energy*, 148.
- [5] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra and D. Aurbach, *Energy & Environmental Science* **4** (2011) 3243.

- [6] L. Long, S. Wang, M. Xiao and Y. Meng, *Journal of Materials Chemistry A* **4** (2016) 10038.
- [7] E. McCalla, A.M. Abakumov, M. Saubanère, D. Foix, E.J. Berg, G. Rousse, M.-L. Doublet, D. Gonbeau, P. Novák, G. Van Tendeloo, R. Dominko and J.-M. Tarascon, *Science* **350** (2015) 1516.
- [8] D.E. Fenton, *Polymer* **14** (1973) 589.
- [9] W.-S. Young, W.-F. Kuan and Epps, Thomas H., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **52** (2014) 1.
- [10] R. Miao, B. Liu, Z. Zhu, Y. Liu, J. Li, X. Wang and Q. Li, *Journal of Power Sources* **184** (2008) 420.
- [11] J. Zhang, N. Zhao, M. Zhang, Y. Li, P.K. Chu, X. Guo, Z. Di, X. Wang and H. Li, *Nano Energy* **28** (2016) 447.
- [12] D.-W. Kim, J.-K. Park and H.-W. Rhee, *Solid State Ionics* **8** (1996) 41.
- [13] S. Abbrent, J. Lindgren, J. Tegenfeldt and Å. Wendsjö, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 1185.
- [14] Q. Shi, M. Yu, X. Zhou, Y. Yan and C. Wan, *Journal of Power Sources* **103** (2002) 286.
- [15] L. Fan, C.-W. Nan and Z. Dang, *Electrochimica Acta* **47** (2002) 3451.
- [16] G. Jiang, S. Maeda, Y. Saito, S. Tanase and T. Sakai, *Journal of The Electrochemical Society* **152** (2005) A767.
- [17] J. Zhang, X. Zang, H. Wen, T. Dong, J. Chai, Y. Li, B. Chen, J. Zhao, S. Dong, J. Ma, L. Yue, Z. Liu, X. Guo, G. Cui and L. Chen, *Journal of Materials Chemistry A* **5** (2017) 4940.
- [18] W.K. Chee, H.N. Lim, N.M. Huang and I. Harrison, *RSC Advances* **5** (2015) 68014.
- [19] X. Yang, F. Zhang, L. Zhang, T. Zhang, Y. Huang and Y. Chen, *Advanced Functional Materials* **23** (2013) 3353.
- [20] C. Wang, W. Shen, J. Lu and S. Guo, *Ionics* **23** (2017) 2045.
- [21] A. Rahmanian, L. Naji and M. Javanbakht, *Solid State Ionics* **326** (2018) 27.
- [22] A. Sil, R. Sharma and S. Ray, *Surface and Coatings Technology* **271** (2015) 201.
- [23] S. Abbrent, J. Plestil, D. Hlavata, J. Lindgren, J. Tegenfeldt and Å. Wendsjö, *Polymer* **42** (2001) 1407.
- [24] M.Z. Kufian, M.F. Aziz, M.F. Shukur, A.S. Rahim, N.E. Ariffin, N.E.A. Shuhaimi, S.R. Majid, R. Yahya and A.K. Arof, *Solid State Ionics* **208** (2012) 36.
- [25] Q. Xiao, X. Wang, W. Li, Z. Li, T. Zhang and H. Zhang, *Journal of Membrane Science* **334** (2009) 117.
- [26] J. Zhang, Z. Xu, M. Shan, B. Zhou, Y. Li, B. Li, J. Niu and X. Qian, *Journal of Membrane Science* **448** (2013) 81.
- [27] R. Mukherjee, P. Bhunia and S. De, *Chemical Engineering Journal* **292** (2016) 284.
- [28] L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand and L. Chen, *Nature communications* **4** (2013) 1481.
- [29] W. Jia, Z. Li, Z. Wu, L. Wang, B. Wu, Y. Wang, Y. Cao and J. Li, *Solid State Ionics* **315** (2018) 7.

- [30] K.M.G. Francis, S. Subramanian, K. Shunmugavel, V. Naranappa, S.S.M. Pandian and S.C. Nadar, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **55** (2016) 25.
- [31] M.S. Khan and A. Shakoor, *Journal of Chemistry* **2015** (2015) 1.
- [32] M.R. Mousavi, M. Rafizadeh and F. Sharif, *Iranian Polymer Journal* **25** (2016) 525.
- [33] M. Kammoun, S. Berg and H. Ardebili, *Nanoscale* **7** (2015) 17516.
- [34] Z. Yusong, X. Shiyong, S. Yi, Y. Yaqiong, H. Yuyang and W. Yuping, *Advanced Energy Materials* **4** (2014) 1300647.
- [35] Y.-C. Lu, B.M. Gallant, D.G. Kwabi, J.R. Harding, R.R. Mitchell, M.S. Whittingham and Y. Shao-Horn, *Energy & Environmental Science* **6** (2013) 750.
- [36] J. Liu, X. Wu, J. He, J. Li and Y. Lai, *Electrochim. Acta* **235** (2017) 500.
- [37] M.Y. Zhang, M.X. Li, Z. Chang, Y.F. Wang, J. Gao, Y.S. Zhu, Y.P. Wu and W. Huang, *Electrochim. Acta* **245** (2017) 752.
- [38] F. Deng, X. Wang, D. He, J. Hu, C. Gong, Y.S. Ye, X. Xie and Z. Xue, *J. Membr. Sci.* **491** (2015) 82.
- [39] S.M. Seidel, S. Jeschke, P. Vettikuzha and H.D. Wiemhöfer, *Chemical Communications* **51**(2015) 12048.