جامعة الموصل

كلية العلوم

دراسة تأثير اضافة ملح تيترافلوروبريت الليثيوم ($LiBF_4$) بنسب وزنية مختلفة على الخواص التركيبيَّة والبصريَّة والكهربائيَّة لمزيج بوليمري الشيتوزان والميثيل سيليلوز (CH:MC) المحضر بنسب وزنية مختلفة

رسالة تقدم بها

رواد رعد حنا

إلى

مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير

في علوم الفيزياء

بإشراف

الأستاذ

الدكتور

ئوميد غريب عبدالله

الأستاذ المساعد

الدكتور

يحيى عبدالكريم سلمان

2018 م **1439 هـ**

الملخص

في هذه الدراسة أُستعملت طريقة قولبة المحلول (Solution Casting) لتحضير نماذج مزيج البوليمر من الشيتوزان (CH) والميثيل سيليلوز (MC) بنسب وزنية مختلفة، ودُرست خواصها التركيبية و صفاتها الفيزيائية لإيجاد نسبة وزنية مثلى واستخدامها كبوليمر مضيف لتحضير نماذج البوليمر إلكترولايت الصلبة (SPE) باضافة نسب مختلفة من ملح تيترافلوروبريت الليثيوم ($LiBF_4$) من أجل دراسة تأثير تركيز الملح على الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للنماذج البوليمرية.

واُختيرت النسبة الوزنية [CH:MC 75:25] مضيفاً لملح اليثيوم بسبب امتلاكها أقل درجة تبلور (X_C) وأَعلى قيمة للتوصيلية الكهربائية(σ)، وتم التحقق من حدوث الامتزاج بين البوليمرين بإستخدام تحليل محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) الذي بين حدوث تفاعلات الأصرة الهيدروجينة بين مجموعة الأمينو (NH_3) في الشيتوزان و مجموعة الهيدروكسيل (OH) في الميثيل سيليلوز، وأكدت نتائج (FTIR) لنماذج البوليمر الكترولايت وجود تفاعلات كيميائية بين الملح ومزيج البوليمر بسبب انزياح القمم العائدة لمجموعة الهيدروكسيل (OH) والأميد (NH_3).

وبيّنت نتائج طيف حيود الأشعة السينية (XRD) أن التركيب البلوري لمزيج البوليمرين يقل مع زيادة نسبة الملح المضافة وصولاً لـ[40 wt.% Salt]. وعند التراكيز الأعلى للملح أَظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) سطحاً خشناً للنماذج بسبب اعادة إلتحام الأيونات وتبلورها على السطح.

ودُرس التغير في الخواص البصرية بتحليل أطياف الامتصاص البصري في منطقة الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV–Vis region) والذي بين اعتماد الثوابت البصرية على الخواص التركيبية في نماذج مزيج البوليمر، إذ انخفضت قيم فجوة الطاقة البصرية (E_g) بمزج البوليمرين وكانت أقل قيمة لهذه الفجوة (5.103 eV) في النموذج [CH:MC 75:25]، وتنخفض لأَدنى حد (4.88 eV) عند اضافة [40 wt.% salt] من ملح الليثيوم. واعتمدت الخواص البصرية بشكل واضح على الكثافة العددية للأيونات (η_i) في نماذج البوليمر إلكترولايت.

ودُرست الخواص الكهربائية للنماذج باستخدام منظومة قياس الخواص الكهربائية في مدى ترددات ($100–10^6$ Hz) و لدرجات حرارة في المدى (295–373 K). إنَّ السلوك الحراري لقيم التوصيلية الكهربائية المستمرة (σ_{dc}) في النماذج كافة يخضع لقانون أرينوس. وكان للنموذج [CH:MC 75:25] أعلى قيم للتوصيلية من بين نماذج مزيج البوليمرين بسبب انخفاض درجة

تبلوره، إذ كانت قيمة التوصيلية الكهربائية المستمرة (0.05×10^{-6} Scm^{-1}) في درجة حرارة الغرفة وارتفعت إلى (3.74×10^{-6} Scm^{-1}) بإضافة ملح تيترافلوروبريت الليثيوم بتركيز [Salt wt.% 40] نتيجة لارتفاع الكثافة العددية للأيونات وحركيتها (μ)، ويشير السلوك الحراري لقيم التردد الأسي (s) إلى أنَّ آلية التوصيل الكهربائي السائدة في نماذج مزيج البوليمر تخضع لموديل القفز بين الأبار المترابطة (CBH)، وتتغير آلية التوصيل الأيوني عند زيادة تركيز أيون الليثيوم في نماذج البوليمر إلكترولايت من موديل (CBH) للتراكيز القليلة الى موديلات نفق البولارونات الكبيرة المتداخلة (OLPT) والقفز بين البولارونات الصغيرة (SPH) في التراكيز العالية لملح الليثيوم.

dependence on the number density of the mobile ions (η_i) in the solid polymer electrolytes.

The electrical properties of the samples were investigated in the frequency range $(100-10^6$ Hz) and temperature range $(295-373$ K), the temperature dependence of dc conductivity exhibited Arrhenius type behaviour. The maximum conductivity found to be $(0.05\times10^{-6}$ $Scm^{-1})$ at ambient temperature for the [CH:MC $75:25$] polymer blend, this value was found to increase upon addition of [40 wt.%] of $(LIBF_4)$ to $(3.74\times10^{-6}$ S $cm^{-1})$ as a result of the increment of number density of the mobile ions (η_i) and the enhancement in the ionic mobility (μ), the thermal behavior of the frequency power (s) indicated that the prevailing mechanism for the ionic conductivity in polymer blend films is Correlated Barrier Hopping (CBH), and the prevailing mechanism in the solid polymer electrolytes changed from (CBH) for low salt content to Small Polaron Hopping (SPH) and Overlapping Large Polaron Tunneling (OPLT) for high lithium salt concentrations.

Abstract

In this study, polymer blend films based on chitosan (CH) and methylcellulose (MC) in various composition were prepared by the solution casting technique. The structural and physical properties of the polymer blend films were studied to find the optimal blend composition, and use it as a host polymer for different amount of lithium tetrafluoroborate to investigate the effects of salt concentration on the structural, optical and electrical properties.

The ratio [CH:MC 75:25] had been chosen due to its lowest degree of crystallinity (X_c) and highest electrical conductivity (σ). The Miscibility of the two polymers confirmed by Fourier transform of infrared spectra which exhibited the presence of the hydrogen bond between the amino group (NH_3) in chitosan and the hydroxyl group (OH) in methylcellulose. FTIR analysis indicated the complexation between ($LiBF_4$) salt and the polymer blend.

XRD studies showed that the crystalline structure of the solid polymer electrolytes decreasing with increasing salt concentration up to [Salt wt.% 40]. At higher salt concentrations the SEM images exhibited a rough surfaces due to the recombination of the ions and recrystallization of the salt out of the film surface.

The variation of the optical properties studied through the analysis of the absorption spectra in (UV–Vis region), the optical constant depending mainly on the structural features in the polymer blends, the minimum value of the optical band gap (E_g) was (5.103 eV) for the [CH:MC 75:25] blend composition, and it decreased to (4.88 eV) upon adding [40 wt.%] of lithium salt, the optical properties shown a clear

University of Mosul

College of Science

Study the effect of incorporation of ($LiBF_4$) salt at different concentrations on the structural, optical and electrical properties of chitosan and methylcellulose (CH:MC) polymer blend prepared in various concentrations

A Thesis Submitted

By

Rawad Raad Hanna

To

The Council of the College of Science in

University of Mosul

In Partial Fulfillment of the Requirements of

The Degree of Master of Science in

Physics

rvise

Prof.
Dr.
Omed Gh. Abdullah

Assist. Prof.
Dr.
Yahya A.K. Salman

2017 A.C **1439 A.H**