



جامعة الموصل

كلية العلوم

دراسة تأثير اضافة ملح تيترافلوروبريت الليثيوم ($LiBF_4$) بنسب
وزنية مختلفة على الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية 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 المساعد

الدكتور

يحيى عبدالكريم سلمان

الأستاذ

الدكتور

نوميد غريب عبدالله

شكر وتقدير

إنَّ من الحق أن يرد الحق إلى أهله، ولذا فمن الحق علي أن أتقدم بأسمى عبارات الشكر والامتنان للمشرفين على بحثي أ.د. نوميذ غريب عبدالله و أ.م.د. يحيى عبد الكريم سلمان لاقتراحهما موضوع البحث، وتوجيهاتهما العلمية الدقيقة في فترة الدراسة.

كما أُعبر عن خالص امتناني إلى قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة السليمانية لاستضافتي وتقديم كافة التسهيلات اللازمة وإلى مدينة السليمانية لاحتصاني في مرحلة البحث، وإلى العاملين في دائرة بحوث المواد في وزارة العلوم والتكنولوجيا العراقية أتقدم بالشكر لمساعدتهم في إجراء فحوص المجهر الإلكتروني.

وإلى الصرح العظيم جامعة الموصل تتسابق الكلمات وتتزاحم العبارات لتنظم عقد الشكر على جيدك، إليك يا من له قدم السبق في ركب العلم والتّعليم، إليك أهدي عبارات الوفاء والتقدير على جزيل العطاء.

كما لا يقدر فضل عائلتي وأصدقائي الذين تحملوا تقصيري، فقد كانت مشاغل الدراسة وأعباؤها سبباً في حرمانهم من بعض حقوقهم علي، فعذراً لهم ووفاءً لصبرهم الجميل.

الأهداء

إلى نظيرتي أقدس التي تكبرت معي مصاحبة الدراسة،
كنتِ ولا زلتِ شمساً شامخة تُعطي بلا حدود، أُهديكِ ثمرة هذا
الجهد المتواضع.

الملخص

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

وأختيرت النسبة الوزنية [CH:MC 75:25] مضيفاً لمُح الليثيوم بسبب امتلاكها أقل درجة تبلور (X_c) وأعلى قيمة للتوصيلية الكهربائية (σ)، وتم التحقق من حدوث الامتزاج بين البوليمرين باستخدام تحليل محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) الذي بين حدوث تفاعلات الأصرة الهيدروجينية بين مجموعة الأمينو (NH_3) في الشيتوزان و مجموعة الهيدروكسيل (OH) في الميثيل سيليلوز، وأكدت نتائج (FTIR) لنماذج البوليمر إلكترولايت 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 [Salt wt.% 40]. وعند التراكيز الأعلى للملح أظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) سطحاً خشناً للنماذج بسبب إعادة إلتحام الأيونات وتبلورها على السطح.

وُدُرس التغير في الخواص البصرية بتحليل أطيايف 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 لأدنى 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.

وُدُرس الخواص الكهربائية للنماذج باستخدام منظومة قياس الخواص الكهربائية في مدى ترددات ($10^6 - 100 \text{ Hz}$) و لدرجات حرارة في المدى ($295 - 373 \text{ K}$). 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 ($0.05 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$) في درجة حرارة الغرفة وارتفعت إلى ($3.74 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$) بإضافة ملح تيترافلوروبريت الليثيوم بتركيز [Salt wt.% 40] نتيجة لارتفاع الكثافة العددية للأيونات وحركيتها (μ)، ويشير السلوك الحراري لقيم التردد الأسّي (s) إلى أنّ 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) للتركيز القليلة إلى موديلات نفق البولارونات الكبيرة المتداخلة (OLPT) والقفز بين البولارونات الصغيرة (SPH) في التركيزات العالية لملح الليثيوم.

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
α	معامل الإمتصاص البصري	cm^{-1}
α_d	الاستقطابية التوجيهية	$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$
α_e	الاستقطابية الإلكترونية	$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$
α_i	الاستقطابية الأيونية	$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$
α_o	قوة معيارية الانتقال	cm^{-1}
α_s	الاستقطابية البينية	$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$
α_T	الاستقطابية الكلية	$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$
β	ثابت يعتمد على طبيعة حزمتي التكافؤ والتوصيل	_____
γ	ثابت يعتمد على طبيعة الانتقالات الإلكترونية	_____
ϵ'	ثابت العزل الكهربائي	_____
ϵ''	خسارة العزل الكهربائي	_____
ϵ^*	ثابت العزل البصري المعقد	_____
ϵ_r	ثابت العزل البصري	_____
ϵ_i	خسارة العزل البصري	_____
ϵ_∞	ثابت العزل البصري عند التردد العالية جداً	_____
ϵ_o	ثابت السماحية الكهربائية للفرغ	F m^{-1}
η	معامل الأنكسار	_____
η_i	الكثافة العددية للأيونات	m^{-3}
ι	طول المسار الحر بين اصطدامين متتالين	m
λ	الطول الموجي	m
μ	الحركية الأيونية	$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$
ν	تردد الفوتون	Hz
σ	التوصيلية الكهربائية	S m^{-1}
σ_o	التوصيلية الكهربائية في درجات الحرارة العالية جداً	S m^{-1}

$S m^{-1}$	التوصيلية الكهربائية المتناوبة	σ_{ac}
$S m^{-1}$	التوصيلية الكهربائية المستمرة	σ_{dc}
s	زمن حركة حاملات الشحنة بين اصطدامين متتاليين	τ
HZ	التردد الزاوي للمجال الكهربائي	ω
_____	الامتصاصية البصرية	A
m^2	مساحة الجزء المتبلور	A_c
m^2	مساحة الجزء الغير المتبلور	A_a
m^2	مساحة قطب المتسعة	A_p
F	السعة الكهربائية	C_p
$m s^{-1}$	سرعة الضوء في الفراغ	C
_____	ثابت يعتمد على درجة الحرارة	D
m	سمك النموذج	D
$V m^{-1}$	شدة المجال الكهربائي	E
eV	طاقة التنشيط	E_a
eV	فجوة الطاقة البصرية	E_g
eV	طاقة إرباخ	E_u
C	شحنة الإلكترون	E
Hz	التردد الخطي للمجال الكهربائي	F
S	الموصلية الكهربائية	G_s
J	الإنثالبي	H_m
J s	ثابت بلانك	H
$eV m^{-2} s^{-1}$	شدة الضوء الساقط	I
$eV m^{-2} s^{-1}$	شدة الضوء النافذ	I_o
_____	معامل الخمود البصري	K'
$eV K^{-1}$	ثابت بولتزمان	K_β
m^{-1}	متجه الموجة في فضاء k-space	K

kg mol^{-1}	الوزن الجزيئي للوحدة المكررة	M
kg mol^{-1}	الوزن الجزيئي للبوليمر	M_n
Kg	الكتلة الفعالة للحاملات الحرة	m*
Kg	كتلة الأيون	m_c
_____	معامل الانكسار البصري المعقد	N*
m^{-3}	تركيز الحاملات الحرة	N_f
m^{-3}	عدد الجزيئات القطبية لوحدة الحجم في العازل	N_v
_____	درجة البلمرة	N
C m	الاستقطاب الكلي	P
C m	الاستقطاب التوجيهي	P_d
C m	الاستقطاب الإلكتروني	P_e
C m	الاستقطاب الأيوني	P_i
C m	الاستقطاب البيئي	P_s
_____	الانعكاسية البصرية	R
J K⁻¹	الأنتروبي	S_m
_____	التردد الأساسي	S
K	درجة الحرارة	T
K	درجة حرارة الإنتقال الزجاجي	T_g
K	درجة حرارة الإنصهار	T_m
_____	النفذية البصرية	T_r
m^3	الحجم	V
m s^{-1}	سرعة الأيون	v
_____	درجة التبلور	X_c
_____	تكافؤ الأيون	Z

قائمة الجداول

رقم الجدول	العنوان	الصفحة
الفصل الثاني: الجزء النظري		
1-2	طرائق تصنيف البوليمرات	16
2-2	تأثير زيادة التبلور على الخصائص الفيزيائية للبوليمرات	21
الفصل الثالث: الجزء التجريبي		
1-3	تخصير نماذج (CH:MC)	38
2-3	الأوزان المكافئة للنسب المئوية لملح (LiBF_4)	39
الفصل الرابع: خصائص مزيج البوليمر (CH:MC)		
1-4	قيم (X_c) لنماذج (CH:MC)	49
2-4	قيم فجوة الطاقة (E_g) وطاقة أرباخ (E_u) لنماذج (CH:MC).	58
3-4	تغير التوصيلية المستمرة (σ_{dc}) مع درجة الحرارة (T) لنماذج (CH:MC)	62
4-4	قيم طاقة التنشيط لنماذج (CH:MC).	63
5-4	تغير قيم التردد الآسي (S) كدالة لدرجة الحرارة (T) لنماذج (CH:MC).	66
الفصل الخامس: خصائص البوليمر الكتروليت (CH:MC:LiBF_4)		
1-5	قيم فجوة الطاقة (E_g) وطاقة أرباخ (E_u) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF_4)	84
2-5	تغير التوصيلية المستمرة (σ_{dc}) مع درجة الحرارة (T) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF_4)	90
3-5	تغير قيم السرعة الأيونية (v) وزمن الأسترخاء (τ) وكثافة حاملات الشحنة (η_i) وحركيتها (μ) كدالة لتركيز ملح (LiBF_4)، في درجة حرارة الغرفة	98

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
الفصل الثاني: الجزء النظري		
17	تحضير الشيتوزان من الشيتين	1-2
19	الوحدة الكيميائية المكررة للميثيل سيليلوز	2-2
25	طيف الامتصاص النموذجي في المواد غير المتبلورة	3-2
27	آليات الانتقال الإلكتروني	4-2
الفصل الثالث: الجزء التجريبي		
36	جزئية حامض الخليك (CH_3COOH)	1-3
36	جزئية ملح نيترافلوروبريت الليثيوم (LiBF_4)	2-3
41	المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)	3-3
41	جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)	4-3
42	مطياف (UV-Vis)	5-3
42	محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)	6-3
43	منظومة قياس الخواص الكهربائية وواجهة جهاز (LCR)	7-3
الفصل الرابع: خصائص مزيج البوليمر (CH:MC)		
46	طيف حيود الأشعة السينية لنماذج (CH:MC)	1-4
48	تحليل طيف حيود الأشعة السينية لنماذج (CH:MC)	2-4
50	طيف الأشعة تحت الحمراء لنماذج (CH:MC)	3-4
52	الأصرة الهيدروجية بين الشيتوزان والميثيل سيليلوز	4-4
53	طيف الامتصاص البصري لنماذج (CH:MC)	5-4
55	طيف معامل الامتصاص البصري (α) لنماذج (CH:MC)	6-4
56	تغير قيم $(\alpha h\nu)^2$ مع $(h\nu)$ ومواقع فجوة الطاقة لنماذج (CH:MC)	7-4

58	تغير قيم $(\ln \alpha)$ مع (hv) لنماذج (CH:MC)	8-4
61	تغير قيم (σ_{ac}) كدالة لـ $(\log(f))$ في درجات حرارة مختلفة لنماذج (CH:MC)	9-4
63	تغير $(\log(\sigma_{ac}))$ كدالة لـ $(\frac{1}{T})$ لنماذج (CH:MC)	10-4
65	تغير $(\log(\sigma_{ac}))$ كدالة لـ $(\log(\omega))$ لنماذج (CH:MC) في درجات حرارة مختلفة	11-4
68	تغير قيم (ϵ') كدالة لـ $\log(f)$ لنماذج (CH:MC) في درجات حرارة مختلفة	12-4
الفصل الخامس: خصائص البوليمر الكتروليت (CH:MC:LiBF₄)		
72	نتائج (XRD) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$	1-5
74	طيف (FTIR) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$.	2-5
76	صور (SEM) لبعض نماذج (CH:MC) المطعمة بملح $(LiBF_4)$	3-5
78	طيف معامل الامتصاص البصري (α) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$	4-5
79	تغير (K') كدالة لـ (λ) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$	5-5
80	طيف النفاذية (T) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$	6-5
81	تغير قيم (η) كدالة لـ (λ) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$.	7-5
82	تغير قيم $(\alpha hv)^2$ كدالة لـ (hv) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$	8-5
83	تغير قيم $(\ln \alpha)$ كدالة لـ (hv) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$.	9-5

89	تغير قيم (σ_{ac}) كدالة للتردد $(\log(f))$ في درجات حرارة مختلفة لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$	10-5
91	تغير $(\log(\sigma_{dc}))$ كدالة لـ $(\frac{1}{T})$ لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$.	11-5
91	تغير قيم (E_a) و (σ_{dc}) كدالة لتركيز ملح $(LiBF_4)$.	12-5
95	تغير $(\log(\sigma_{ac}))$ كدالة لـ $(\log(\omega))$ لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$ في درجات حرارة مختلفة	13-5
97	تغير قيم التردد الأسي (s) كدالة لدرجة الحرارة (T) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح $(LiBF_4)$	14-5

المحتويات

الصفحة	العنوان	الفقرة
الفصل الأول: المقدمة والدراسات السابقة		
2	المقدمة	1-1
3	الدراسات السابقة حول مزج البوليمرات	2-1
5	الدراسات السابقة حول البوليمر الكترولاييت	3-1
10	الهدف من الدراسة	4-1
الفصل الثاني: الجزء النظري		
13	المقدمة	1-2
13	مفاهيم أساسية عن البوليمرات	2-2
13	البوليمر	1-2-2
13	درجة البلمرة	2-2-2
14	القوى الجزيئية في البوليمرات	3-2-2
15	تصنيف البوليمرات	4-2-2
16	البوليمرات المستخدمة في البحث	5-2-2
19	الخصائص الفيزيائية للبوليمرات	3-2
19	درجة حرارة الانصهار (T_m)	1-3-2
20	درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g)	2-3-2
21	درجة التبلور (X_c)	3-3-2
22	الخصائص البصرية للبوليمرات	4-2
22	معامل الامتصاص (α)	1-4-2
23	معامل الانكسار (η)	2-4-2
24	فجوة الطاقة البصرية (E_g)	3-4-2
24	أطياف الامتصاص البصري	4-4-2
26	آليات الانتقال الالكتروني	5-4-2
27	طاقة إرباخ (E_u)	6-4-2

28	7 ثابت العزل البصري المعقد (ϵ^*)	7-4-2
29	الخصائص الكهربائية للبوليمرات	5-2
29	الاستقطاب في البوليمرات	1-5-2
31	ثابت العزل الكهربائي (ϵ')	2-5-2
31	التوصيلية الكهربائية في البوليمرات (σ)	3-5-2
33	موديل رايس و روث	4-5-2
الفصل الثالث: الأجهزة المستخدمة وتقنية العمل		
35	المقدمة	1-3
35	المواد الكيميائية المستخدمة	2-3
35	الشيتوزان	1-2-3
35	الميثيل سيليلوز	2-2-3
35	حامض الخليك	3-2-3
36	ملح تيترافلوروبريت الليثيوم	4-2-3
37	تحضير النماذج	3-3
37	تحضير نماذج مزيج بوليمري الشيتوزان والميثيل سيليلوز (CH:MC)	1-3-3
38	تحضير نماذج البوليمر الكتروليت (CH:MC: LiBF_4)	2-3-3
40	التقنيات المستخدمة في فحص النماذج	4-3
40	المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)	1-4-3
40	حيود الأشعة السينية (XRD)	2-4-3
41	مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)	3-4-3
42	محول فوريير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)	4-4-3
42	منظومة قياس الخواص الكهربائية	5-4-3
الفصل الرابع: خصائص مزيج البوليمر (CH:MC)		
45	المقدمة	1-4

45	تحليل طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لنماذج مزيج الشتوزان والميثيل سيليلوز (CH:MC Blends)	2-4
49	تحليل محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)	3-4
49	تحليل طيف نفوذية الأشعة تحت الحمراء لنموذج الشيتوزان (CH) النقي	1-3-4
51	تحليل طيف نفوذية الأشعة تحت الحمراء لنموذج الميثيل سيليلوز (MC)	2-3-4
52	تحليل طيف نفوذية الأشعة تحت الحمراء لمزيج الشيتوزان والميثيل سيليلوز (CH:MC Blends)	3-3-4
53	الخواص البصرية	4-4
53	تحليل أطيف الامتصاص البصري في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية	1-4-4
55	تحليل أطياف معامل الامتصاص البصري (α) في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية	2-4-4
56	حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) وطاقة أرباخ (E_u) لعرض الحالات الموضعية	3-4-4
59	الخصائص الكهربائية	5-4
59	التوصيلية الكهربائية المتناوبة (σ_{ac})	1-5-4
62	التوصيلية الكهربائية (σ_{dc}) المستمرة وطاقة التنشيط (E_a)	2-5-4
64	حساب قيم الأتردد الأساسي (s) وتحديد ميكانيكية التوصيل الكهربائي	3-5-4
67	ثابت العزل الكهربائي (ϵ')	4-5-4
الفصل الخامس: خصائص البوليمر إلكترولايت (CH:MC:LiBF₄)		
71	المقدمة	1-5
71	تحليل طيف حيود الأشعة السينية	2-5
73	تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)	3-5

74	تحليل صور المجهر الإلكتروني الماسح	4-5
77	الخواص البصرية	5-5
77	تحليل أطيف الامتصاص البصري في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية	1-5-5
79	معامل الخمود البصري (K')	2-5-5
80	معامل الانكسار (η)	3-5-5
81	حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) وطاقة أرباخ (E_u) لعرض الحالات الموضعية	4-5-5
84	الخصائص الكهربائية	6-5
85	التوصيلية الكهربائية المتأوبة (σ_{ac})	1-6-5
89	التوصيلية الكهربائية (σ_{dc}) المستمرة وطاقة التنشيط (E_a)	2-6-5
92	حساب قيم الأتردد الأسي (s) وتحديد ميكانيكية الأنتقال الأيوني السائد	3-6-5
98	تطبيق موديل (Rice and Roth) لحساب الكثافة العددية لحاملات الشحنة (η_i) والحركية الأيونية (μ)	4-6-5
الفصل السادس: الإستنتاجات والدراسات المستقبلية		
101	المقدمة	1-6
101	الإستنتاجات من دراسة نماذج مزيج البوليمر (CH:MC)	2-6
102	الإستنتاجات من دراسة نماذج البوليمر الكتروليت (CH:MC:LiBF ₄)	3-6
103	الدراسات المستقبلية	4-6
104	قائمة المراجع	

الفصل الأول

المقدمة والدراسات السابقة

Chapter One

Introduction &

Literature Review

1-1 المقدمة

Introduction

عُرِّفت البوليميرات لوقت طويل على أنها مواد عازلة ليس لها قابلية التوصيل الكهربائي، ولكن مع التقدم التكنولوجي صُنعت أنواع جديدة من البوليميرات الموصلة لها أوأصر مترافقة (Conjugated Bonds) على طول سلسلها البوليميرية، تسمح هذه الأواصر بانتقال الكتروني من النوع باي (Pi electrons) عبرها بإعادة التمركز، وتكون هذه الإلكترونات مسؤولة عن التوصيلية الكهربائية. ومن أهم هذه البوليميرات البولي (بي-فينيلين) (PPP)، والبولي استيلين (PAC). (Karasz *et al.*, 1985).

وقام مجموعة من الباحثين من جامعة شيفيلد (University of Sheffield) في عام 1973 ولأول مرة بتحويل البوليميرات إلى مواد لها قابلية التوصيل الأيوني بإضافة الأملاح إليها، وأطلق اصطلاح البوليمر إلكترولايت (Polymer Electrolytes) على هذا النوع الجديد من المواد، وصنعت أولى النماذج بإستخدام بوليمر بولي أكسيد الإيثيلين (PEO).

(Fenton *et al.*, 1973)

تصنف البوليميرات الإلكترونية طبقاً لحالتها إلى: (i) البوليميرات الإلكترونية الهلامية (Gel Polymers Electrolytes) ولها توصيلية عالية بحدود ($10^{-3} - 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)، ولكن تطبيقها محدودة بسبب احتمالية تسربها من الأجهزة وعدم استقرارها الكيميائي، (ii) البوليميرات الإلكترونية الصلبة (Solid Polymers Electrolytes) وتكون التوصيلية فيها أقل من النوع الأول وضمن المدى ($10^{-8} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)، ولكن نظراً لخواصها الجيدة المتمثلة بصلابتها، وسهولة تحضيرها بأحجام مختلفة، وانخفاض تكلفتها، وإمكانية التحكم بخواصها الكهربائية والبصرية، فقد وجد لهذه المواد طيف واسع من التطبيقات إذ تدخل في صناعة البطاريات القابلة للشحن وخلايا الوقود والخلايا الشمسية والمجسات المختلفة والنوافذ الذكية.

(Sequeira *et al.*, 2010) (Sudhakar *et al.*, 2013)

لقد أستخدمت بوليميرات صناعية مختلفة مثل بولي فينيل الكحول (PVA) وبولي فينيل الكلورايد (PVC)، وكذلك البوليميرات الطبيعية كالنشاء (Starch) والشيتوزان (CH) في تحضير نماذج البوليميرات الإلكترونية، وتفضل البوليميرات الطبيعية نظراً لوفرتها الطبيعية وانخفاض تكلفتها مقارنة بالبوليميرات الصناعية، فضلاً عن ذلك فهي مواد صديقة للبيئة وقابلة لإعادة التدوير وتتحلل بشكل سريع حينما تصبح مخلفات. (Sudhakar *et al.*, 2012)

يمكن تحضير البوليمر إلكترولايت ببساطة باضافة الأملاح إلى البوليمرات التي لها مجموعات قطبية كثيرة (Polar Groups). وتعدُّ الأيونات حاملات الشحنة الأساسية في البوليمرات الإلكترونية، وتتحرر من تفكك الأملاح بواسطة المجموعات القطبية لمصفوفة البوليمر المضيف وتتحرك تحت تأثير المجالات الكهربائية المسالطة (Shuhaimi *et al.*, 2010). ومن أهم الشروط التي يجب مراعاتها بإختيار البوليمر المضيف: (i) أن يكون من البوليمرات ذات الوزن الجزيئي العالي التي لها العديد من المجاميع القطبية على طول سلسلتها نظراً لأنَّ الملح لا يذوب داخل مصفوفة البوليمر إلا إذا كانت التغييرات في طاقة الربط والإنتروبي تؤدي إلى خفض الطاقة الحرة للنظام، لذا يجب أن تعمل سلاسل هذه البوليمرات كمذيب عالي الوزن الجزيئي يحقق نظاماً مستقراً تكون طاقة ارتباط الأيون المتفكك مع المجاميع التناسقية أقل من طاقة ارتباطه بالشبيكة البلورية للملح، (ii) المسافات البينية بين الأواصر التناسقية كبيرة بما فيه الكفاية لتشكيل مجموعات متعددة داخل المصفوفة، (iii) درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) منخفضة (iv) امتلاك سلاسل البوليمر حركة مقطعية كبيرة (Segmental Motion) تتيح خلق حيز شاغر باستمرار تتحرك فيه الأيونات. (Muhammad *et al.*, 2015), (Rao *et al.*, 2012)

وعلى الرغم من الأبحاث الكثيرة التي درست خصائص هذه المواد، إلا أنَّ آلية التوصيلية الأيونية في البوليمر ما زالت غير مفهومة بشكل واضح لحد الآن لأنَّ انتقال الأيونات داخل مصفوفة البوليمر معقد ويعتمد على عدة عوامل منها: تركيز الملح وثابت العزل الكهربائي (ϵ') للبوليمر المضيف ودرجة تفكك الملح والتحام الأيونات وحركيتها (μ)، وتغير التوصيلية مع درجة الحرارة المحيطة وتردد المجال الكهربائي المسلط (Aziz and Abidin, 2013)، وتُحسن الخواص الكهربائية والبصرية والميكانيكية في البوليمر إلكترولايت بطرائق مختلفة مثل اضافة الملدنات (Plasticizers) التي تدعم تفكك الأملاح، واطافة المواد الحاشية (Fillers)، واطافة وانماء المواد النانوية فيها، وتعدُّ مزج البوليمرات من الطرائق الأكثر شيوعاً وسنستخدمها في هذا البحث.

1-2 الدراسات السابقة حول مزج البوليمرات:

يتكون مزيج البوليمر (Polymer Blending) بخلط بوليمرين أو أكثر مع بعضها دون نشوء أواصر تساهمية بين البوليمرات. وتتيح هذه الطريقة امكانية تحسين الخواص الكهربائية والبصرية والميكانيكية للنماذج (Muhammad *et al.*, 2015)، وأهم ما يميز هذه الطريقة هي السرعة

وانخفاض التكلفة والسهولة، وتعتمد خصائص المزيج الناتج على البوليمرات الداخلة في تكوينه ونسب الخلط ومدته، وتنتج خواص جديدة غير متوفرة في البوليمرات المنفردة يمكن استخدامها في التطبيقات المختلفة. (Shukur *et al.*, 2013)

وتمتلك البوليمرات الطبيعية مثل الشيتوزان (CH) والميثيل سيلليوز (MC) توصيلية أيونية واطئة بسبب طبيعتها شبه المتبلورة (Semi crystalline)، لذا تمزج هذه البوليمرات مع بعضها أو مع بوليمرات أخرى لرفع درجة عدم التبلور ورفع التوصيلية الأيونية من خلال زيادة حركية الأيونات التي تتحرك بسهولة في الطور الغير المتبلور (Amorphous).

قام (Kim *et al.*, 1992) بتحضير نماذج من مزج بوليمر الشيتوزان (CH) مع البولي فينيل الكحول (PVA) بطريقة قولبة المحلول (Solution Casting) ودرسوا التفاعلات المحتملة بين البوليمرين بواسطة تقنية محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR). وأظهرت بيانات طيف حيود الأشعة السينية (XRD) والماشح التفاضلي الكالوريميتري (DSC) انخفاض درجة التبلور (X_c) في هذه الأفلام مع تحسن أستيقيتها الحرارية (Thermo stability).

وأظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) السطحية والمقطعية للنماذج التي حضرها (Smitha *et al.*, 2004) من بوليمر الشيتوزان (CH) وبوليمر البولي أكليرك أسيد (PAAC) اختلاط البوليمرين بشكل متجانس دون وجود للطور المنفصل على سطح الفلم، وهذا يدعم حصول التشابك (Cross-linking) وتكون الأواصر الهيدروجينية (Hydrogen Bonds) بين البوليمرين.

بينت نتائج طيف حيود الأشعة السينية (XRD) للنماذج التي حضرها (Göktepe *et al.*, 2008) من مزج الشيتوزان (CH) والبولي فينيل فسفونيك أسيد (PVPA) انخفاض درجة التبلور مع زيادة نسبة الـ (PVPA) نتيجة لازالة الأواصر الهيدروجينية بين مجموعات الهيدروكسيل (O-H) والأمينو ($-NH_3$) في الشيتوزان عند مزج البوليمرين، وإزدادت كذلك التوصيلية الكهربائية مع نسبة الـ (PVPA) كنتيجة لزيادة الحركة المقطعية في سلاسل البوليمر.

وأضاف (Abdelrazek *et al.*, 2010) الشيتوزان (CH) بنسبة وزنية مختلفة إلى مزيج يحتوي على البولي فينيل بيرليدون (PVP) و البولي فينيل الكحول (PVA) بنسبة (50:50) لتحضير نماذج تضم مزيج من ثلاثة بوليمرات بطريقة قولبة المحلول. وتبين من نتائج محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) زيادة شدة الأصرة العائدة إلى اهتزاز مجموعة الهيدروكسيل (OH-) في الـ (PVA) مع مجموعة الأמיד (NH-) في بوليمر الشيتوزان، كما أظهرت اطياف الأمتصاص البصري

(UV-Vis) إنزياح حافة الامتصاص عند الطول الموجي (240 nm) إلى طول موجي أقصر في زيادة تركيز الشيتوزان بسبب زيادة فجوة الطاقة البصرية (E_g)، وكذلك ظهرت حافة امتصاص أخرى عند الطول الموجي (280-273 nm) عائدة إلى إنتقال إلكتروني من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) في الأصرة (C = O) غير المشبعة.

3-1 الدراسات السابقة حول البوليمرات الإلكتروليتية

بدأت أولى الدراسات المتعلقة بالبوليمرات الإلكتروليتية على بولي أكسيد الإيثيلين (PEO) مع أملاح يوديد الصوديوم وثيوسيانات الصوديوم والبوتاسيوم من قبل (Fenton *et al.*, 1973)، إذ لاحظوا ارتفاع التوصيلية الكهربائية بشكل ملحوظ بإضافة الأملاح، كما انخفضت درجة التبلور ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) عند مقارنة البوليمر الكتروليت ببوليمر نقي.

واستخدم (Yahya And Arof, 2003) ملح إيسينات الليثيوم (LiOAc) مع الشيتوزان (CH) لتحضير نماذج البوليمر الكتروليت بطريقة قولبة المحلول. وبلغت التوصيلية الأيونية أعلى قيمة ($\sim 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$)، كما أدت إضافة حامض الزيتيك (OA) كملدن إلى ارتفاع التوصيلية حتى ($\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$)، وفسروا التحسن في التوصيلية الكهربائية على أساس تكون أواصر أيونية بين الشيتوزان وجزيئات الملدن التي تعمل على إضعاف قوى التجاذب بين سلاسل البوليمر وتسهل الحركة المقطعية، وقد لاحظوا أن زيادة نسبة الملدن فوق [10 wt.% Plasticizer] تؤدي إلى هبوط في التوصيلية بسبب تراكم الأيونات الذي يقلل من عدد حاملات الشحنة في مصفوفة البوليمر.

وأظهرت التوصيلية الكهربائية المستمرة (σ_{dc}) سلوكاً أسياً مع درجة الحرارة طبقاً لقاعدة أرهينوس في أفلام البوليمر الكتروليت التي حضرها (Khar *et al.*, 2005) من إضافة ملح تريفليت الأمونيوم ($\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$) إلى الشيتوزان، وارتفعت قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ') وخسارة العزل الكهربائي (ϵ'') بسبب زيادة كثافة حاملات الشحنة (η_i)، كما تغيرت قيم ثوابت العزل وخسارة العزل مع تردد المجال الكهربائي (ω) حيث كانت مرتفعة عند الترددات الواطئة نتيجةً لحدوث تأثير فضاء الشحنة والاستقطاب الذي يعمل على إستنزاف الأيونات، ثم بدأت بالانخفاض مع ارتفاع التردد نتيجة لزيادة سرعة الانعكاسات الدورية للمجال وعدم وجود إستنزاف للإيونات باتجاه المجال الكهربائي.

واستخدم (Majid and Arof, 2005) أنموذج رايس ورث (Rice and Roth model)

لحساب كثافة ناقلات الشحنة (η_i) في النماذج المحضرة من الشيتوزان (CH) و نترات الأمونيوم

(NH₄NO₃). وتم الحصول على أعلى قيم التوصيلية الكهربائية المتناوية والمستمرة في النماذج التي تضم كثافة عددية كبيرة لناقلات الشحنة التي أظهرت أقل نسبة تبلور بتحليل طيف حيود الأشعة السينية (XRD).

وحضر (Ng and Mohamad, 2006) أفلام البوليمر الكتروليت من الشيتوزان (CH) مع ملح نترات الأمونيوم (NH₄NO₃) بنسب وزنية مختلفة. وارتفعت قيم التوصيلية الكهربائية مع زيادة النسبة الوزنية للملح وبلغت أعلى قيمة ($8.38 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) حين كانت نسبة الملح [40 wt.% Salt]، ثم بدأت التوصيلية الكهربائية بالهبوط برفع النسبة نتيجة لانخفاض عدد ناقلات الشحنة بسبب تأثير إعادة التحام الأيونات. ولتحسين التوصيلية أُضيفت كربونات الأيتلين (EC) كملدن إلى النسبة السابقة، إذ ارتفعت التوصيلية مع زيادة نسبة الملدن ووصلت أعلى قيمة ($9.93 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) عند [70 Wt.% EC] من النموذج، حيث ساهمت إضافة الملدن في زيادة تفكك الملح وتحرير أعداد أكبر من ناقلات الشحنة.

وانخفضت قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ') وخسارة العزل الكهربائي (ϵ'') مع ارتفاع تردد المجال الكهربائي (ω) المسلط في النماذج المحضرة من قبل (Ramesh and Chai, 2007) من بوليمر البولي فينيلكلورايد (PVC) وملح تريفلات الليثيوم (LiCF₃SO₃) نتيجة لزيادة سرعة الانعكاسات الدورية للمجال التي تمنع حدوث استنزاف أيوني باتجاه المجال، وبلغت التوصيلية أعلى قيمة لها ($\sim 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) حينما كان تركيز الملح [25 wt.%] من النموذج.

وأضاف (Du *et al.*, 2009) ملح كلوريد الأمونيوم (NH₄Cl) إلى الشيتوزان (CH) لتحضير أفلام البوليمر الكتروليت. وبيّنت نتائج محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) إنزياح حزمة الإمتصاص العائدة لمجموعة الامينو (-NH₃) وحزمة الإمتصاص العائدة لمجموعة الكربونيل (C = O) إلى أعداد موجية أصغر نتيجة لحدوث التفاعل بين الملح والبوليمر. وأظهرت نتائج طيف حيود الأشعة السينية ارتفاع درجة عدم التبلور للإفلام بزيادة نسبة الملح الذي يقوم بتحطيم الأجزاء المتبلورة في سلاسل الشيتوزان وبلغت أعلى قيمة بـ [20 wt.% Salt] وهي النسبة التي بلغت التوصيلية الكهربائية عندها أعلى قيمة لها ($3.33 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$)، ثم بدأت بالانخفاض بعد هذه النسبة نتيجة لتجمع الأيونات المتفككة التي تعيق الحركة المقطعية لسلاسل البوليمر.

ودرس (Aziz *et al.*, 2010-a) الخواص الكهربائية لنماذج البوليمر إلكترولايت المحضرة من الميثيل سيليلوز (MC) وملح فلوريد الأمونيوم (NH_4F)، وبلغت التوصيلية الكهربائية أعلى قيمة لها ($6.40 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) في درجة حرارة الغرفة حينما كانت نسبة الملح في النموذج [18 wt.% Salt]. وارتفعت التوصيلية الكهربائية بشكل ملحوظ مع درجة الحرارة طبقاً لقاعدة أرهينوس نتيجةً لزيادة الحركة المقطعية لسلاسل البوليمر.

وحضر (Shuhaimi *et al.*, 2010) نماذج البوليمر الكتروليت من الميثيل سيليلوز (MC) وملح نترات الأمونيوم (NH_4NO_3) مع إضافة بولي إيثيلين كليكول (PEG) كملدن. أدت إضافة الملح إلى انخفاض درجة تبلور النماذج تدريجياً مع زيادة الملح في جميع النماذج وصولاً إلى النسبة [25 wt.% Salt] وبلغت التوصيلية أعلى قيمة لها ($2.10 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) بهذه النسبة. وأظهرت كذلك صور المجهر الإلكتروني (SEM) سطحاً ناعماً للنماذج السابقة مما يؤكد ذوبان الملح بشكل كامل داخل البوليمر، وانخفضت التوصيلية بالاستمرار بإضافة الملح بعد النسبة السابقة وانخفضت كذلك درجة عدم التبلور، وأظهرت صور المجهر الإلكتروني سطحاً خشناً نتيجة لإعادة التحام أيونات الملح المنفككة.

وأثبتت نتائج محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) حدوث التفاعل بين الملح ومصفوفة البوليمر في النماذج التي حضرها (Abiddin *et al.*, 2015) من الميثيل سيليلوز (MC) وكلوريد الصوديوم (NaCl)، إذ أخذت الحزمة العائدة للمجموعة (C-O-C) بالانزياح إلى عدد موجي أكبر بإضافة الملح ورفع نسبته داخل النموذج، وازدادت كذلك التوصيلية الكهربائية ووصلت أعلى قيمة لها ($2.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) في النموذج الذي كانت نسبة الملح فيه [40 wt.% Salt] وهو النموذج الذي أظهر أقل قيمة لطاقة التنشيط (E_a).

وحضّر (Navaratnam *et al.*, 2015) نموذجين منفصلين من الشيتوزان مع ملح ترافليت الليثيوم (LiCF_3SO_3)، والشيتوزان مع ملح أسيتات الليثيوم (LiCH_3COO)، وأضيفت كاربونات الإيثيلين (EC) وكاربونات البروبيلين (PC) كملدنات بنسب ثابتة. اختلفت الخواص الكهربائية للنموذجين على الرغم من احتوائهما على نسب وزنية متساوية من الإملح والملدنات مما يؤكد اعتماد التوصيلية على طبيعة الملح، إذ كانت قيم ثابت العزل الكهربائي في النموذج الحاوي على ترافليت الليثيوم أكبر من النموذج الحاوي على أسيتات الليثيوم، وكذلك التوصيلية الكهربائية

فقد كانت للنموذج الأول ($0.5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) وللثاني ($6.1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) وهذا الاختلاف يرجع إلى تأثير حجم الأيونات السالبة (Anionic) على صفات البوليمر الكتروليت.

وتغيرت قيم التوصيلية الكهربائية مع كثافة حاملات الشحنة (η_i) في النماذج التي حضرها (Yusof *et al.*, 2016) باستخدام ملح بورات بيس (أوكسلاتو) الليثيوم (LiBOB) مصدراً أيونياً مع الميثيل سيليلوز (MC)، وبلغت أعلى قيمها ($2.79 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) بأكبر كثافة للحاملات ($5.70 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) في النموذج [25 wt.% Salt]، وانخفض عدد الحاملات عند الاستمرار بإضافة الملح فوق النسبة السابقة نتيجة لتأثير إعادة الالتحام بين الأيونات. وأظهرت قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ') ارتفاعاً ملحوظاً مع انخفاض تردد المجال الكهربائي المسلط بسبب تجمع الشحنات بين أقطاب المتسعة والنموذج، وحدث تجمع الشحنات نتيجة لطول المدة التي يستغرقها المجال الكهربائي في منطقة الترددات الواطئة لعكس استقطاب الشحنات.

وأضاف (Aziz *et al.*, 2016) ملح تريفاليت الليثيوم (LiCF_3SO_3) إلى الشيتوزان لتحضير أفلام البوليمر الكتروليت، وبينت نتائج طيف حيود الأشعة السينية انخفاض درجة تبلور الشيتوزان مع إضافة الملح بسبب التجاذب الإليكتروستاتيكي بين المجموعات القطبية في البوليمر وأيونات الملح الموجبة، كما أظهرت صور المجهر الإليكتروني نعومة فائقة للسطح وعدم وجود للطور المنفصل على سطح الأفلام، وبينت دراسة الخواص الكهربائية في منطقة الترددات الواطئة زيادة قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ') بشكل ملحوظ مع زيادة نسبة الملح المضاف.

وقام الكثير من الباحثين بإضافة الملح إلى مزيج البوليمر لتحضير البوليمر الكتروليت، وغالباً ما يتم إختيار نسبة وزنية ثابتة (إعتباطية) للبوليمرين، ثم يتم دراسة تأثير النسب الوزنية المختلفة للملح المضاف، سوف نعرض في الفقرات التالية بعضاً من هذه الدراسات:

وارتفعت التوصيلية الكهربائية إلى أعلى قيمة لها ($2.07 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) في نماذج البوليمر الكتروليت التي حضرها (Kadir *et al.*, 2010) من مزيج بوليمر الشيتوزان (CH) و البولي فينيل الكحول (PVA) مع ملح نترات الأمونيوم (NH_4NO_3) حينما كانت النماذج تحوي على [36 wt.% PVA, 24 wt.% CH, 40 wt.% NH_4NO_3]. إن إضافة الملح وتفككه بالتفاعل مع مصفوفة البوليمر أدت إلى تحرير الأيونات المتحركة التي تقوم بنقل الشحنة، وانخفضت التوصيلية بالإستمرار بإضافة الملح فوق النسبة السابقة إذ صارت المسافات متقاربة جداً بين

الإيونات المتفككة نتيجة لزيادة كثافة العددية مما جعل معدل إعادة الالتحام بين الأيونات أسرع من التفكك.

وقام (Shukur *et al.*, 2013) بتحضير أفلام البوليمر إلكترولايت من مزج بوليمري الشيتوزان (CH) والبولي أيثلين أوكسيد (PEO) مع إضافة ملح نترات الأمونيوم (NH_4NO_3) كمصدر للأيونات وكاربونات الإيثلين (EC) كملدن. وبيّنت نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء انزياح مجموعات الهيدروكسيل (O-H) والأمين (NH_2) والكاربوكسي أميد في البوليمرين إلى أعداد موجية أصغر عند مزجها وإضافة الملح والملدن. وأظهرت قياسات التوصيلية مع درجة الحرارة أن التوصيلية في الأفلام تخضع لقانون أرهينوس الأسّي، وتبين من قيمة التردد الأسّي (s) أنّ انتقال الأيونات يحدث عبر آلية النفق الكمي الميكانيكي (QMT)، وبلغت التوصيلية أعلى قيمة في النسب [11 wt.% CH, 7 wt.% PEO, 12 wt.% NH_4NO_3 , 70 wt.% EC].

وحضر (Yusof *et al.*, 2014)، نماذج البوليمر إلكترولايت من بوليمري الشيتوزان (CH) والنشاء (Starch) مع ملح يوديد الأمونيوم (NH_4). وبيّنت نتائج محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، انزياح مجموعات الهيدروكسيل (O-H) والأمين (NH_2) إلى أعداد موجية أصغر مع زيادة تركيز الملح، كما أظهرت نتائج طيف حيود الإشعة السينية انخفاض درجة التبلور لكل من البوليمرين بمزجها وأختير النموذج [80 wt.% Starch, 20 wt.% CH] الذي له أقل درجة تبلور كمضيف للملح. وازدادت التوصيلية الكهربائية في النماذج مع زيادة درجة الحرارة نتيجة لزيادة عدد وحركية الأيونات، وارتفعت التوصيلية كذلك مع ارتفاع تركيز الملح وبلغت ($3.04 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) حينما كان النموذج يحوي على [40 wt.%] من يوديد الأمونيوم.

واستخدم (Hafiza and Isa, 2014) بوليمري الشيتوزان (CH) والكاربوكسي ميثيل سيلولوز (CMC) بنسبة [1:2 CH:CMC] مع ملح بروميد الأمونيوم (NH_4Br) لتحضير نماذج البوليمر إلكترولايت. وارتفعت التوصيلية الكهربائية في الأفلام مع درجة الحرارة نتيجة لزيادة الحجم الغير مشغول (Free Volume) في مصفوفة البوليمر الذي يسمح بحركة الأيونات بحرية عبر سلاسل البوليمر، وتحسنت كذلك مع زيادة نسبة الملح الذي يمنح الأيونات لمصفوفة البوليمر وبلغت أعلى قيمة لها ($2.12 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) حينما كان الفلم يحوي على [20 wt.% Salt]، ثم بدأت بالإنخفاض بعد هذه النسبة.

وأظهرت نتائج طيف حيود الأشعة السينية (XRD) في النماذج التي حضرها (Amran *et al.*, 2016) من الشيتوزان (CH) مع نشاء البطاطا (Starch) انخفاض درجة التبلور عند مزج البوليمرين، وأظهر النموذج الذي يحوي على (CH:Starch 50:50) أعلى درجات عدم التبلور، وهو النموذج الذي بلغت عنده التوصيلية الأيونية أعلى ما يمكن ($2.85 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$)، وأختيرت تلك النسبة لإضافة ملح (LiCF_3SO_3) إليها نتيجة لميل الأيونات للحركة في الطور الغير المتبلور، ازدادت التوصيلية مع نسبة الملح نتيجة لارتفاع كثافة حاملات الشحنات في مصفوفة البوليمر وبلغت أعلى قيمة لها ($7.65 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) حينما كان النموذج يحوي [45 wt.% Salt] من الملح، ثم بدأت بالإنحدار بعد هذه النسبة بسبب زيادة عدد الأيونات واقتربها من بعضها مما يجعل معدل إعادة الإلتحام أكبر من التفكك.

Aim of the study

4-1 الهدف من الدراسة

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير نماذج جديدة من البوليمر إلكترولايت الصلبة (SPEs) باستخدام بوليمرات طبيعية المنشأ، وتحسين خواصها الكهربائية والبصرية والتركيبية لتكون هذه النماذج قابلة للاستخدام في التطبيقات التجارية المختلفة، وحقق هدف هذه الدراسة عبر اتباع الخطوات الآتية:

1. تحضير نماذج من مزيج بوليمري الشتوزان والميثيل سيليز (CH:MC) بنسب وزنية مختلفة، وفحص النماذج بواسطة جهاز طيف حيود الأشعة السينية (XRD) وجهاز محول فورير لطيف حيود الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لدراسة التغيرات التي تطرأ على الخواص التركيبية للنماذج بعد المزج وتتبع التفاعلات الكيميائية المحتملة.
2. دراسة تأثير عملية المزج على الخواص البصرية والكهربائية للنماذج، واختيار أفضل نموذج من بين النماذج السابقة لاستخدامه في تحضير نماذج البوليمر إلكترولايت الصلبة مضافاً لتراكيز مختلفة من ملح تيترافلوربيث الليثيوم (LiBF_4).
3. تحضير نماذج البوليمر إلكترولايت بنسب وزنية مختلفة من ملح (LiBF_4)، ودراسة طوبوغرافية سطح نماذج البوليمر إلكترولايت بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وتسجيل طيف حيود الأشعة السينية لمعرفة التغيرات في البنية البلورية للنماذج، وفحص

النماذج بواسطة جهاز محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء لدراسة التفاعلات الكيميائية بين الملح والبوليمر.

4. وكذلك يهدف البحث إلى دراسة تأثير التراكيز المختلفة من ملح (LiBF_4) على الصفات البصرية والكهربائية لنماذج البوليمر إلكترولايت، سعياً للحصول على النموذج الذي يمتلك أفضل المواصفات.

الفصل الثّاني

الجزء النظري

Chapter Two

Theoretical Part

1-2 المقدمة

Introduction

تعريف البوليمرات الإلكترونية الصلبة (SPEs) بأنها أنظمة الكتروليتية تحضر من إذابة الأملاح المعدنية داخل مصفوفات البوليمرات القطبية ذات الوزن الجزيئي العالي دون وجود مذيب، ونظراً لإمكانية التحكم في أغلب خواصها التركيبية والبصرية والكهربائية عبر تغيير كمية الملح المضافة وتعديل مصفوفة المضيف فقد وجد لهذه الأنظمة مدى واسع من التطبيقات الإلكترونية كبطاريات الليثيوم والمتحسسات الكيميائية والخلايا الشمسية والمتسعات الفائقة.

(Abdullah *et al.*, 2017-a)

يتضمن هذا الفصل أربعة محاور، يتناول المحور الأول مفاهيم أساسية عن المواد البوليمرية والبوليمرات المستخدمة في هذا البحث، ويعطي المحور الثاني نبذة عن أهم الخواص التركيبية للبوليمرات، ويقدم المحوران الثالث والرابع دراسة مفصلة عن الخواص البصرية والكهربائية مع النماذج والعلاقات الرياضية المستخدمة في البحث.

2-2 مفاهيم أساسية عن البوليمرات

Basic concepts about polymers

1-2-2 البوليمر

Polymer

البوليمر عبارة عن جزيئات كبيرة (Macromolecules) تبنى بتكرار وحدات كيميائية بسيطة، وأحياناً يكون تكرار هذه الوحدات خطياً وتكون بذلك السلسلة التي تبنى بواسطة الربط بين هذه الوحدات أو تكون السلاسل متفرعة أو مرتبطة داخلياً فيما بينها لتكوين الشبكات ذات الأبعاد الثلاثة.

والوحدة المتكررة في البوليمر تكافئ المونمر (Monomer)، أو بعبارة أخرى المادة الأولية التي تتكون منها المادة البوليمرية، فمثلاً الوحدة المتكررة لبوليمر بولي إثيلين (PE) هي $[-CH_2-CH_2-]_n$ و المونمر التابع له هو الأثيلين $(CH_2=CH_2)$. وتعرف عملية ربط الوحدات الكيميائية الصغيرة (Monomers) بالبلمرة (Polymerization). (بليمر، 1971)

2-2-2 درجة البلمرة (n)

Degree of Polymerization

تمثل درجة البلمرة عدد الوحدات الكيميائية المتكررة في سلسلة البوليمر ويعبر عنها بالعدد (n) الذي يكتب أسفل نهاية القوس الذي يضم الوحدة المتكررة وتعطى بالعلاقة التالية:

$$n = \frac{M_n}{M} \dots \dots \dots (1 - 2)$$

حيث (M_n) تمثل الوزن الجزيئي للبوليمر، و (M) الوزن الجزيئي للوحدة المكررة.

(Charles and Carraher, 2003)

تعتمد درجة البلمرة على تكوين المونيمر وتركيز محفزات البلمرة في عملية البلمرة، وتؤدي دوراً مهماً في تحديد الخصائص الميكانيكية والفيزيائية للبوليمر، إذ تتغير هذه الخواص مع عدد الوحدات المكررة، فحينما يكون عدد الوحدات المتكررة قليلاً نسبياً يدعى البوليمر بمعدود الجزيئات (Oligomer)، أما البوليمرات المهمة صناعياً فتتراوح أوزانها الجزيئية بين (10^4 g/mol – 10^6 g/mol). (Ferracane and Greener, 1984)

Molecular Forces In polymers

3-2-2 القوى الجزيئية في البوليمرات

هناك نوعان من قوى الربط في البوليمرات:

Covalent Bonds

1-الأواصر التساهمية

تنشأ بين الذرات المكونة لسلاسل البوليمر وتكون مسؤولة عن ترابطها لتكوين سلاسل بوليمرية.

Secondary Binding Force

2-قوى التآصر الثانوية

تنشأ هذه القوى بين السلاسل البوليمرية وكذلك بين اجزاء السلسلة نفسها، وليس لهذه القوى تأثير كبير على التركيب الكيميائي للبوليمرات، ولكن تؤدي إلى تجميع الجزيئات المنفصلة إلى الحالات الصلبة والسائلة، ونتيجة لذلك تكون مسؤولة عن تحديد الخواص الفيزيائية المختلفة مثل اللزوجة والتوصيل الكهربائي وقابلية الذوبان، من أهم أنواع هذه القوى:

i. قوى الاستقطاب (Dipole Forces): إن وجود هذه القوى يعود إلى وجود جزيئات

ومجاميع لها عزم ثنائي القطب في سلاسل البوليمر، وهذا يؤدي إلى حدوث قوى جذب بين الأقطاب المتعاكسة، وتعتمد هذه القوى على درجة الحرارة.

ii. قوى الحث (Induction Forces): يرجع مصدر هذه القوة إلى تأثير المجال الكهربائي

للجزيئات المستقطبة بصورة دائمية في البوليمرات على الجزيئات المجاورة التي لا تمتلك عزم ثنائي قطب، إذ يسبب المجال الكهربائي إزاحة بسيطة للإلكترونات والنويات التابعة للجزيئات المحيطة وتنشأ فيها أقطاب ثنائية مستحثة، وتسمى القوى بين الأقطاب الثنائية

المستحثة والدائمة بقوى الحث، ومن الجدير بالذكر أنّ طاقة هذه القوى قليلة دائماً ولا تعتمد على درجة الحرارة.

.iii قوى التشتت (Dispersion Forces): مصدر هذه القوى هو امتلاك جميع الجزيئات عزمًا قطبية متغيرة مع الزمن ذات معدل يساوي صفر ينشأ من التوزيعات الأنيمة المختلفة لكل من النوى والإلكترونات وتؤدي إلى اضطرابات في السحب الإلكترونية للجزيئات المجاورة وتولد قوى جذب، إنّ هذه القوى هي القوى الوحيدة الموجودة في المواد غير المستقطبة ولا تتأثر بدرجات الحرارة.

.iv الأواصر الهيدروجينية (Hydrogen Bonds): تحدث هذه الأواصر بين مجموعتين وظيفتين تقعان في نفس الجزيئة أو في جزيئات مختلفة، وتكون ذرة الهيدروجين عادة مرتبطة بمجموعة الحامض المانحة للبروتونات وكذلك قد ترتبط بالإيونات السالبة، ومن أهم المجاميع التي لها أواصر هيدروجينية هي الكربوكسيل ($-COOH$) والهيدروكسيل ($-OH$) والأمين ($-NH_2$). (بليمر، 1971) (السامرائي وآخرون، 2007)

Classification of Polymers

4-2-2 تصنيف البوليمرات

هناك العديد من الطرائق لتصنيف البوليمرات، وأكثرها وضوحاً يعتمد على منشأ البوليمر (Origin)، كما هناك تصانيف أخرى تعتمد على التركيب (Structure) وآلية البلمرة (Polymerization Process) والقوى الجزيئية (Molecular Forces) بين سلاسل البوليمر والتجانس (Homogeneity)، ويمكن تلخيص الطرق الشائعة لتصنيف البوليمرات بالجدول (1-2):

الجدول (1-2): طرائق تصنيف البوليمرات

(Callister, 2007), (Mustafa, 2016)

No	Classification	Types
1	Origin	Natural
		Semisynthetic
		Synthetic
2	Structure	Linear
		Branched polymers
		Cross-linked
3	Polymerization process	Addition
		Condensation
4	Molecular forces	Thermosetting
		Thermoplastic
		Elastomers
		Fibers
5	Homogeneity	Homopolymers
		Copolymers

5-2-2 البوليمرات المستخدمة في البحث

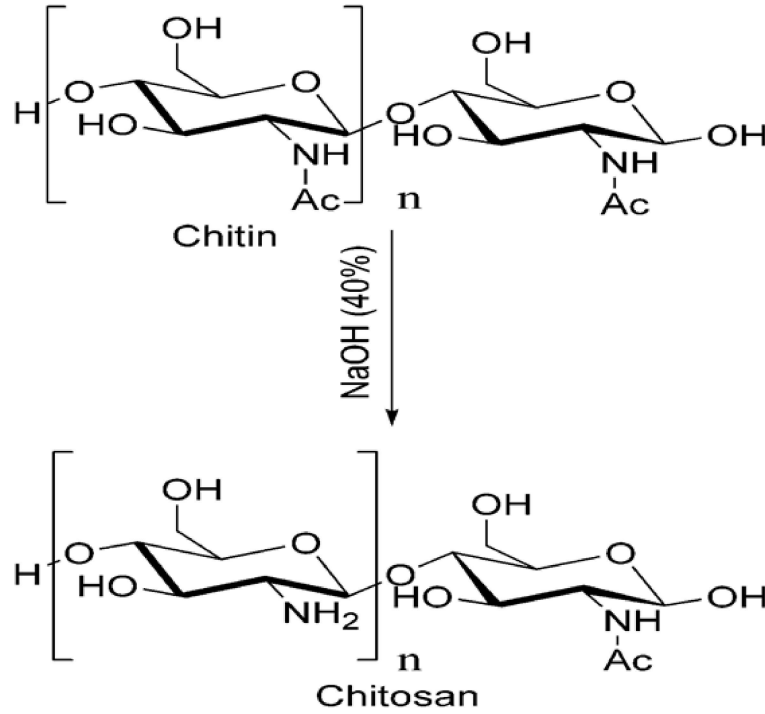
Chitosan

1. الشيتوزان (CH)

الشيتوزان بوليمر طبيعي يحضر بإزالة مجموعات الأسيتيل (Ac) بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) من الشيتين (Chitin) الموجود في قشور بعض الحيوانات البحرية (كالسرطان والروبيان). تدعى عملية إزالة مجاميع الأسيتيل بتفاعل إلغاء الأستلة (Deacetylation) وينتج عن هذا التفاعل مجاميع غير مرتبطة من الأمينو ($-NH_2$) على طول سلسلة البوليمر، موضحة في الشكل (1-2). ومن الصعب عملياً رفع كافة مجاميع الأسيتيل من الشيتين لذا يكون البوليمر

الناتج ثنائي البلمرة، وتعرف نسبة الشيتوزان إلى الشيتين بدرجة إلغاء الأستلة (N-deacetylation) وتعتمد على طريقة الفصل وظروف التفاعل.

(Rabea *et al.*, 2003), (Khan *et al.*, 2002)



الشكل (1-2): تحضير الشيتوزان من الشيتين

يتم تحديد درجة إلغاء الأستلة بطرائق مختلفة (كإستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية ومحول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء)، وتؤدي دوراً مهماً في تحديد الخواص الميكانيكية للشيتوزان، إذ يؤدي ارتفاعها إلى تحسن بعض الخواص الميكانيكية للبوليمر كعامل المرونة وقوة الشد، كما تؤثر على الخواص الكهربائية للبوليمر حيث يؤدي ارتفاعها إلى زيادة إمكانية تفكك الأملاح. (Wan *et al.*, 2003)

يستخدم الشيتوزان بشكل واسع في عملية تحضير نماذج البوليمرات الإلكترونية مضافاً للملح، ويحدث تفاعل البوليمر مع الملح بين أيونات الملح والمجموعات القطبية في سلاسل الشيتوزان، وقد بينت نتائج محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) التي أجريت على نماذج مختلفة أنّ ارتباط الأيونات الموجبة مع البوليمر يؤدي إلى إزاحة حزم مجموعات الأمين والهيدروكسيل والكاربوكسي أميد.

ونظراً لقابلية الأمتزاج العالية للشيتوزان التي تعزى إلى وجود مجاميع فعالة متعددة على السلاسل، يتم مزجه مع بوليمرات أخرى لتحسين خواص مصفوفة المضيف، ويتم الامتزاج عن طريق تفاعلات خاصة بين مقاطع البوليمرات (Abou-Aiad *et al.*, 2006)، ومن الصفات الأخرى التي تميز هذا البوليمر هي وزنه الجزيئي العالي وقابلية تكوينه في أفلام لها خواص ميكانيكية جيدة، والشيتوزان غير قابل للذوبان في الماء وحده، لذا يتم استخدام بعض المذيبات العضوية مثل حامض الخليك والفورميك والماليك لتذويبه وقولبته.

ويدخل الشيتوزان في صناعة بطاريات الحالة الصلبة والمتسعات الفائقة والليزرات والنوافذ الذكية وتقنية التصوير الملون، ويستخدم في تنقية المياه من المعادن الثقيلة والمخلفة النفطية، ويضاف كعامل تقوية في عملية تدوير الورق المستخدم، ويستخدم في الزراعة والصناعة الغذائية، ونظراً لتوافقه الأحيائي وعدم سميته يدخل بشكل واسع في الصناعات التجميلية والطبية والدوائية. (Rinaudo, 2006)

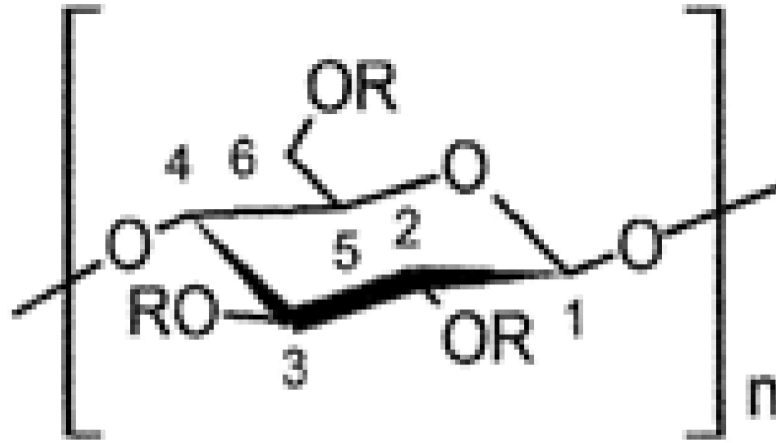
Methylcellulose

2. الميثيل سيليلوز (MC)

الميثيل سيلوز بوليمر طبيعي يحضر من السيليلوز عبر استبدال مجموعات الهيدروكسيل (-OH) في المواقع (2,3,6) في الوحدة المكررة بمجاميع أخرى من الميثيل (-CH₃) كما في الشكل (2-2). وللبوليمر سلوك غريب إذ تقل قابلية ذوبانه وترتفع لزوجه مع ارتفاع درجة الحرارة، وله قابلية عالية على الامتزاج مع البوليمرات الأخرى. (Nasatto *et al.*, 2015)

ويعبر عن تفاعلات تحويل السيليلوز إلى بوليمر الميثيل السيلوز بدرجة التعويض (Degree of Substitution)، ويتم حسابها باستخدام تقنية الرنيني النووي المغناطيسي (NMR)، وتعرف بإنها عدد مجموعة الميثيل مقسوماً على عدد وحدات الكلوز، ويوجد نوعان من الميثيل سيليلوز: (i) العالي والذي له درجة تعويض ضمن المدى (1.4-2.0) وهذا البوليمر قابل للذوبان في الماء البارد، (ii) الواطئ ودرجة تعويضه بحدود (0.25-1.0) وهذا النوع غير قابل للذوبان في الماء نتيجة لوجود أعداد كبيرة من الأواصر الهيدروجينية.

(Kobayashi *et al.*, 1999), (Patel, 2008)



الشكل (2-2): الوحدة الكيميائية المكررة للميثيل سيليلوز (Paunonen, 2013)

وللميثيل سيليلوز مواصفات ميكانيكية جيدة، حيث تكون الأفلام المحضرة منه مرنة وشفافة، ويمتاز باستقراره الكيميائي والحرارية، ورخص ثمنه ممّا يجعله من البوليمرات المهمة التي تستقطب الباحثين لإستخدامه مضافاً للملح في تحضير نماذج البوليمرات الإلكترونية (Aziz *et al.*, 2010-b). ونظراً لتوافقه الأحيائي وقابلية ذوبانه في الماء له العديد من التطبيقات المهمة في مجال الصناعات الغذائية والطبية والزراعية. (Nasatto *et al.*, 2015)

3-2 الخصائص الفيزيائية للبوليمرات Physical Properties of Polymers

تعتمد الخصائص الفيزيائية للبوليمرات بشكل أساسي على طبيعة وطول الأواصر الثانوية بين سلاسل البوليمر، وكذلك على قابليتها للتبلور.

1-3-2 درجة حرارة الإنصهار (T_m) Melting Point Temperature

هي تلك الدرجة الحرارية التي تكون بها الطاقة الحرارية في المواد الصلبة كافية للتغلب على قوى التجاذب الجزيئية داخل الشبكة البلورية، مما يؤدي إلى إنهيار البنية البلورية وتحول المادة إلى الحالة السائلة، وتعدّ انتقالاً من الرتبة الأولى يحدث مع زيادة في حجم (V) وانتروبي (ΔS_m) وانثالبي (ΔH_m) النظام، وتعتمد قيمتها في البوليمرات على وجود المقاطع المتبلورة وطول السلاسل (Alger, 1997)، وتحدد هذه الدرجة الكثير من الخواص الميكانيكية والفيزيائية للبوليمر إذ تمتلك البوليمرات ذات درجة الانصهار المرتفعة معامل شد طولي عالي ومقاومة حرارية عالية واستطالة قليلة وذوبانية منخفضة. (Rogers and Long, 2013)

Glass-Transition Temperature (T_g) 2-3-2 درجة حرارة الانتقال الزجاجي

تعرف درجة حرارة الانتقال الزجاجي على إنها درجة الحرارة التي يتحول فيها البوليمر من حالته الهشة (Brittle) القابلة للكسر إلى الحالة أكثر مرونة (Flexible) نتيجة لتكسر الأواصر بين الجزيئات (محمد وآخرون، 2011)، يرمز لدرجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) وتحصل بعدها تتغيرات كبيرة في الخصائص الفيزيائية للبوليمر كمعامل التمدد الحراري (Thermal Expansion)، والسعة الحرارية (Heat Capacity)، ومعامل الانكسار (Refraction Index)، نتيجة لحدوث انتقال من الرتبة الثانية إذ لا تعود المادة إلى حالتها السابقة عند تبريدها. (الهزاي، 2005)

هناك الكثير من العوامل التي تؤثر على درجة الانتقال الزجاجي ومنها:

- i. الوزن الجزيئي (Molecular Weight): يقل طول سلاسل البوليمر بانخفاض الوزن الجزيئي للبوليمر ويرتفع عدد نهايات سلاسل التي تعمل على تحسين الحركية وخفض درجة الانتقال الزجاجي.
- ii. درجة التفرع (Degree of Branching): يؤدي ارتفاع درجة التفرع للسلاسل البوليمرية إلى زيادة الحجم الحر الذي تتحرك خلاله السلاسل وتتنخفض درجة الانتقال الزجاجي.
- iii. الأواصر الكيميائية (Chemicals Bonds): أن وجود الأواصر الكيميائية بين سلاسل البوليمر يعمل على خفض درجة الانتقال الزجاجي نتيجة لزيادة مرونة السلاسل.
- iv. التشابك (Cross-linking): ترتفع درجة الانتقال الزجاجي بزيادة تشابك البوليمرات، لأن عملية التشابك تؤدي إلى تقليل دوران سلاسل البوليمر.
- v. التبلور (Crystallinity): ترتفع درجة الانتقال الزجاجي مع زيادة نسبة التبلور الذي يعمل على خفض الحركة المقطعية.
- vi. الملدنات (Plasticizers): تضاف الملدنات إلى البوليمرات بغية خفض درجة انتقالها الزجاجي. (Nicholson, 2006), (Mark *et al.*, 2004)

Degree of Crystallinity

3-3-2 درجة التبلور (X_c)

تمتاز سلاسل البوليمر باحتوائها على أجزاء مرتبة بانتظام ومتكررة (Crystalline) وأجزاء أخرى مرتبة بشكل عشوائي (Amorphous)، وعلى هذه الأساس تعرف درجة التبلور (X_c) بأنها النسبة المئوية للأجزاء المتبلورة من سلاسل البوليمر وقيمها بحدود (0%–95%)، وتحسب من العلاقة الآتية:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\% \dots \dots \dots (2 - 2)$$

حيث (A_c) و (A_a) تمثلان المساحة تحت القمم المتبلورة والمساحة تحت المناطق غير المتبلورة في طيف حيود الأشعة لسينية. (Abdullah *et al.*, 2017-b)

وتعتمد درجة التبلور على التركيب الداخلي للبوليمر إذ تزداد بزيادة الوزن الجزيئي للبوليمر وانخفاض تفرع السلاسل البوليمرية وانتظامها، كما تتأثر بعدد من العوامل الخارجية كنسبة الأمتطاط (Stretch Ratio) ونمط التمدد (Extension Mode) ودرجة الحرارة إذ تكون سلاسل البوليمر متماسكة عند درجات حرارة أقل من درجة الانتقال الزجاجي وتزداد مرونتها بارتفاع درجة الحرارة وتبدأ بالابتعاد عن بعضها. (Yamamoto, 2009)

وتؤدي درجة التبلور دوراً مهماً في تحديد الكثير من الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمر، ويمكن تلخيصها في الجدول (2-2) الذي يوضح تأثير ارتفاع هذه الدرجة:

الجدول (2-2): تأثير زيادة التبلور على الخصائص الفيزيائية للبوليمرات

Properties	Effect
Density	↑
Tensile strength	↑
Opacity	↑
Impact Strength	↓
Tear resistance	↓
Toughness	↓
Ionic conductivity	↓

[↑ represents increase and ↓ represents decrease (with increasing Crystallinity)]

كما إنّ لدرجة التبلور تأثير كبير على التوصيلية الكهربائية للبوليمر الكتروليت، إذ تمتلك النماذج المحضرة من البوليمرات ذات الدرجات العالية من التبلور توصيلية واطئة نتيجة لارتباط حاملات الشحنة (الأيونات) بالبنية البلورية بشكل وثيق، لذا تخفض درجة التبلور عبر مزج البوليمرات مع بعضها لتحطيم الترتيب البلوري وزيادة حركية الأيونات. (Alavi et al., 2015)

4-2 الخصائص البصرية للبوليمرات Optical Characterization of Polymers

تعتمد الخصائص البصرية للبوليمرات بالدرجة الأساس على تفاعل الموجة الكهرومغناطيسية مع الشحنات التي يحويها البوليمر (أيونات أو إلكترونات) وطبيعة توزيع هذه الشحنات، إنّ تحديد هذه الخواص يكون عبر دراسة أطياف الامتصاص والنفوذية ضمن مدى وأسع من الأطوال الموجية (IR, Vis, UV) يساعد على فهم التركيب الداخلي وطبيعة الأواصر وحزم الطاقة ونوعية الانتقالات المحتملة في المواد البوليمرية. (عبد الواحد وآخرون، 2007)

1-4-2 معامل الامتصاص (α) Absorption Coefficient

يعرف معامل الامتصاص البصري (α) بأنه نسبة انخفاض فيض طاقة الاشعاع باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ويعتمد على الطول الموجي (λ) وطبيعة الوسط. وهو صفة مميزة للمواد يمكن من خلاله تحديد الانتقالات الإلكترونية الناتجة عن امتصاص الضوء إذ تدل القيم العالية ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) عند الطاقات العالية على حدوث إنتقالات الكترونية مباشرة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل، بينما تدل القيم الأخرى ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) بالطاقات الفوتونية المنخفضة على حدوث انتقالات غير مباشرة (محمد وآخرون، 2007).

يعبر عن معامل الامتصاص رياضياً باستخدام قانون لامبرت (Lambert Law) كما يأتي:

$$I = I_0 \exp(-ad) \dots \dots \dots (3 - 2)$$

حيث (I_0) شدة الحزمة الساقطة، (I) شدة الحزمة النافذة، (d) السمك الذي تقطعه الحزمة،

وتعرف الإمتصاصية (A) (Absorbance) بالعلاقة الآتية:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \dots \dots \dots (4 - 2)$$

وباستخدام المعادلتين السابقتين فإنّ معامل الامتصاص لكل وحدة طول يأخذ الصيغة الآتية:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \dots \dots \dots (5 - 2)$$

تدعى النسبة $(\frac{I}{I_0})$ بنفاذية المادة (T_r) (Transmittance)، وتمثل نسبة الجزء النافذ من الحزمة الذي لا يتم امتصاصه من المادة، كما هناك جزء من الحزمة ينعكس على سطح المادة (R) ويعبر عن العمليات الثلاثة بالعلاقة الآتية:

$$A + T_r + R = 1 \dots \dots \dots (6 - 2)$$

(Wampfler, 1966) (Al-Ramadin, 2000)

Refractive Index **2-4-2 معامل الانكسار (η)**

يُعبّر رياضياً عن مقدار الانحراف الذي يتعرض له الضوء بمروره في الأوساط الصلبة الشفافة بمعامل الانكسار المعقد (N^*) :

$$N^* = \eta + iK' \dots \dots \dots (7 - 2)$$

ويمثل الجزء الحقيقي من المعادلة السابقة معامل الانكسار (η) الذي يعرف بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط المادي ويصف التأخير الذي تتعرض له الموجة عند اجتيازها للأوساط المادية. (Tilley, 2011)

فيما يمثل الجزء الخيالي معامل الخمود (K') الذي يعبر عن تفاعل الموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة ويعرف على أنه مقدار ما تمتصه الكترونات الوسط من الفوتونات الساقطة عليه، ويسلك تقريبا نفس سلوك معامل الامتصاص ويتم حساب قيم المعامل بالعلاقة الآتية:

$$K' = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (8 - 2)$$

حيث (λ) تمثل طول موجة الفوتون الساقط. وتحسب قيم معامل الانكسار الحقيقي عملياً من الانعكاسية البصرية (R) ومعامل الخمود حسب معادلة فريسنييل (Fresnel Formula):

$$\eta = \left(\frac{1 + R}{1 - R} \right) + \left[\frac{4R}{(1 - R)^2} - 4K' \right]^{\frac{1}{2}} \dots \dots (9 - 2)$$

(Frederick , 1972) (Abdullah *et al.*, 2015-a)

Optical Energy Gap

2-4-3 فجوة الطاقة البصرية (E_g)

تعد فجوة الطاقة (E_g) من الثوابت المهمة المسؤولة عن تحديد الخواص البصرية للبوليمرات وأنواع الانتقالات الإلكترونية السائدة فيها وهي صفة مميزة للمادة، وتعرف بأنها الفسحة التي يحضر فيها تواجد الإلكترونات بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل. ويعبر رياضياً عن العلاقة بين فجوة الطاقة البصرية ومعامل الامتصاص وطاقة الفوتون الساقط بمعادلة توك (Tauc's Formula):

$$(\alpha hv) = \beta (hv - E_g)^\gamma \dots\dots (10 - 2)$$

حيث (β) ثابت يعتمد على طبيعة المادة، (γ) معامل يحدد طبيعة انتقال الإلكترونات في المادة وياخذ القيم ($1/2$) و ($3/2$) للانتقالات المباشرة والقيم (2) و (3) للانتقالات الغير المباشرة اعتماداً على ما إذا كان الانتقال مسموح أو ممنوع.

ويمكن حساب قيم فجوة الطاقة (E_g) والثابت (β) باستخدام العلاقة (10 - 2) وبرسم $(\alpha hv)^\gamma$ كدالة لطاقة الفوتون (hv) في منطقة حافة الامتصاص ورسم افضل مماس للمنحني، إن ميل الخط المستقيم يمثل قيمة المعامل (β)، فيما يمثل تقاطع المماس مع المحور (hv) في حافة الامتصاص الصفري ($\alpha = 0$) قيمة فجوة الطاقة البصرية.

(Tauc, 1972) (Abdullah *et al.*, 2015-b)

Optical Absorption Spectra

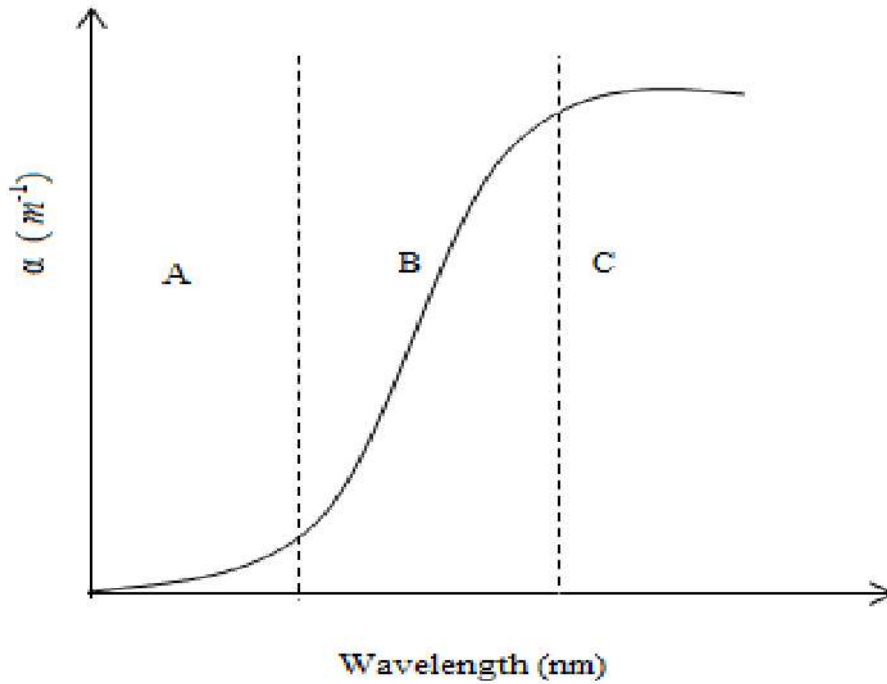
2-4-4 أطياف الامتصاص البصري

تقدم دراسات اطياف الامتصاص البصري في المواد البوليمرية معلومات هامة عن خواصها الفيزيائية، وتعتمد هذه الدراسات على قياس امتصاص الحزمة الساقطة على العينة كدالة للطول الموجي. ويمتلك كل بوليمر طيف امتصاص مميز خاص يتحدد حسب الجزيئات الداخلة في تركيبه يعد بمثابة بصمة أصبع له لذا تعد هذه التقنية وسيلة فعالة للتعرف على البوليمرات ونسب امتزاجها ودرجة نقائها.

يستخدم طيف امتصاص الأشعة المرئية وال فوق بنفسجية (UV-Vis) لحساب فجوة الطاقة البصرية (E_g) وتحديد نوع الانتقالات الإلكترونية، فيما يستخدم طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) لدراسات القوى الجزيئية في سلاسل البوليمر. وعند رسم معامل الامتصاص البصري

كدالة للطول الموجي للفوتون الساقط تظهر ثلاث مناطق مميزة في الطيف، (Alias et al., 2013)، موضحة بالشكل (3-2) وهي:

A-منطقة الامتصاص الضعيف (Weak absorption): تمثل هذه المنطقة حافة الامتصاص الضعيف ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$)، والانتقالات الإلكترونية فيها حساسة لتكوين المادة وتحدث بين مستويات الطاقة في العيوب البلورية بمشاركة الحالات الموضعية والحالات الغير موضعية (Non-localized States) بطاقات أقل من طاقة الفجوة البصرية نتيجة لتذبذب الجهود الدورية وتداخلها.



الشكل (3-2) : طيف معامل الامتصاص النموذجي في المواد غير المتبلورة

(Fairman and Ushkov, 2004)

B- المنطقة الأسية (Exponential Region): يمتلك معامل الامتصاص في هذه المنطقة قيماً ضمن المدى ($1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) ويخضع في هذه المنطقة لقاعدة أرباخ (Urbach rule) التي تأخذ الصيغة التالية:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots \dots \dots (11 - 2)$$

حيث (α_0) ثابت يدعى بقوة معيارية الانتقال ويعتمد على درجات الحرارة، (E_u) طاقة أرباخ (Urbach Energy). (سليم، 2015)

C-منطقة الامتصاصات العالية (High-level Absorption): يمتلك معامل الامتصاص في هذه المنطقة قيمة عالية $(\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1})$ ويأخذ الصيغة الرياضية لمعادلة توك (2 - 10) ويتناسب أسياً مع تردد الفوتون الساقط. (Frederick , 1972)

2-4-5 آليات الانتقال الإلكتروني Electronic Transition Mechanisms

تنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل عبر امتصاص الفوتونات بآليات مختلفة موضحة في الشكل (2-4)، ويمكن تحديد هذه الآليات من قيم الثابت (γ) في معادلة توك وتقسّم إلى:

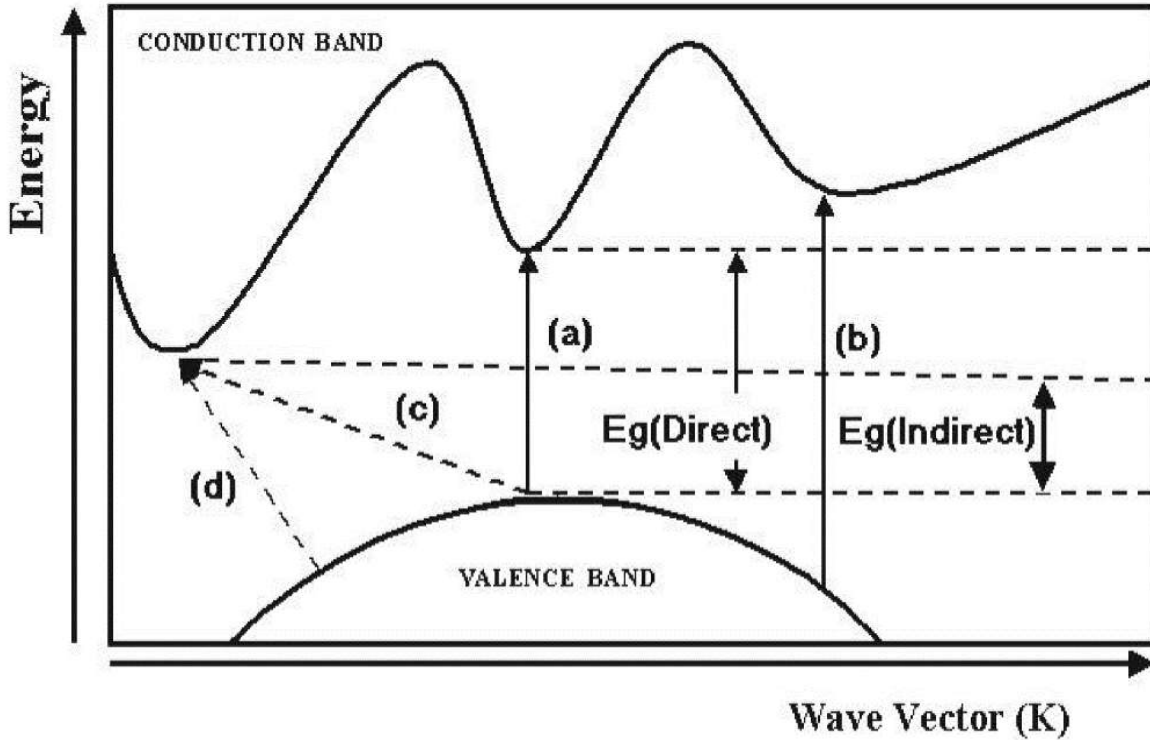
A- الانتقالات المباشرة (Direct Transitions): تحدث هذه الانتقالات عندما تقع كل من قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل على نفس النقطة في فضاء متجه الموجة (k) بحيث يتحقق الشرط $(\Delta k=0)$ ، وتنتقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل دون حدوث امتصاص أو انبعاث للفوتونات حيث يكون زخم الإلكترون محفوظاً ويوجد نوعين من هذه الانتقالات:

(i) **المباشرة المسموحة $(\gamma=\frac{1}{2})$ (Allowed-direct):** في هذا الانتقال تكون طاقة الفوتونات الساقطة كافية لتمتصها الإلكترونات الموجودة في قمة حزمة التكافؤ وتعتبر فجوة الطاقة إلى قعر حزمة التوصيل.

(ii) **المباشرة الممنوعة $(\gamma=\frac{1}{3})$ (Forbidden-direct):** تكون طاقة الفوتونات الساقطة في هذا النوع من الانتقال كافية لتمتصها الإلكترونات الموجودة في مستويات طاقة أقل من قمة حزمة التكافؤ وتعتبر فجوة إلى قعر حزمة التوصيل بشرط بقاء الزخم محفوظاً $(\Delta k=0)$.

B- الانتقالات غير المباشرة (Indirect Transitions): تحدث هذه الانتقالات عندما يكون قعر حزمة التوصيل غير متطابق مع قمة حزمة التكافؤ في فضاء متجه الموجة $(\Delta k \neq 0)$ ، حيث لا يتم الانتقال بصورة عمودية ويكون زخم الإلكترونات غير محفوظ ويصاحب الانتقال انبعاث أو امتصاص فوتونات من قبل الشبكة البلورية لتحقيق مبدأ حفظ الزخم، ويوجد نوعان من هذه الانتقالات:

- (i) غير المباشرة المسموحة ($\gamma=2$ Allowed-indirect): تحدث هذه الانتقالات بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل بصورة غير عمودية.
- (ii) غير المباشرة الممنوعة ($\gamma=3$ Forbidden-indirect): تنتقل الإلكترونات في هذا النوع من المستويات المجاورة لقمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل بصورة غير عمودية. (الدليمي، 2013)



الشكل (2-4): آليات الانتقال الإلكتروني: (a) مباشر مسموح، (b) مباشر ممنوع، (c) غير مباشر مسموح، (d) غير مباشر ممنوع. (الدليمي، 2013)

Urbach Energy (6-4-2) طاقة أرباخ (E_u)

تمثل طاقة أرباخ (E_u) عرض ذيل المستويات الموضعية (Tail of localized states) داخل فجوة الطاقة المحظورة (E_g) والمتعلقة بالطبيعة غير البلورية للمادة حيث تتناسب مع درجة عدم التبلور، ويمكن حسابها من المعادلة (2-11) بعد كتابتها بالشكل الآتي:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_u} \dots \dots \dots (12 - 2)$$

وعند رسم العلاقة (2 - 12) نحصل على خط مستقيم يمثل مقلوب ميله طاقة أرباخ.

(Zarrinkhameh *et al.*, 2014)

7-4-2 ثابت العزل البصري المعقد (ϵ^*)

Complex Optical Dielectric Constant

يعتبر ثابت العزل البصري المعقد (ϵ^*) من الثوابت البصرية المهمة التي تصف تفاعل الموجة الكهرومغناطيسية مع المادة، ويعتمد على تردد الموجة الساقطة ونوع الوسط، ويعبر عنه رياضياً بالصيغة الآتية:

$$\epsilon^* = \epsilon_r + i\epsilon_i \dots \dots \dots (13 - 2)$$

حيث (ϵ_r) هو الجزء الحقيقي من ثابت العزل ويمثل مقدار تباطؤ الضوء في المواد البوليمرية، و (ϵ_i) هو الجزء الخيالي من ثابت العزل ويمثل مقدار الطاقة الممتصة بسبب المجال الكهربائي المتولد من حركة ثنائي القطب، ويرتبط جزئي ثابت العزل البصري بمعامل الانكسار (η) ومعامل الخمود (K') بالعلاقات التالية:

$$\epsilon_r = \eta^2 - K'^2 \dots \dots \dots (14 - 2)$$

$$\epsilon_i = 2\eta K' \dots \dots \dots (15 - 2)$$

ويمكن حساب نسبة تركيز الحاملات الحرة إلى الكتلة الفعالة للحاملات ($\frac{N_f}{m^*}$)، ومعرفة قيم ثابت العزل عند الترددات العالية (ϵ_∞) بالاعتماد على الجزء الحقيقي من ثابت العزل وحسب العلاقة الآتية:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty - \left(\frac{e^2}{4\pi c^2 \epsilon_0} \right) \left(\frac{N_f}{m^*} \right) \lambda^2 \dots \dots \dots (16 - 2)$$

حيث (e) شحنة الإلكترون، (ϵ_0) ثابت سماحية الفراغ.

(Mark, 2001) (Bhavsar and Tripathi, 2016) (Alias *et al.*, 2013)

2-5 الخصائص الكهربائية للبوليمرات

Electrical Characterization of Polymers

حازت المواد البوليمرية أهمية صناعية كبيرة بسبب المدى الواسع من الخواص الكهربائية الذي تمتلكه هذه المواد، حيث تستخدم كمواد عازلة في الكثير من التطبيقات بسبب خصائصها العزلية، وكذلك تستخدم كمواد الكتروليتية أو موصلات بعد تحسين توصليتها الكهربائية، واجريت الكثير من البحوث لتحسين الخواص الكهربائية عن طريق زيادة حركية السلاسل البوليمرية ومزج البوليمرات وازافة الأملاح والمواد النانوية والملدانات. وتدرس هذه الخواص - كالتوصيلية الكهربائية وثابت العزل الكهربائي - كدالة لدرجة الحرارة (T) وتردد المجال الكهربائي (ω) بعد وضع النموذج بين قطبي متسعة وتسلط مجال كهربائي عليه.

Polarization in Polymers

2-5-1 الاستقطاب في البوليمرات

تمتلك بعض البوليمرات عزم ثنائي قطب كهربائي بشكل دائم بسبب طبيعة القوى الجزيئية بين سلاسل البوليمر وتدعى بالبوليمرات القطبية (Polar polymers)، وعند وضع هذه المواد بين قطبي متسعة وتسلط مجال كهربائي فإن مراكز الشحنات داخل البوليمر تعيد ترتيب نفسها حيث تتحرك الشحنة الموجبة للثنائي باتجاه القطب السالب للمتسعة وتندفع الشحنة السالبة للثنائي بالتجاه الآخر وتدعى هذه العملية بالاستقطاب (p) (Fava, 1980)، ويعرف الاستقطاب بأنه عزم ثنائي القطب المحتث لوحدة الحجم من العازل ويعطى بالعلاقة الآتية:

$$P = N_V \alpha_T E \dots \dots \dots (17 - 2)$$

حيث (N_V) عدد الجزيئات المستقطبة في وحدة الحجم، (α_T) الاستقطابية الكلية، (E) شدة المجال الكهربائي.

ويمكن أن يحدث الاستقطاب بطرق مختلفة منها:

(i) الاستقطاب الإلكتروني (P_e) (Electronic Polarization): يحدث هذه النوع من

الاستقطاب نتيجة لابتعاد مراكز الشحنة الموجبة والسالبة في الذرات أو الجزيئات بتأثير المجال الكهربائي، حيث تنزاح السحابة الإلكترونية باتجاه القطب الموجب وتنزاح النوى إزاحة بسيطة باتجاه القطب السالب، ويعطى بالعلاقة الآتية:

$$P_e = \alpha_e E \dots \dots \dots (18 - 2)$$

حيث (α_e) تمثل الاستقطابية الإلكترونية، (E) شدة المجال الكهربائي.

(ii) **الاستقطاب الأيوني (P_i) (Ionic Polarization):** يحدث هذا الاستقطاب في المواد

التي تمتلك ذرات غير متعادلة كهربائية بسبب وجود الأواصر الأيونية، حيث يعمل المجال الكهربائي على إزاحة هذه الذرات باتجاهات معينة حسب نوع شحنتها ويؤدي هذا إلى ظهور عزم ثنائي قطب محتث، ويعبر عن الاستقطاب الأيوني بالعلاقة الآتية:

$$P_i = \alpha_i E \dots \dots \dots (19 - 2)$$

حيث (α_i) تمثل الاستقطابية الأيونية.

(iii) **الاستقطاب البيني (P_s) (Intersectional Polarization):** يعرف الاستقطاب

البيني بأنه عملية جمع الشحنات المتعكسة حول العيوب البلورية وهذا يؤدي إلى تكوين ثنائيات مستقطبة، ويعتمد هذا النوع من الاستقطاب على الخواص التركيبية للمادة ويعطى بالعلاقة:

$$P_s = \alpha_s E \dots \dots \dots (20 - 2)$$

حيث (α_s) تمثل الاستقطابية البينية.

(IV) **الاستقطاب التوجيهي (P_d) (Orientation Polarization):** تمتلك المواد غير

المتناظرة عزوما جزئياً قطبية دائمة باتجاهات مختلفة، وعند تسليط مجال كهربائي على هذه المواد تترتب هذه الثنائيات باتجاه المجال الكهربائي وتعرف هذه العملية بالاستقطاب التوجيهي، ويعبر عنها بالعلاقة:

$$P_d = \alpha_d E \dots \dots \dots (21 - 2)$$

حيث (α_d) تمثل الاستقطابية التوجيهية.

وعلى هذه الأساس تعرف الاستقطابية الكلية (α_T) للمادة بالعلاقة الآتية:

$$\alpha_T = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_s + \alpha_d \dots \dots \dots (22 - 2)$$

(النعمي، 2005)

Electrical Dielectric Constant

2-5-2 ثابت العزل الكهربائي (ϵ')

يعرف ثابت العزل الكهربائي لمادة معينة بأنه النسبة بين سعة المتسعة الحاوية بين قطبيها على هذه المادة إلى سعتها عندما يكون العازل فراغ، ويعبر ثابت العزل عن مقدار الشحنة المخزونة في المادة، تعتمد قيم ثابت العزل في النماذج البوليمرية على طبيعة البوليمر وابعاده، وتنخفض بارتفاع درجة الحرارة (T) وتردد الزاوي للمجال الكهربائي المسلط (ω). ويتم حساب قيم ثابت العزل من العلاقة الآتية: (Bicerano, 2009) (El-Sayed *et al.*, 2013)

$$\epsilon' = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A_p} \dots \dots \dots (23 - 2)$$

حيث: (C_p) السعة الكهربائية للنموذج، (d) سمك النموذج، (A_p) مساحة قطبي المتسعة.

3-5-2 التوصيلية الكهربائية في البوليمرات (σ)

Electrical Conductivity of Polymers

تكتسب بعض المواد البوليمرية خاصية التوصيل الكهربائي الأيوني بعد تطعيمها ببعض الأملاح حيث تقوم الأيونات المتفككة بنقل التيار الكهربائي عن طريق الارتباط بسلاسل البوليمر والحركة عليها، وتعتمد هذه التوصيلية على درجة الحرارة وطبيعة المادة حيث تزداد بزيادة الطور الغير المتبلور نتيجة لانخفاض حواجز الجهد التي يتوجب على الأيونات قفزها للانتقال بين المجاميع الوظيفية المختلفة في سلاسل البوليمر، كما تتغير بشكل ملحوظ مع كمية الأملاح المضافة حيث تبدأ بالارتفاع مع زيادة تركيز الملح نتيجة لارتفاع عدد الأيونات الحرة وتصل إلى قيمة عظمى ثم تبدأ بالانخفاض عند الاستمرار بإضافة الملح نتيجة لاعادة التحام الأيونات الحرة واعاقتها لحركة السلاسل المقطعية. (Wui, 2013)

إن التوصيلية الكهربائية الكلية (σ) في المواد البوليمرية هي مجموع التوصيلية المستمرة (σ_{ac}) والتي تظهر نتيجة لوجود الشحنات الحرة في البوليمر والتوصيلية المتناوبة (σ_{ac}) والتي تأتي من تحرير الشحنات المحتجزة في مستويات العيوب بتأثير الترددات العالية للمجال الكهربائي المسلط على المادة، ويمكن التعبير رياضياً عن التوصيلية الكلية بقانون القوة لجونشر (Jonscher's Univesral Power Law) حسب العلاقة الآتية:

$$\sigma = \sigma_{ac} + \sigma_{ac}(\omega) \dots \dots \dots (24 - 2)$$

ويتم حساب التوصيلية المتناوبة بالاعتماد على قيم التوصيلية الكهربائية (G_s) للنماذج حسب العلاقة الرياضية الآتية:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{dG_s}{A_p} \dots \dots \dots (25 - 2)$$

ومن الممكن استخدام قيم التوصيلية المتناوبة المحسوبة من العلاقة (25 - 2) لحساب قيم التوصيلية الكهربائية المستمرة وتحديد ميكانيكية التوصيل الكهربائي باستخدام قانون الموند - ويست (Almond-West Universal Power Law) والذي يأخذ الصيغة الآتية:

$$\sigma_{ac}(\omega) = D\omega^s \dots \dots \dots (26 - 2)$$

حيث تمثل (D) ثابت يعتمد على درجة الحرارة، (s) التردد الأسّي وهو بدون وحدات ويتراوح بين (0) و(1) ويمكن من خلاله تحديد ميكانيكية التوصيل الكهربائي الذي تقوم به الأيونات، ويتم حساب قيم (s) بأخذ اللوغارتم الطبيعي للعلاقة (26-2): (Hench, 1990)

$$\log(\sigma_{ac}) = \log(D) + s \log(\omega) \dots \dots \dots (27 - 2)$$

وعند رسم العلاقة السابقة نحصل على خط مستقيم يمثل ميله (s)، وتقاطعه مع المحور الصادي عند ($\omega=0$) يمثل قيمة التوصيلية المستمرة (σ_{dc}) والتي تعتمد بصورة عامة على درجة الحرارة حيث يؤدي ارتفاعها إلى زيادة الحجم الحر في سلاسل البوليمر وترتفع قابليتها على الحركة المقطعية مما يزيد قابلية الأيونات على الحركة. وتخضع التوصيلية في أغلب البوليمرات لقانون أرينوس الأسّي (Arrhenius Exponential Law) الذي يأخذ المعادلة التالية:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \dots \dots \dots (28 - 2)$$

حيث (T) درجة الحرارة المطلقة، (σ_0) التوصيلية الكهربائية عند درجات الحرارة المرتفعة جداً ($T \rightarrow \infty$)، (K_B) ثابت بولتزمان، (E_a) طاقة التنشيط (Activation Energy) والتي تمثل الطاقة اللازمة للأيونات لتحرير نفسها من حالاتها الموضعية (Localized States) وترتفع التوصيلية الكهربائية عند انخفاض قيمتها وتعد عملية مزج البوليمرات من الطرق الفعالة لخفض طاقة التنشيط، ويتم حسابها بأخذ اللوغارتم الطبيعي للمعادلة (28 - 2):

$$\log(\sigma_{dc}) = \log(\sigma_0) - \left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \dots \dots \dots (29 - 2)$$

وعند رسم $\log(\sigma_{dc})$ كدالة لـ $\left(-\frac{1}{T}\right)$ يمكن حساب (E_a) من ميل الخط المستقيم.

(Philippe, 1992) (Abdullah *et al.*, 2017–b)

Rice and Roth Model

4-5-2 موديل رايس و روث

تعتمد التوصيلية الأيونية في المواد البوليمرية على عاملين هما الكثافة العددية لناقلات الشحنة (η_i) وحركية ناقلات الشحنة (μ) . ويعد موديل رايس وروث للتوصيلية الأيونية من الموديلات المهمة التي يمكن تطبيقها على المواد البوليمرية لحساب الكثافة العددية لناقلات الشحنة ودراسة تأثيرها على الخواص الكهربائية الأخرى وبحسب هذا الموديل فإنّ هناك فجوة طاقة في الموصلات الأيونية يتوجب على الأيونات الموجودة في الحالات الموضعية الأيونية (Ionic Localized States) أن تجتازها لتعبر إلى حالات الأيون الحر (Free Ion Like states) وذلك باكتسابها طاقة حرارية كافية، ويمكن حساب الكثافة العددية لهذه الأيونات من الصيغة العامة للموديل والتي تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\sigma_{dc} = \frac{2}{3} \left[\frac{(Ze)^2}{KTm_c} \right] \eta_i E_a \tau \exp \left(\frac{E_a}{K_\beta T} \right) \dots \dots (30 - 2)$$

حيث تمثل (Z) تكافؤ الأيون، (m_c) كتلة حاملات الشحنة، (τ) زمن حركة حاملات الشحنة بين اصطدامين متتالين وبحسب من العلاقة الآتية:

$$\tau = \frac{l}{v} \dots \dots \dots (31 - 2)$$

تمثل (l) معدل طول المسار الحر بين اصطدامين متتالين، و (v) سرعة الأيون المتحرك وتحسب من العلاقة الآتية:

$$v = \left(\frac{2E_a}{m_c} \right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (32 - 2)$$

وبمعرفة الكثافة العددية لحاملات الشحنة وقيمة التوصيلية الكهربائية المستمرة يمكن حساب حركية الأيونات من العلاقة الآتية:

$$\mu = \frac{\sigma_{dc}}{\eta_i e} \dots \dots \dots (33 - 2)$$

(Majid and Arof, 2005) (Salleh, 2016)

الفصل الثالث

الأجهزة المستخدمة

وتقنية العمل

Chapter Three

Experimental Part

Introduction**1-3 المقدمة**

يتضمن هذا الفصل ثلاثة أقسام، القسم الأول تعريف بالمواد الكيميائية المستخدمة في هذه الدراسة، ويتناول القسم الثاني الخطوات العملية المتبعة لتحضير نماذج مزيج البوليمر (Polymer Blending)، ونماذج البوليمر إلكترولايت الصلبة (SPES)، فيما يتضمن القسم الثالث التقنيات المستخدمة لفحص الخواص البصرية والكهربائية والتركيبية للنماذج.

استخدمت طريقة قولبة المحلول (Solution Casting) لتحضير كافة النماذج في هذا البحث، وتعد من أبسط الطرق وتمتاز كذلك بانخفاض التكاليف، وطبقاً لهذه الطريقة يتم سكب المحلول الحاوي على البوليمر والمذيب والملح في صحن انماء مختبرية (Petri Dish) بعد تذويب المكونات ومزجها بشكل جيد، ويتم تبخير المذيب إما بترك الصحن في مكان جاف أو باستخدام الأفران ومفرغات الهواء كي تترسب المواد المتبقية بشكل فلم.

Used Chemicals**2-3 المواد الكيميائية المستخدمة****Chitosan****1-2-3 الشيتوزان**

الشيتوزان (CH) المستخدم في هذا البحث أمريكي المنشاء مجهز من شركة (Sigma-Aldrich)، درجة الغاء الأستلة لهذا البوليمر (75%) ووزنه الجزيئي بحدود ($M_n=1.1 \times 10^5$ g/mol) وهو بشكل مسحوق ناعم لونه أبيض مائل للصفرة ويذوب في الماء بوجود حامض الخليك بتراكيز قليلة.

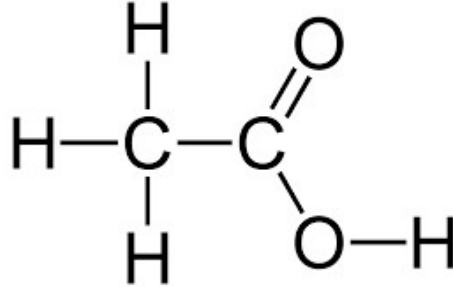
Methylcellulose**2-2-3 الميثيل سيليلوز**

الميثيل سيليلوز (MC) المستخدم أمريكي المنشاء ومجهز أيضاً من شركة (Sigma-Aldrich)، وزنه الجزيئي ($M_n=8.8 \times 10^4$ g/mol) ودرجة التعويض (1.9) وهي ضمن المدى الذي يجعله قابلاً للذوبان في الماء بدرجة حرارة الغرفة، وهو بشكل مسحوق أبيض ناعم.

Acetic Acid**3-2-3 حامض الخليك**

هو حامض عضوي عديم اللون صيغته الكيميائية (CH_3COOH) وله مجموعتان وظيفيتان هما مجموعة الأسيتيل (Ac) ومجموعة الهيدروكسيل (OH) موضحة في الشكل

(1-3)، وقد استخدم حامض الخليك في هذا البحث ليساعد على ذوبان الشيتوزان في الماء وهو الماني المنشاء مجهز من شركة (Merck) درجة أسه الهيدروجيني (PH=2.5) ووزنه الجزيئي ($M_n = 60.05 \text{ g/mol}$) ونقاوته (96%).

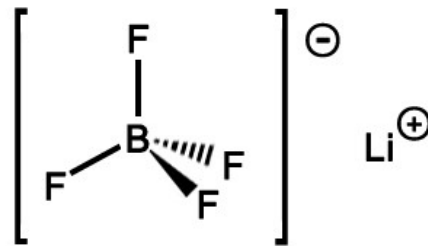


الشكل (1-3): جزيئة حامض الخليك (CH_3COOH).

Lithium Tetrafluoroborate Slat

4-2-3 ملح تيترافلوروبريت الليثيوم

هو مركب كيميائي لاعضوي صيغته (LiBF_4) جزيئته موضحة في الشكل (2-3) ويكون بشكل بلورات بيضاء اللون ومستقرة كيميائياً، لقد استخدم ملح تيترافلوروبريت الليثيوم في هذا البحث كمصدر أيوني لتحضير نماذج البوليمر إلكترولايت وهو ألماني المنشاء مجهز من شركة (Merck)، ووزنه الجزيئي ($M_n = 94.47 \text{ g/mol}$) و نقاوته ($\geq 97\%$).



الشكل (2-3): جزيئة ملح تيترافلوروبريت الليثيوم (LiBF_4).

Samples Preparation

3-3 تحضير النماذج

يتضمن هذا القسم خطوات تحضير نماذج مزيج الشيتوزان والميثيل سيليلوز (CH:MC) بنسب وزنية مختلفة، وتحضير نماذج البوليمرات الإلكترونية الصلبة باستخدام ملح تيترافلوروبريت الليثيوم (LiBF₄).

3-3-1 تحضير نماذج مزيج بوليمري الشيتوزان والميثيل سيليلوز (CH:MC)

حُضِرَت نماذج (CH:MC) باستخدام طريقة قولبة المحلول وكما يأتي:

- i. يوزن (5 g) من الشيتوزان و (5 g) من الميثيل سيليلوز ويوضع كل منهما في بيكر زجاجي نظيف.
- ii. يضاف (500 ml) من الماء المقطر الذي يحوي حامض الخليك بتركيز (2 %) إلى الشيتوزان، و (200 ml) من الماء المقطر إلى الميثيل سيليلوز ويغطى البيكرين لتقليل عملية التبخر.
- iii. يوضع كل بيكر على جهاز التدوير المغناطيسي بسرعة (300 rpm) وبدرجة حرارة الغرفة، لمدة يومين حتى ذوبان كل المسحوق في المذيب والحصول على محلول متجانس.
- iv. تحضر نماذج مزيج البوليمر بمزج خمس احجام مختلفة من البوليمرين في بيكرات نظيفة بحيث يحتوي كل نموذج على (2 g) من البوليمر كما موضح في الجدول (3-1).
- v. توضع محاليل مزيج البوليمر على جهاز التدوير المغناطيسي بسرعة (300 rpm) وبدرجة حرارة الغرفة، لمدة (45 min) حتى امتزاج المحلولين.
- vi. تصب المحاليل في صحن انماء مختبرية، ويتم وضعها في فرن بدرجة حرارة (213 K) لعدة أيام كي يتبخر المذيب
- vii. وتحفظ في مفرغة هواء مع أكياس جل السيليكا (Silica Gel) لاكمال تجفيفها ومنع الرطوبة عنها إلى حين إجراء الفحوصات اللازمة عليها.

الجدول (1-3): تحضير نماذج (CH:MC).

No	CH:MC	CH		MC	
		Mass (g)	Solvent (ml)	Mass (g)	Solvent (ml)
1	100:0	2	200	0	0
2	75:25	1.5	150	0.5	20
3	50:50	1	100	1	40
4	25:75	0.5	50	1.5	60
5	0:100	0	0	2	80

2-3-3 تحضير نماذج البوليمر إلكترولايت (CH:MC: LiBF₄)

بعد إجراء اختبارات طيف حيود الأشعة السينية (XRD) ومحول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ودراسة الخواص الكهربائية والبصرية لجميع النماذج المثبتة في الجدول (1-3)، أختيرت النسبة الثانية [CH:MC 75:25] لإضافة ملح (LiBF₄) إذ امتلكت أفضل المواصفات اللازمة لتحضير نماذج البوليمر إلكترولايت (كما موضح في الفصل الرابع).

وأضيف ملح نيترافلوربريت الليثيوم بنسب مئوية ضمن القيم (5% - 50%) وبزيادة مقدارها (5%) لدراسة تأثير التراكيز المختلفة من الملح على خواص النماذج، وحُسب الوزن المكافئ للنسب المئوية (LiBF₄ (g)) باستخدام العلاقة التالية :

$$\text{LiBF}_4 \text{ (g)} = 2.0 \times \left(\frac{\text{Salt}\%}{100\% - \text{Salt}\%} \right) \dots \dots \dots (1 - 3)$$

وجميع الأوزان مثبتة بالجدول (2-3)، وأعطيت النماذج المحضرة الرمز (SPE+ Salt wt.%) لسهولة التعامل معها في البحث .

الجدول (2-3): الأوزان المكافئة للنسب المئوية لملح (LiBF₄).

Name	LiBF ₄ wt.%	LiBF ₄ (g)
SPE5	5	0.105
SPE10	10	0.222
SPE15	15	0.352
SPE20	20	0.5
SPE25	25	0.666
SPE30	30	0.857
SPE35	35	1.076
SPE40	40	1.333
SPE45	45	1.636
SPE50	50	2

خطوات التحضير:

- i. أتبع الخطوات (i → v) المذكورة في الفقرة السابقة لتحضير محاليل من مزيج الشيتوزان والميثيل سيليلوز بنسبة (CH:MC 75:25).
- ii. يوزن (0.105 g) من تيترافلوروبريت الليثيوم في بيكر زجاجي نظيف، ويضاف إليه (5 ml) من الماء المقطر.
- iii. يضاف المحلول الناتج من الخطوة (ii) إلى مزيج البوليمر ويغطى البيكر ويوضع على جهاز التدوير المغناطيسي لمدة (45 min) بدرجة حرارة الغرفة وبسرعة (300 rpm) ثم يصب الناتج النهائي في صحن انماء مختبري.
- iv. يتم تكرار الخطوات السابقة لتحضير النسب الأخرى المثبتة في الجدول (2-3).

٧. تترك جميع النماذج لعدة أيام في فرن درجة حرارته (213 K) حتى تجف وتحفظ في مفرغة هواء مع أكياس جل السيليكا (Silica Gel) لإكمال تجفيفها ومنع الرطوبة عنها.

3-4 التقنيات المستخدمة في فحص النماذج

3-4-1 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) Scanning Electron Microscopy

تستخدم تقنية المجهر الإلكتروني الماسح بشكل واسع في فحص نماذج مزيج البوليمر والبوليمر إلكترولايت لدراسة الإمتزاج الحاصل بين مكوناتها عبر رصد الأطوار المنفصلة وغير المنفصلة المتكونة في النماذج وعلى سطوحها (Sheha *et al.*, 2012)، ويقوم مبدأ عمل الجهاز على إسقاط حزمة من الإلكترونات بواسطة المسدس الإلكتروني على العينات التي يتم طلاؤها عادة بطبقة معدنية رقيقة لجعلها موصلة، ويتم تعجيل الإلكترونات بواسطة مجال كهربائي عالي الفولتية ثم يتم تمريرها في عدسات مغناطيسية لتقليل انفرجعية الحزمة الساقطة على العينة وتتفاعل مع الطلاء المعدني الذي يطلق وابل من اللالكترونات نحو شاشة متفلورة تعطي صور لسطح العينات. (Goldstien *et al.*, 2007)

لقد استعمل المجهر الإلكتروني الماسح طراز (Tescan Vega 3) الموجود في دائرة بحوث المواد في وزارة العلوم والتكنولوجيا العراقية والمبين في الشكل (3-3)، وطلبت العينات بطبقة رقيقة من الذهب باستخدام وحدة طلاء من طراز (Emitech K550X) تحت ضغط مقداره (10^{-3} par) وكان تيار الطلاء (25 mA).

3-4-2 حيود الأشعة السينية (XRD) X-Ray Diffraction

تعد تقنية حيود الأشعة السينية من الطرائق المهمة لدراسة الطبيعة البلورية للمادة عبر تفاعل الموجة الكهرومغناطيسية مع التراكيب البلورية التي تتسبب في حيود هذه الموجات التي لها أطوالها الموجية مقاربة للمسافات بين الذرات في البلورة، وتنتج الأشعة السينية بقصف هدف معدني ذو درجة إنصهار عالية بحزمة من الإلكترونات المعجلة بواسطة فرق جهد عالي في أنبوية مفرغة من الهواء. (بليمر، 1971)

استخدم في هذا البحث جهاز حيود الأشعة السينية طراز (XPERT-PRO) الموجود في كلية علوم الأرض في جامعة السليمانية والمبين في الشكل (3-4)، وكانت فولتية تعجيل

الإلكترونات (40 KV) ومقدار التيار (40 mA)، وطول موجة الأشعة ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)، وسجلت شدة الحيود في زاوية تشتت ضمن المدى ($10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$) وبزيادة مقدارها (0.1°)، وتم استخدام برنامج (Fityk) لتحليل نتائج الحيود وحساب العرض الكلي عند منتصف أعلى سعة (FWHM) وحساب درجة التبلور للنماذج المحضرة.



الشكل (3-4): جهاز حيود الأشعة السينية (XRD).



الشكل (3-3): المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

3-4-3 مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)

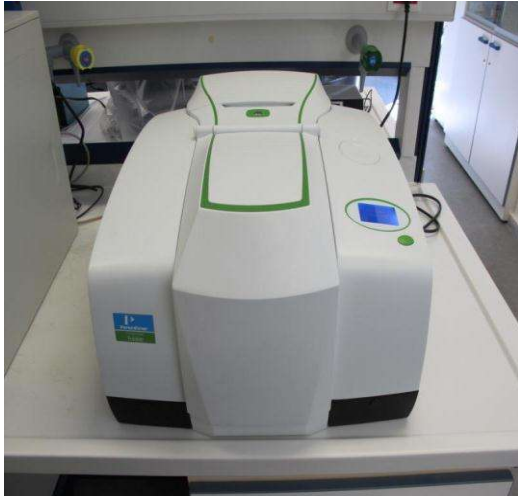
Ultraviolet- Visible Spectrometer

يستخدم مطياف الأشعة (UV-Vis) لدراسة طيف الامتصاص وحساب الثوابت البصرية وتحديد آلية الانتقال الإلكتروني وأنوعها للنماذج، أُخذت أطيف الامتصاص بواسطة مطياف من طراز (Lambda 25) مبين في الشكل (3-5)، ويعمل المطياف بحزمتين من الضوء (Double Beam) بأطوال موجية ضمن المدى ($190 \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$).

3-4-4 محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

Fourier Transform Infrared Spectrometer

استخدمت تقنية (FTIR) لإيجاد أطياف النفاذية للنماذج البوليمرية في منطقتي الأشعة تحت الحمراء والتي يمكن من بواسطتها إيجاد التفاعل بين البوليمرات الممزوجة وقابليتها على إذابة الأملاح، و حددت الأطياف بواسطة جهاز من طراز (Perkin Elmer LR-64912C) موضح بالشكل (3-6) وضمن مدى من الأعداد الموجية ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).



الشكل (3-6): محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR).



الشكل (3-5): مطياف (UV-Vis).

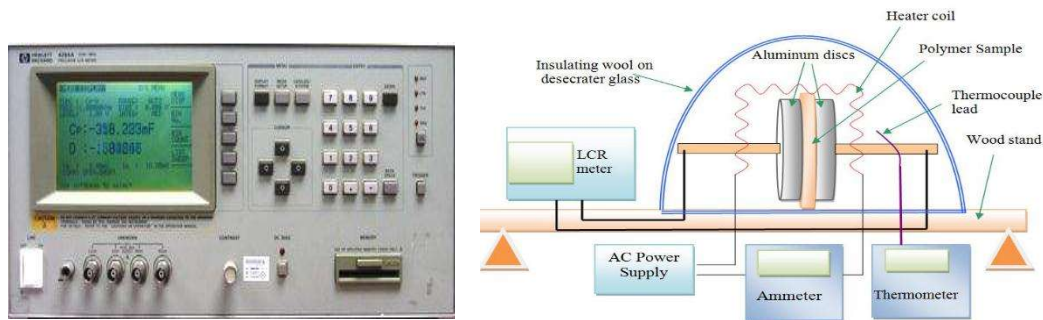
3-4-5 منظومة قياس الخواص الكهربائية

Electrical Properties Measurement System

درست الخواص الكهربائية للنماذج باستخدام المنظومة الموضحة في الشكل (3-7)، وتتألف من الأجزاء الآتية:

- أ. محرار رقمي (Digital thermometer): يستخدم لقياس درجة حرارة النظام بواسطة مجس حراري من النوع (T-type).

- ii. **مصدري حراري (Heat Source):** يتكون من هيتز كهربائي معزول مغطى بالسيراميك يتصل بمصدر متغير للتيار المتناوب، ويتم التحكم بدرجة حرارة النظام عن طريق التحكم بالتيار المار داخل السلك.
- iii. **عازل حراري (Thermal insulator):** تعزل العينات حرارياً عن المحيط الخارجي لتحقيقي التوازن الحراري باستخدام قاعدة خشبية تثبت عليها العينة وتغطى بحاوية زجاجية ثم يلف النظام بقطعة من الصوف.
- iv. **المتسعة (Capacitor):** استخدمت في هذا البحث متسعة مصنوعة من مادة الألمنيوم قطر قطبيها (2.5 cm)، ويتصل كل قطب من أقطابها بناص حلزوني لتثبيت العينات داخل المتسعة.
- v. **جهاز (LCR- Meter):** ربط قطبي المتسعة إلى جهاز (LCR) من طراز (Agilent 4284A precision) لقياس السعة (Capacitance) والمقاومة (Resistance) والتوصيلية (Conductance)، الجهاز موضح بالشكل (3-8) ويعمل بمدى من الترددات (10⁶-20 Hz)، ويتصل الجهاز ببرنامج (Lab View) الذي يمكن من خلاله التحكم بمدى الترددات وعددها.



الشكل (3-7): منظومة قياس الخواص الكهربائية و واجهة جهاز (LCR).

الفصل الرابع

خصائص مزيج البوليمر

(CH:MC)

Chapter Four

Characterization of

Polymer Blends

(CH:MC)

1-4 المقدمة

درست في هذا الفصل خواص نماذج مزيج البوليمر المحضرة من بوليمري الشيتوزان والميثيل سيليلوز بنسب وزنية مختلفة (CH:MC)، إذ يتضمن الجزء الأول دراسة الخواص التركيبية بتحليل نتائج طيف حيود الأشعة السينية (XRD)، فيما يتناول الجزء الثاني طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والذي استخدم لدراسة تركيب النماذج وفهم طبيعة التفاعلات بين البوليمرين.

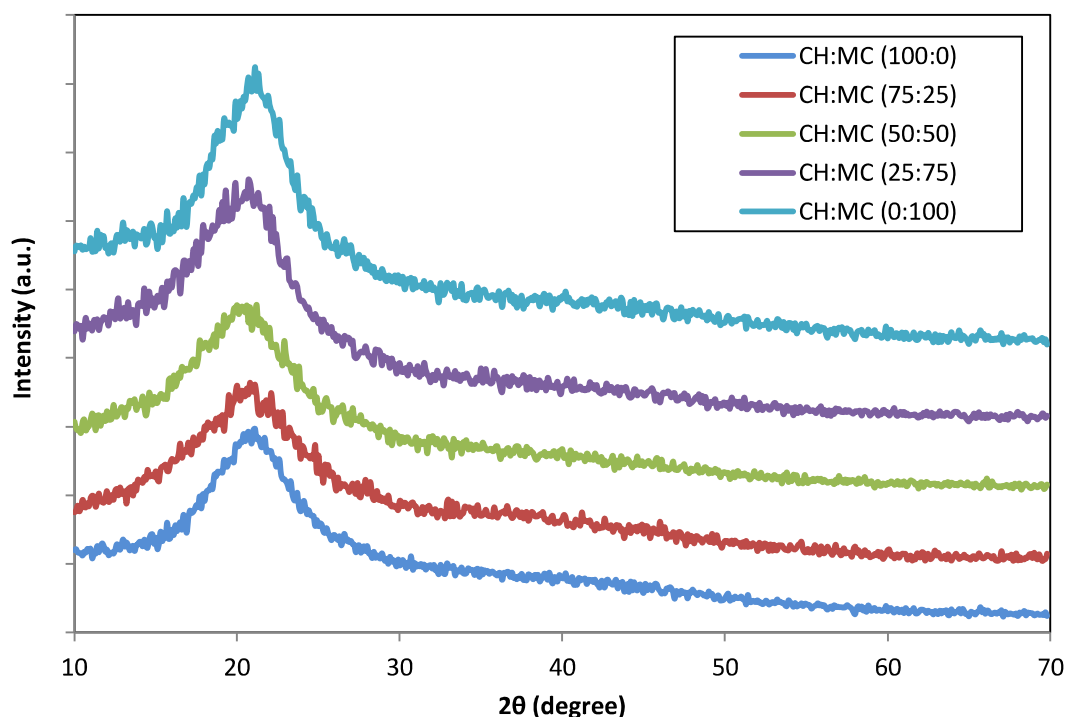
وتضمن الجزء الثالث دراسة الخواص البصرية للنماذج في منطقة الطيف المرئي والأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) وحساب قيم الثوابت البصرية وتحديد نوع الانتقال الإلكتروني السائد، أما الجزء الرابع فتناول دراسة الخواص الكهربائية للنماذج وحساب قيم الثوابت الكهربائية بالاعتماد على قيم التوصيلية (G_s) والسعة (C_p) المقاسة بواسطة جهاز (LCR-meter).

2-4 تحليل طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لنماذج مزيج الشيتوزان والميثيل سيليلوز (CH:MC Blends)

إن معرفة العوامل التركيبية الخاصة بالمواد تعد وسيلة مهمة لتفسير الكثير من الخواص الفيزيائية المتعلقة بها. وتعتبر تقنية حيود الأشعة السينية مصدراً أساسياً لمعرفة البنية البلورية للمواد البوليمرية (الجمال، 1990). وتعتمد قيم درجة التبلور (X_c) في مزيج البوليمر بشكل أساسي على نسب البوليمرات الداخلة في تكوينه والتي لها درجات تبلور مختلفة.

سُجّل طيف حيود الأشعة السينية لنماذج مزيج الشيتوزان والميثيل سيليلوز المحضرة حسب النسب [CH:MC 100:0 75:25 50:50 25:75 0:100] وبزاوية حيود ضمن المدى الزاوي ($10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$) وبزيادة مقدارها (0.1°)، كما موضح في الشكل (1-4).

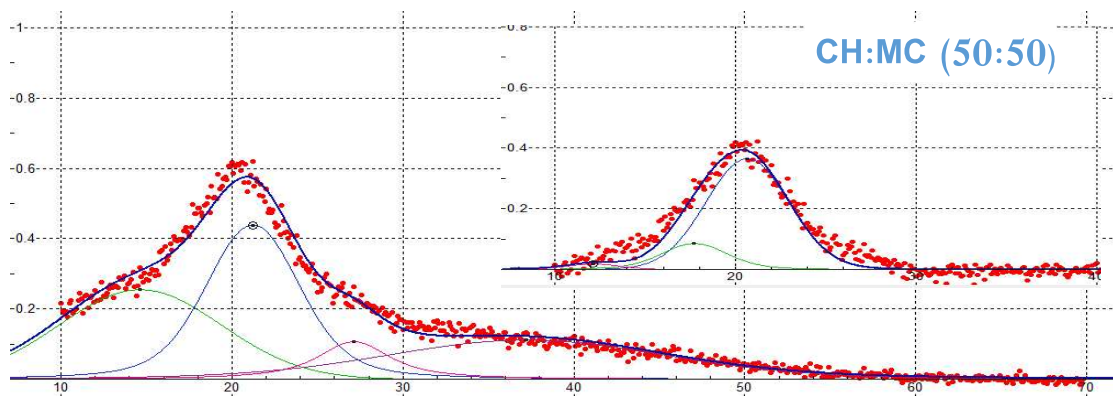
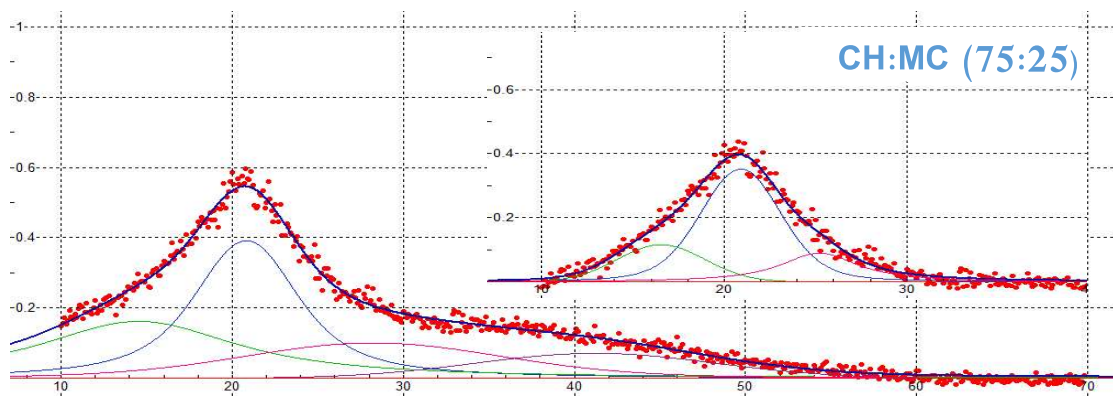
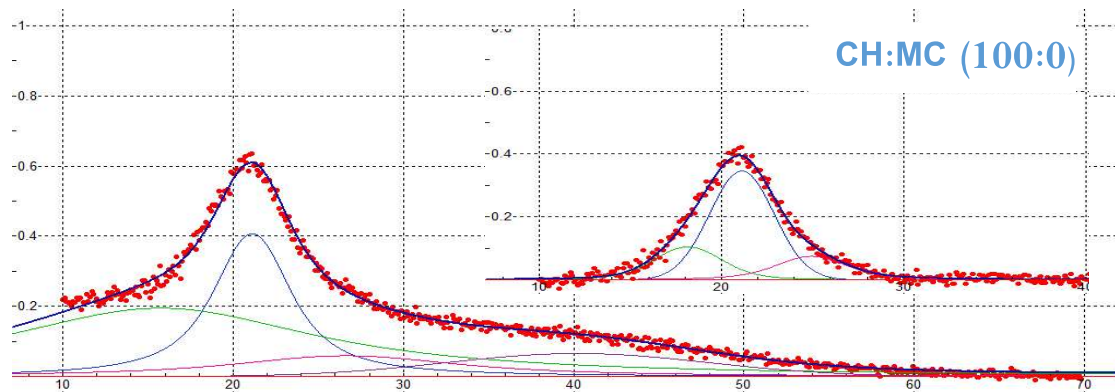
تظهر في طيف الشيتوزان قمة واسعة ذات شدة مرتفعة عند ($2\theta = 21.3^\circ$) تمثل حيود الأشعة السينية في المناطق شبه المتبلورة من البوليمر، وهي مقاربة للقمة التي وجدها (Yahya and Arof, 2003)، إن ظهور القمة السابقة يشير إلى الطبيعة شبه المتبلورة (Semi-crystalline) للشيتوزان.

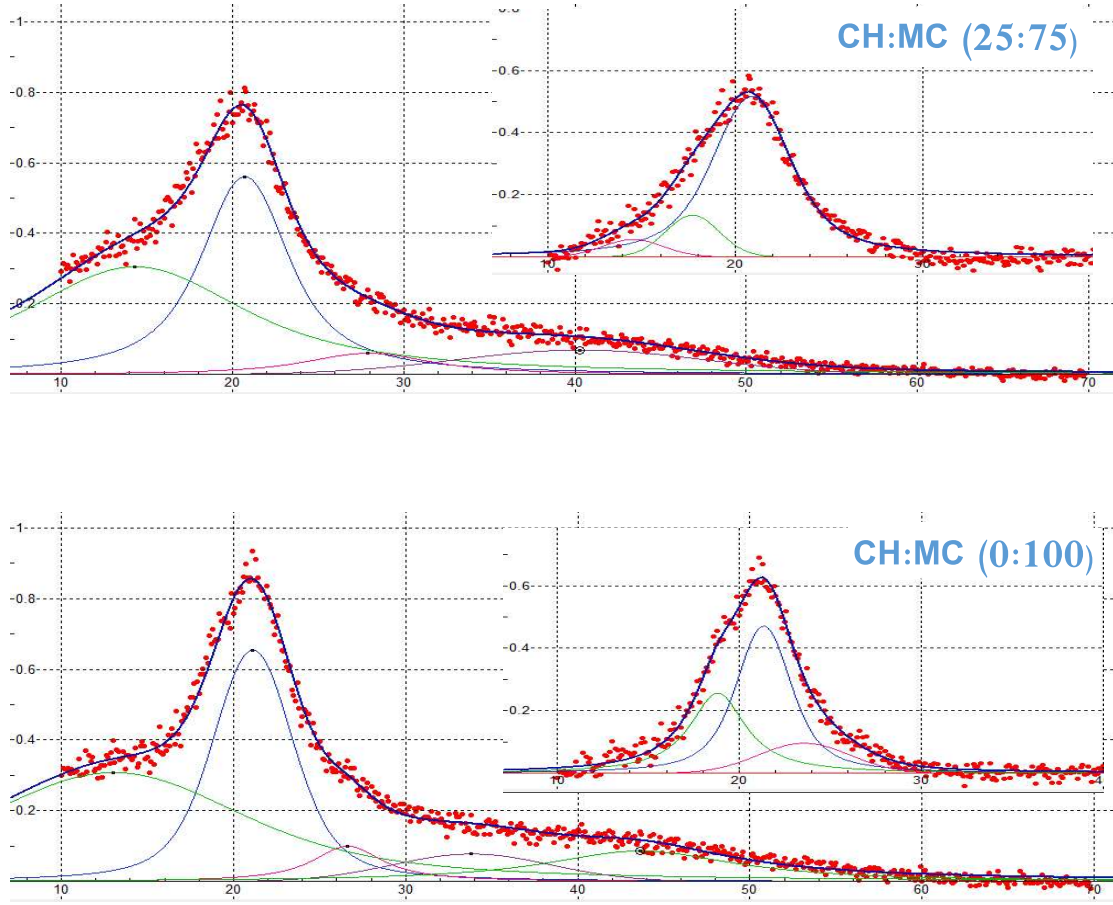


الشكل (4-1): طيف حيود الأشعة السينية لنماذج (CH:MC).

وللميثيل سيليلوز بنية شبه بلورية أيضاً إذ تظهر في طيف البوليمر قمة عالية الشدة وعريضة عند ($2\theta = 21.3^\circ$) ناتجة عن بلورات الترياميثيل كلكوز (trimethylglucose) ذات الترتيب الخطي ضمن سلسلة البوليمر (Pinotti *et al.*, 2007). إن امتلاك الشيتوزان والميثيل سيليلوز للطبيعة شبه المتبلورة يعود إلى وجود القوى الجزيئية والأواصر الهيدروجينية التي تنشأ بين الجزيئات في السلسلة الواحدة أو مع جزيئات السلاسل الأخرى. (Abdulwahid *et al.*, 2016)

ويلاحظ انخفاض شدة القمة ($2\theta = 21.3^\circ$) التي ظهرت في طيفي الشيتوزان والميثيل سيليلوز عند مزجهما مع توسعها قليلاً نتيجة لتحطم الأواصر الهيدروجينية العائدة لمجاميع الأمينو ($-NH_3$) والهيدروكسيل (O-H) والتي تؤدي إلى تحسن الطور غير المتبلور في مصفوفة المزيج (Abdullah *et al.*, 2017-b). ولتحديد درجة التبلور (X_c) في النماذج السابقة تم استخدام برنامج (Fityk) لتحليل الطيف، إذ رسمت أربع منحنيات في المنطقة تحت كامل الطيف، فيما تم تقسيم القمة المتبلورة إلى ثلاث مناطق ذات توسيع كاوسي وذلك من أجل الحصول على نتائج دقيقة، كما موضح في الشكل (4-2).





الشكل (2-4): تحليل طيف حيود الأشعة السينية لنماذج (CH:MC).

وبتطبيق العلاقة (2-2) تم حساب درجة التبلور (X_c) بعد إيجاد مساحة الجزء المتبلور (A_c) والمساحة الكلية ($A_c + A_a$) من مجموع المساحات تحت مراكز القمم المرسومة في الشكل (2-4)، ويمكن تلخيص النتائج بالجدول (1-4).

وتمتلك جميع النماذج المحضرة من مزج البوليمرين درجات تبلور أقل من مكوناتها المنفردة نتيجة لاندماج الفروع الجانبية لسلاسلها الذي يؤدي إلى تشوه التراكيب ذات المدى الطويل (Abd El-Kader and Ragab, 2013)، وأظهر النموذج [CH:MC 75:25] أعلى قيمة للطور غير المتبلور، ثم بدأت بالانخفاض بعد زيادة نسبة الميثيل سيليلوز نتيجة لامتلاكه درجة تبلور أعلى من الشيتوزان (Abdullah *et al.*, 2017-b). إنَّ انخفاض درجة التبلور يؤدي إلى نشوء مواقع إضافية لحاملات الشحنة في شبكة المضيف، هذه المواقع تساهم بدورها في تحسين التوصيلية الكهربائية.

الجدول (1-4): قيم (X_c) لنماذج (CH:MC).

CH:MC	A_c	$X_c\%$
100:0	3.071459	24.88394
75:25	2.396983	20.45977
50:50	2.631969	23.50352
25:75	4.098771	24.71934
0:100	3.937415	27.52638

3-4 تحليل محول فوريير لطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

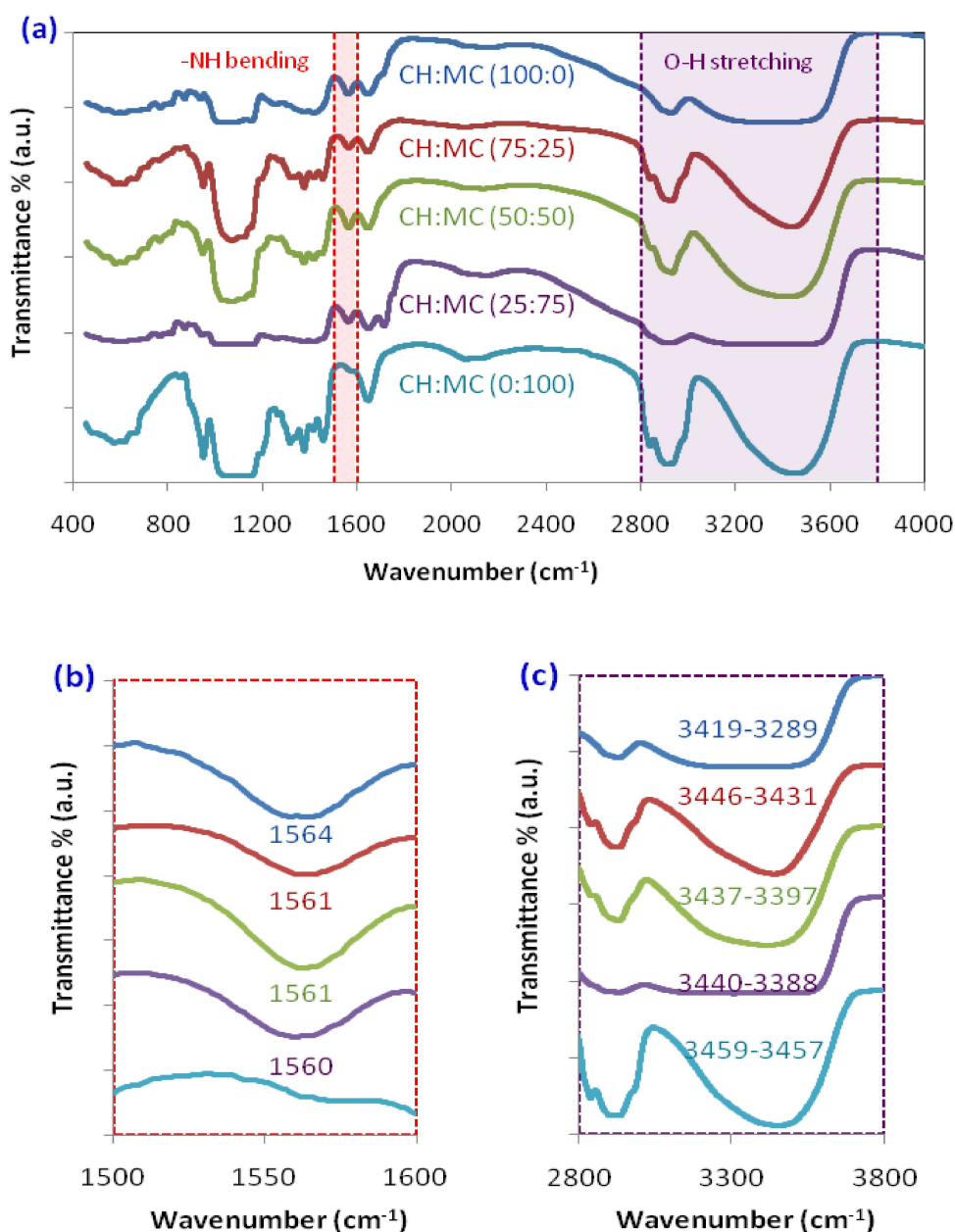
Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis

يعدّ جهاز محول فوريير لطيف الأشعة تحت الحمراء من التقنيات المهمة التي تستخدم لتحديد تركيب البوليمرات وتعيين المجاميع الفعالة في سلسلتها، ويمكن من خلالها التحقق من حدوث الامتزاج أو التفاعل بين مكونات نماذج مزيج البوليمر عبر دراسة التغييرات التي تحصل في طيف الأشعة تحت الحمراء (Ramesh and Chai, 2007). أخذ طيف نفاذية الأشعة تحت الحمراء لنماذج البوليمر المحضرة من مزج الشيتوزان والميثيل سيلليوز حسب النسب [CH:MC 100:0 75:25 50:50 25:75 0:100] ولالأعداد الموجية ضمن المدى ($450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) في درجة حرارة الغرفة، وموضحة في الشكل (3-4).

1-3-4 تحليل طيف نفوذية الأشعة تحت الحمراء لنموذج الشيتوزان (CH) النقي.

يظهر في طيف الشيتوزان نطاق عريض ممتد ضمن المدى ($3419 - 3289 \text{ cm}^{-1}$) ويشير إلى تداخل الامتصاصات الناشئة عن اهتزاز أصرة الهيدروكسيل (O-H Stretching) في مجموعة الهيدروكسيل (OH) مع مجموعة الأמיד (Stretched -NH) في المنطقة ذاتها (Thanpitcha *et al.*, 2006)، وظهرت منطقة أخرى ذات مدى رفيع عند ($2931 - 3289 \text{ cm}^{-1}$) والتي تتكون من اهتزاز الأصرة (stretching vibration C-H).

(Xu *et al.*, 2006)



الشكل (3-4): طيف الأشعة تحت الحمراء لنماذج (CH:MC) ضمن المدى (a) 400-
 4000 (b) 1600-1500، (d) 3800-2800.

إنَّ وجود حزمة الامتصاص عند العدد الموجي (1645 cm^{-1}) يعود إلى اهتزاز أصرة الكاربونيل في مجموعة الأמיד الأولى في الشيتوزان (C=O-NHR)، وهذه الحزمة غير موجودة في طيف البوليمر النقي عندما يكون بشكل مسحوق، ولكن تظهر نتيجة لتفاعل أيون الأسيتات

(CH₃COO⁻) في حامض الخليك مع أصرة الأمينو (NH₃⁺) باذابة البوليمر (Osman and Arof, 2003)، وبالنسبة للحزمة (1564 cm⁻¹) فتشير إلى انحناء الأصرة (-NH) في مجموعة الأميد الثانية (Thanpitcha *et al.*, 2006)، أمّا الحزمتان المتكونتان عند (1416 cm⁻¹) و (1373 cm⁻¹) فتعودان إلى انحناء الأصرتين (-CH₂) و (-CH) على التوالي (Silva *et al.*, 2007).

وتنشأ الحزمة ذات العدد الموجي (1152 cm⁻¹) من إهتزاز الأصرة (C-O-C) (Chen *et al.*, 2008)، وبالإضافة إلى ذلك تظهر حزمتان عند (1082 cm⁻¹) و (1029 cm⁻¹) نتيجةً لاهتزاز الأصرة (C-O)، إنَّ وجود الحزم الأخيرة يرجع إلى طبيعة التركيب السكري (saccharide structure) للشيتوزان. (Peniche *et al.*, 1999)

4-3-2 تحليل طيف نفوذية الأشعة تحت الحمراء لنموذج الميثيل سيليلوز (MC)

نلاحظ من طيف الميثيل سيليلوز في الشكل (3-4) ظهور حزمة امتصاص عالية الشدة و ذات نطاق ضيق ضمن المدى (3449-3459 cm⁻¹) تنشأ من اهتزاز أصرة الهيدروكسيل (O-H Stretching) ، وتظهر منطقة امتصاص أوسع ضمن المدى (2900-2934 cm⁻¹) تعود إلى اهتزاز أصرة (stretching C-H) في سلسلة البوليمر، ويلاحظ أيضاً وجود حزمة امتصاص في العدد الموجي (1647 cm⁻¹) تنشأ من اهتزاز الأصرة في (C=O)، كما تظهر حزمتان عند (1412 cm⁻¹) و (1374 cm⁻¹) تعودان إلى انحناء الأصرتين (-CH₂) و (-CH). (Rangelova *et al.*, 2010)

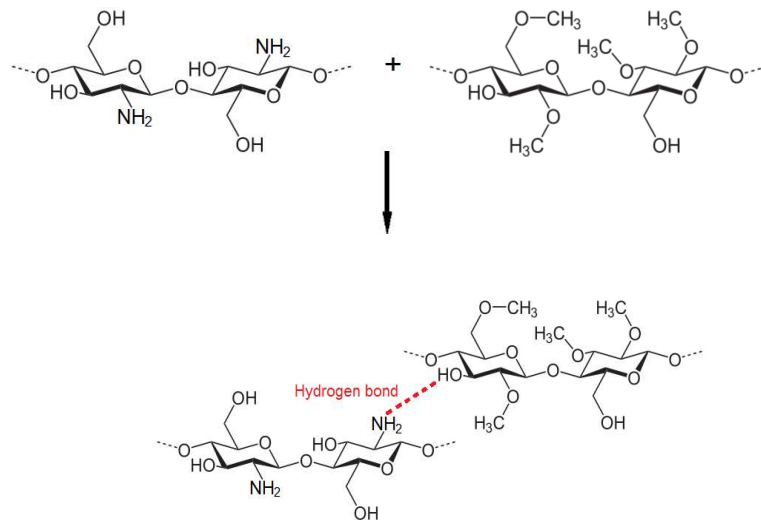
كما تظهر حزمة عند العدد الموجي (1117 cm⁻¹) وتعود هذه الحزمة إلى الاهتزازات الغير متناظرة لمجموعة الايثر (C-O-C Anti-symmetric vibrations)، وتشير الحزمة ذات النطاق العريض الممتد ضمن المدى (1055-1087 cm⁻¹) إلى اهتزاز الأصرة (C-O). (Aziz *et al.*, 2010-b) (Ragab and Abd El-kader, 2013)

3-3-4 تحليل طيف نفوذية الأشعة تحت الحمراء لمزيج الشيتوزان والميثيل سيليلوز

(CH:MC Blends)

إنَّ عدم ظهور أي قمة إمتصاص جديدة في طيف نفاذية الأشعة تحت الحمراء ولكافة النسب المبينة في الشكل (3-4) يدل على عدم حدوث أي تفاعل كيميائي بين البوليمرين عند مزجهما، فيما يدل الانزياح الطفيف لمواقع بعض القمم السابقة إلى حدوث تفاعلات فيزيائية ضعيفة بين سلاسل البوليمرين كالأصرة الهيدروجينية (Hydrogen bonding) والتفاعلات الطاردة للماء (hydrophobic interactions). (Tang *et al.*, 2010)

ويشير الانزياح الحاصل لقمة الامتصاص العائدة لمجموعة الأمينو (Amino group) (1564 cm^{-1}) في الشيتوزان مع الانزياح في نطاق الامتصاص لمجموعة الهيدروكسيل ($3459\text{--}3449\text{ cm}^{-1}$) في الميثيل سيليلوز إلى حدوث تفاعل الأصرة الهيدروجينية بين الشحنة الموجبة لمجموعة الأمينو ($-\text{NH}_3^+$) والشحنة السالبة لمجموعة الهيدروكسيل ($-\text{OH}^-$) (Abdullah *et al.*, 2016)، والتفاعل موضح في الشكل (4-4)، إنَّ ظهور الأصرة الهيدروجينية بين البوليمرين يدل على حدوث امتزاج على المستوى الجزيئي بين البوليمرين. (Ragab, 2011)



الشكل (4-4): الأصرة الهيدروجينية بين الشيتوزان والميثيل سيليلوز.

Optical Properties

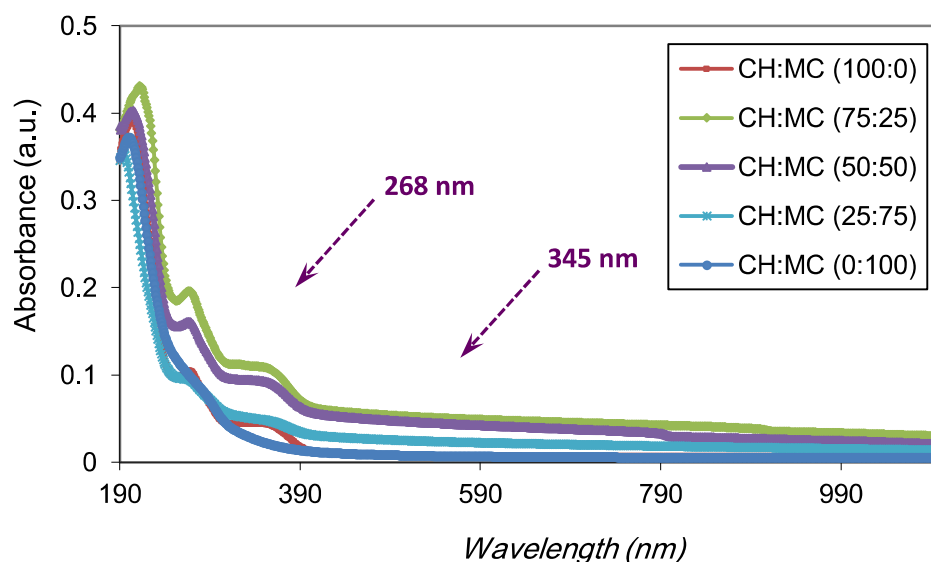
4-4 الخواص البصرية

تساعد دراسة أطياف الامتصاصية والنفاذية والانعكاسية على تحديد خواص البوليمرات في مدىات مختلفة من الطول الموجي، إذ يقدم طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) معلومات هامة عن حزم الطاقة ونوع الأواصر والاوربيتالات، أمَّا المنطقة المرئية من الطيف (Vis) فتعطي معلومات عن سلوك البوليمر للتطبيقات المختلفة. (الطار، 2010)

1-4-4 تحليل أطياف الامتصاص البصري في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية

Analysis of optical absorption spectra in (UV-Vis) Region

إنَّ الامتصاصية بأي طول موجي تعتمد على عدد الجزيئات الواقعة في طريق الضوء الساقط ودرجة الحرارة بالإضافة إلى المسافة التي يقطعها شعاع الضوء داخل النموذج (Abdullah *et al.*, 2013). أُخذ طيف الامتصاص البصري (A) لنموذج الشيتوزان النقي والميثيل سيليلوز النقي ونماذج مزيج البوليمرين [CH:MC 75:25 50:50 25:75] كدالة للطول الموجي (λ) للفوتون الساقط ضمن المدى (190-1100 nm) في درجة حرارة الغرفة كما موضح في الشكل (4-5).



الشكل (4-5): طيف الامتصاص البصري لنماذج (CH:MC)

يلاحظ من الشكل وجود منطقة مستوية ذات قيم ثابتة وقريبة من الصفر في طيفي امتصاص الشيتوزان والميثيل سيليلوز ضمن المدى (1100–390 nm) بسبب طبيعة البوليمرين الشفافة للموجات الكهرومغناطيسية في هذا المدى. وكانت أعلى قيمة للامتصاصية تساوي (39 %) في نموذج الشيتوزان النقي عند الطول الموجي (204) nm، و (37 %) في نموذج الميثيل سيليلوز النقي عند الطول الموجي (200 nm) إذ تكون احتمالية الانتقالات الإلكترونية كبيرة وهذه الانتقالات هي من نوع ($n \rightarrow \sigma^*$) وتحدث في المركبات التي تحوي إلكترونات مضادة للتآصر في ذرات الأوكسجين والنتروجين والكبريت والهالوجينات، وينتقل الإلكترون الغير المتآصر من المستوى (n) للذرة الهجينة الى المدار (σ^*) المضاد للتآصر. (سليم، 1999)

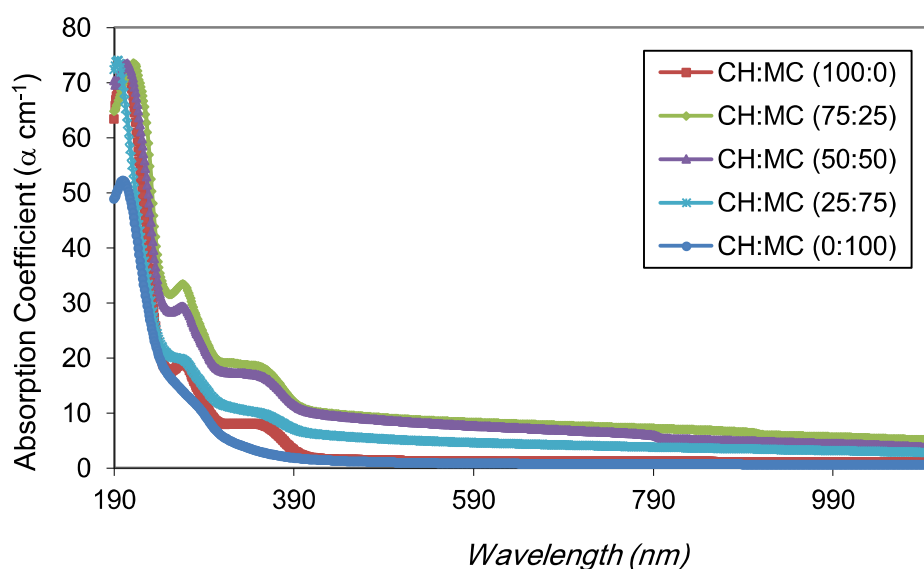
ويمتلك نموذج الشيتوزان النقي نطاقي امتصاص عريضين: الأول في الطول الموجي (268 nm) ويعود إلى الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) الذي يحدث في المركبات الحاوية على أوأصر مزدوجة وأوأصر منفردة متناوبة، أما النطاق الثاني فمركزه في الطول الموجي (345 nm) وينشأ من الانتقال ($n \rightarrow \pi^*$) الذي يحدث في الذرات الهجينة التي تحوي على إلكترونات غير متأصرة في المستوى (n)، وينتقل الإلكترون إلى المدار (π) (Tauc, 1972)

وكذلك نلاحظ امتلاك جميع نماذج مزيج البوليمرين قيماً أعلى للامتصاصية عند الأطول الموجية كافة إذ أدت عملية المزج إلى التقليل من شفافية النماذج مما يؤدي إلى زيادة الامتصاصات الحاصلة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية مع وجود نفس القمم التي ظهرت في طيف الشيتوزان، وامتلك النموذج المحضر وفق النسبة [CH:MC 75:25] أعلى امتصاصية في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية وهذا يعود إلى انخفاض فجوة الطاقة للنموذج والذي يعني زيادة في احتمالية الانتقالات الإلكترونية، ومن الجدير بالذكر أنّ التوصيلية الكهربائية لهذا النموذج كانت أعلى من باقي النماذج السابقة.

2-4-4 تحليل أطياف معامل الامتصاص البصري (α) في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية

Analysis of Optical Absorption Coefficient (α) spectra in (UV-Vis) Region

استخدمت المعادلة (2-5) لحساب معامل الامتصاص البصري (α) للنماذج السابقة كدالة لطول موجة الفوتون الساقط (λ) ضمن المدى (190-1100 nm) في درجة حرارة الغرفة، وهي في الشكل (4-6).



الشكل (4-6): طيف معامل الامتصاص البصري (α) لنماذج (CH:MC).

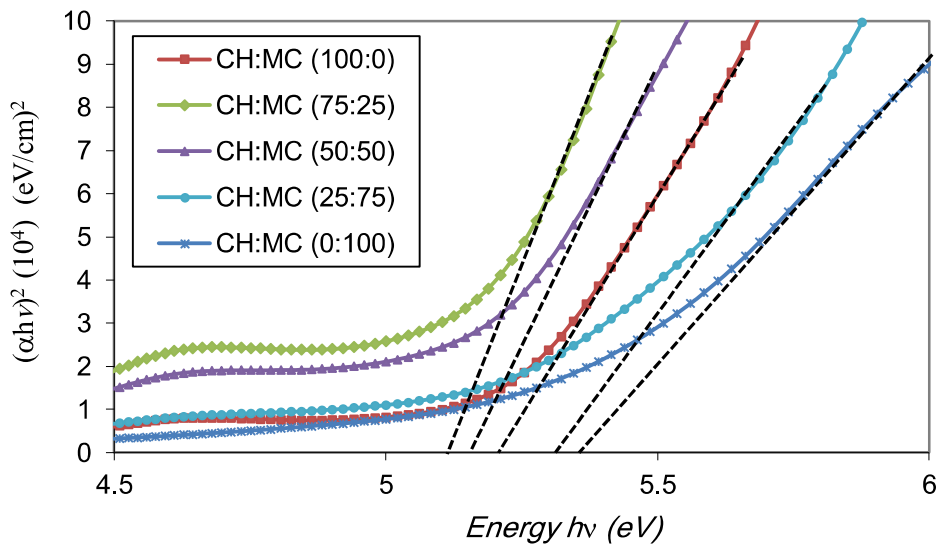
من الشكل (4-6) نلاحظ اعتماد معامل الامتصاص البصري (α) على امتصاصية المادة (A)، وبلغت أعلى قيمة لمعامل الامتصاص في نموذج الشتوزان النقي (71.8 cm^{-1}) في الطول الموجي (205 nm)، وفي نموذج الميثيل سيليلوز النقي (52.25 cm^{-1}) عند الطول الموجي (200 nm).

وأما بالنسبة للنماذج المحضرة من مزج البوليمرين فإن قيم معامل الامتصاص فيها أعلى من البوليمرات النقية ولكافة الأطول الموجية وكانت أعلى قيمة للمعامل بحدود (73.6 cm^{-1}) عند الطول الموجي (205 nm) في النموذج [CH:MC 75:25]. إن ارتفاع قيم معامل

الامتصاص البصري عند مزج البوليمرين يعود إلى التغيير الذي يطرأ على التركيب الجزيئي لمصفوفة البوليمر والذي يؤدي بدوره إلى تكوين مراكز لونية جديدة. (Thomas *et al.*, 2015) كما انخفضت قيم معامل الامتصاص تدريجياً في كافة النماذج مع انخفاض طاقة الفوتونات الساقطة وأخذت قيم ثابتة بعد الطول الموجي (390 nm)، وهذا يشير إلى انخفاض احتمالية الانتقالات الإلكترونية على عكس منطقة الطاقات العالية فان قيم معامل الامتصاص تكون كبيرة .

3-4-4 حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) وطاقة أرياخ (E_u) لعرض الحالات الموضعية

تعدّ فجوة الطاقة البصرية (E_g) من أهم الثوابت التي تميز المواد العضوية وأشباه الموصلات. لقد تم حساب قيم فجوة الطاقة للنماذج باستخدام العلاقة (2-10) وباعتبار أن الانتقال الإلكتروني السائد في البوليمرين مباشر مسموح ($\gamma=1/2$ Direct Allowed)، إذ رسمت $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون الساقط (hv) وأخذ أفضل مماس للجزء الخطي من المنحني الذي يبدأ عند نهاية منطقة الأنحلال الأسي حيث يعطي تقاطع المماس مع محور الطاقة (hv) الذي يمثل منطقة الامتصاص الصفري ($\alpha=0$) قيماً تقريبية لفجوة الطاقة كما موضح في الشكل (4-7).



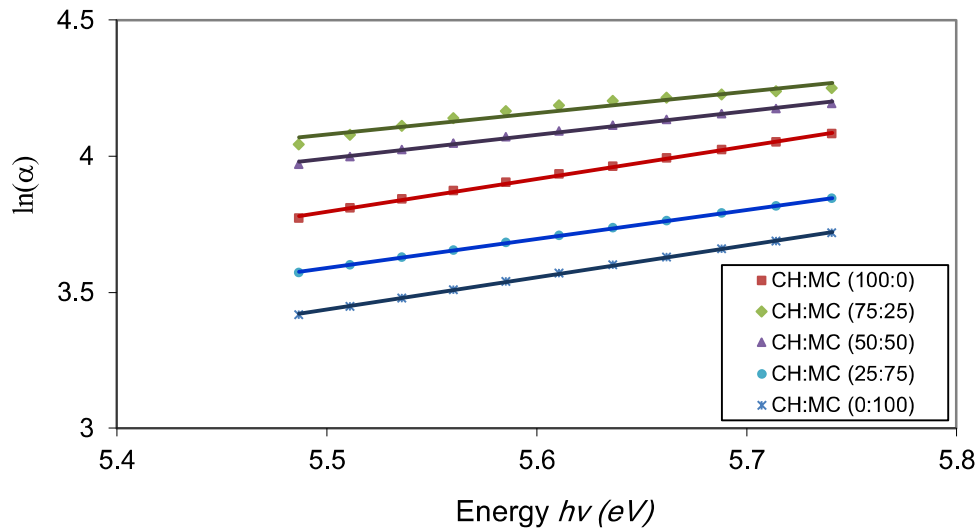
الشكل (4-7): تغير قيم $(\alpha hv)^2$ مع (hv) ومواقع فجوة الطاقة لنماذج (CH:MC).

إن امتلاك النماذج السابقة لقيم مختلفة لفجوة الطاقة يبين إن البنية البلورية لمصفوفة البوليمر تتغير مع نسب البوليمرات الداخلة في تكوينها (Abdelrazek *et al.*, 2010)، كما إن فجوة الطاقة انخفضت بمزج البوليمرين وكانت أقل مايمكن (5.103 eV) في النموذج [CH:MC 75:25] وباقي القيم مبينة في الجدول (4-2).

ويعود الانخفاض في قيم فجوة الطاقة إلى زيادة تركيز العيوب البلورية بتأثير عملية المزج، وهذه العيوب تكون بمثابة مستويات مانحة أعلى حزمة التكافؤ، ويتبين من الطبيعة الخطية التي اظهرتها المنحنيات عند منطقة حافة الامتصاص امتلاك النماذج فجوة طاقة مباشرة (Direct band gap) تنتقل خلالها الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل دون حدوث امتصاص أو انبعاث للفوتونات إذ يكون زخم الإلكترون محفوظاً، وأظهرت نهايات انحلال أسية ذات قيما منخفضة وثابتة تقريباً عند الطاقات الواطئة. (Abdullah *et al.*, 2013)

يفسر ظهور منطقة الانحلال الأسي عند طرف حافة الامتصاص بوجود حالات موضعية (Localized States) داخل فجوة الطاقة المحصورة والتي تمتص الفوتونات ذات الطاقات ($hv < E_g$) وتسمى هذه المنطقة بذيل الحالات الموضعية (Tail of localized States). إن وجود الحالات الموضعية يدل على وجود مناطق غير المتبلورة في النماذج (Amorphous)، أما نشوء الحالات الموضعية فيعود إلى تقلبات المجال الدخلي المرتبطة بعدم أنتظام التركيب البلوري (Elashmawi *et al.*, 2014)

ويعبر عن عرض الحالات الموضعية بطاقة أرباخ (E_u) وهي طاقة مميزة لدرجة عدم الانتظام (Disordered) الذي تسببه العيوب البلورية، وحسبت من العلاقة (2-12) برسم ($\ln \alpha$) كدالة لطاقة الفوتون الساقط (hv)، وموضحة في الشكل (4-8).



الشكل (4-8): تغير قيم $(\ln \alpha)$ مع (hv) لنماذج (CH:MC).

احتسبت قيم طاقة أرباخ لكافة النماذج بأخذ مقلوب ميل الخط المستقيم، وثبتت القيم في الجدول (4-2). ونلاحظ أنّ نماذج مزيج البوليمرين تمتلك قيمة أعلى لطاقة أرباخ من الشيتوزان والميثيل سيليلوز، وهذا يعود إلى حقيقة أنّ عملية المزج أدت إلى زيادة نسبة العيوب البلورية وارتفاع عدد الحالات الموضعية داخل فجوة الطاقة. وكما أوضح من الجدول (4-2) فإن قيمة فجوة الطاقة تتناسب عكسياً مع طاقة أرباخ لزيادة عدد المستويات المانحة الناتجة من وجود العيوب إذ كانت أكبر قيمة لطاقة أرباخ في النموذج المحضر وفق النسبة [CH:MC 75:25] وهو النموذج نفسه الذي أظهر أقل قيمة لفجوة الطاقة من بقية النماذج، وقد أثبتت دراسة طيف حيود الأشعة السينية أن نموذج السابق يمتلك أعلى درجة عدم تبلور. (Abdullah *et al.*, 2017-b)

الجدول (4-2): قيم فجوة الطاقة (E_g) وطاقة أرباخ (E_u) لنماذج (CH:MC).

CH:MC	E_g (eV)	E_u (eV)
100	5.21	0.83195
75:25	5.103	1.27065
50:50	5.155	1.15075
25:75	5.31	0.93371
100	5.375	0.84459

Electrical Properties

4-5 الخصائص الكهربائية

إنَّ الغاية من دراسة الخصائص الكهربائية لنماذج مزيج البوليمر هو معرفة طبيعة ومصدر حاملات الشحنة وحساب قيم الثوابت الكهربائية، لقد قيست في هذا البند السعة (C_p) والموصيلية (G_s) الكهربائية كدالة لتردد المجال الكهربائي (ω) ودرجة الحرارة (T) لنماذج مزيج البوليمر ودرست الخواص الكهربائية للنماذج بالاعتماد على هذه القيم.

ac Electrical Conductivity

4-5-1 التوصيلية الكهربائية المتناوبة (σ_{ac})

لدراسة تأثير تغيير درجة الحرارة والتردد على الخواص الكهربائية للنماذج، قيست الموصيلية الكهربائية (G_s) للنماذج السابقة بدرجات حرارة (295–373 K) وضمن الترددات (10^6 –100 Hz)، واستخدمت العلاقة (2–25) لحساب قيم (σ_{ac}) بالاعتماد على قيم (G_s) المقاسة بواسطة جهاز (LCR-meter) وسمك النموذج، كما موضح في الشكل (4–9).

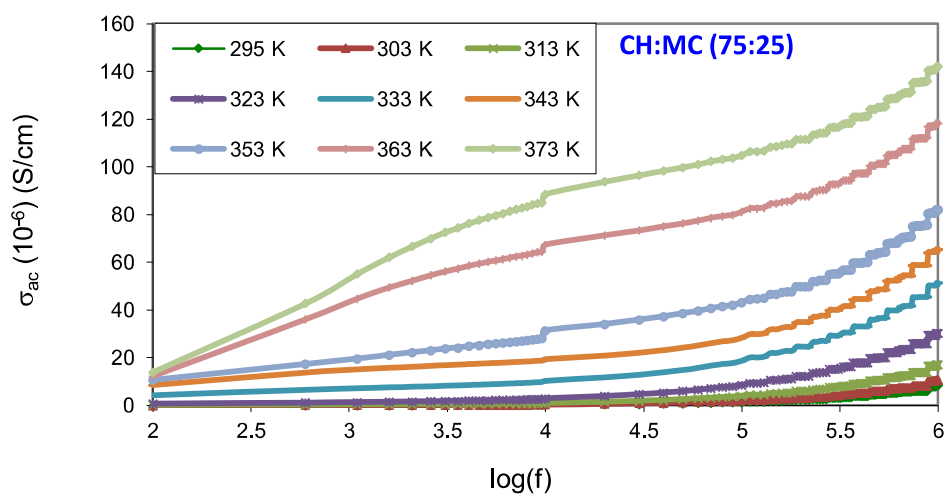
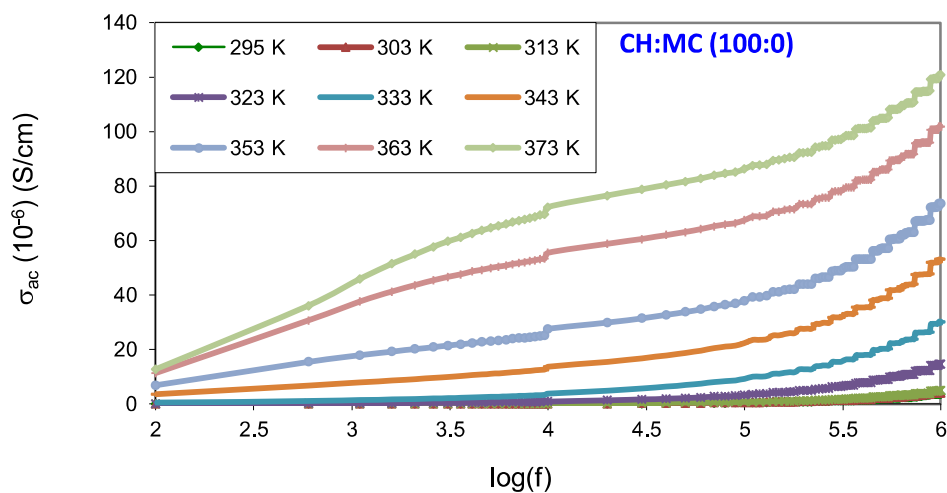
ونلاحظ من الشكل (4–9) أنَّ قيم التوصيلية المتناوبة تتكون في جميع النماذج من منطقتين واضحتين: الأولى في الترددات الواطئة التي تكون قيم التوصيلية فيها غير معتمدة على التردد ومقاربة لقيم التوصيلية المستمرة (σ_{dc}) وتنشأ هذه المنطقة بسبب تأثير استقطاب فضاء الشحنة (Space Charge polarization) حيث تكون حركة الشحنات أسرع بكثير من التقلبات الدورية للمجال الكهربائي ممَّا يؤدي إلى تراكم الشحنات بين الأقطاب والنموذج وانخفاض الكثافة العددية لناقلات الشحنة (Abazine *et al.*, 2015)، والثانية تظهر بارتفاع تردد المجال الكهربائي وتخضع للعلاقة الأسية (2–26) (Almond–West Universal Power Law) وتعرف بمنطقة التوصيلية المتناوبة (σ_{ac})، إنَّ سبب ظهور التوصيلية المتناوبة في منطقة الترددات العالية يعود إلى الشحنات المحتجزة في مستويات العيوب البلورية التي تتحرر بتأثير الترددات العالية للمجال الكهربائي، ويفسر الارتفاع الأسّي في قيم التوصيلية الكهربائية مع زيادة تردد المجال الكهربائي نتيجةً لزيادة الطاقة التي تحصل عليها الأيونات مع ارتفاع التردد إذ تقفز حاملات الشحنات من مواقعها إلى المواقع المجاورة الشاغرة في السلسلة البوليمرية بوتيرة أسرع.

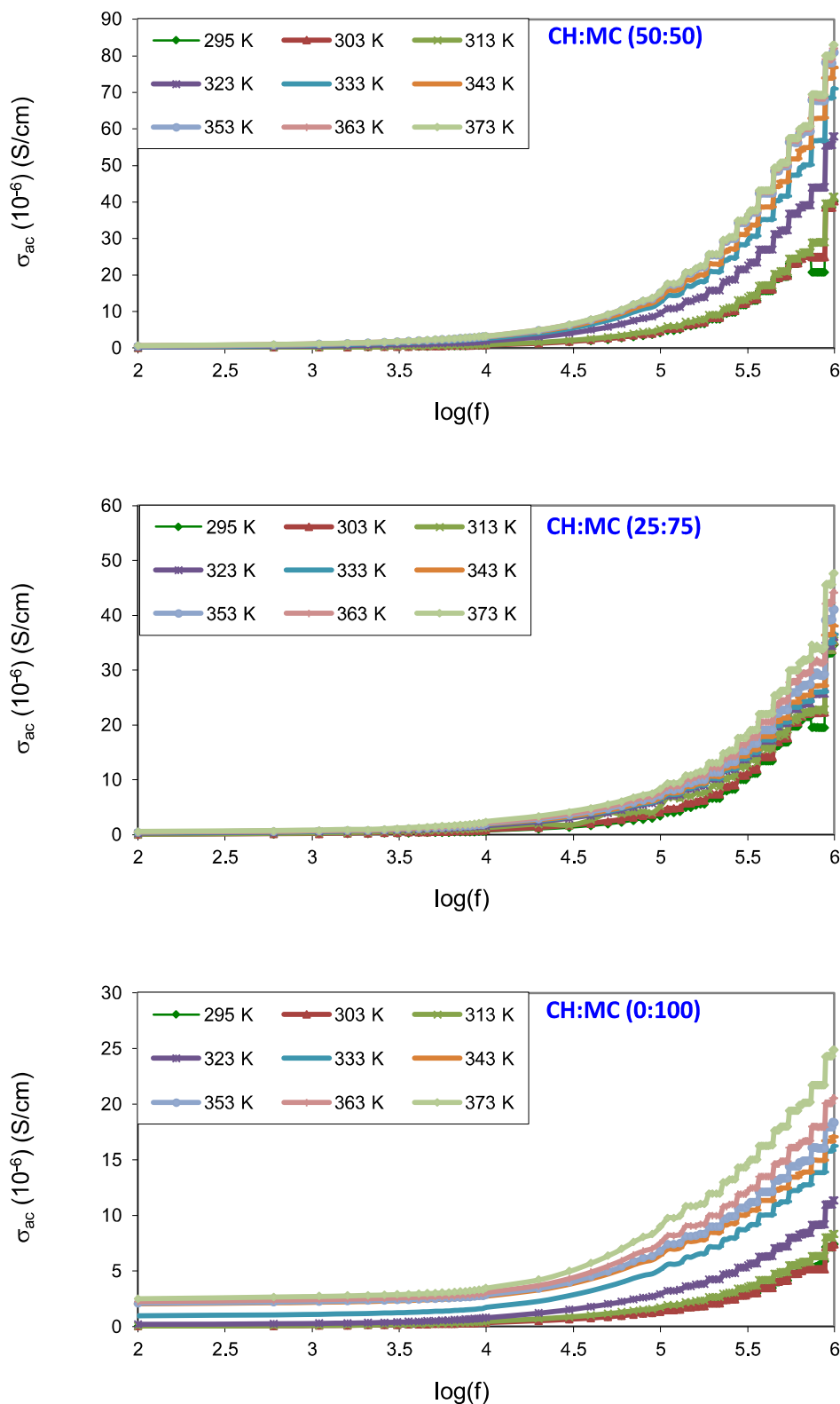
(De Oliveira *et al.*, 2003) (Bdewi *et al.*, 2016)

وارتفعت قيم التوصيلية الكهربائية في جميع النماذج مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا يمكن تفسيره وفق نظرية الحجم الحر (Free Volume Theory) وكما يأتي: إن ارتفاع درجة الحرارة

يؤدي الى زيادة نسبة الحجم الحر وهذا يحسن بدوره الحركة المقطعية لسلاسل البوليمر مما يساعد على زيادة معدل انتقال حاملات الشحنة عبر القفز بين المواقع المختلفة.

(Ramesh and Chai, 2007)





الشكل (4-9): تغير قيم (σ_{ac}) كدالة لـ $(\log(f))$ في درجات حرارة مختلفة لنماذج (CH:MC).

2-5-4 التوصيلية الكهربائية (σ_{dc}) المستمرة وطاقة التنشيط (E_a)

dc Electrical Conductivity and Activation Energy (E_a)

حُسبت التوصيلية المستمرة لنماذج مزيج البوليمر في درجات حرارة مختلفة من امتداد المنطقة المسطحة في طيف التوصيلية المتناوبة ليقطع المحور العمودي في التردد ($f=0$) طبقاً للعلاقة (2-24)، وثبتت النتائج في الجدول (3-4).

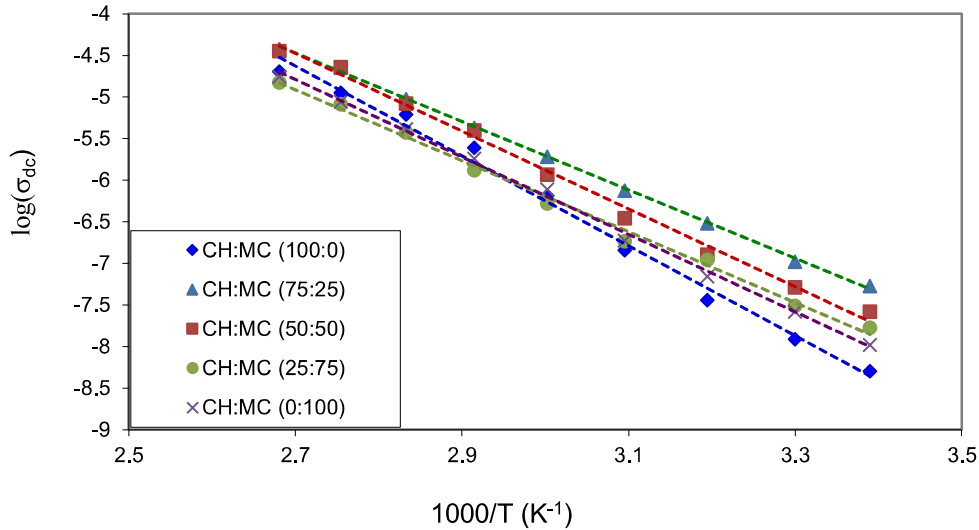
الجدول (3-4): تغير التوصيلية المستمرة (σ_{dc}) مع درجة الحرارة (T) لنماذج (CH:MC).

CH:MC	dc Conductivity at various temperature ($\times 10^{-6}$ S cm $^{-1}$)							
	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K	353 K	363 K	373 K
(100:0)	0.012	0.036	0.146	0.651	2.465	6.212	11.247	20.354
(75:25)	0.105	0.304	0.754	1.931	4.250	9.524	22.384	37.922
(50:50)	0.051	0.127	0.352	1.161	3.986	8.429	22.965	35.605
(25:75)	0.031	0.111	0.186	0.526	1.329	3.777	8.170	15.016
(0:100)	0.026	0.069	0.188	0.774	1.835	4.150	8.856	17.577

إنَّ قيم التوصيلية الكهربائية في الجدول السابق لنماذج مزيج البوليميرين هي أعلى من تلك التي تم قياسها للميثيل سيليلوز النقي والشيتوزان النقي في أغلب الدرجات الحرارية، وهذا يرجع إلى ارتفاع درجة الطور غير المتبلور نتيجة لعملية المزج (Mohan *et al.*, 2007)، ومع ارتفاع درجة عدم التبلور فإنَّ السلاسل البوليميرية تكتسب أنماطاً داخلية سريعة تنتج فيها اهتزازات الأواصر حركة مقطعية تزيد من معدل قفز الأيونات. (Sheha *et al.*, 2012)

ويرسم ($\log(\sigma_{dc})$) كدالة لـ $\left(\frac{1}{T}\right)$ نحصل على خط مستقيم كما في الشكل (4-10)، مما يدل على أنَّ التوصيلية المستمرة تخضع لقانون أرينوس المتمثل بالمعادلة (2-28)، وأنَّ النماذج متجانسة لاتحتوي على مناطق منفصلة النماذج ولاتعاني من تغير في الطور. (Hamsan *et al.*, 2016)

تعرف طاقة التنشيط (E_a) بأنها أقل طاقة تحتاجها ناقلات الشحنة للتغلب على حاجز الجهد (Potential well)، وتم حساب قيم هذه الطاقة باستخدام ميل الخطوط المستقيمة في الشكل (10-4)، وجميع القيم مسجلة في الجدول (4-4).



الشكل (10-4): تغير ($\log(\sigma_{dc})$) كدالة لـ $(\frac{1}{T})$ لنماذج (CH:MC).

الجدول (4-4): قيم طاقة التنشيط لنماذج (CH:MC).

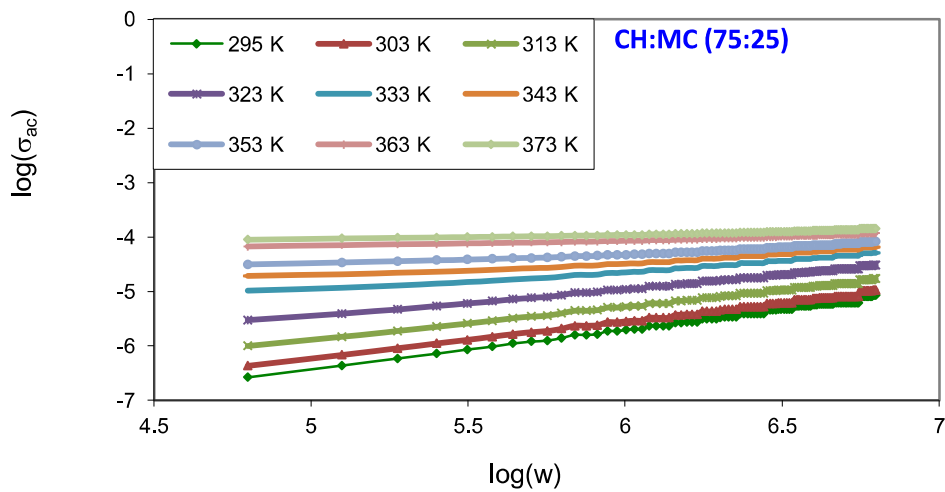
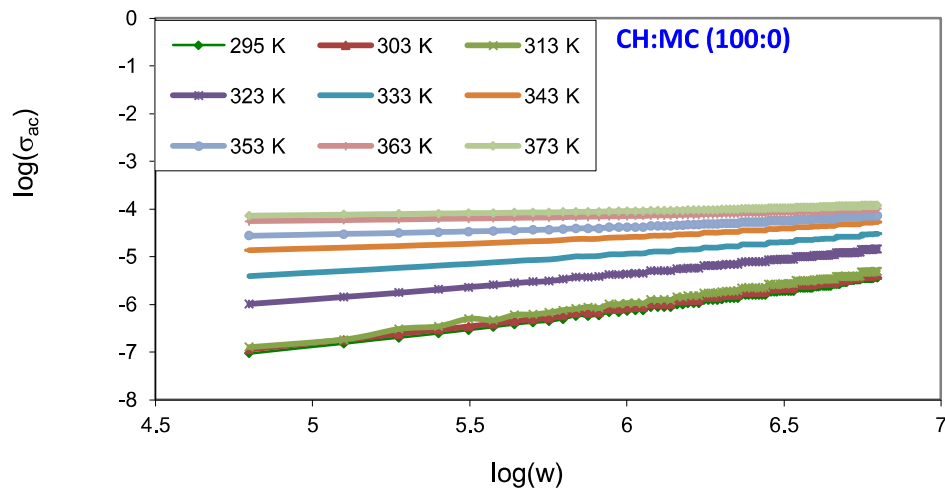
CH:MC	E_a (eV)
100:0	1.0724
75:25	0.8159
50:50	0.928
25:75	0.8466
0:100	0.9238

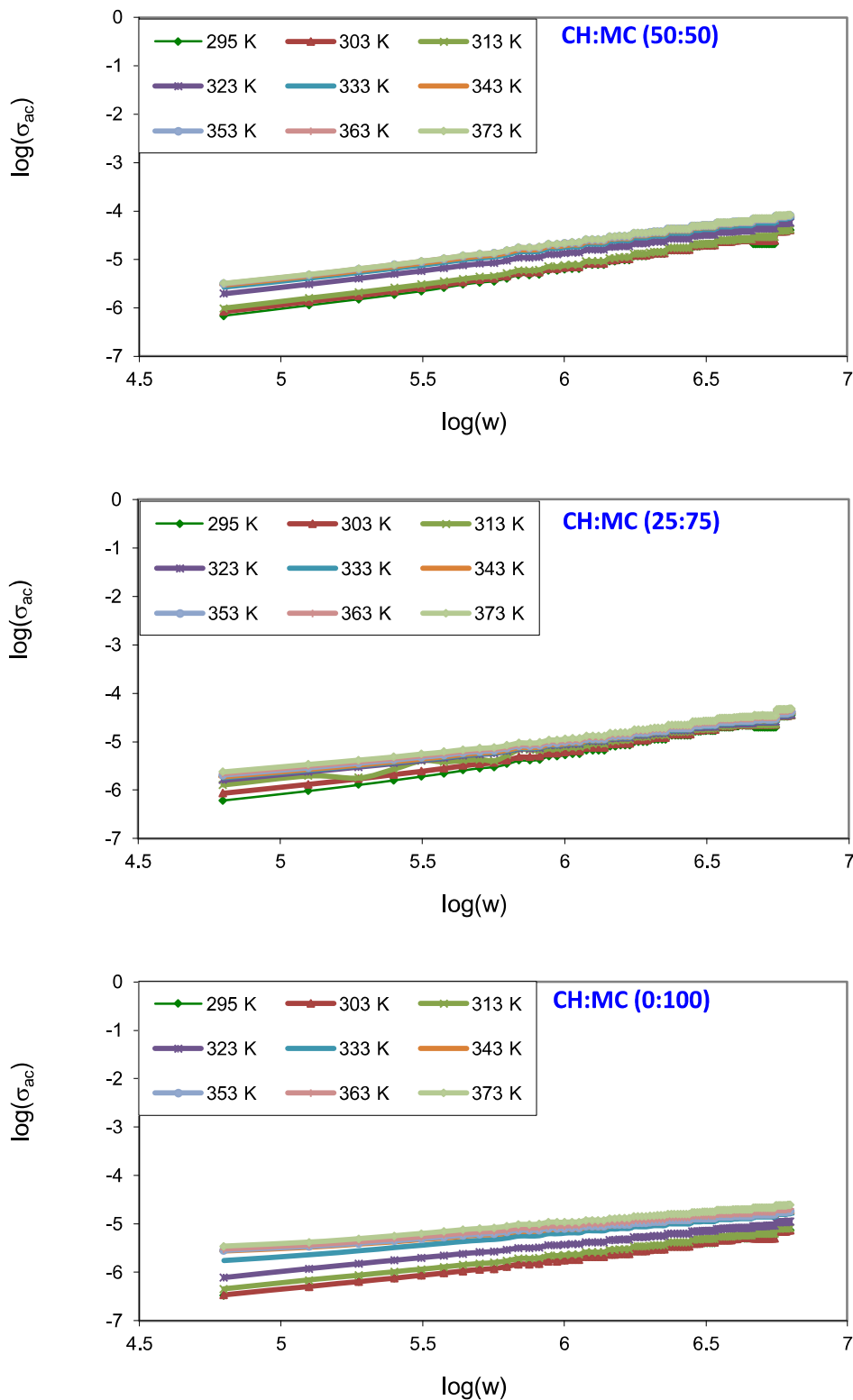
نلاحظ من الجدول (4-4) انخفاض قيم طاقة التنشيط عند مزج البوليمرين وتناسب بشكل عكسي مع قيم التوصيلية الكهربائية، وكانت أقل ما يمكن في النموذج [CH:MC 75:25] وهو النموذج الذي امتلك أعلى توصيلية كهربائية، إنَّ ارتفاع قيم التوصيلية الكهربائية مع انخفاض

طاقة التنشيط يرجع إلى ارتفاع الكثافة العددية لناقلات الشحنة (η_i) وتحسن حركيتها (μ) نتيجة لانخفاض آبار الجهد وتقاربها بتأثير عملية المزج. (Abdullah *et al.*, 2017-b)

3-5-4 حساب قيم التردد الأسّي (s) وتحديد ميكانيكية التوصيل الكهربائي

من أجل تحديد ميكانيكية التوصيل الكهربائي السائد في النماذج قيد الدراسة استخدم قانون الموند-ويست الاسي (Almond-West Universal Power Law) والمعطى بالمعادلة (26-2)، وحسبت قيمة التردد الأسّي (s) برسم ($\log(\sigma_{ac})$) كدالة لـ ($\log(\omega)$) في المدى الحراري (295-373 K) وللترددات (10^6-100 Hz)، وموضحة بالشكل (4-11).





الشكل (4-11): تغير $(\log(\sigma_{ac}))$ كدالة لـ $(\log(\omega))$ لنماذج (CH:MC) في درجات حرارة مختلفة.

من الشكل (4-11) حسب قيم التردد الأسي (s) من ميل الخطوط المستقيمة ضمن المدى الترددي ($4.8 \leq \log(\omega) \leq 6.8$) وسجلت في الجدول (4-5) كدالة لدرجة الحرارة. وتدل قيم (s) على حدوث الاستقطاب في منطقة الترددات العالية (Yusof *et al.*, 2014)، وتتراوح قيم التردد الأسي لكافة النماذج في درجات الحرارة المختلفة بين (0) و(1) ووفقاً لهذه القيم فإن موديل القفز بين الآبار المترابطة (Correlated Barrier Hopping Model) هو الأكثر قبولاً لتفسير ميكانيكة الانتقال الكهربائي في الأنظمة الحالية حيث يكون معدل القفز أبطأ من معدل الاسترخاء الجانبي.

(Abdullah *et al.* 2017-b)

الجدول (4-5): تغير قيم التردد الأسي (S) كدالة لدرجة الحرارة (T) لنماذج (CH:MC).

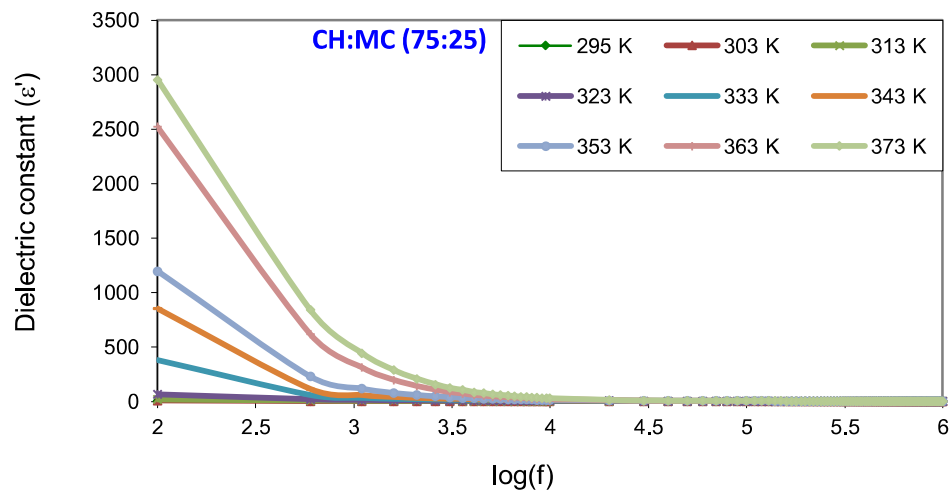
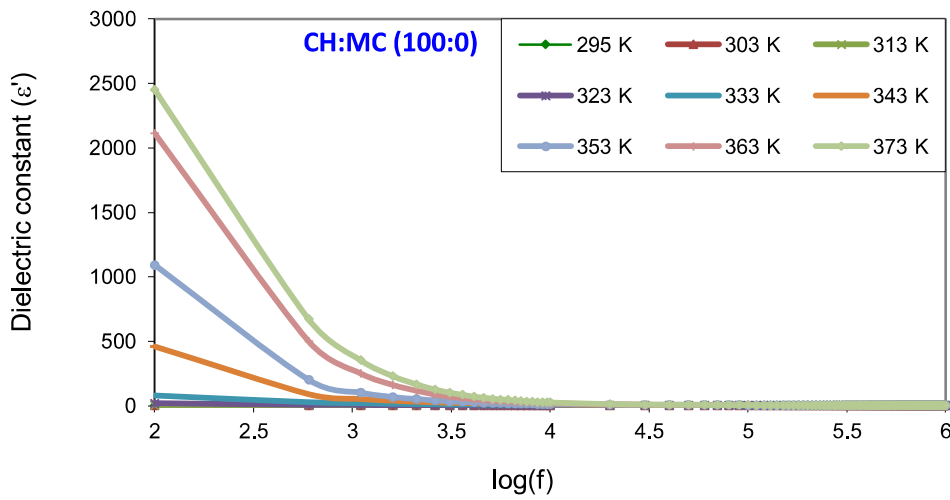
T (K)	Exponent (s)				
	CH:MC (100:0)	CH:MC (75:25)	CH:MC (50:50)	CH:MC (25:75)	CH:MC (0:100)
295	0.838	0.739	0.886	0.901	0.652
303	0.819	0.685	0.861	0.839	0.680
313	0.805	0.614	0.836	0.740	0.633
323	0.604	0.523	0.743	0.690	0.565
333	0.473	0.395	0.725	0.677	0.486
343	0.334	0.316	0.724	0.680	0.411
353	0.248	0.242	0.719	0.680	0.420
363	0.152	0.140	0.720	0.680	0.528
373	0.124	0.113	0.721	0.681	0.438

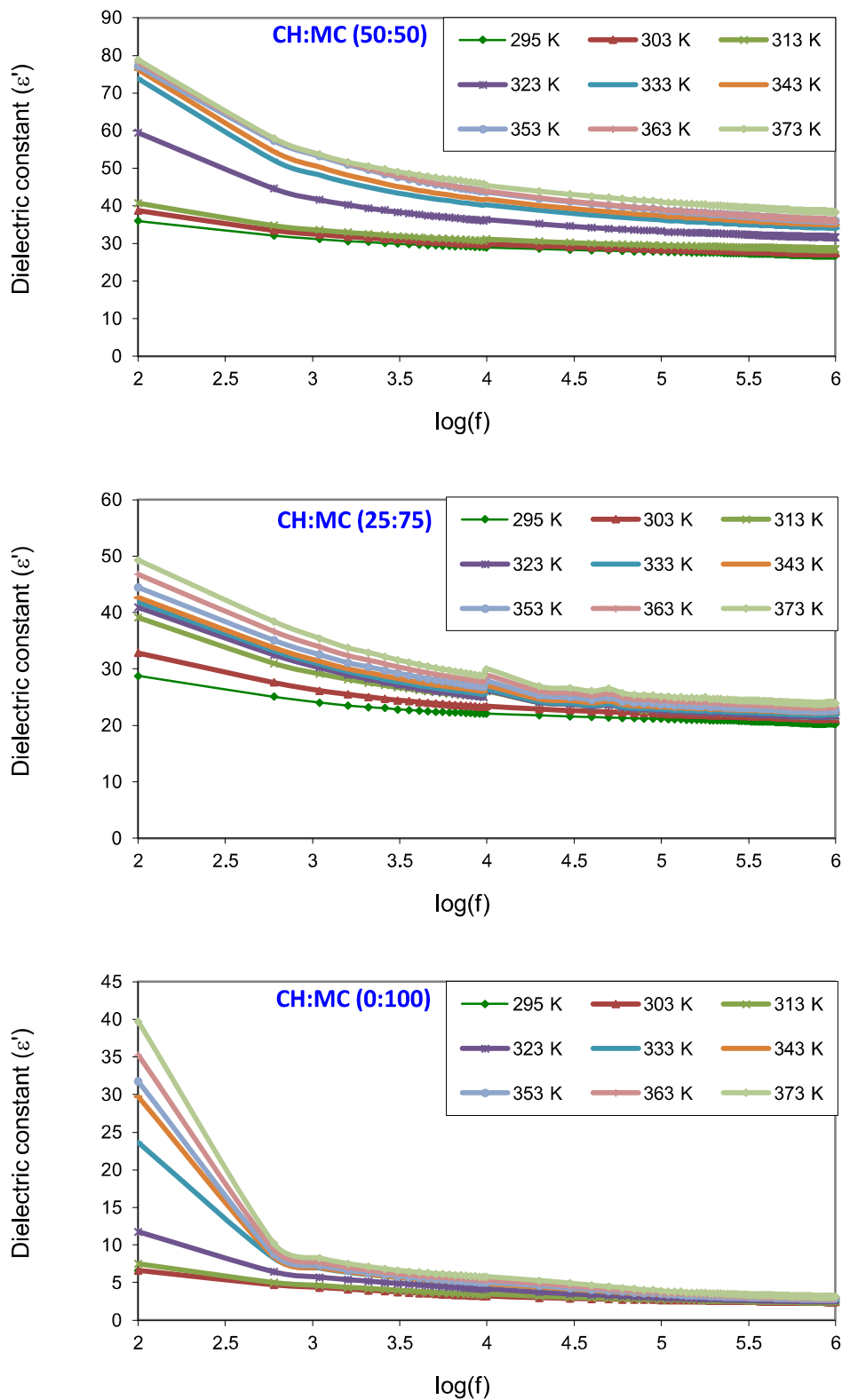
إن انخفاض قيم التردد الأسي مع ارتفاع درجة الحرارة يعود إلى اكتساب ناقلات الشحنة طاقة حرارية عالية يجعل من حركيتها (μ) غير معتمدة على التردد بشكل كبير (Harun *et al.*, 2008)، وهذا السلوك الحراري لقيم التردد الأسي يدعم حقيقة أن موديل (Correlated Barrier Hopping Model) هو الأكثر قبولاً لتفسير آلية التوصيلية الكهربائية من موديل النفق الميكانيك الكمي (Quantum Mechanical Tunneling model) وموديل نفق البولارونات الكبيرة المتداخلة (Overlapping large Polaron Tunneling Model) إذ تكون قيم (s) غير معتمدة على درجة الحرارة وكذلك موديل القفز بين البولارونات الصغيرة الغير

متداخلة (Small Polaron hopping) الذي تزداد فيه قيم التردد الأسّي مع زيادة درجة الحرارة. (Majid and Arof, 2007)

4-5-4 ثابت العزل الكهربائي (ϵ') Electrical Dielectric Constant

تم حساب قيم ثابت العزل الكهربائي ضمن المدى الحراري (295–373 K) وللترددات (100–10⁶ Hz) باستخدام العلاقة (2-32) وباعتماد على قيم السعة (C_p) التي يقيسها جهاز (LCR-meter) ، ثم رسمت قيم (ϵ') كدالة لـ $\log(f)$ كما موضح في الشكل (4-12).





الشكل (4-12): تغير قيم (ϵ') كدالة لـ $\log(f)$ لنماذج (CH:MC) في درجات حرارة مختلفة.

تظهر في قيم ثابت العزل للنماذج منطقتان متميزتان: الأولى في الترددات الواطئة وتكون قيم ثابت العزل فيها كبيرة بسبب الاستقطاب الذي يؤدي إلى تراكم حاملات الشحنة بين أقطاب المتسعة والنموذج (Navaratnam *et al.*, 2011) وتقل مع زيادة التردد، والثانية عند الترددات العالية وتكون قيم ثابت العزل الكهربائي منخفضة وثابتة تقريباً إذ تحدث الانعكاسات الدورية للمجال الكهربائي المسلط بشكل سريع وبهذا تكون أغلب الشحنات الحرة متموضعة داخل النموذج وتنخفض قيمة الأستقطاب مما يؤدي إلى انخفاض قيم ثابت العزل. (Shukur *et al.*, 2013)

وفضلاً عن التردد فإنَّ قيم ثابت العزل الكهربائي تعتمد على درجات الحرارة إذ أرتفعت مع ارتفاع درجة الحرارة ويمكن أن يفسر هذا السلوك كما يأتي: في درجات الحرارة المنخفضة تكون الطاقة الحرارية الممتصة من النماذج قليلة وتكون الحركة المقطعية منخفضة حيث تدور أعداد قليلة من السلاسل بزوايا صغيرة، ولكن مع ارتفاع درجات الحرارة تقل لزوجة البوليمر ويصبح لدى مقاطع البوليمر الطاقة كافية لترتب نفسها بسهولة باتجاه المجال الكهربائي مما يؤدي إلى زيادة الاستقطاب وارتفاع عدد الثنائيات القطبية في وحدة الحجم، إذ تعتمد قيم ثابت العزل على كثافة الثنائيات القطبية ومقدار عزمها. (Abdullah *et al.*, 2017-b)

وارتفعت قيم ثابت العزل الكهربائي بعد مزج البوليمرين وكانت القيم أكبر مايمكن في النموذج [CH:MC 75:25]، إنَّ هذا الأرتفاع يعود إلى زيادة الكثافة العددية لحاملات الشحنة الذي يؤدي إلى زيادة مقدار الاستقطاب باتجاه المجال ويرفع قيم ثابت العزل.

الفصل الخامس

خصائص البوليمر الكتروليت

(CH:MC:LiBF₄)

Chapter Five

Characterization of
Polymer Electrolytes

(CH:MC:LiBF₄)

1-5 المقدمة

Introduction

بعد دراسة خصائص نماذج مزيج بوليمري الشتوزان والميثيل سيليز أختير النموذج [CH:MC 75:25] لاستخدامه مضافاً لمُح تيترافلوروبريت الليثيوم (LiBF₄)، إنَّ اختيار هذا النموذج جاء بسبب خواصه المرغوبة في التطبيقات الكهربائية والبصرية والكيميائية، إذ امتلك النموذج أقل درجة تبلور (X_c)، وأقل قيمة لكل من فجوة الطاقة البصرية (E_g) وطاقة التنشيط (E_a) من بين بقية النماذج، وأعلى قيمة لطاقة أرباخ (E_u) وللتوصيلية الكهربائية (σ).

وحضرت نماذج البوليمر الكتروليت (CH:MC:LiBF₄) بنسب مختلفة من الملح [5-50 wt.%] لدراسة تأثير التراكيز المختلفة من الملح على مواصفات النماذج، ويتناول هذا الفصل دراسة خصائص هذه النماذج إذ يتضمن القسم الأول تحليل نتائج طيف حيود الأشعة السينية (XRD)، والقسم الثاني طيف نفاذية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لمعرفة التفاعلات الحاصلة بين أيونات الملح وسلاسل البوليمرين، ويتضمن الثالث فحص صور طوبوغرافية السطح المأخوذة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

ويدرس القسم الرابع خصائص أطيف الامتصاص والانعكاس البصري في منطقة (UV-Vis Region) وحساب قيم معامل الخمود البصري (K') ومعامل الانكسار البصري (η) وقيم فجوة الطاقة البصرية (E_g) وطاقة أرباخ (E_u)، أما القسم الأخير فيتضمن دراسة الخصائص الكهربائية للنماذج وحساب قيم الثوابت الكهربائية وتحديد ميكانيكية الانتقال الأيوني السائد، وتطبيق موديل (Rice and Roth) لحساب الكثافة العددية لحاملات الشحنة (η_i) والحركية الأيونية (μ).

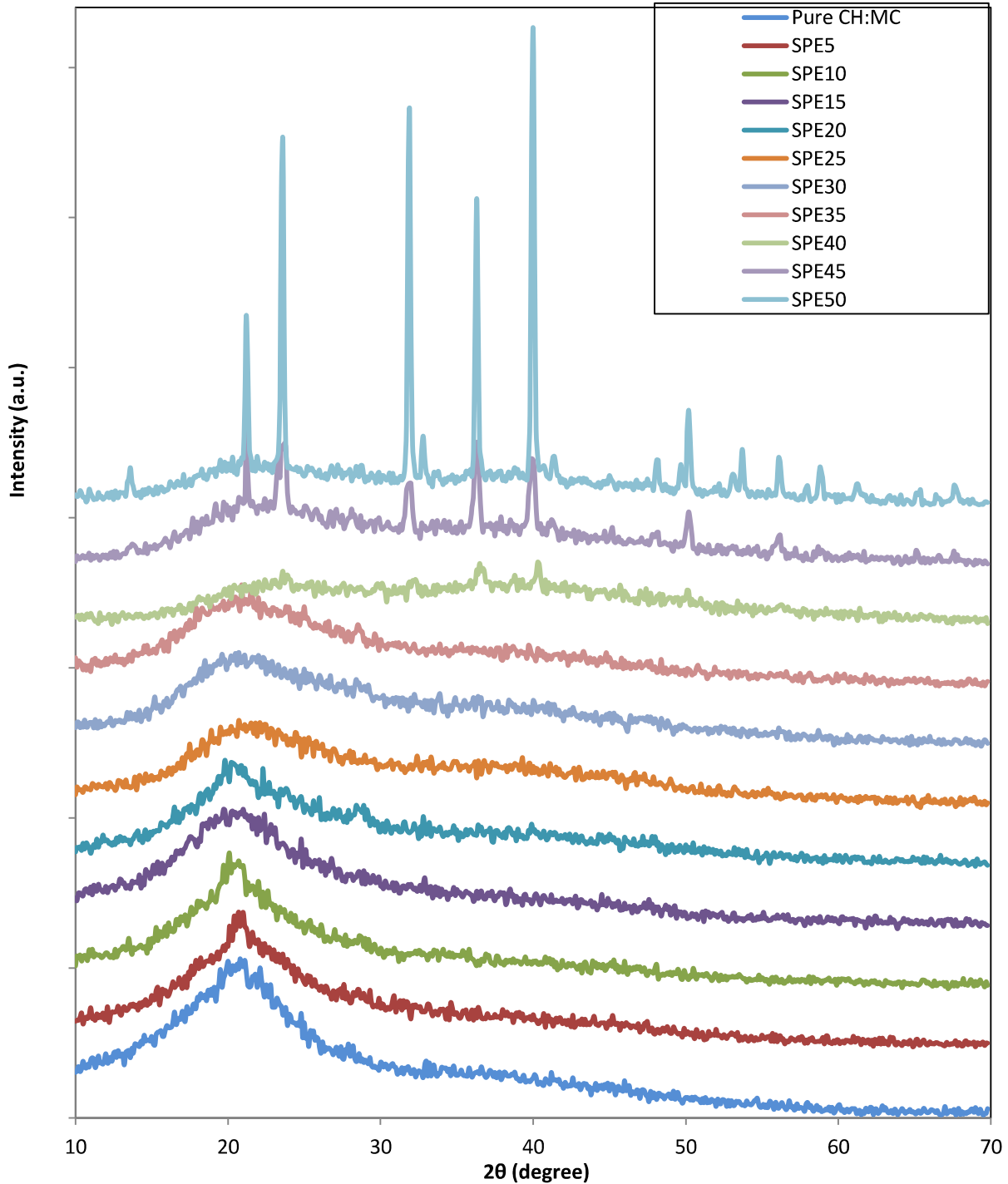
2-5 تحليل طيف حيود الأشعة السينية

XRD Analysis

سُجِّلَ طيف حيود الأشعة السينية لكافة نماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF₄)، ضمن المدى الزاوي ($10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$) وموضح في الشكل (1-5).

ونلاحظ من الشكل (1-5) انخفاض شدة القمة التي ظهرت عند ($2\theta = 21.3^\circ$) والعائدة للطبيعة شبه البلورية للبوليمر المضيف مع زيادة تركيز (LiBF₄) إذ يقوم الملح بزيادة عدم انتظام البنية البلورية للنماذج ورفع درجة عدم التبلور (Rajendran *et al.*, 2007)، كما لم

تظهر أي قمة واضحة للملح في طيف النماذج وصولاً إلى [Salt wt.% >40] مما يشير إلى ذوبان الملح بصورة جيدة في مصفوفة البوليمر. (Arman *et al.*, 2016)



الشكل (5-1): نتائج (XRD) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتركيزات مختلفة من ملح (LiBF_4) .

وعند الاستمرار بإضافة الملح بدأت القمم الحادة بالظهور في طيف حيود الأشعة السينية عند الزوايا ($2\theta=13.6^\circ, 21.2^\circ, 23.6^\circ, 31.9^\circ, 32.8^\circ, 36.3^\circ, 40^\circ, 50.2^\circ, 53.6^\circ$) وتزداد شدتها مع ارتفاع المحتوى الملحي كما في النموذجين (SPE45, SPE50)، إنَّ ظهور تلك القمم الحادة يعود إلى إعادة التهام أيونات (Li^+) مع أيونات (BF_4^-) و تبلورها فوق سطح النماذج على شكل حبيبات ناعمة، وسيتم توضيحها لاحقاً في صور (SEM).

(Ataollahi *et al.*, 2012)

إنَّ جميع الخصائص الكهربائية للنماذج السابقة والتي سيتم شرحها لاحقاً تدعم الاستنتاجات التي تم الحصول عليها من دراسة طيف (XRD)، إذ ارتفعت التوصيلية الكهربائية للنماذج تدريجياً مع زيادة تركيز الملح وصولاً إلى النموذج (SPE40) بسبب ارتفاع الكثافة العددية للأيونات (η_i) داخل مصفوفة البوليمر وزيادة الطبيعة غير المتبلورة للنماذج التي ترفع حركية الأيونات (μ) (Mohamed *et al.*, 2003)، ثم انخفضت التوصيلية بعد هذا النموذج بسبب تأثير إعادة الالتحام بين الأيونات الذي يخفض عدد الأيونات ويقلل حركيتها.

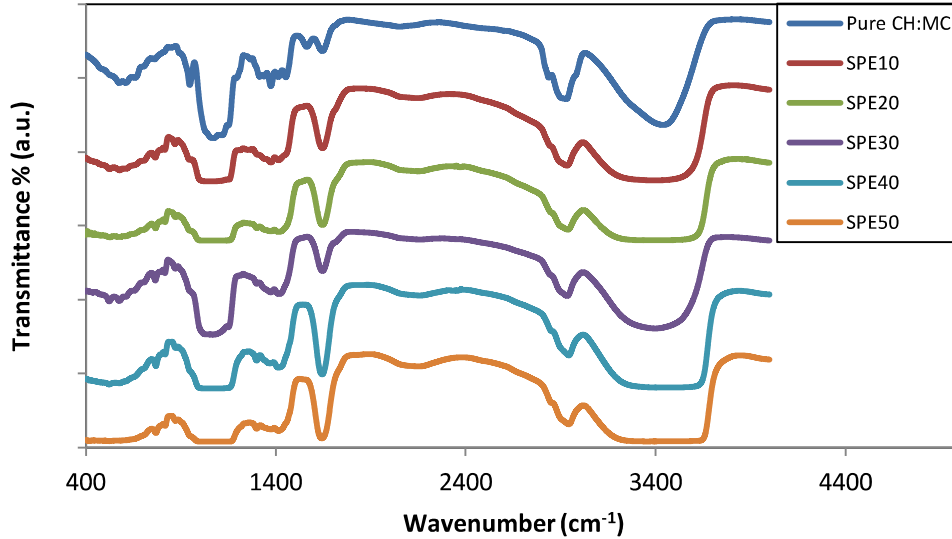
3-5 تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) Infrared Spectroscopy Analysis

أخذ طيف نفاذية الأشعة تحت الحمراء لنماذج البوليمر الكتروليت ضمن المدى ($450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) في درجة حرارة الغرفة كما هو موضح في الشكل (2-5).

إنَّ عدم ظهور أي قمم اهتزازية جديدة في طيف النماذج بعد إضافة الملح وانزياح بعض قمم الامتصاص العائدة لمصفوفة البوليمر المضيف (CH:MC) التي نوقشت في البند (3-4) وتغير شدتها مع اختلاف تراكيز الملح يدل على الذوبانية الجيدة لـ ($LiBF_4$) في النماذج المحضرة. (Reddy *et al.*, 2006)

ويتبين من الشكل (2-5) انزياح القمة العائدة لأصرة الهيدروكسيل (O-H Stretching) والتي مركزها عند العدد الموجي (3454 cm^{-1}) نحو عدد موجي أعلى مع زيادة تركيز الملح إذ صارت عند (3643 cm^{-1}) في النموذج (SPE50) نتيجة لتفاعل أيونات (Li^+) مع أصرة الهيدروكسيل، ويشير الانزياح الحاصل في الأصرة (-NH) عند (1564 cm^{-1}) وتداخلها مع أصرة (C=O-NHR) في العدد الموجي (1564 cm^{-1}) إلى تفاعل أيونات (BF_4^-) مع أصرة (-NH)، إنَّ الانزياح البسيط للأصرة السابقة يعود إلى الحركية القليلة لأيونات

(BF₄⁻) بسبب كتلتها الكبيرة مقارنة مع أيونات (Li⁺) الخفيفة التي أدى تفاعلها مع مجموعة الهيدروكسيل إلى انزياح أكبر.



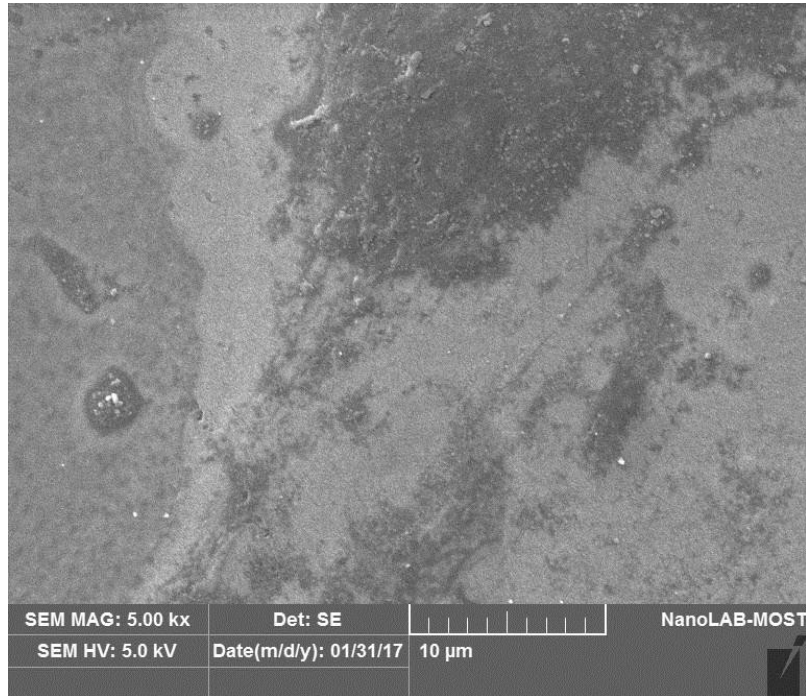
الشكل (2-5): طيف (FTIR) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتركيزات مختلفة من ملح (LiBF₄).

ونلاحظ من الشكل (2-5) انخفاض شدة الحزم مع زيادة تركيز الملح تدريجياً في النماذج حتى وصولها إلى حالة الأشباع، وهذا يبين تشكيل تجمعات معقدة لحاملات الشحنة بين سلاسل البوليمر وملح تيترافلوروبريت الليثيوم. (سليم، 2015)

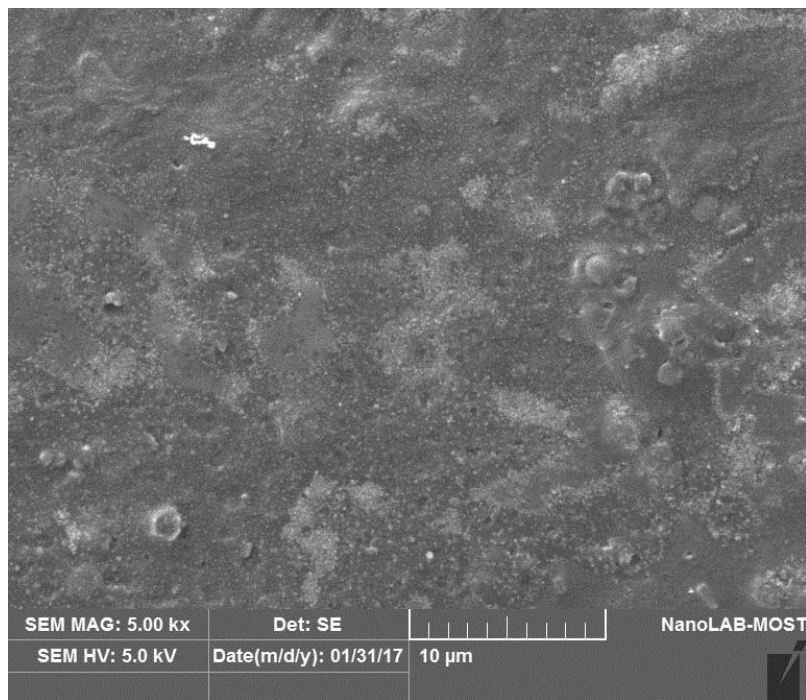
SEM Images Analys

4-5 تحليل صور المجهر الإلكتروني الماسح

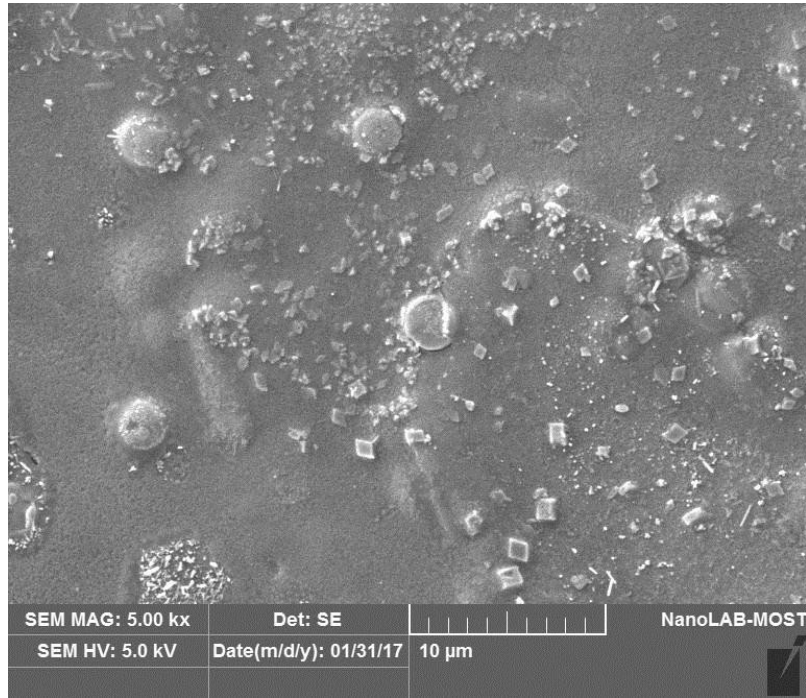
التقطت صور طوبوغرافية السطح باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح للنماذج ذات التركيز العالي للملح (SPE35, SPE40, SPE45 and SPE 50) لدراسة تأثير ارتفاع تركيز ملح (LiBF₄) على خواص الأفلام، وهي مثبتة في الشكل (3-5).



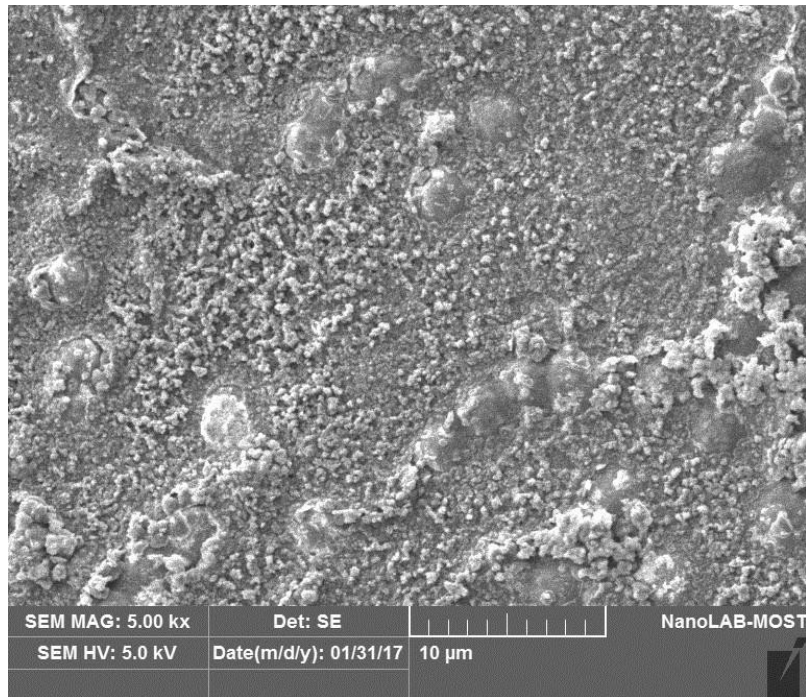
(SPE35)



(SPE40)



(SPE45)



(SPE50)

الشكل (3-5): صور (SEM) لبعض نماذج (CH:MC) المطعمة بملح (LiBF₄).

نلاحظ أنّ النموذجين (SPE35, SPE40) يمتلكان سطحاً ناعماً وخالي تقريباً من النقاط البيضاء، و لكن بدأ حجم وعدد النقاط البيضاء بالزيادة مع زيادة كمية الملح الذي تضمّه العينة كما في النموذجين (SPE45, SPE50) اللذان أظهرتا سطحاً خشناً.

إنّ الصور المتجانسة التي ظهرت في النموذجين الأولين ترجع إلى ذوبان الملح بصورة جيدة داخل مصفوفة البوليمر المضيف، أمّا ظهور البقع البيضاء والسطح الخشن عند التراكيز الأعلى من الملح فيفسر بتشبع سلاسل البوليمر بالأيونات وعدم قدرتها على تفكيك كميات أكبر من (LiBF₄) حيث يتبلور الملح مرة أخرى و يتجمع على سطح النماذج بشكل بلورات ناعمة (Shuhaimi *et al.*, 2010)، وهذه الاستنتاجات تدعم بشكل جيد نتائج طيف حيود الأشعة السينية (XRD).

Optical Properties

5-5 الخواص البصرية

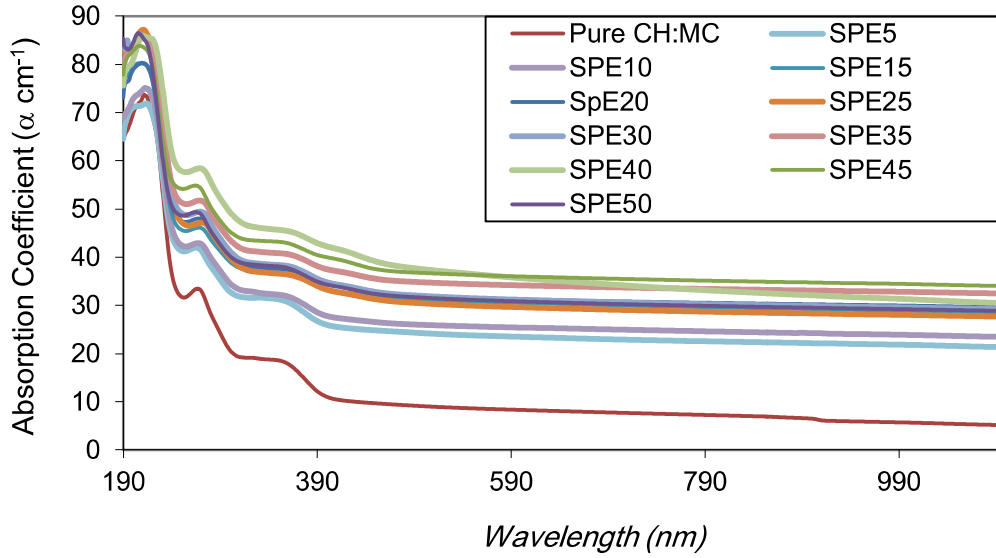
درست الخواص البصرية لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF₄) وحساب قيم معاملات الانكسار (η) والخمود (K') وفجوة الطاقة البصرية (E_g) وطاقة أرباخ (E_u) عبر أخذ طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي (λ) للفوتونات الساقطة ضمن المدى (190–1100 nm) في درجة حرارة الغرفة.

ونلاحظ من الشكل (4-5) أنّ نموذج (CH:MC) يمتلك طبيعة شبه شفافة للأشعة الكهرومغناطيسية ضمن المدى المرئي، ولكن بدأ لون النماذج بالتغير مع اختلاف كمية تيترافلوروبريت الليثيوم المضافة وهذا يشير إلى حدوث تغييرات في أطيف النفاذية في منطقة (UV-Vis).

1-5-5 تحليل أطيف الامتصاص البصري في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية

Analysis of optical absorption spectra in (UV-Vis) Region

رُسم طيف معامل الامتصاص البصري (α) كدالة للطول الموجي (λ) للفوتونات الساقطة باستخدام العلاقة (2-5) حيث نلاحظ تناسب قيم معامل الامتصاص البصري مع الامتصاصية (A) بشكل طردي عند كل طول موجي، وتتناسب القيم بشكل عكسي مع سمك النموذج (d).



الشكل (4-5): طيف معامل الامتصاص البصري (α) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF₄).

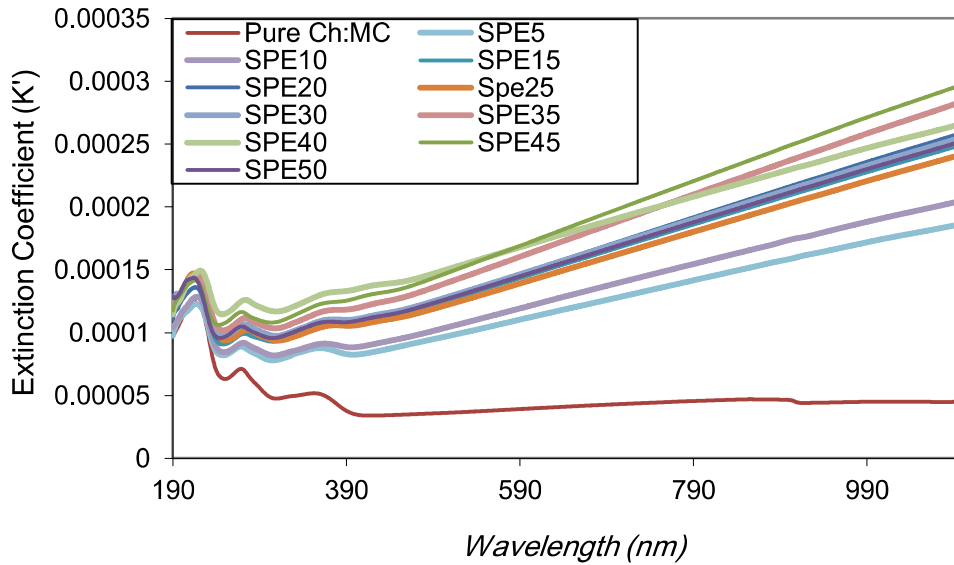
امتلك معامل الامتصاص أعلى قيمة له (86.46 cm^{-1}) في النموذج (SPE50) في الطول الموجي (205 nm)، ونلاحظ من الشكل (4-5) اعتماد معامل الامتصاص البصري على طاقة الفوتون الساقط في منطقة الطاقات العالية (UV-Region) إذ ترتفع قيم المعامل مع زيادة الطاقة بشكل أسي نتيجة لارتفاع احتمالية الانتقالات الإلكترونية، ثم تبدأ القيم بالتناقص مع انخفاض طاقة الفوتون الساقط وتأخذ مقداراً ثابتاً بعد حافة الامتصاص للنماذج.

كذلك نلاحظ ارتفاع قيم معامل الامتصاص البصري تدريجياً مع زيادة نسبة التطعيم بالملح في أغلب الأطوال الموجية وصولاً إلى النموذج (SPE40) وكذلك انزاحت حافة الامتصاص نحو أطوال موجية أعلى، إن هذه الزيادة يمكن تفسيرها نتيجة للتفاعلات الكيميائية للملح مع مصفوفة البوليمر (تفاعل أيون الليثيوم الموجب مع مجموعة الهيدروكسيل) التي تؤدي إلى توليد مستويات مانحة جديدة فوق حزمة التكافؤ تقوم بامتصاص الفوتونات عند طاقات أقل من فجوة الطاقة المحصورة. (لازم وعجيل، 2013)

وأما الانخفاض الحاصل في امتصاصية الأفلام التي محتواها الملحي أكبر من النموذج (SPE40) فيعزى إلى تأثير إعادة الالتحام بين الأيونات الموجبة والسالبة والذي يؤدي إلى انخفاض عدد الحالات موضعية (Localized States) داخل فجوة الطاقة المحصورة التي بإمكانها امتصاص الفوتونات ذات الطاقات المنخفضة.

The Optical Extinction Coefficient (5-5-2) معامل الخمود البصري (K')

يُعد معامل الخمود البصري خاصية للمادة الماصة ويمثل مقدار الخسارة التي تتعرض لها الموجة الكهرومغناطيسية عند انتقالها داخل الوسط، لقد حسبت قيم معامل الخمود البصري لنماذج (CH:MC) المطعمة بملح (LiBF₄) كدالة للطول الموجي (λ) باستخدام العلاقة (2-8)، وهي موضحة في الشكل (5-5):



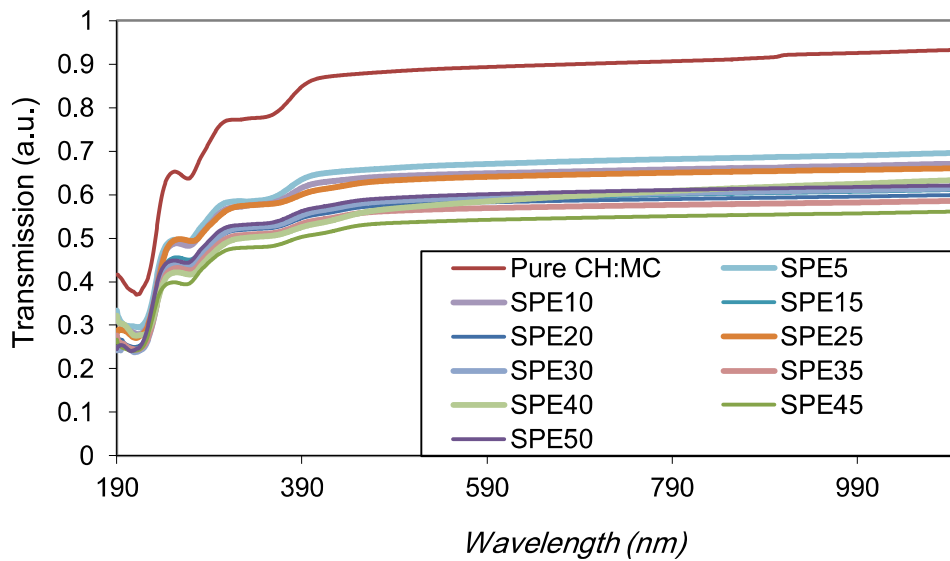
الشكل (5-5): تغير (K') كدالة لـ (λ) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتركيزات مختلفة من ملح (LiBF₄).

إن أعلى قيمة لمعامل الخمود البصري لنموذج (CH:MC) كانت بحدود (12.5×10^{-5}) عند الطول الموجي (214 nm)، ثم تبدأ القيم بالتناقص تدريجياً مع انخفاض طاقة الفوتونات الساقطة وتأخذ قيمة ثابتة بعد الطول الموجي (390 nm) بسبب طبيعة النموذج الشفافة للموجات الكهرومغناطيسية ضمن المدى المرئي.

وبالنسبة لنماذج (CH:MC) المطعمة بملح (LiBF₄) فنلاحظ أن طيف قيم معامل الخمود ينقسم إلى منطقتين: الأولى عند الطاقة العالية والتي تقع قبل حافة الامتصاص ويكون فيها سلوك معامل الخمود مشابهاً لنموذج (CH:MC)، والمنطقة الثانية تقع بعد حافة الامتصاص ويكون فيها سلوك معامل الخمود مختلفاً إذ ترتفع قيمه مع زيادة الطول الموجي. إن السلوك السابق لمعامل

الخمود يمكن تفسيره بسبب الامتصاص واستطارة الفوتونات ذات الأطوال الموجية الكبيرة بواسطة أيونات الملح.

كذلك نلاحظ من الشكل (5-5) ارتفاع قيم معامل الخمود بالأطوال الموجية كافة مع زيادة تركيز الملح وصولاً إلى النموذج (SPE40)، ثم بدأت بالانخفاض عند زيادة تركيز الملح وهذا يعود إلى انخفاض نفاذية النماذج وارتفاع مقدار امتصاصيتها إذ تغير لونها من الشفاف إلى البني تدريجياً عند اضافة الملح وصار غامقاً جداً في النموذج (SPE40) الذي امتلك أقل قيم للنفاذية وهذا يشير إلى تكون مراكز لونية جديدة نتيجة لتفاعل الملح مع مصفوفة البوليمر، وارتفعت شفافية النماذج في النموذجين (SPE45, SPE50)، كما موضح في الشكل (5-6)، إنَّ انخفاض الشفافية يؤدي إلى زيادة الامتصاصية التي تعتمد عليها قيم معاملات الإمتصاص والخمود حسب العلاقة (2-6). (Muhammad and Aziz, 2015)



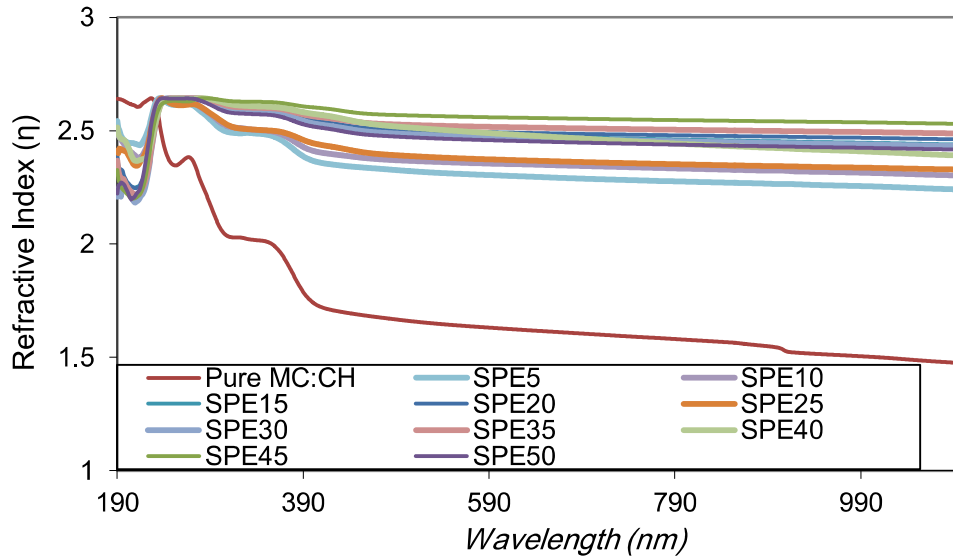
الشكل (5-6): طيف النفاذية (T) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF₄).

Refractive Index

3-5-5 معامل الانكسار (η)

تُحسب قيم معامل الانكسار البصري (η) باستخدام العلاقة (2-9) وبالاعتماد على قيم معامل الخمود (K') التي حسبت في الفقرة السابقة، والانعكاسية البصرية (R) التي حسبت من

العلاقة (2-6)، ورسمت جميع قيم معامل الانكسار كدالة للطول الموجي وهي موضحة بالشكل (5-7).

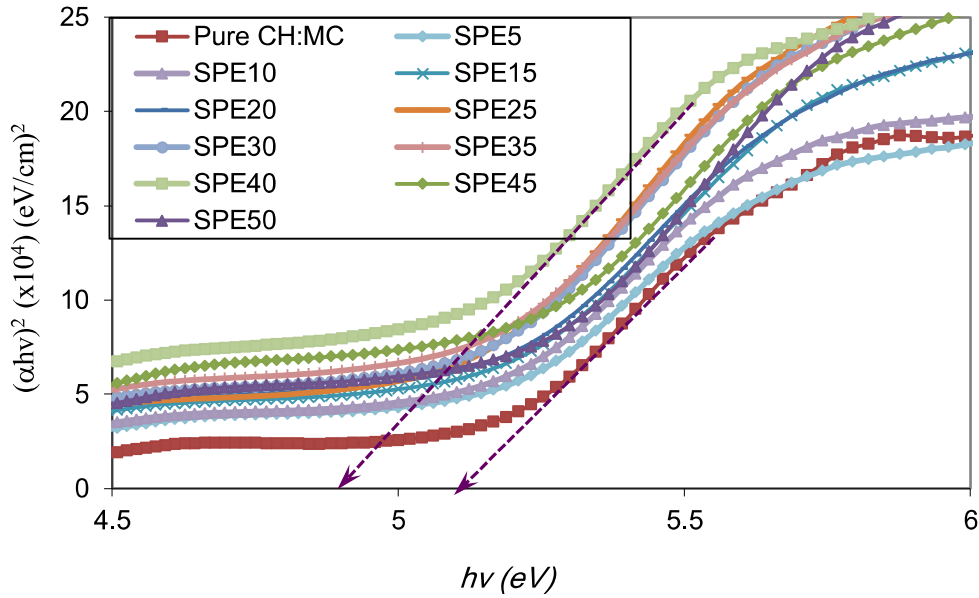


الشكل (5-7): تغير قيم (n) كدالة لـ (λ) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF₄).

كانت أعلى قيم معامل الانكسار البصري لنموذج (CH:MC) النقي ثابتة تقريباً وبحدود (2.60-2.64) ضمن المدى الموجي (190-233 nm)، ثم بدأت بالانخفاض مع زيادة الطول الموجي للشعاع الساقط بعد المدى السابق ولاسيماً في المنطقة المرئية، وهذا يعني أن المادة شفافة بشكل جيد وذات توزيع طبيعي لمعامل الانكسار.

5-5-4 حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) وطاقة أرياخ (E_u) لعرض الحالات الموضعية

استخدمت العلاقة (2-10) لحساب قيم فجوة الطاقة (E_g) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF₄)، إذ رسمت $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) وباعتبار ($\gamma=1/2$ Direct Allowed) وأخذ أفضل مماس للجزء الخطي من المنحني الذي يبدأ عند نهاية منطقة الأنحلال الأسي إذ يعطي تقاطع المماس مع محور الطاقة قيمة تقريبية لفجوة الطاقة كما موضح في الشكل (5-8).

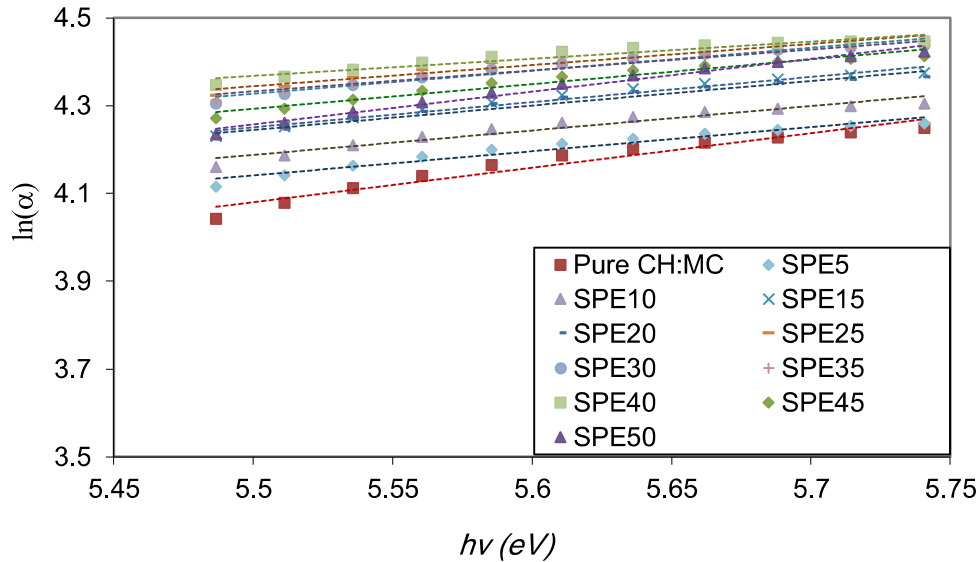


الشكل (5-8): تغير قيم $(\alpha hv)^2$ كدالة لـ (hv) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF₄).

ومن الشكل (5-8) نلاحظ وجود منطقة خطية تقع قبل حافة الامتصاص في جميع النماذج، وهذا يعود إلى امتلاك النماذج فجوة طاقة من النوع المباشر (Direct band gap) تنتقل خلالها الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل دون حدوث امتصاص أو انبعاث للفونونات حيث يكون زخم الكترولون محفوظاً، وظهرت المنحنيات كذلك نهايات انحلال أسية ذات قيمة منخفضة وثابتة تقريباً في منطقة الطاقات الواطئة. (Abdullah *et al.*, 2013) وإنّ قيم فجوة الطاقة البصرية (E_g) التي تم حسابها مدونة في الجدول (5-1)، إذ نلاحظ انخفاض قيم فجوة الطاقة تدريجياً مع زيادة تركيز الملح حتى [Salt wt.% 40] الذي كانت قيمة فجوة الطاقة فيه أقل ما يمكن ثم بدأت بالارتفاع مرة أخرى.

يعود انخفاض قيم طاقة الفجوة عند اضافة المزيد من الملح إلى تكوين معقدات ناقلات الشحنة (charge-transfer complex) بين الملح ومجموعة الهيدروكسيل (OH Group) في سلسلة البوليمر والتي تعد بمثابة عيوب بلورية تخفض من درجة تبلور النماذج (ترفع من درجة العشوائية) وتكون حالات موضعية داخل فجوة الطاقة تمتص الفوتونات بطاقات ($E < E_g$). (Abdullah *et al.*, 2017-a) (Ibrahim *et al.*, 2012)

وحسبت طاقة أرباخ (E_u) التي تمثل عرض ذيل الحالات الموضعية وتعتبر عن درجة اللانظام برسم ($\ln \alpha$) كدالة لطاقة الفوتون الساقط ($h\nu$)، وأخذ مقلوب ميل الخط المستقيم، كما موضح في الشكل (5-9) والقيم في الجدول (5-1).



الشكل (5-9): تغير قيم ($\ln \alpha$) كدالة لـ ($h\nu$) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتركيزات مختلفة من ملح (LiBF_4).

من الجدول (5-1) نلاحظ السلوك العكسي بين قيم طاقة أرباخ وفجوة الطاقة، إذ ارتفعت (E_u) تدريجياً مع زيادة تركيز الملح وصولاً لـ [Salt wt.% 40] الذي امتلك أكبر قيمة لطاقة أرباخ، وهذا السلوك يمكن تفسيره بشكل الأتي: إن إضافة الملح قد أدت إلى انخفاض درجة التبلور.

إن ارتفاع مستوى العيوب البلورية يؤدي إلى تكوين المزيد من الحالات موضعية داخل فجوة الطاقة التي تمتص الفوتونات ذات الطاقة ($E < E_g$) أو بعبارة أخرى انخفاض عرض فجوة الطاقة. (Manjunatha *et al.*, 2015)

إن ارتفاع قيم فجوة الطاقة وانخفاض قيم طاقة أرباخ عند إضافة المزيد من الملح يعود إلى إعادة التحام الأيونات الذي يؤدي إلى ارتفاع درجة التبلور وانخفاض تركيز العيوب وينخفض بذلك عدد الحالات الموضعية داخل فجوة الطاقة، وقد جاءت جميع الاستنتاجات السابقة مدعومة بنتائج صور طبوغرافية السطح (SEM) وطيف حيود الأشعة السينية للنماذج (XRD).

الجدول (5-1): قيم فجوة الطاقة (E_g) وطاقة أرباخ (E_u) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتركيز مختلفة من ملح (LiBF₄).

Sample	E_g (eV)	E_u (eV)
Pure CH:MC	5.103	1.27065
SPE5	5.04	1.81488
SPE10	5.03	1.79533
SPE15	5.02	1.75439
SPE20	5.02	1.79856
SPE25	5	2.07469
SPE30	4.98	1.92678
SPE35	4.96	2.10526
SPE40	4.88	2.55102
SPE45	5.02	1.79211
SPE50	5.04	1.3459

Electrical Properties

5-6 الخصائص الكهربائية

درست في هذا القسم الخصائص الكهربائية لنماذج (CH:MC) المطعمة بتركيز مختلفة من ملح (LiBF₄) عبر قياس التوصيلية الكهربائية (G_s) كدالة لتردد المجال الكهربائي ضمن المدى (100–10⁶ Hz) ودرجات الحرارة (295–373 K)، وتم حساب قيم التوصيلية الكهربائية المستمرة (σ_{dc}) وطاقة التنشيط (E_a) والكثافة العددية لحاملات الشحنة (η_i) وتحديد ميكانيكية الانتقال الأيوني بحساب قيم التردد الأسي (S).

ac Electrical Conductivity (1-6-5 التوصيلية الكهربائية المتناوبة (σ_{ac}))

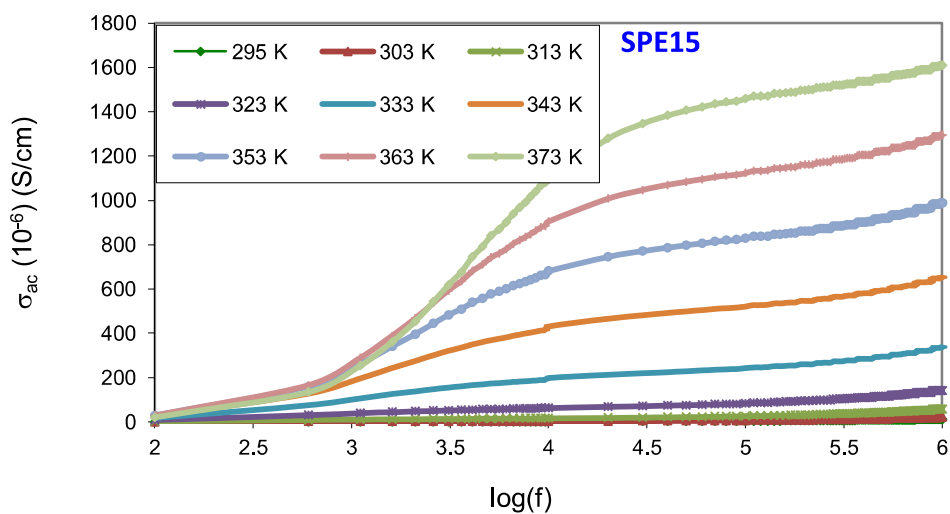
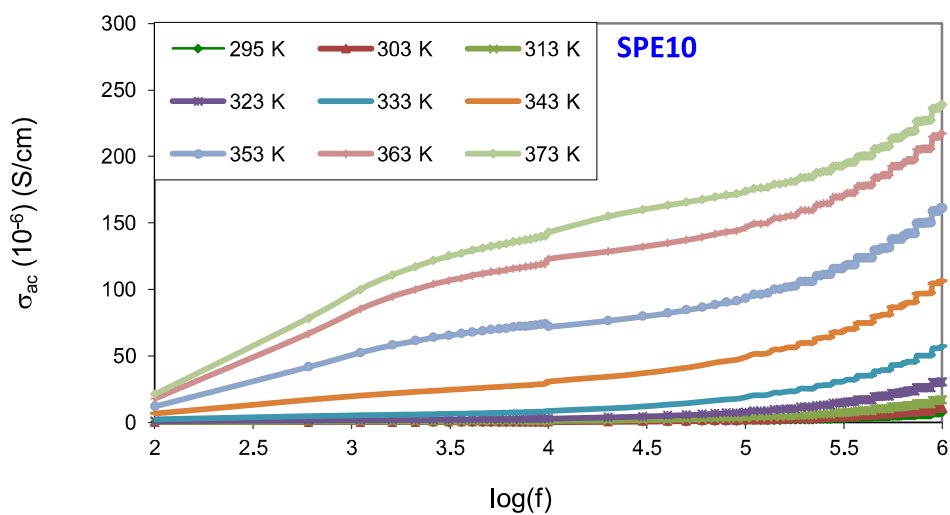
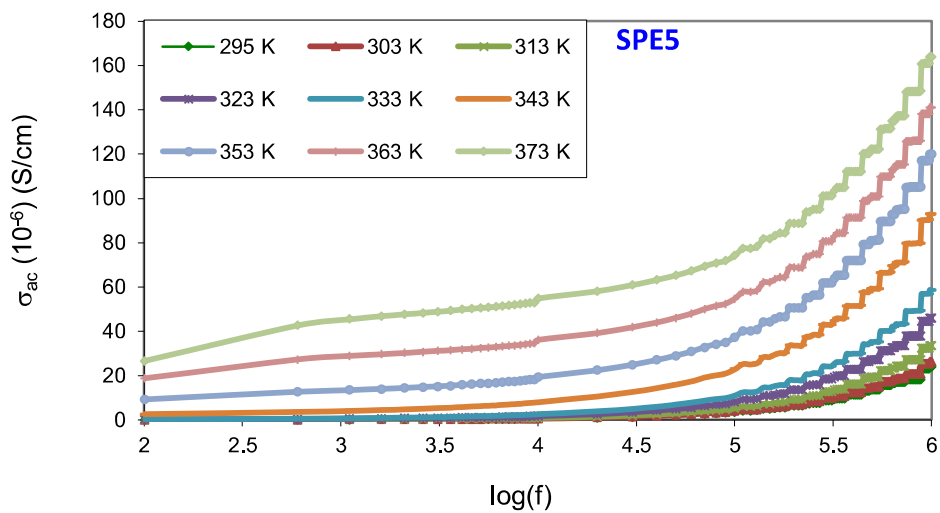
حُسبت قيم التوصيلية المتناوبة (σ_{ac}) لنماذج البوليمر إلكترولايت (CH:MC:LiBF₄) كدالة للتردد وفي درجات حرارة مختلفة باستخدام العلاقة (2-25)، وهي موضحة في الشكل (5-10) حيث نلاحظ من الشكل أن قيم التوصيلية المتناوبة تتكون في جميع النماذج من منطقتين واضحتين:

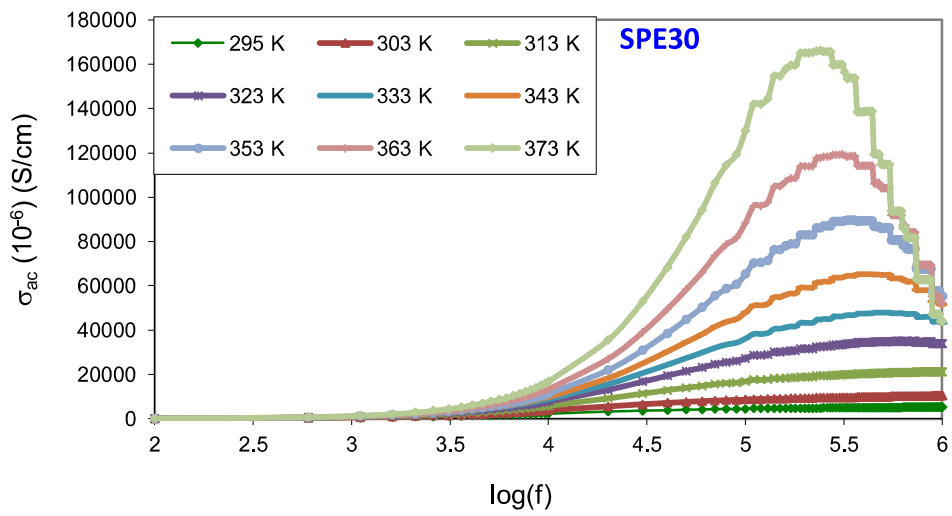
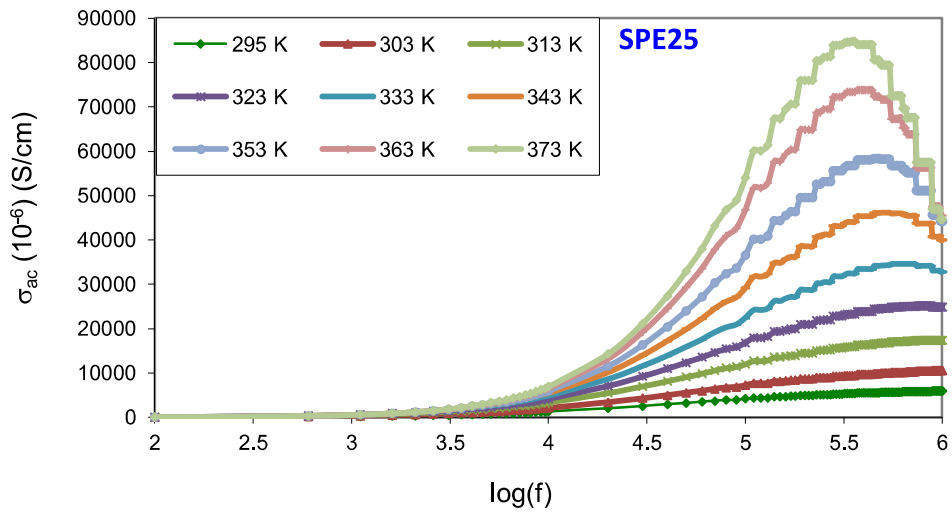
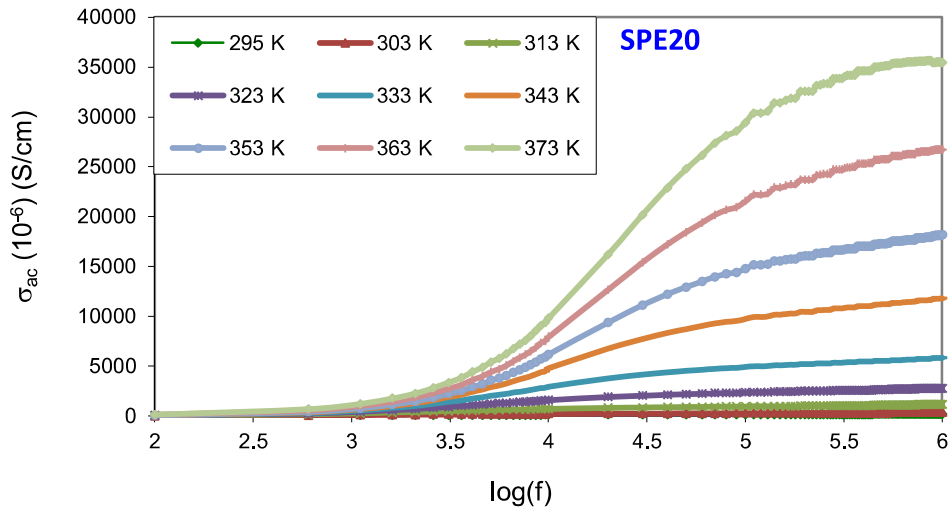
المنطقة الأولى عند الترددات الواطئة حيث تكون قيم التوصيلية غير معتمدة على التردد التي تعرف بمنطقة التوصيلية المستمرة (σ_{dc}) وتنشأ هذه المنطقة نتيجة لتراكم الشحنات بين البوليمر إلكترولايت والأقطاب (Electrode-electrolyte interfac)، إن تراكم هذه الشحنات عند الأقطاب يقلل من التوصيلية الكهربائية بسبب تكوينها لمجال كهربائي معاكس بالاتجاه لمجال المتسعة.

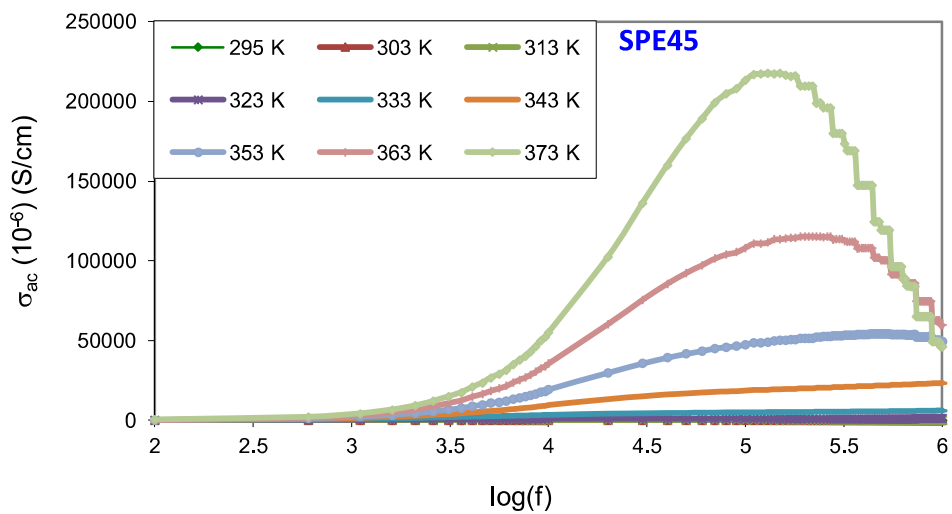
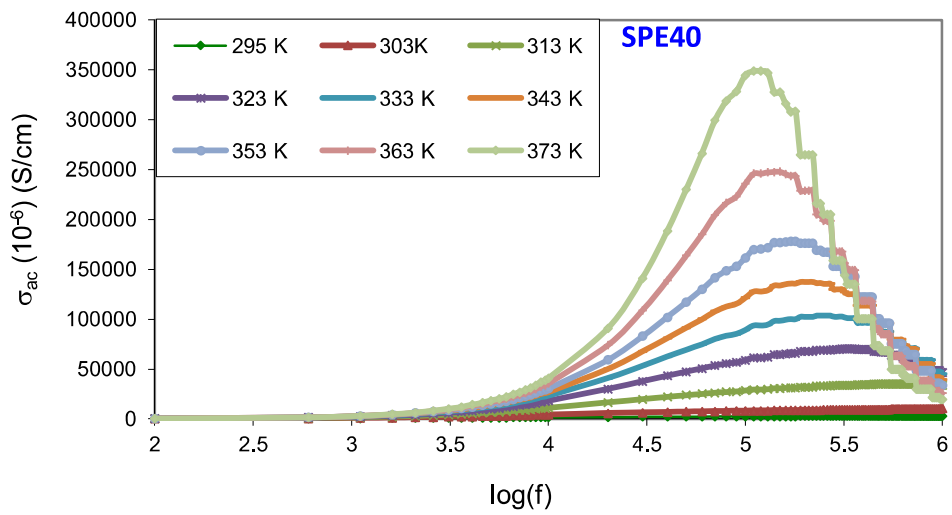
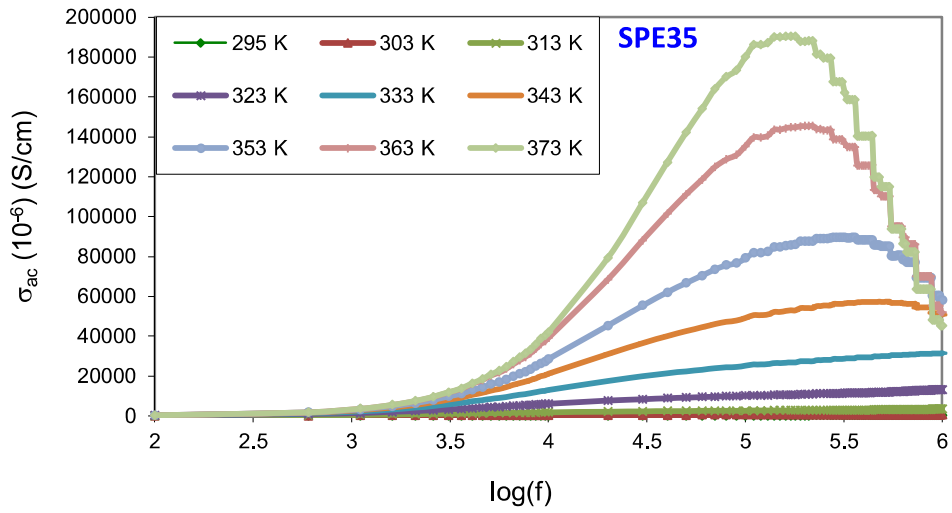
والمنطقة الثانية عند الترددات المتوسطة والعالية حيث أظهرت النماذج (SPE5, SPE10, SPE15, SPE20) زيادة مستمرة في قيم التوصيلية مع ارتفاع التردد وهذا السلوك يمكن تفسيره وفقاً لنموذج القفز والاسترخاء بالشكل الآتي: عند الترددات العالية لا تمتلك الأيونات الوقت الكافي لترتيب نفسها وتكوين تلك التراكمات بين القطب والنموذج بل يزداد معدل قفز الأيونات وبالتالي تشارك أعداد أكبر من الأيونات في عملية التوصيل الكهربائي وترتفع قيم التوصيلية الكهربائية. (Pardhan *et al.*, 2009)

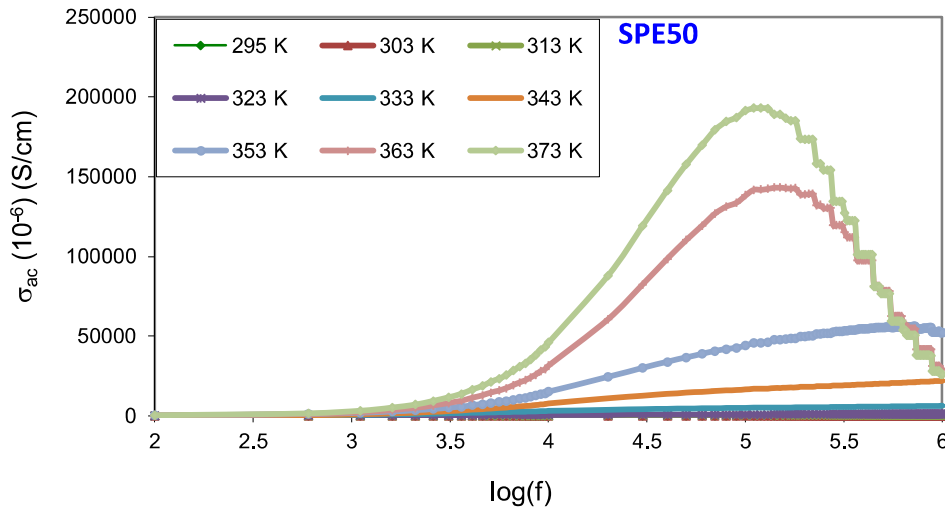
أمّا بالنسبة للنماذج (SPE35, SPE40, SPE45, SPE50) فكان سلوك التوصيلية الكهربائية المتناوبة مختلفاً عند درجات الحرارة المرتفعة، إذ ارتفعت القيم مع زيادة التردد ثم بدأت بالانخفاض بعد تردد معين.

ونلاحظ أيضاً ارتفاع قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة بشكل عام مع زيادة تركيز الملح نتيجة لزيادة عدد حاملات الشحنة وصولاً للنموذج (SPE40) ثم بدأت بالهبوط بعد ذلك بسبب إعادة التحام الأيونات.









الشكل (5-10): تغير قيم (σ_{ac}) كدالة للتردد ($\log(f)$) في درجات حرارة مختلفة لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF₄).

5-6-2 التوصيلية الكهربائية (σ_{dc}) المستمرة وطاقة التنشيط (E_a)

dc Electrical Conductivity and Activation Energy

حُسبت التوصيلية الكهربائية المستمرة لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF₄) بتطبيق معادلة (Jonscher's Universal Power Law) وذلك بأخذ تقاطع امتداد المنطقة المسطحة في طيف التوصيلية المتناوبة مع المحور العمودي عند التردد الصفري ($f=0$)، وثبتت النتائج في الجدول (5-2).

ومن الجدول (5-2) يتبين ارتفاع قيم التوصيلية الكهربائية تدريجياً مع زيادة تركيز الملح عند جميع درجات الحرارة وصولاً للنموذج (SPE40) الذي أخذت التوصيلية الكهربائية عنده أعلى قيمها، إنَّ هذا الارتفاع يعود إلى زيادة الكثافة العددية لحاملات الشحنة في الوسط والتي تنتج من تفكك الملح (Idris *et al.*, 2005)، ثم بدأت بالانخفاض عند زيادة كمية الملح نتيجة لإعادة التحام الأيونات الذي يعمل على تكوين عناقيد أيونية (Ionic Clusters) تؤدي إلى انخفاض عدد حاملات الشحنة وحركيتها، وكذلك يؤدي تراكم أيونات الليثيوم (Li^+) في الوسط إلى زيادة قوة التنافر بينها وتتنخفض بذلك حركية الأيونات (Aziz *et al.*, 2010)، وبحسب (Noor *et al.*, 2010) فإنَّ انخفاض التوصيلية بعد القيمة العظمى بإضافة مزيد من الأملاح يعود إلى العدد المتزايد من الروابط العابرة في النظام (transient cross-links)، والتي تقلل من الحركة المقطعية للسلاسل وتؤدي إلى انخفاض التوصيلية.

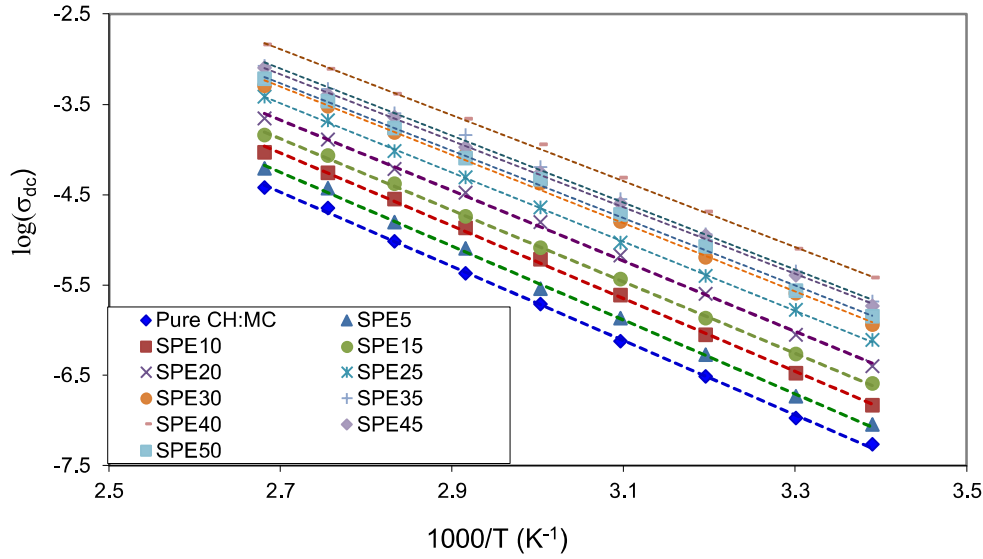
الجدول (5-2): تغير التوصيلية المستمرة (σ_{dc}) مع درجة الحرارة (T) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF₄).

Samples	$\sigma_{dc} \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$								
	295 K	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K	353 K	363 K	373 K
Pure CH:MC	0.053972	0.105339	0.304376	0.754488	1.931322	4.249861	9.523868	22.38377	37.92168
SPE5	0.089563	0.184829	0.529791	1.348373	2.863645	7.941266	15.52171	37.32431	61.09324
SPE10	0.145904	0.334502	0.878036	2.43164	6.086657	13.47602	28.00082	54.59265	92.48505
SPE15	0.255376	0.539773	1.355801	3.66023	8.150978	18.22249	41.30521	85.64295	142.4951
SPE20	0.394828	0.88366	2.520862	6.720991	15.52046	33.19986	60.19808	128.8329	219.3912
SPE25	0.771301	1.664921	3.98286	9.313073	22.80601	48.97217	95.95955	207.2806	382.3617
SPE30	1.154064	2.55589	6.405675	15.98298	42.17465	86.59163	152.4391	300.3216	502.794
SPE35	2.055991	4.461818	11.38061	28.01237	63.35337	142.8458	251.2497	467.9834	835.7966
SPE40	3.747259	7.828706	20.38811	48.29995	113.2179	217.4772	411.1286	768.7366	1426.413
SPE45	1.85387	4.048029	11.16286	25.00429	54.74186	104.7042	227.6573	399.2009	792.9857
SPE50	1.412954	2.73874	8.46502	19.0352	46.33453	79.2579	170.6138	338.3389	604.9386

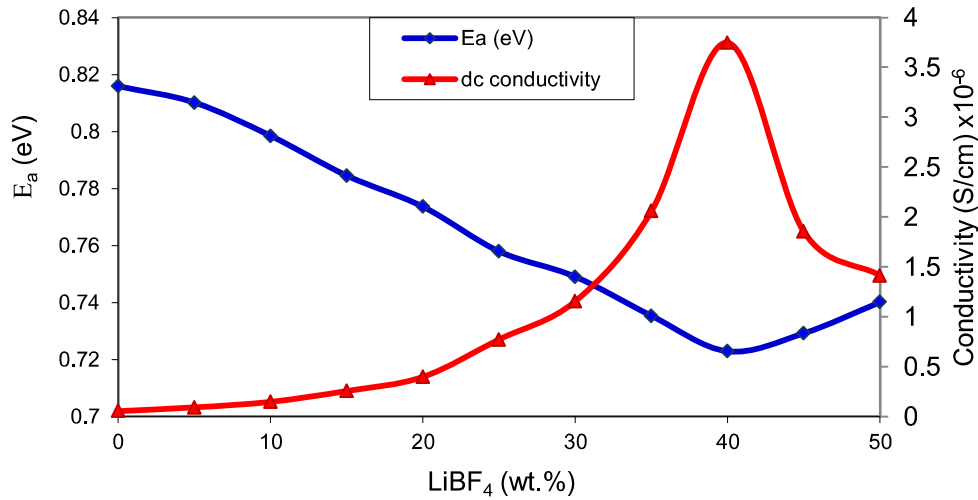
ويرسم $(\log(\sigma_{dc}))$ كدالة لـ $(\frac{1}{T})$ كما في الشكل (5-11) نلاحظ أنّ جميع المنحنيات تكون بشكل خطوط مستقيمة مستمرة دون وجود تنغيرات مفاجئة في القيم، مما يشير إلى أنّ السلوك الحراري للتوصيلية المستمرة يخضع لقانون أرينوس وأن المادة تمتلك طوراً غير متبلوراً (Samsudin *et al.*, 2001)، كذلك يظهر السلوك الحراري ارتفاعاً في قيم التوصيلية الكهربائية المستمرة مع زيادة درجة الحرارة إذ يتمدد البوليمر بسهولة أكبر وتزداد نسبة الحجم الحر الذي تتحرك فيه الأيونات ومقاطع البوليمر مما يسهم في تحسن التوصيلية. (Hamsan *et al.*, 2016).

وطبقاً لقانون أرينوس والمعطى في العلاقة (2-28) يمكن استخدام ميل الخطوط المستقيمة في الشكل (5-11) لحساب طاقة التنشيط (E_a) والتي تمثل أقل طاقة يحتاجها الأيون للخروج من بئر الجهد، إنّ تغير قيم طاقة التنشيط وقيم التوصيلية المستمرة كدالة لتركيز ملح (LiBF₄) في درجة حرارة الغرفة (295 k) موضحة في الشكل (5-12).

ومن الشكل (5-12) نلاحظ العلاقة العكسية بين قيم طاقة التنشيط والتوصيلية المستمرة حيث بدأت قيم طاقة التنشيط بالانخفاض تدريجياً مع زيادة تركيز الملح وصولاً للنموذج (SPE40) وأخذت طاقة التنشيط فيه أقل قيمة وبحدود (0.7228 eV) وهو النموذج الذي كانت فيه التوصيلية أعلى من بقية النماذج. إنّ انخفاض قيم طاقة التنشيط يعود إلى ارتفاع نسبة الطور غير المتبلور للنماذج بأضافة الملح الذي يحسن من حركية الأيونات إذ تتقارب آبار الجهد ويقل ارتفاعها، وازدادت قيم طاقة التنشيط بعد [Salt wt.% 40] نتيجة لاعادة تبلور الأملاح على سطح النماذج.



الشكل (11-5): تغير $(\log(\sigma_{dc}))$ كدالة لـ $(\frac{1}{T})$ لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF_4) .

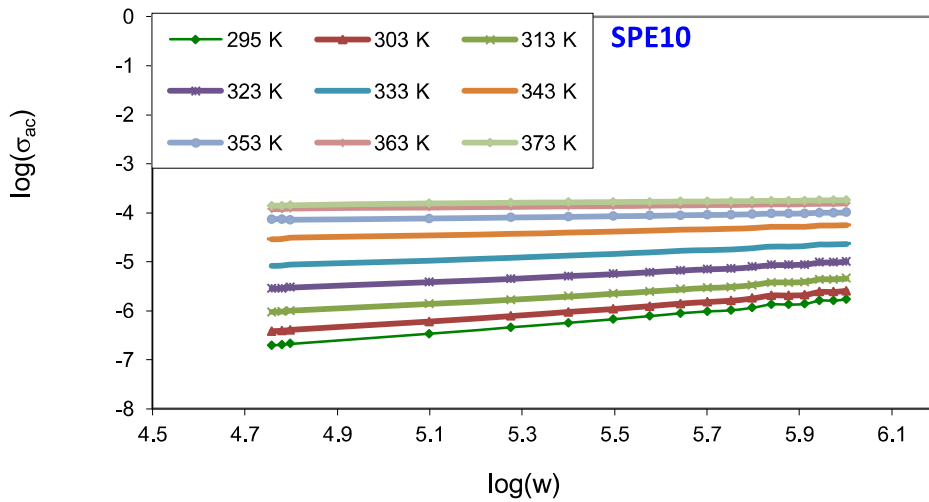
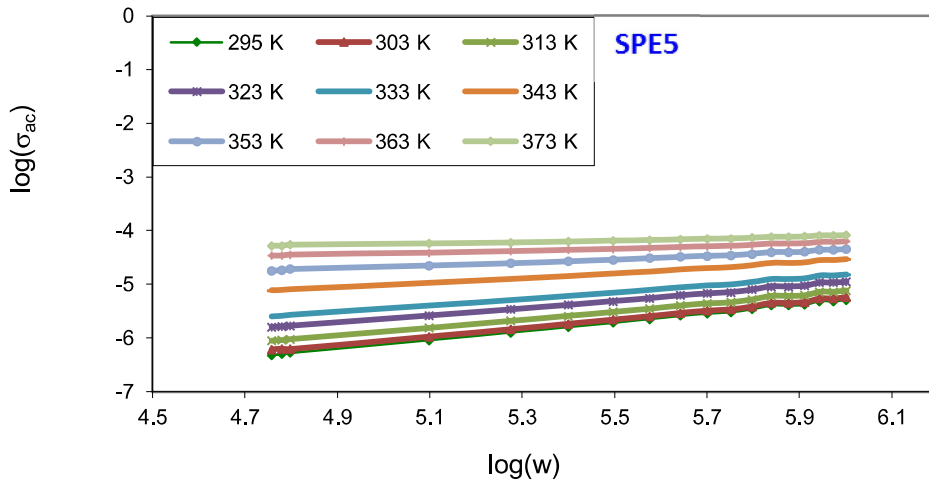


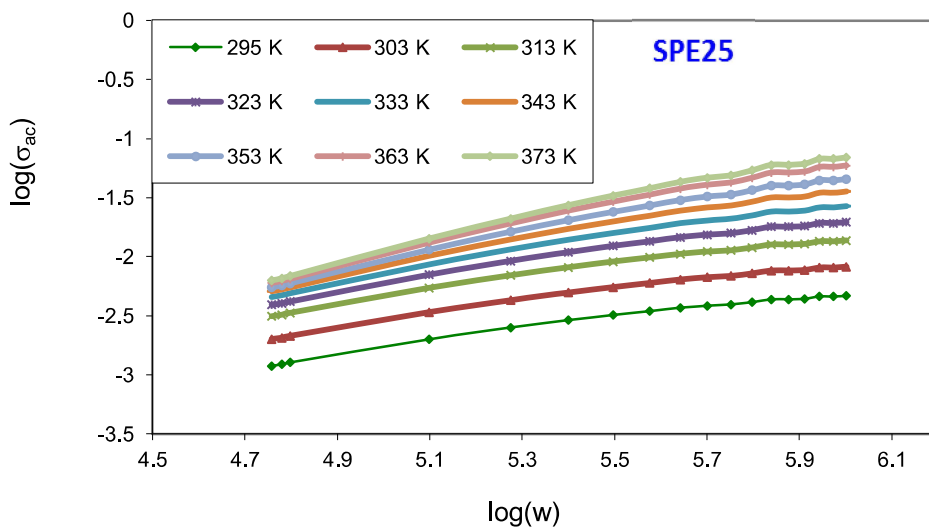
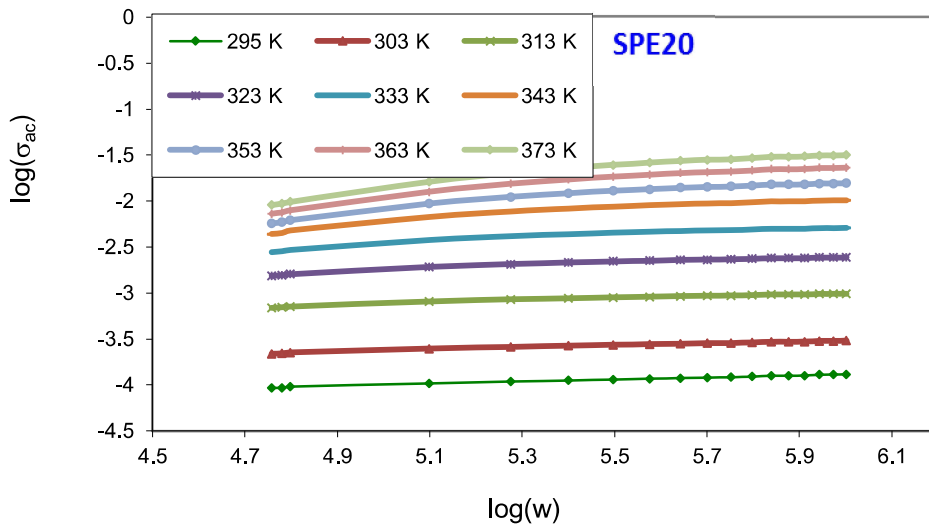
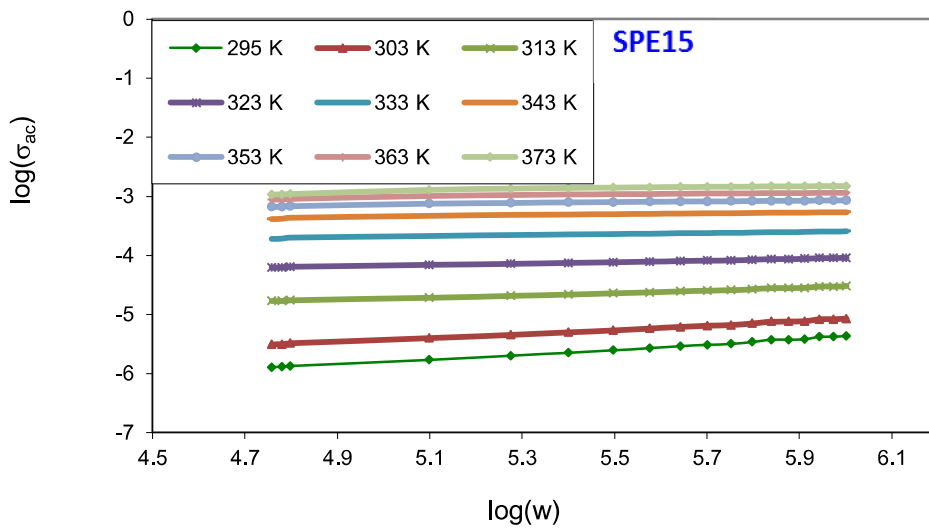
الشكل (12-5): تغير قيم (E_a) و (σ_{dc}) كدالة لتركيز ملح (LiBF_4) .

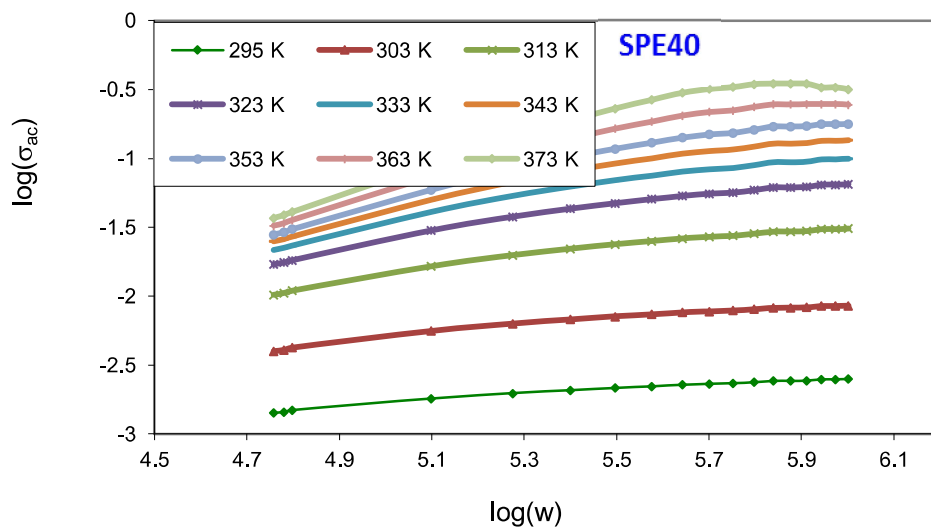
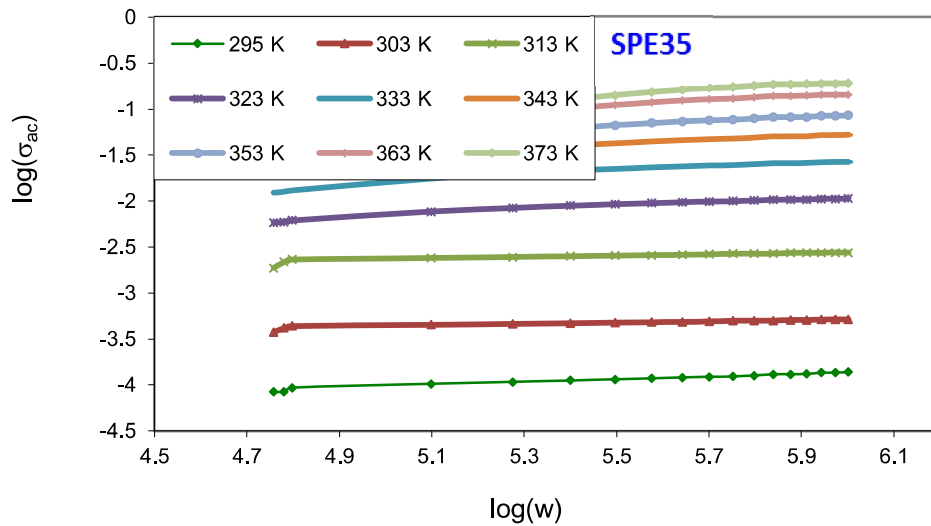
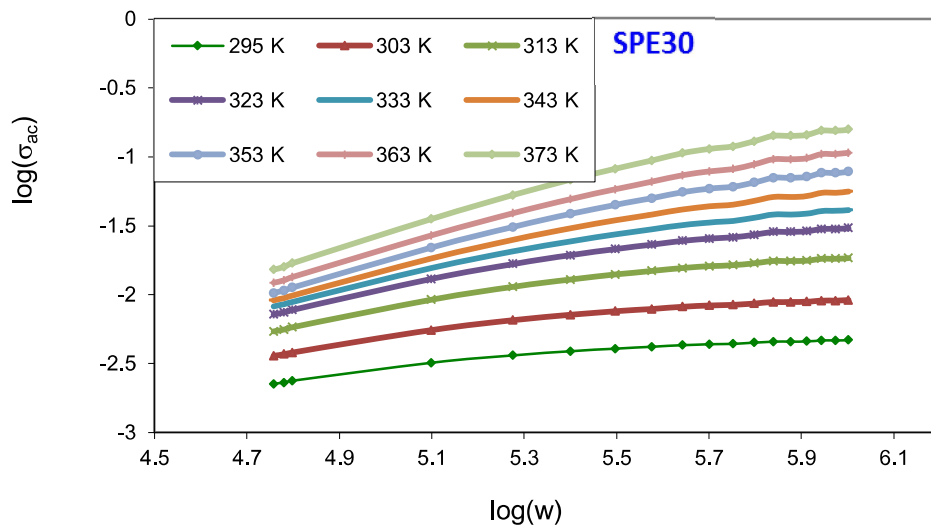
وجاءت هذه الاستنتاجات مدعومة بنتائج تحليل صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وطيف حيود الأشعة السينية (XRD). ونلاحظ أنّ قيم طاقة التنشيط (E_a) أقل بكثير من قيم فجوة الطاقة البصرية (E_g) في الجدول (5-1)، وهذا يعود إلى اختلاف طبيعتهما حيث (E_a) هي الطاقة التي تعود للانتقالات الأيونية من موقع إلى آخر على سلاسل البوليمر، أمّا (E_g) فتعود إلى الانتقالات الإلكترونية الداخلية للأواصر. (Mohan *et al.*, 2007)

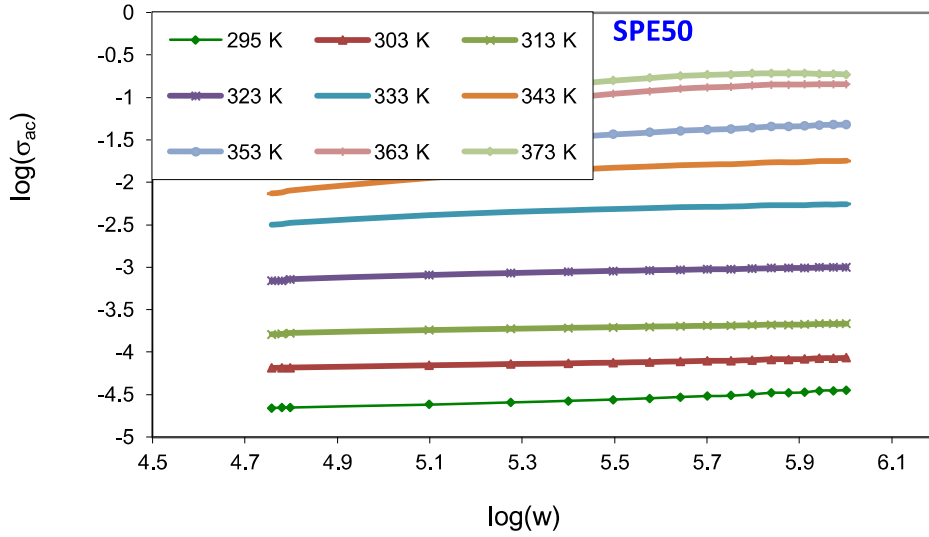
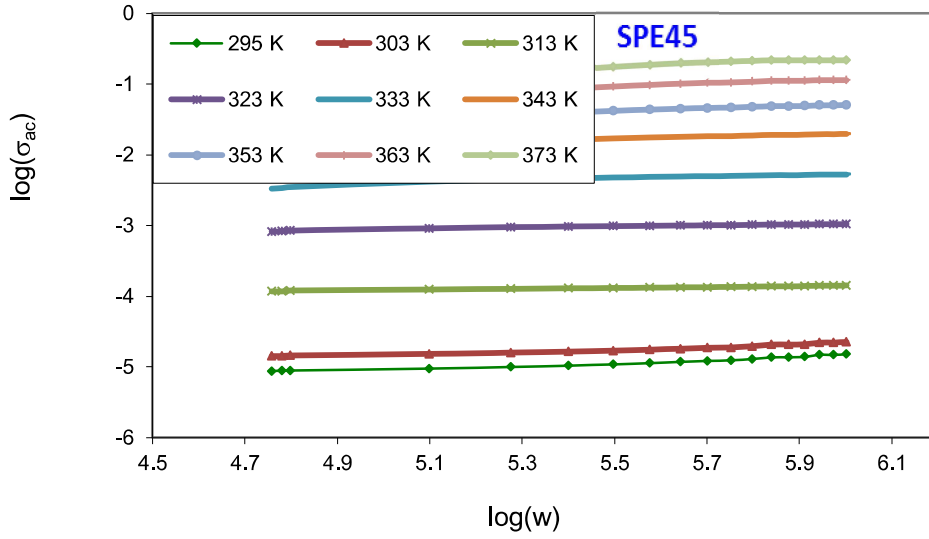
5-6-3 حساب قيم الأتردد الأسّي (s) وتحديد ميكانيكية الأنتقال الأيوني السائد

طبق قانون الموند ويست (Almond–West Universal Power Law) لحساب قيم التردد الأسّي (s) وذلك برسم $(\log(\sigma_{ac}))$ كدالة لـ $(\log(\omega))$ وللترددات ضمن المدى $(4.75 \leq \log(\omega) \leq 6)$ وعند درجات حرارة مختلفة كما موضحة في الشكل (5-13).



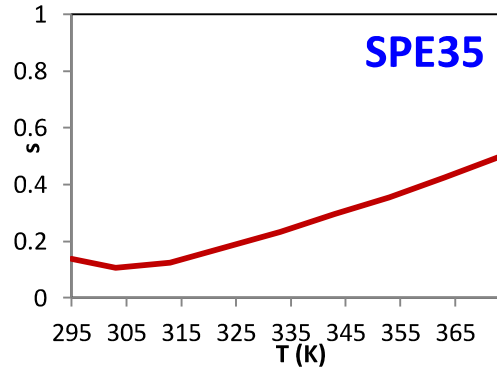
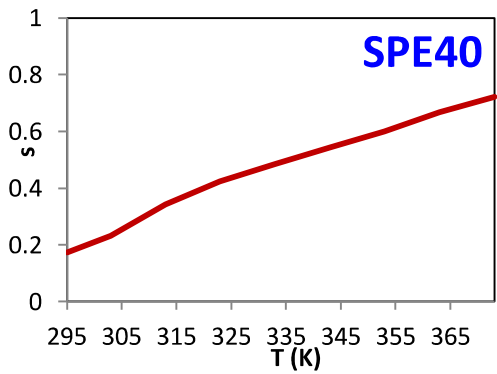
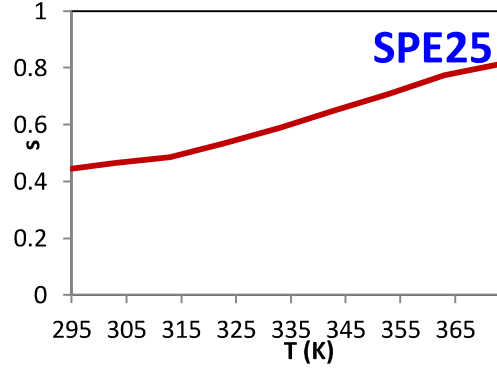
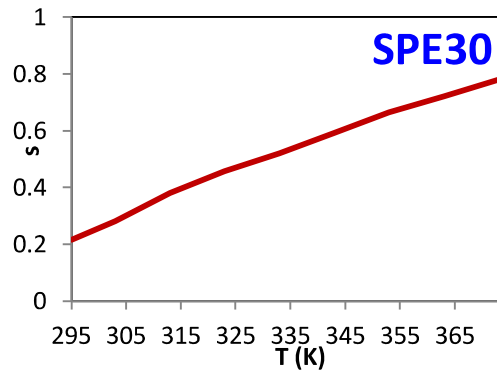
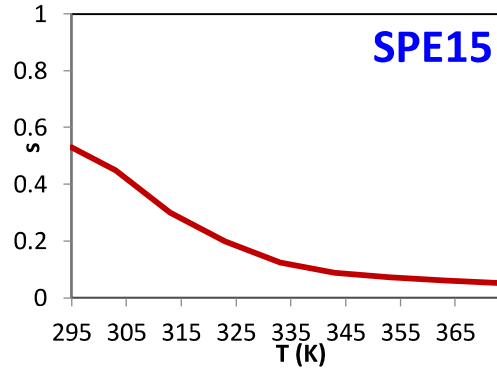
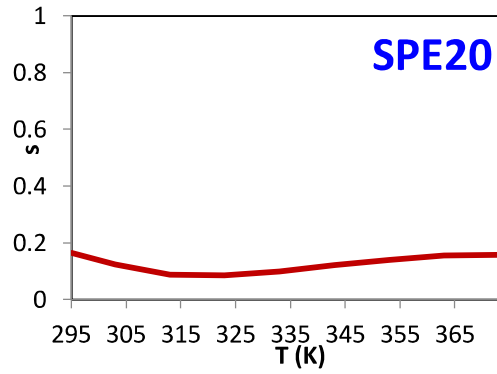
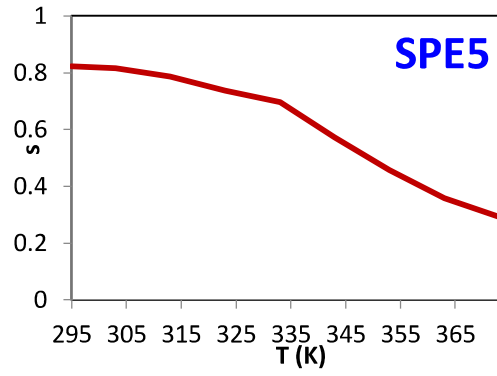
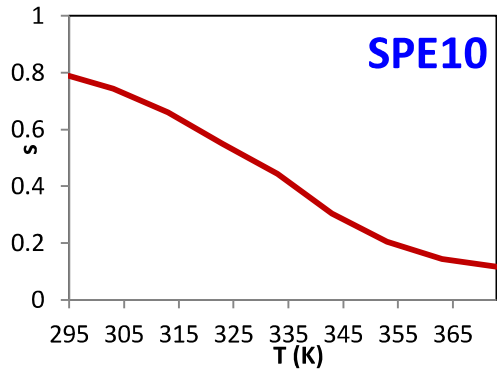


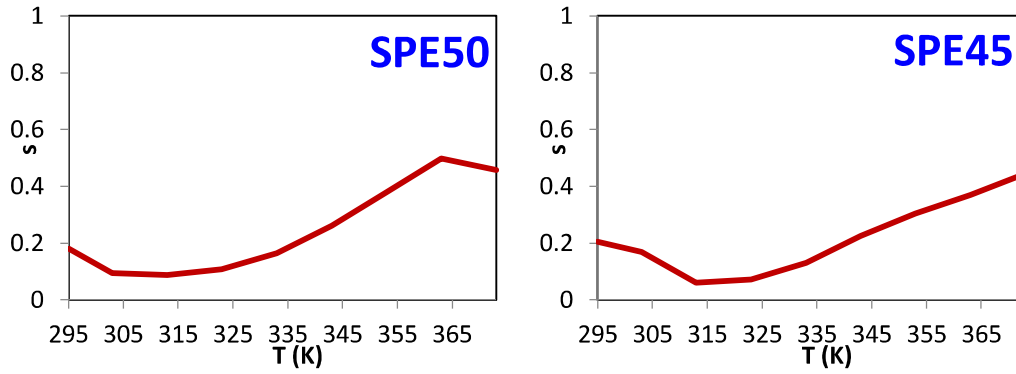




الشكل (5-13): تغير ($\log(\sigma_{ac})$) كدالة لـ ($\log(\omega)$) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF_4) في درجات حرارة مختلفة.

يمثل ميل الخطوط المستقيمة في الشكل (5-13) قيم التردد الأسّي (s)، ومن أجل تحديد ميكانيكية الانتقال الأيوني السائد في نماذج البوليمر الكتروليت (CH:MC:LiBF₄) رسمت العلاقة بين قيم التردد الأسّي ودرجة الحرارة كما موضحة في الشكل (5-14):





الشكل (5-14): تغير قيم التردد الأساسي (s) كدالة لدرجة الحرارة (T) لنماذج (CH:MC) المطعمة بتراكيز مختلفة من ملح (LiBF₄) .

نلاحظ من الشكل (5-14) اختلاف السلوك الحراري لقيم التردد الأساسي مما يدل اختلاف آليات التوصيل الأيوني السائدة في النماذج المختلفة، حيث انخفضت قيم (s) باستمرار مع ارتفاع درجات الحرارة في النماذج (SPE5, SPE10, SPE15)، ومن هذا السلوك يمكن التنبؤ بأن ميكانيكة الانتقال الأيوني السائد في هذه النماذج تكون حسب موديل القفز بين الآبار المترابطة (CBH Model) وهي مطابقة لميكانيكية الانتقال الأيوني في نماذج مزيج البوليمر (CH:MC) والتي تم ايجادها في الفصل السابق.

وفي النماذج (SPE20, SPE35, SPE45, SPE50) انخفضت قيم التردد الأساسي مع زيادة درجة الحرارة وصولاً لدرجة حرارة معينة، ثم بدأت بالارتفاع مع زيادة درجة الحرارة، وبحسب هذا السلوك فإن التوصيلية الأيونية يمكن تفسيرها وفق موديل نفق البولارونات الكبيرة المتداخلة (OLPT)، فعند ارتفاع درجة الحرارة تتحطم الروابط الداخلية بين المواقع والأيونات المسترخية وتصبح مستقلة عن بعضها، وهذا يؤدي إلى انتقال حاملات الشحنات عبر الأنفاق الكمية بدلاً من القفز. (Gondaliya *et al.*, 2011)

أمّا بالنسبة للنماذج (SPE25, SPE30, SPE40) فنلاحظ ارتفاع قيم التردد الأساسي باستمرار مع ارتفاع درجة الحرارة ومن هذا السلوك يتبين أن موديل القفز بين البولارونات الصغيرة الغير متداخلة (SPH model) هو الأقرب لتفسير آلية التوصيل الأيوني في هذه النماذج، وبحسب هذا الموديل فإن اضافة الأيونات إلى المواقع الشاغرة تؤدي إلى حدوث تشوهات موضعية في السلاسل الجزيئية وتؤدي إلى تكوين البولارونات الصغير التي تعرف بإنّها أشباه جسيمات

(Quasi-particles) تتكون من حاملات الشحنة والتشويه الذي تحدثه هذه الحاملات، إنَّ هذه البولارونات تكون موضعية وتشوّهاتها غير متداخلة، وتكون هذه التشوّهات بمثابة جهود يتوجب على الأيونات قفزها للانتقال إلى المواقع المجاورة.

(Samsudin and Isa, 2012) (Ramesh and Iiew, 2012)

4-6-5 تطبيق موديل (Rice and Roth) لحساب الكثافة العددية لحاملات الشحنة (η_i) والحركية الأيونية (μ).

حسبت كثافة حاملات الشحنة (η_i) عند درجة حرارة الغرفة (295 K) بتطبيق موديل رايس وروث المعطى بالمعادلة (2-30) وذلك باعتبار أن أيونات الليثيوم الموجبة (Li^+) هي المسؤولة عن عملية التوصيل الأيوني بسبب حركيتها العالية مقارنة بالأيونات السالبة (BF_4^-)، وحسبت قبل ذلك أزمان الاسترخاء الأيونية (τ) وسرعة انتشار الأيونات في المادة الصلبة (v) باستخدام المعادلتين (2-31) و(2-32) على التوالي وبأخذ المسافة بين المراكز الأيونية ($l = 1.4 \times 10^{-9} m$) حسب ما ذكرها (Hamsan *et al.*, 2016)، وكذلك تم حساب قيم الحركية الأيونية (μ) باستخدام المعادلة (2-32)، وجميع النتائج مدرجة في الجدول (3-5):

الجدول (3-5): تغير قيم السرعة الأيونية (v) وزمن الأسترخاء (τ) وكثافة حاملات الشحنة (η_i) وحركيتها (μ) كدالة لتركيز ملح ($LiBF_4$)، في درجة حرارة الغرفة.

Sample	v (m/s)	τ (s) $\times 10^{-13}$	η_i (m^{-3}) $\times 10^{+29}$	μ ($m^2 V^{-1} S^{-1}$) $\times 10^{-18}$
SPE5	4729.471	2.2	5.84	0.958
SPE10	4695.176	2.22	6.05	1.51
SPE15	4654.159	2.23	6.19	2.58
SPE20	4621.676	2.25	6.28	3.93
SPE25	4574.615	2.27	6.69	7.2
SPE30	4547.591	2.29	7.09	10.2
SPE35	4505.838	2.31	7.44	17.3
SPE40	4467.376	2.33	8.37	28
SPE45	4486.954	2.32	5.29	21.9
SPE50	4520.405	2.3	6.15	14.4

من الجدول (3-5) نلاحظ أنّ قيم كثافة حاملات الشحنة تزداد تدريجياً مع ارتفاع كمية الملح المضافة نتيجة للزيادة المستمرة في أعداد الأيونات التي يمنحها (LiBF₄) وصولاً للنموذج (SPE40)، ثم بدأت الكثافة العددية للحاملات بالانخفاض بعد اضافة كميات أخرى من الملح حيث يصبح معدل اعادة التحام الأيونات أكبر من تفككها بسبب زيادة قوى التجاذب الكولومي بينها نتيجة لازدحام مصفوفة البوليمر بها، حيث تكون المسافات بين الأيونات الموجبة والسالبة صغيرة. (Hamsan *et al.*, 2016)

كذلك ارتفعت قيم الحركية الأيونية مع زيادة نسبة الملح المضاف لزيادة نسبة الطور غير المتبلور وارتفاع نسبة العيوب البلورية التي تعدّ بمثابة ممرات لأيونات الليثيوم الموجبة (Li⁺) تنتقل من خلالها، ثم انخفضت عند [Salt wt.% > 40] بسبب تراكم بلورات الملح التي تعمل على حجب هذه الممرات.

وبمقارنة قيم التوصيلية الكهربائية للنماذج قيد الدراسة مع الجدول (3-5) نلاحظ اعتماد التوصيلية الكهربائية بشكل وثيق على الكثافة العددية لحاملات الشحنة والحركية الأيونية، إذ اظهر النموذج (SPE40) أعلى قيمة للتوصيلية الكهربائية وكانت في درجة حرارة الغرفة ($3.74 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) وازدادت إلى ($1.42 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) عند درجة الحرارة (373 K)، كذلك جاءت الاستنتاجات السابقة مطابقة لنتائج صور المجهر الإلكتروني (SEM) وطيف حيود الأشعة السينية (XRD) التي اظهرت اعادة التحام الأيونات وتبلورها بشكل حبيبيات ناعمة على السطح في النموذجين (SPE45, SPE50).

الفصل السادس
الاستنتاجات والدراسات
المستقبلية

Chapter Six
Conclusions and
Future Studies

1-6 المقدمة

Introduction

حضرت في هذا البحث نماذج مزيج البوليمر من الشيتوزان والميثيل سيليلوز (CH:MC) ونماذج البوليمر الكتروليت الصلبة من مزيج (CH:MC) المطعم بتركيز مختلفة من ملح تيترافلوروبريت الليثيوم (LiBF_4) باستخدام طريقة قولبة المحلول (Solution Casting).

ودرس الخواص التركيبية، والتركيب الكيميائي، وطبوغرافية السطح للنماذج باستخدام طيف حيود الأشعة السينية (XRD)، و طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، على التوالي.

كذلك درست الخواص البصرية للنماذج بتحليل طيف الامتصاصية البصرية في منطقة (UV-Vis)، والخواص الكهربائية بقياس التوصيلية الكهربائية والسعة كدالة لتردد المجال الكهربائي ضمن المدى 10^2-10^6 Hz ودرجات الحرارة ضمن المدى (295-373 K)، وفيما يأتي أبرز النتائج التي تم حصول عليها في هذه الدراسة:

2-6 الاستنتاجات من دراسة نماذج مزيج البوليمر (CH:MC)

1. يمتلك بوليمر الشيتوزان والميثيل سيليلوز قابلية جيدة للامتزاج على المستوى الجزيئي نتيجة لحدوث تفاعلات الأصرة الهيدروجينية بين مجموعة الأمينو (NH_3) في الشيتوزان والهيدروكسيل (OH) في الميثيل سيليلوز، وادت هذه التفاعلات إلى خفض درجة التبلور (X_c) للنماذج عبر تقليل التشابك (Cross-linking) وكانت أقل قيمة لهذه الدرجة في النموذج [CH:MC 75:25].
2. ادت عملية مزج البوليمرين إلى ارتفاع قيم معامل الإمتصاص البصري (α) ممّا يشير إلى تكون مراكز لونية جديدة بسبب التغيرات التي تطرأ على التركيب الجزيئي.
3. إنّ فجوة الطاقة البصرية (E_g) في جميع نماذج مزيج البوليمر هي من النوع المباشر (Direct band gap)، وكانت أقل قيمة لهذه الفجوة في النموذج [CH:MC 75:25] وبتحدهود (5.103 eV) بسبب زيادة تركيز العيوب البلورية التي تؤدي إلى وجود مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة تمتص الفوتونات ذات الطاقة ($h\nu < E_g$).

4. ارتفعت التوصيلية الكهربائية في النماذج مع انخفاض درجة التبلور بسبب زيادة حركية حاملات الشحنة (μ)، وكانت أعلى قيمة للتوصيلية الكهربائية المتناوبة (σ_{ac}) في درجة حرارة الغرفة في النموذج [CH:MC 75:25] ومقدارها ($1.05 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$)، وتخضع آلية التوصيل الكهربائي لموديل الففز بين الأبار المترابطة (CBH Model) الذي يفسر اعتماد التوصيلية المتناوبة على التردد وانخفاض قيم التردد الآسي (s) مع ارتفاع درجة الحرارة.

5. تخضع التوصيلية الكهربائية المستمرة (σ_{dc}) لقانون أرينوس الذي يفسر اعتماد قيم التوصيلية المستمرة على درجة الحرارة، وانخفضت قيم طاقة التنشيط (E_a) عند مزج البوليمرين بسبب انخفاض آبار الجهد وتقاربها.

3-6 الإستنتاجات من دراسة نماذج البوليمر الكتروليت (CH:MC:LiBF_4).

1. إنَّ لمصفوفة مزيج البوليمر المحضرة وفق النسبة [CH:MC 75:25] قابلية جيدة لتفكيك ملح تيترافلوروبريت الليثيوم نتيجة لتفاعل الأصرة ($-\text{OH}^-$) مع أيونات (Li^+) في بوليمري الميثيل سيليلوز والشيتوزان، والأصرة ($-\text{NH}^+$) مع أيون (BF_4^-) في بوليمر الشيتوزان.
2. انخفضت درجة تبلور (X_c) نماذج البوليمر الكتروليت تدريجياً مع زيادة تركيز الملح في النماذج (SPE5 - SPE40)، وبدأت بالارتفاع بعد النسبة الأخيرة بسبب إعادة التحام الأيونات وتبلورها على سطح النماذج.
3. ارتفعت قيم معامل الإمتصاص البصري (α) ومعامل الخمود (K') وانزاحت حافة الامتصاص البصري إلى طول موجي أعلى وانخفضت قيم فجوة الطاقة (E_g) بزيادة تركيز الملح وصولاً للنموذج (SPE40) بسبب التفاعلات الكيميائية بين الملح و مزيج البوليمرين التي تكون حالات موضعية داخل فجوة الطاقة تؤدي إلى زيادة في طاقة أرباخ (E_u) العائدة إلى اللانتظام في تركيب البلوري.
4. امتلك النموذج (SPE40) أعلى قيمة للتوصيلية الكهربائية المستمرة (σ_{dc}) بسبب ارتفاع الكثافة العددية للأيونات (η_i) وحركيتها (μ) وكانت بحدود (3.74×10^{-6}) في درجة حرارة غرفة و ارتفعت إلى ($1.42 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) في درجة الحرارة (373 K).

5. تمتلك نماذج البوليمر إلكترولايت آليات مختلفة للتوصيل الأيوني، فالتوصيل الأيوني السائد في النماذج (SPE5, SPE10, SPE15) يخضع لنموذج (CBH Model)، أمّا في النماذج (SPE20, SPE35, SPE45, SPE50) فإنّ آلية التوصيل الأيوني فيها تكون بحسب (OLPT model)، وتخضع التوصيلية الأيونية لـ (SPH model) في النماذج (SPE25, SPE30, SPE40)، وجميع الموديلات السابقة فسرت بنجاح السلوك الحراري لقيم التردد الآسي (s).

Future Studies

4-6 الدراسات المستقبلية

1. اضافة أملاح ليثيوم مختلفة إلى مزيج البوليمر [CH:MC 75:25] لدراسة تأثير طبيعة الملح والأيون السالب على الخواص المختلفة لنماذج البوليمر الكتروليت.
2. اضافة الملدنات والجسيمات النانوية إلى نماذج البوليمر الكتروليت بتراكيز مختلفة ودراسة تأثيرها على الخواص الكهربائية والبصرية والتركيبية للنماذج.
3. دراسة الخصائص الميكانيكية والحرارية والمغناطيسية لنماذج مزيج البوليمر والبوليمر الكتروليت التي تم تحضيرها في هذه الدراسة.

قائمة المراجع

- الجمال يحيى نوري، (1990)، "فيزياء الحالة الصلبة"، الطبعة الثانية، مطبعة جامعة الموصل.
- الدليمي ردينة صديق عبد الستار، (2013) "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $(Ni_{1-x}Zn_xO)$ المحضرة بطريقة التحمل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة ديالى.
- الهزاري عمر بن عبدالله، (2005)، "كيمياء البوليمرات"، مطبعة جامعة ام القرى، المملكة العربية السعودية.
- النعمي أسماء عماد عبد الحسن، (2005)، "دراسة الخواص الكهربائية والبصرية للبوليمرات النقية والمشوبة بالمركبات ZnO و $CuSO_4$ "، رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة الموصل.
- السامرائي عمر محمد عباس، الزعك، علي عبد الرحمن، الحجاج محمد، (2007)، "البوليمرات المتعادلة الشحنة غير المكثفة لـ DNA"، المجلة العراقية للتقنيات الأحيائية، 6(1): 1-18.
- الطار غيداء جبار هبي، (2010)، "دراسة تأثير أشعة كاما على بعض الخصائص البصرية والحرارية لبوليمرات عشوائية"، رسالة ماجستير، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة بابل.
- بليمير فريد، (1971)، "اساسيات علم البوليمر"، ترجمة: د.صلاح محسن عليوي، الطبعة الثانية، جامعة الموصل.
- لازم حيدر غازي، عجيل خالد ابراهيم، (2013)، "تحضير ودراسة الأنقالات الألكترونية لأغشية أوكسيد الكاديوم المشوب بالمغنيسيوم"، مجلة أبحاث البصرة، 39(2): 1-14.
- محمد حيدر سلمان، حسين مظفر يعقوب، عباس سمية محمد، كاصد صباح عجيب، (2011)، "دراسة تأثير إضافة الزجاج على الخواص الفيزيائية للبوليمر (PVC) والمتراكب PVC/PMMA"، مجلة الكوفة الهندسية، 3(1): 25-36.
- محمد صبري جاسم، رزيق خالد حمدي، مرعي محمد شياع، (2007)، "دراسة الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الكاديوم (CdS)"، مجلة سر من رأى، 7(3): 175-183.
- سليم ليلي محمد نجيب، (1999)، الطيف، الطبعة الثانية، كلية العلوم، مطبعة جامعة الموصل.

سليم سلوان اديب، (2015)، "الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأفلام مركبات (PVA/HgS) النانوية المحضرة بطريقة التفاعل الداخلي"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.

عبدالواحد صاحب نعمة، مصطفى فيصل علي، عباس حوراء محمد، (2007)، "دراسة بعض الخصائص البصرية لمحلول (بولي ايزوبرين- التلوين) باستخدام ليزر (هيليوم- نيون) تحت تأثير درجة الحرارة"، مجلة القادسية للعلوم الصرفة، 12(3): 1-9.

Abd El-Kader M.F.H., Ragab H.S., (2013), "DC conductivity and dielectric properties of maize starch/methylcellulose blend films", Ionics, 19: 361–369.

Abdelrazek E.M., Elashmawi I.S., Labeeb S., (2010), "Chitosan filler effect on the expermental characterization, spectroscopic investigation and thermal studies of PVA/PVP blend films", Physica B, 405: 2021–2027.

Abdullah O.Gh., Aziz B.K., Hussen S.A., (2013), "Optical characterization of polyvinyl alcohol – ammonium nitrate polymer electrolytes films", Chemistry and Materials Research 3(9): 84–91.

Abdullah O.Gh., Aziz S.B., Rasheed M.A., (2016), " Structural and optical characterization of PVA:KMnO₄ based solid polymer electrolyte", Results in Physics 6: 1103–1108.

Abdullah O.Gh., Aziz S.B., Omer K.M., Salih Y.M., (2015–a), "Reducing the optical band gap of polyvinyl alcohol (PVA) based nanocomposite", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26(7): 5303–5309.

- Abdullah O.Gh., Aziz S.B., Saber D.R., Abdullah R.M., Hanna R.R., Saeed S.R., (2017-a), "Characterization of polyvinyle alcohol doped with sodium molybdate as solid polymer electrolytes", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28: 8928–8936.
- Abdullah O.Gh., Hanna R.R., Salman Y.A.K., (2017-b), "Structural, optical, and electrical characterization of chitosan: methylcellulose polymer blends based film", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28:10283–10294.
- Abdullah O.Gh., Tahir D.A., Saber D.R., (2015-b), "Optical properties of the synthesized Cr_2S_3 nanoparticles embedded in polyvinyl alcohol", *ARO*, 3(1): 45–49.
- Abdulwahid R.T., Abdullah O.Gh., Aziz S.B., Hussein S.A., Muhammad F.F., Yahya M.Y., (2016), " Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27: 12112–12118.
- Abiddin J.F.B.Z., Ahmad A.H., (2015), "Conductivity study and fourier transform infrared (FTIR) characterization of methyl cellulose solid polymer electrolyte with sodium iodide conducting ion", *AIP Conference Proceedings*, 1674: 020026–1–020026–5.
- Abou–Aiad T.H.M., Abd–El–Nour K.N., Hakim I.K., Elasbee M.Z., (2006), "Dielectric and interaction behavior of chitosan/polyvinyl alcohol and chitosan/polyvinyl pyrrolidone blends with some antimicrobial activities", *Polymer*, 47: 379–389.

- Alavi S., Thomas S., Sandeep K.P., Kalairkkal N., Varghese J., Yaragalla S., (2015), "Polymers for packing applications", Apple Academic Press, Toronto, New jersey.
- Alger M., (1997), "Polymer science dictionary", second edition, School of Polymer Technology, University of North London, UK.
- Alias A.N., Zabidi Z.M., Ali A.M.M., Harun M.K., (2013), "Optical characterization and properties of polymeric materials for optoelectronic and photonic applications", International Journal of Applied Science and Technology, 3(5): 11–38.
- Al–Ramadin Y., (2000), "Optical properties of poly(vinyl chloride)/ poly(ethylene oxide) blend", Optical Materials, 14: 287–290.
- Amran N.N.A., Manan N.S.A., Kadir M.F.Z., (2016), "The effect of LiCF_3SO_3 on the complexation with potato starch–chitosan blend polymer electrolytes", Ionics, 22: 1647–1658.
- Ataollahi N., Ahmad A., Hamzah H., Rahman M.Y.A., Mohamed N.S., (2012), "Preparation and characterization of PVDF–HFP/MG49 based polymer blend electrolyte", Int. J. Electrochem. Sci., 7: 6693 – 6703.
- Aziz S.B., Abidin H.Z., (2013), "Electrical conduction mechanism in solid polymer electrolytes: new concepts to Arrhenius equation", Journal of Soft Matter, 2013: 323868.
- Aziz N.A.N., Idris N.K., Isa M.I.N., (2010–a), "Proton conducting polymer electrolytes of methylcellulose doped ammonium fluoride: Conductivity and ionic transport studies", International Journal of the Physical Sciences, 5(6): 748–752.

- Aziz N.A.N., Idris N.K., Isa M.I.N., (2010–b), "Solid polymer electrolytes based on methylcellulose: FT–IR and ionic conductivity studies", *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 15: 319–327.
- Aziz S.B., Kadir M.F.Z., Abidin Z.H.Z., (2016), "Structural, morphological and electrochemical impedance study of CS:LiTf based solid polymer electrolyte: reformulated Arrhenius equation for ion transport study", *International Journal of Electrochemical Science*, 11: 9228 – 9244.
- Bdewi S.F., Abdullah O.Gh., Aziz B.K., Mutar A A.R., (2016), "Synthesis, structural and optical characterization of MgO nanocrystalline embedded in PVA matrix", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 26: 326–334.
- Bhavsar V., Tripathi D., (2016), "Study of refractive index and optical conductivity of PPy doped PVC films", *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 54: 105–110.
- Bicerano J., (2009), "Prediction of polymer properties", Third Edition, Midland, Michigan, U.S.A.
- Callister W.D., (2007), "Material science and engineering an introduction", Seventh Edition, John Willy & Sons, Inc.
- Charles E., Carraher Jr., (2003), "Polymer chemistry", Sixth Edition, College of Science, Florida Atlantic University.
- Chen J.P., Chang G.Y., Chen J.k., (2008), "Electrospun collagen/chitosan nanofibrous membrane as wound dressing", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 313–314: 183–188.

- De Olivera H.P., Dos Santos M.V.B., Dos Santos C.G., De Melo C.P., (2003), "Preparation and electrical and dielectric characterization of PVA/PPY blends", *Materials Characterization*, 50: 223–226.
- DU J.F., BAI Y., CHU W.Y., QIAO L.J., (2009), "Synthesis and performance of proton conducting chitosan\NH₄Cl electrolyte", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 48:260–266.
- El Sayed A.M., Diab H.M., El-Mallawany R., (2013), "Controlling the dielectric and optical properties of PVA/PEG polymer blend via e–beam irradiation", *Journal of Polymer Researches*, 20: 255 (1–10)..
- Elashmawil S., Abdelrazek E.M., YassinA.Y., (2014), "Influence of NiCl₂/CdCl₂ as mixed filler on structural, thermal and electrical properties of PVA/PVP blend", *British Journal of Applied Science & Technology*, 4(30): 4263–4279.
- Fairman R., Ushkov B., (2004), "Semiconducting chalcogenide glass II: properties of chalcogenide glasses", Vol. 79, Elsevier, Academic Press.
- Fava R.A., (1980), "Methods of experimental, Part C: physical properties of polymers", Monroeville, Pennsylvania, U.S.A.
- Fenton D.E., Parker J.M., Wright P.V., (1973), "Complex of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)", *Polymer*, 14: 589.
- Ferracane J.L., Greener E.H., (1984), "Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins–methods comparison", *Journal of Dental Research*, 63(8): 1093–1095.
- Frederick W., (1972), "Optical Properties of Solids", 1st edition, University of California, U.S.A.

- Göktepe F., Çelik S.Ü., Bozkurt A., (2008), "Preparation and the proton conductivity of chitosan/poly (vinyl phosphonic acid) complex polymer electrolytes", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354: 3637–3642.
- Gondaliya N., Dinesh K. K., Poonam S., Prajakta J. (2011), "Structural and Conductivity Studies of Poly(Ethylene Oxide)—Silver Triflate Polymer Electrolyte System ", *Materials Sciences and Applications*, 2: 1639–1643.
- Goldstein J., Newbury D.E., Joy D.C., Lyman C.E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J.R., (2007), " Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis", third edition, Springer, US.
- Hafiza M.N., Isa M.I.N., (2014), "Ionic conductivity and conduction mechanism studies of CMC/Chitosan biopolymer blend electrolytes", *Research Journal of Recent Science*, 3(11): 50–56.
- Hamsan M.H., Shukur M.F., Kadir M.F.Z., (2016)," The effect of NH₄NO₃ towards the conductivity enhancement and electrical behavior in methyl cellulose–Starch blend based ionic conductors", *Ionics*, 23: 1137–1154.
- Harun M.H., Saion E., Kassim A., Hussain M.Y., Mustafa I.S., Omer M.A.A., (2008), "Temperature dependence of ac electrical conductivity of PVA–PPy–FeCl₃ composite polymer films", *Malaysian Polymer Journal*, 3(2):24–31.
- Hench L.L., (1990), "Principles of electronic ceramics", University of California, U.S.A.

- Ibrahim S., Ahmed R., Johan M.R., (2012), "Conductivity and optical studies of plasticized solid polymer electrolytes doped with carbon nanotube", *Journal of Luminescence*, 132: 147–152.
- Idris N.H., Majid S.R., Khair A.S.A., Hassan M.F., Arof A.K., (2005), "Conductivity studies on chitosan/PEO blends with LiTFSI Salt", *Ionics*, 11: 375–377.
- Kadir M.F.Z., Majid S.R., Arof A.K., (2010), "Plasticized chitosan–PVA blend polymer electrolyte based proton battery", *Electrochimica Acta*, 55: 1475–1482.
- Karasz F.E., Capistran J.D., Gagnon D.R., Lenz R.W., (1985), "High molecular weight polyphenylene vinylene", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 118: 327–332.
- Khan T.A., Peh K.K., Ch'ng H.S., (2002), "Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods", *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5(3): 205–212.
- Khair A.S.A., Puteh R., Arof A.K., (2005), "Conductivity studies of a chitosan–based polymer electrolyte", *Physica B*, 373: 23–27.
- Kim H.J., Kim J.Y., Lee Y.M., Kim K.Y., (1992), "Properties and swelling characteristic of cross–linked poly (vinyl alcohol)/chitosan blend membrane", *Journal of Applied Polymer Science*, 45: 1711–1717.
- Kobayashi K., Huang Ch., Lodge T.P., (1999), "Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions", *Macromolecules*, 32: 7070–7077.

- Majid S.R., Arof A.K., (2005), "Proton-conducting polymer electrolytes films based on chitosan acetate complexed with NH_4NO_3 salt", *Physica B*, 355: 78–82.
- Majid S.R., Arof A.K., (2007), "Electrical behavior of proton-conducting chitosan-phosphoric acid-based electrolytes", *Physica B*, 390: 209–215.
- Mark F., (2001), "Physical properties of Solids" third edition, University of Sheffield, UK.
- Mark L., Ngai K., Graessley W., Mandelkern L., Samulski E., Koenig J., Wignall J., (2004), "Physical properties of polymers" third edition, Cambridge, UK.
- Mmanjunathaa V., Subramanyaa K., Devendrappaa H., (2015), "Structural optical and electrical conductivity properties of Li_2SO_4 doped polymer electrolytes", *Composite Interfaces*, 21(2): 121–131.
- Mohamad A.A., Mohamed N.S., Yahya M.Z.A., Othman R., Ramesh S., Aliasf Y., Arof A.K., (2003), "Ionic conductivity studies of poly(vinyl alcohol) alkaline solid polymer electrolyte and its use in nickel-zinc cells", *Solid State Ionics*, 156: 171 – 177.
- Mohan V.M., Bhargav P.B., Raja V., Sharma A.K., Rao V.V.R.N., (2007), "Structural, electrical and optical properties of pure and NaLaF4 doped PEO polymer electrolyte films", *Journal of Polymer Research, Soft Mater*, 5: 33–46.
- Muhammad F.F., Aziz S.B., Hussien S.A., (2015), "Effect of the dopant salt on the optical parameters of PVA: NaNO_3 solid polymer

- electrolytes", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26: 521–529.
- Mustafa N.S., Omer M.A.A., Garlnabi M.E.M., Ismail H.A., (2016), "Reviewing of general polymer types, properties and application in medical field", *International Journal of Science and Research*, 5(8): 212–221.
- Nasatto P.L., Pignon F., Silveira J.L.M., Duarte M.E.R., Nosedá M.D., Rinaudo M., (2015), "Methylcellulose, a cellulose derivative with original physical properties and extended applications", *Polymers*, 7: 776–800.
- Navaratnam S., Ramesh K., Basirun W.J., (2011), "Investigation of ion conducting behaviour of composite chitosan based polymer electrolytes", *Material Research Innovation*, 15: 184–186.
- Navaratnam S., Ramesh K., Ramesh S., Sanusi A., Basirun W.J., Arof A.K., (2015), "Transport mechanism studies of chitosan electrolyte systems", *Electrochimica Acta*, 175: 68–73.
- Ng L.S., Mohamad A.A., (2006), "Protonic battery based on a plasticized chitosan–NH₄NO₃ solid polymer electrolyte", *Journal of Power Sources*, 163: 382–385.
- Nicholson J. W., (2006), "The chemistry of polymers", third edition, University of Greenwich, Catham, Kent, UK.
- Noor S.A.M., Ahmad A., Talib I.A., Rahman M.Y.A., (2010), "Morphology, chemical interaction, and conductivity of a PEO–ENR50 based on solid polymer electrolyte", *Ionics*, 16: 161–170.

- Osman Z., Arof A.K., (2003), FTIR studies of chitosan acetate based polymer electrolytes", *Electrochimica Acta*, 48: 993–999.
- Patel T.R., Morris G.A., Terror J.G., Ortega A., Mischinck P., Harding S.E., (2008), "Molecular flexibility of methylcellulose of differing of substitution by combined sedimentation and viscosity analysis", *Macromolecular Journal*, 8: 1108–1115.
- Paunonen S., (2013), "Strength and barrier enhancements of cellophane and cellulose derivative films: a review", *Bio Resources*, 8(2): 3098–3121.
- Peniche C., Monal W.A., Davidenko N., Sastre R., Gallardo A., Romahn J. S., (1999), " Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and interpolymer complexation", *Biomaterials* 20: 1869–1878.
- Pinottia A., Garcı M.A., Martinoa M.N., Zaritzkya N.E., (2007), " Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose", *Food Hydrocolloids*, 21: 66–72.
- Philippe C., (1992), "Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels – Materials and Devices", *Ecole Polytechnique, Palaiseau, France*.
- Pradhan D.K., Choudhary R.N.P., Samantaray B.K., (2008), "Studies of structural, thermal and electrical behavior of polymer nanocomposite electrolytes", *Express Polymer Letters*, 2(9): 630–638.
- Rabea E.I., Badawy M.E., Stevens C.V., Smagghe G., Steurbaut W., (2003), " Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action", *Biomacromolecules*, 4(6): 1457–1465.

- Ragab H.M., (2011), " Spectroscopic investigations and electrical properties of PVA/PVP blend filled with different concentrations of nickel chloride", *Physica B*, 406: 3759–3767.
- Ragab H.S., Abd El-Kader M.F.H., (2013), " Optical and thermal studies of starch/methylcellulose blends", *Phys. Scr.*, 87: 025602 (14pp).
- Rajendran S., Sivakumar P., Babu R.S., (2007), "Studies on the salt concentration of a PVdF–PVC based polymer blend electrolyte", *Journal of Power Sources*, 164: 815–821.
- Ramesh S., Chai M.F., (2007), " Conductivity, dielectric behavior and FTIR studies of high molecular weight poly(vinylchloride)–lithium triflate polymer electrolytes", *Materials Science and Engineering B*, 139: 240–245.
- Ramesh S., Liew C. W., (2012), "Exploration on nano–composite fumed silica–based composite polymer electrolytes with doping of ionic liquid", *Journal of Non–Crystalline Solids* 358: 931–940.
- Rangelova N., Radev L., Nenkova , Salvado I.M.M., Fernandes M. H.V., Herzog M., (2011), "Methylcellulose/SiO₂ hybrids: sol–gel preparation and characterization by XRD, FTIR and AFM", *Eur. J. Chem.*, 9(1): 112–118.
- Rao C.V.S., Ravi M., Raj V., Bhargav P.B., Sharma A.K., Rao V.V.R.N., (2012), "Preparation and characterization of PVP–based polymer electrolytes for solid–state battery applications", *Iran Polymer Journal*, 21: 531–536.

- Reddy CH.V.S., Zhu Q.Y., Mai Li. Q., Chen W., (2006), "Optical, electrical and discharge profiles for (PVC + NaIO₄) polymer electrolytes, Journal of Applied Electrochemistry, 36: 1051–1056.
- Rinaudo M., (2006), "Chitin and chitosan: Properties and Applications", Prog. Polym. Sci., 31: 603–632.
- Rogers M.E., Long T.E., (2013), "Synthetic methods in step–growth polymerization", Department of Chemistry, Blacksburg VA.
- Salleh N.S., Aziz S.B., Aspanut Z., Kadir M.F.Z., (2016), "Electrical impedance and conduction mechanism analysis of biopolymer electrolytes based on methylcellulose doped with ammonium iodide", Ionics, 22: 2157–2167.
- Samsudin A.S., Isa M.I.N., (2012), "Structural and electrical properties of carboxy methylcellulosedodecyltrimethyl ammonium bromidebased biopolymer electrolytes system", International Journal of Polymeric Materials, 61:30–40.
- Samsudin A.S., Kuan E.C.H., Isa M.I.N., (2011), "Investigation of the potential of proton–conducting biopolymers electrolytes based methyl cellulose–Glycolic acid", International Journal of Polymer Anal. Charact., 16: 477–485.
- Sequeira C., Santos S., (2010), "Polymer electrolytes: fundamentals and applications", first edition, Woodhead Publishing.
- Sheha E., Khadore H., Shanap T.S., El–Shaarawy M.G., El Mansy M.K., (2012), "Structure, dielectric, and optical properties of p–type (PVA/CuI) nanocomposite polymer electrolyte for photovoltaic cells", Optik, 123: 1161–1166.

- Shuhaimi N.E.A., Alias N.A., Kufian M.Z., Majid S.R., Arof A.K., (2010), "Characteristics of methyl cellulose–NH₄NO₃–PEG electrolyte and application in fuel cells", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 2153–2159.
- Shukur M.F., Ithnin R., Illias H.A., Kadir M.F.Z., (2013), "Proton conducting polymer electrolyte based on plasticized chitosan–PEO blend and application in electrochemical devices", *Optical Material*, 35: 1834–1841.
- Shukur M.F.B.A., (2015), "Characterization of ion conducting solid biopolymer electrolytes based on starch–chitosan blend and application in electrochemical devices", PhD thesis, Institute of Graduate Studies university of Malaya, Kuala Lumpur.
- Silva S.S., Goodfellow B.J., Benesch J., Rocha J., Mano J.F., Reis R.L., (2007), " Morphology and miscibility of chitosan/soy protein blended membranes", *Carbohydrate Polymers* 70: 25–31.
- Smitha B., Sridhar S., Khan A.A., (2004), "Polyelectrolyte complexes of chitosan and poly(acrylic acid) as proton exchange membranes for fuel cell", *Macromolecules*, 37: 2233–2239.
- Sudhakar Y.N., Selvakumar M., "Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors", *Electrochimica Acta*, 78: 398–405.
- Sudhakar Y.N., Selvakumar M., Bhat D.K., (2013), "LiClO₄–doped plasticized chitosan and poly(ethylene glycol) blend as a biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors", *Ionic*, 19: 277–285.

- Tang Y., Wang X., Li Y., Lei M., Dua Y., Kennedy J. F., Knill C. J., (2010), "Production and characterization of novel injectable chitosan/methylcellulose/salt blend hydrogels with potential application as tissue engineering scaffolds", *Carbohydrate Polymers* 82: 833–841.
- Tauc J., (1972), "The optical properties of solids", North Holland, Amsterdam.
- Thanpitch T., Sirivat A., Jameison A.M., Rujiravanit R., (2006), "Preparation and characterization of polyaniline/chitosan blend film", *Carbohydrate Polymer*, 64; 560–568.
- Thomas s., Grohens Y., Jyotishkumar P., (2015), "Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces", *Polymer*, 50(6): 1333–1350.
- Tilley R.J.D., (2011), "Colour and the optical properties of materials", University of Cardiff, UK.
- Wampfler G.L., (1966), "Light transmitting and light scattering properties of smoke", U.S. Department of Agriculture, U.S.A.
- Wan Y., Creber K.A.M., Peppley B., Bai V.T., (2003), "Ionic conductivity of chitosan membranes", *Polymer*, 44: 1057–1065.
- Wui T.K., (2013), "Studies on the Properties of PMMA–Based polymer electrolyte for lithium rechargeable battery", MSc Thesis, University Tunku Abdul Rahman, Malaysia.
- Xu Qin., Mao Ch., Liu Ni–Na., Zhu Jun–Jie., Sheng J., (2006), "Direct electrochemistry of horseradish peroxidase based on biocompatible

- carboxymethyl chitosan–gold nanoparticle nanocomposite", *Biosensors and Bioelectronics*, 22: 768–773.
- Yahya M.Z.A., Arof A.K., (2003), "Effect of olic acid plasticizer on chitosan–lithium acetate solid polymer electrolytes", *European Polymer Journal*, 39: 897–902.
- Yamamoto T., (2009), "Computer modeling of polymer crystallization – toward computer–assisted materials’ design", *Polymer*, 50: 1975–1985.
- Yusof S.Z., Woo H.J., Arof A.K., (2016), "Ion dynamics In methylcellulose–LiBOB solid polymer electrolytes", *Ionics*, 22(11): 2113–2121.
- Yusof Y.M., Shukur M.F., Illias H.A., Kadir M.F.Z., (2014), " Conductivity and electrical properties of corn starch–chitosan blend biopolymer electrolyte incorporated with ammonium iodide", *Phys. Scr.*, 89: 035701.
- Zarrinkhameh M., Zandehnam A., Hosseini S.M., Robotmili N., Arabzadegan M., (2014), " Effect of Oxidation and Annealing Temperature on Optical and Structural properties of SnO₂", *Bulletin of Materials*, 37(3): 533–539.

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 ($0.05 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$) 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 ($3.74 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) 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 (LiBF₄) 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

by

Prof.

Dr.

Omed Gh. Abdullah

Assist. Prof.

Dr.

Yahya A.K. Salman

