

[PVA-LiAc] : TiO₂ आधारित नैनोसम्मिश्रित वैद्युतअपघट्य का संरचनात्मक एवं आयन चालकता का अध्ययन

मृदुला त्रिपाठी, शिवांगी त्रिवेदी, रूबी उपाध्याय, एन डी पाण्डेय* एवं कमलेश पाण्डेय**
रसायन विभाग, सी.एम.पी. डिग्री कॉलेज, इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद (उ.प्र.)
*एम.एन.एन.आई.टी., इलाहाबाद (उ.प्र.)
**एन.सी.ई.एम.पी., इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद (उ.प्र.)

सारांश : प्रस्तुत शोध पत्र में 'पॉली विनाइल एल्कोहल' (Poly Vinyl Alcohol) आधारित नैनोसम्मिश्रित बहुलक वैद्युतअपघट्य का संश्लेषण सॉल जेल प्रक्रिया (sol-gel process) के माध्यम से किया गया है। इस [(PVA-LiAc):TiO₂] नैनोसम्मिश्रित वैद्युतअपघट्य का (nanocomposite electrolyte) संरचनात्मक एवं आयन चालकता का अध्ययन (structural study) विभिन्न प्रयोगात्मक विधियों से किया गया है। इस नैनोसम्मिश्रित वैद्युतअपघट्य (nano composite electrolyte) में उपस्थित कणों का औसत आकार 20 से 30 नैनोमीटर पाया गया। आवृत्ति परिवर्तन के साथ वैद्युतअपघट्य के पैरावैद्युतशीलता (dielectric relaxation) और पैरावैद्युत हानि (dielectric loss) में होने वाले परिवर्तनों का अध्ययन भी सामान्य ताप पर किया गया है। आवृत्ति के साथ ए. सी. चालकता में परिवर्तन सार्वत्रिक पावर नियम (Universal Power law) का अनुसरण करता हुआ प्रतीत होता है।

Structural and dielectric studies of [PVA –LiAc] : TiO₂ polymer nano-composite system

Mridula Tripathi, Shivangi Trivedi, Rubi Upadhyay, N D Pandey* & K Pandey**
Department of Chemistry, CMP Degree College, University of Allahabad, Allahabad (UP)
*Department of Chemistry, MNNIT, Allahabad (UP)
**NCEMP, University of Allahabad, Allahabad (UP)

Abstract

An attempt has been made in the present work to prepare Poly Vinyl Alcohol (PVA) based proton conducting gel electrolyte that characterizes them. Nano composite polymer electrolyte consisting of Poly Vinyl Alcohol (PVA), Lithium acetate with TiO₂ filler, is synthesized by the combination of solution cast technique and sol-gel process. Electrically conducting polymer have been most widely accomplished using chemical and electrochemical processing techniques. The composite electrolyte films were characterized by different experimental techniques. The average particle sizes of composite electrolytes were in between 20-30 nm and this system is essentially ionic with maximum conductivity of polymer electrolyte 90[80PVA-20LiAc]:10TiO₂ is [$\sim 4.5 \times 10^{-6}$ S/cm] at room temperature.

प्रस्तावना

वर्तमान समय में ठोस अवस्था नैनोसम्मिश्रित बहुलकीय वैद्युतअपघट्य (solid state nano composite polymer electrolyte) का उपयोग वैद्युत रासायनिक युक्तियों और जीव विज्ञान के क्षेत्र में बहुलता के साथ किया जा रहा है। नैनोसम्मिश्रित बहुलक वैद्युतअपघट्य में द्रव वैद्युतअपघट्यों की तुलना में उत्कृष्ट ताप सुदृढ़ता (better thermal stability), उच्च वैद्युत चालकता (high electrical conductivity), यांत्रिक शक्ति (mechanical strength), लचीलापन (flexibility), प्रकाशीय घनापन (optical density) तथा

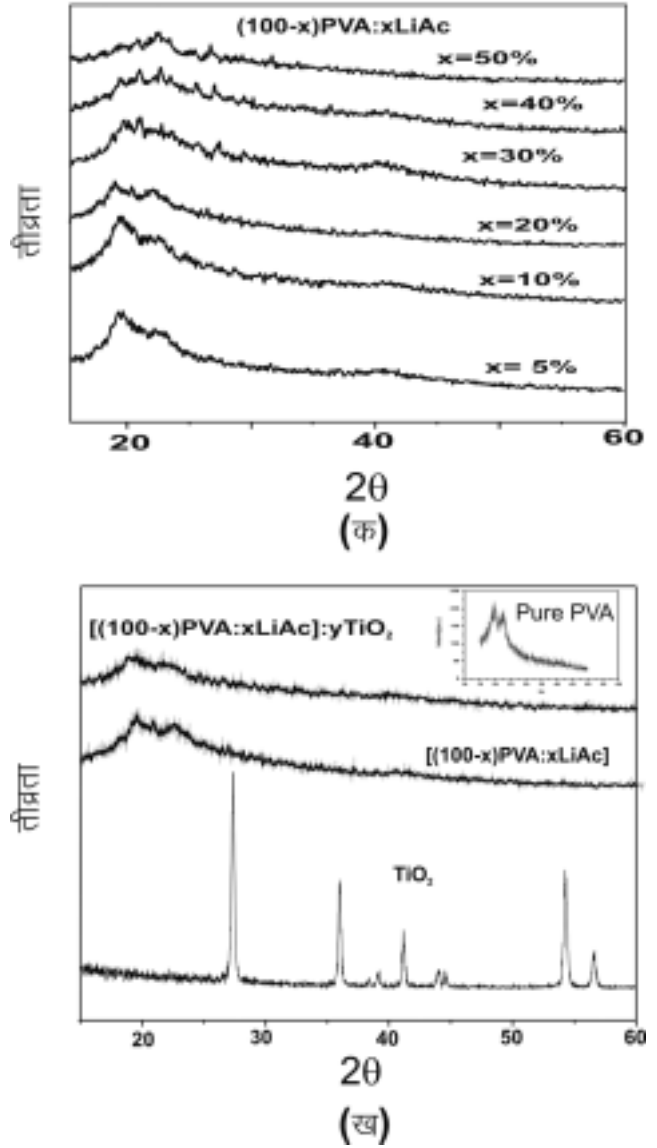
क्षरणहीनता (corrosion toughness) के गुण पाये जाते हैं¹⁻²। वर्तमान में, इन वैद्युतअपघट्यों में नये पदार्थ के रूप में जैसे नैनो आकार के अकार्बनिक और कार्बनिक भरक को बहुलक वैद्युतअपघट्य में मिलाने पर ये भरक बहुलक की सतह पर फैलकर तीसरे घटक के रूप में काम करता है³⁻⁴। ठोस अवस्था बहुलक वैद्युतअपघट्य के ए.सी. चालकता गुण पर लवण (salt) तथा भरक (filler) के सम्मिश्रण के प्रभाव का अध्ययन विभिन्न परिस्थितियों में किया गया। इसका आवृत्ति एवं ताप आधारित पैरावैद्युत गुण तथा ए.सी. चालकता का भी विश्लेषण किया गया है।

सामग्री एवं विधि

प्रस्तुत शोध पत्र में पॉली विनाइल एल्कोहल और लिथियम एसीटेट आधारित बहुलक वैद्युत अपघट्य के संश्लेषण एवं वैद्युत अभिलक्षण टाइटेनियम डाइऑक्साइड को भरक के रूप में उपयोग में लाया गया। नैनोसम्मिश्रित बहुलकीय वैद्युतअपघट्य के संश्लेषण में पॉली विनाइल एल्कोहल को बहुलकीय जालक के रूप में और लिथियम एसीटेट (LiAc) को लवण के रूप में उपयोग किया गया। नैनोआकारीय टाइटेनियम डाइऑक्साइड (nanosized TiO₂) का संश्लेषण द्विचरण सॉल जैल प्रक्रिया (two stage sol-gel process) के माध्यम से किया गया। सॉल जैल प्रक्रिया से प्राप्त टाइटेनियम डाइऑक्साइड विलियन को पॉली विनाइल एल्कोहल के आसुत जलीय (distilled water) विलियन में मिलाकर सामान्य ताप पर लगातार 10 घंटे तक चुम्बकीय विक्षोभन के द्वारा घुमाया गया। इसी क्रम में उपयुक्त मात्रा में लवण (LiAc) को भी PVA-TiO₂ विलियन में मिलाया गया। इस विषम बहुलक लवण और भरक के संयुक्त विलियन को अन्ततः पॉलीप्रोपाइलीन के डिस्क में डालकर सुखाया गया। इस तरह से प्राप्त बहुलकीय झिल्ली परत को सामान्य ताप पर सुखाकर विलायक मुक्त (solvent free) नैनोसम्मिश्रित वैद्युतअपघट्य बहुलकीय परत (झिल्ली) को प्रयोगों के लिए प्राप्त कर लेते हैं। वैद्युतअपघट्य का संरचनात्मक व्यवहार तथा क्रिस्टलीय आकृति का अध्ययन एक्स किरण विवर्तन यंत्र (Phillips X-Pert model) द्वारा ब्रैग्स कोण (Bragg's angle, 2θ) 15° से 60° तक किया गया। इसके लिए CuKα स्रोत (λ=1.542 Å) का उपयोग किया गया। विभिन्न प्रावस्था, संरचनात्मक स्वरूप और कण के आकार का सत्यापन स्कैनिंग इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शी (scanning electron microscopy) के माध्यम से किया गया। ठोस बहुलक सम्मिश्रित वैद्युतअपघट्य का विद्युतकीय व्यवहार एवं मिश्रित प्रतिबाधा परिमिति (complex impedance parameter) का अध्ययन प्रतिबाधा स्पेक्ट्रमदर्शी से किया गया। इसका मापन Hioki LCR meter, model:3522 से किया गया। पैरावैद्युत शिथिलन स्पेक्ट्रा और ए.सी. चालकता का अध्ययन भी प्रतिबाधा स्पेक्ट्रमदर्शी द्वारा प्राप्त आंकड़ों से किया गया।

परिणाम एवं विवेचना संरचनात्मक अध्ययन

PVA-LiAc-TiO₂ तंत्र के एक्स किरण विवर्तन स्वरूप को चित्र 1 में दर्शाया गया है। लवण/भरक को शुद्ध बहुलक (PVA) में मिलाने से शुद्ध बहुलक की क्रिस्टलीयता कम हो जाती है। इस अध्ययन में ये भी पाया गया कि शुद्ध बहुलक में लवण/भरक मिलाने से श्रृंग कम तीव्रता के क्षेत्र की तरफ चली जाती है। विभिन्न एक्स



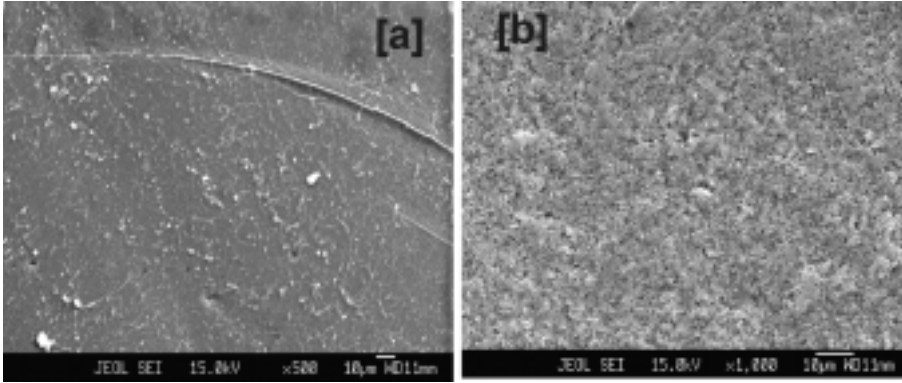
चित्र 1 — विभिन्न नैनोसम्मिश्रित बहुलक वैद्युतअपघट्यों का एक्स किरण विवर्तन वक्र

किरण विवर्तन के तुलनात्मक अध्ययन से पता चलता है कि मुख्य श्रृंग की तीव्रता कम होने से मुख्य श्रृंग की चौड़ाई बढ़ती है जिससे श्रृंग का क्षेत्र बढ़ता है, जो कि आकारहीन (amorphous) गुणों के बढ़ने का संकेत देता है।

विभिन्न वैद्युतअपघट्य में औसत क्रिस्टलीय कणों के आकार की औसत माप 20 से 30 नैनो मीटर में पायी गयी जो कि प्रसिद्ध शेरर सूत्र (Scherrer's formula) के द्वारा किया गया।

$$t = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad \dots (1)$$

जहाँ β श्रृंग (peak) की ऊंचाई के बीचों-बीच की पूर्ण चौड़ाई है, t कण का आकार है तथा λ एक्स किरण पूंज की तरंगदैर्घ्य है।



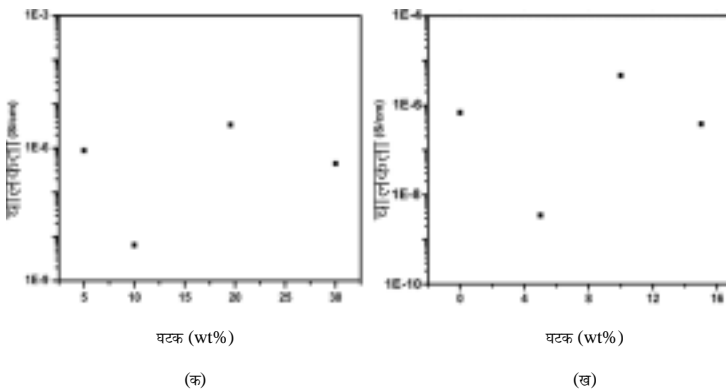
चित्र 2 — (a) 80PVA-20LiAc तथा (b) [80PVA-20LiAc]:10TiO₂ बहुलकीय परतों का स्कैनिंग इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शीय (SEM) प्रतिबिम्ब

स्कैनिंग इलेक्ट्रॉन माइक्रोस्कोपी

PVA-LiAc-TiO₂ के स्कैनिंग इलेक्ट्रॉन माइक्रोस्कोपी स्वरूप को चित्र 2 में दर्शाया गया है। इस चित्र में जो गहरे घेरे दिखायी देते हैं ये घेरे बहुलक की अनाकारीय अवस्था को दर्शाते हैं। शुद्ध बहुलक वैद्युत अपघट्य में ऑक्साइड भरक (TiO₂) को मिलाने से परत (झिल्ली) की बाहरी संरचना में परिवर्तन होता है जो कि विषमांग (heterogeneous) रूप से फैले हुए ऑक्साइड भरक को दिखाता है। अधिक मात्रा में नैनोआकारीय भरक (TiO₂) मिलाने पर बहुलक वैद्युतअपघट्य में कणों का समांग (homogeneous) वितरण प्रदर्शित करता है।

परावैद्युत अध्ययन

पॉली विनाइल एल्कोहल में लवण तथा भरक के उपयोग के बाद होने वाली वैद्युत चालकता को इनके प्रतिशत भार के साथ चित्र 3 में दर्शाया गया है। चित्र 3 (क) में ये पाया गया कि लवण

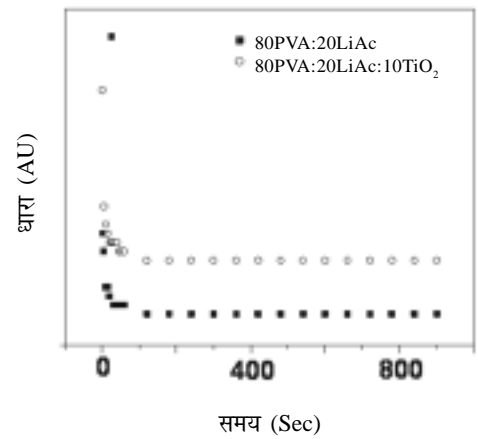


चित्र 3 — (क) (1-x)PVA-xLiAc तथा (ख) [80PVA-20LiAc]:yTiO₂ बहुलकीय परतों के चालकता की घटक निर्भरता

की भार प्रतिशत मात्रा बढ़ाने पर पहले चालकता घटकर पुनः 20% भार तक बढ़ती है और इससे ज्यादा मात्रा में लवण मिलाने पर पुनः घटने लगती है। (80PVA:20LiAc) वैद्युत अपघट्य में अधिकतम चालकता 1.8×10^{-6} सीमेन/सेमी. आंकी गयी। इस प्रकार का व्यवहार बहुलक में आवेश के संगठन (ion association) को दर्शाता है। लवण की सान्द्रता में अधिक आवेश/धनावेश के बनने से चालकता बढ़ती है। अधिक सान्द्रता पर इस चालकता का कम होना,

आयन संगठन के प्रभाव के कारण पाया जाता है। (80PVA:20LiAc) वैद्युतअपघट्य में नैनोआकारीय TiO₂ मिलाने से चालकता के ऊपर पड़ने वाले प्रभाव को चित्र 3(ख) में दर्शाया गया है। प्रदर्शित वक्र में चालकता पहले 5% भार तक घटती है और फिर बढ़ना शुरू करती है जिसका अभिप्राय है कि भरक की कम मात्रा चालकता के निस्तान्तरण (percolation) में असमर्थ है।

इस नैनोसम्मिश्रित बहुलक वैद्युतअपघट्य में विभव लगाने के पश्चात् वैद्युत धारा में होने वाले परिवर्तन को चित्र 4 में दिखाया गया है। इस प्रक्रिया में बहुत ही कम विभव के उपयोग और समय के साथ-साथ धारा में होने वाले परिवर्तन को वक्र की सहायता से दर्शाता है। इस वैद्युतअपघट्य में ऑक्साइड भरक मिलाने के बाद भी आयनिक स्थानान्तरण संख्या (transference number) में कोई



चित्र 4 — वैद्युतधारा की गुणधर्म परिवर्तनशीलता समय के साथ [PVA-LiAc] के लिये एवं [80PVA-20LiAc]:10TiO₂ जबकि वैद्युतअपघट्य तंत्र में सूक्ष्म डी.सी. विभव का उपयोग किया गया

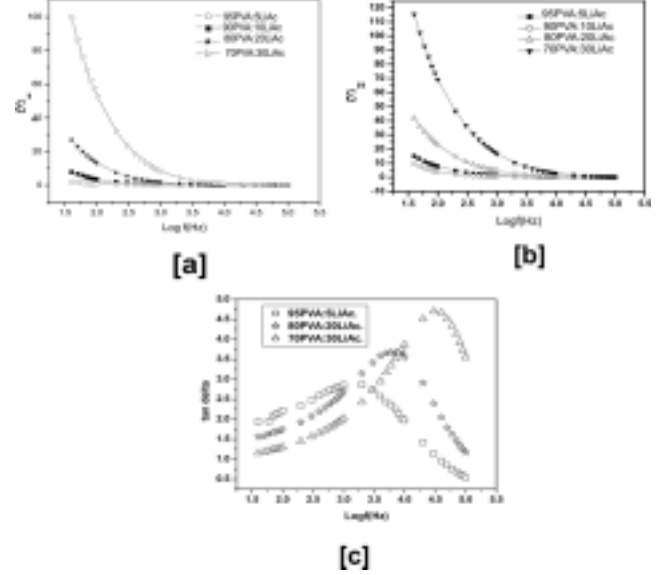
विशेष परिवर्तन नहीं होता है। इससे ये स्पष्ट है कि नैनोसममिश्रित बहुलक वैद्युत अपघट्य आयनिक चालक ही है।

(80PVA:20LiAc) तंत्र की परावैद्युत नियतांक में आवृत्ति घटने के साथ होने वाले परिवर्तन को चित्र 5(a) में दर्शाया गया है। इस चित्र में परावैद्युत नियतांक भी आवृत्ति के साथ घटता है तथा उच्च आवृत्ति पर लगभग संतृप्त हो जाता है⁶। यह वैद्युत बहुलक अपघट्य का प्रतिकारक लक्षण है। परावैद्युत नियतांक आवृत्ति बढ़ाने से घटता है जो प्रदर्शित करता है कि या तो वैद्युतीय शिथिलन की प्रक्रिया हो रही है या लगाये गये क्षेत्र की दोलित आवृत्ति के साथ द्विध्रुव शीघ्रतापूर्वक घूमने में असमर्थ है। यहां ये प्रेक्षण किया गया कि परावैद्युत शिथिलन का घटना, परावैद्युत नियतांक के समान ही अपनी प्रकृति को प्रदर्शित करता है। कम आवृत्ति पर परावैद्युत शिथिलन की अधिक मात्रा स्वतंत्र आयनों की गति को प्रदर्शित करता है। चित्र 5(b) परावैद्युत शिथिलन, लवणों की सान्द्रता बढ़ाने से बढ़ती है, जिसका अभिप्राय है कि लवण की अधिक मात्रा आवश्यकता से अधिक आयन वाहक के दोलन से है। $\tan\delta$ की आवृत्ति के साथ परिवर्तन [चित्र 5(c)], द्विध्रुव शिथिलन को दर्शाता है। शिथिलन की सामर्थ्य और आवृत्ति द्विध्रुव शिथिलन के गुणों पर आधारित है। लवणों की सान्द्रता बढ़ाने से $\tan\delta$ श्रृंग अधिक आवृत्ति के क्षेत्र की तरफ स्थानान्तरित हो जाती है। जिससे शिथिलन समय पहले से घट जाता है। इससे ये भी स्पष्ट है कि शिथिलन श्रृंग, अधिक खण्ड गति (segmental motion) के लिए जिम्मेदार होता है। बहुलक कड़ियों की तेज खण्ड गति, शिथिलन के समय को कम और संवहन (conduction) के गुणों को बढ़ा देती है। इसे निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है।

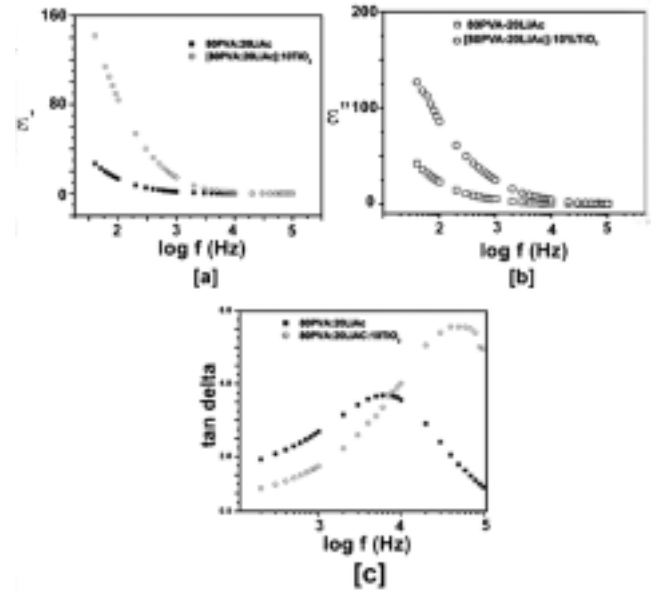
$$2\pi f_{\max} \tau = 1 \quad \dots (2)$$

शिथिलन श्रृंग आयनिक आवेश संवहन के द्वारा, τ (शिथिलन समय) की गणना की जा सकती है। इस तंत्र में, शिथिलन समय लगभग 2.98×10^{-7} सेकंड पाया गया। ये सम्बन्धित वैद्युतशीलता में प्रबल आवृत्ति फैलाव (frequency dispersion) को प्रदर्शित करता है।

[(80 PVA20LiAc):10TiO₂] तंत्र वैद्युतअपघट्य में भरक डालने पर परावैद्युत शिथिलन में परिवर्तन का आवृत्ति के साथ अध्ययन चित्र 6 में दर्शाया गया है। चित्र 6(a) में परावैद्युत नियतांक आवृत्ति बढ़ाने से वैद्युतअपघट्य के समान ही घटती है जो प्रदर्शित करता है कि या तो वैद्युतीय शिथिलन की प्रक्रिया हो रही है या लगाये गये क्षेत्र की दोलित आवृत्ति के साथ द्विध्रुव शीघ्रता पूर्वक घूमने में असमर्थ है। परावैद्युत कमी भी बहुलक वैद्युतअपघट्य में स्वतंत्र आवेश गति के कारण कम आवृत्ति के साथ कम हो जाती है जो कि परावैद्युत कमी चित्र 6(b) वर्णक्रम में



चित्र 5 — (a) [PVA-LiAc] तंत्र के लिये आवृत्ति के साथ वैद्युत स्थिरांक का गुणधर्म परिवर्तनशीलता (b) [PVA-LiAc] तंत्र के लिये आवृत्ति के साथ वैद्युत स्थिरांक का गुणधर्म परिवर्तनशीलता तथा (c) [PVA-LiAc] परावैद्युत तंत्र के लिये आवृत्ति के साथ वैद्युत हानि के मान की गुणधर्म परिवर्तनशीलता



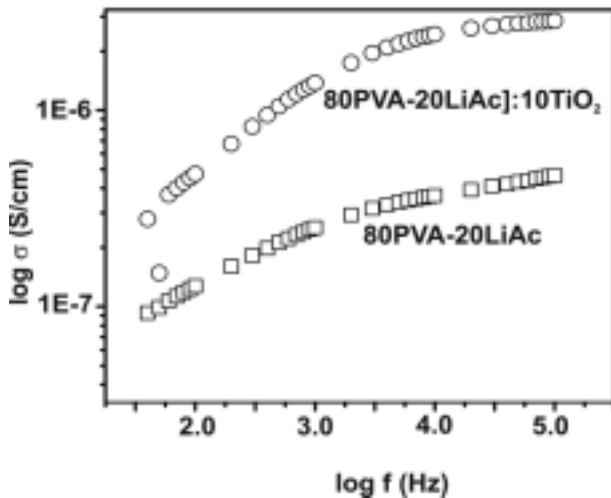
चित्र 6 — (a) [80PVA-20LiAc] वैद्युतअपघट्य तंत्र के लिये आवृत्ति के साथ वैद्युत स्थिरांक की गुणधर्म परिवर्तनशीलता (b) [80PVA-20LiAc]:yTiO₂ परावैद्युत तंत्र के लिये आवृत्ति के साथ वैद्युत शीलता के काल्पनिक मान की गुणधर्म परिवर्तनशीलता तथा (c) [80PVA-20LiAc]:yTiO₂ परावैद्युत तंत्र के लिये आवृत्ति के साथ वैद्युत हानि के मान की गुणधर्म परिवर्तनशीलता

शिथिलन श्रृंग को प्रदर्शित करता है। भिन्न अनुपात के वैद्युतअपघट्य में $\tan\delta$ कमी में विभिन्नता को आवृत्ति के साथ चित्र 6 (c) में दर्शाया गया है। जो कि अधिक आवृत्ति के क्षेत्र में श्रृंग प्रदर्शित करता है। सबसे ज्यादा $\tan\delta$ में कमी का प्रेक्षण [80PVA-20 LiAc]:10TiO₂] वैद्युतअपघट्य तंत्र में पाया गया। भिन्न अनुपात के वैद्युतअपघट्य की विभिन्न प्रत्यावर्ती धारा चालकता की आवृत्ति के साथ परिवर्तन चित्र 7 में दर्शाया गया है। प्रत्यावर्ती धारा चालकता की गणना परावैद्युत नियतांक और $\tan \delta$ के मध्य संबंध से की जाती है।

$$\sigma_{ac} = \varepsilon^1 \varepsilon_0 \omega \tan\delta \quad \dots (3)$$

जहां निर्वात शिथिलन(vacuum permittivity) और कोणीय आवृत्ति (angular frequency) है। यह चित्र 7 से स्पष्ट है कि प्रत्यावर्ती धारा चालकता पहले बढ़ती है और फिर आवृत्ति के साथ स्थिर हो जाती है। लवण/भरक डालने के बाद चालकता 2 KHz आवृत्ति तक रेखीय रूप में बढ़ती है और इसके बाद लवण की मात्रा बढ़ाने से ये नीचे आकर एक छोटे पठार (small plateau) के रूप में दिखायी पड़ते हैं इससे ये भी कल्पना की जा सकती है कि नमूने की प्रत्यावर्ती धारा चालकता सर्वात्रिक पावर नियम का पालन करती है⁷।

$$\sigma_{ac} = A\omega^p \quad \dots (4)$$



चित्र 7 — [80PVA-20LiAc] तथा [80PVA-20LiAc]:10TiO₂ तंत्र के लिये आवृत्ति सापेक्ष के ए.सी.चालकता का परिवर्तन वक्र

जहां A एक नियतांक, ω^p आवृत्ति घातांक (frequency exponent) है। सर्वात्रिक पावर के नियम का उपयोग अधिकतर पदार्थ (जैसे बहुलक) के वृहत क्षेत्र में किया जाता है। ये भी निरीक्षण किया गया कि भरक की मात्रा बढ़ाने से प्रत्यावर्ती धारा चालकता बढ़ाती है। ऊर्जा नियम के गणनात्मक आंकड़ों के प्रतिपादक (p), साधारणतः आयनिक चालकता के लिये 1.0-0.5 के बीच हो सकता है, जो कि सैद्धांतिक बड़े मार्ग विस्तार क्षेत्र आधार का किनारा है⁸।

निष्कर्ष

प्रस्तुत शोध पत्र में PVA-LiAc-TiO₂ नैनोसम्मिश्रित बहुलक वैद्युतअपघट्य का संरचनात्मक एवं तापीय अध्ययन किया गया। एक्स किरण विवर्तन अध्ययन से नैनोसम्मिश्रित बहुलक वैद्युतअपघट्य का आकार 20 से 30 नैनो मीटर में पाया गया। \tan श्रृंग में कमी ये दर्शाती है कि विशिष्ट आवृत्ति में \tan कमी की श्रृंग दिखाई देती है जो द्विध्रुव में शिथिलन का संदेश देती है। परावैद्युत शिथिलन में परिवर्तन करने से ये वाहक सांद्रता पर भी निर्भर करता है। प्रत्यावर्ती धारा चालकता लवण की सांद्रता बढ़ाने से बढ़ती है।

सन्दर्भ

1. विजय कुमार जी एवं चन्द्रमणि आर, *जर्नल ऑफ एप्लाइड साइंस रिसर्च*, **4**(11) (2008) 1603-1609.
2. यांग सी सी, *मैटीरियल लेटर*, **58** (2004) 33-38.
3. अवधिया ए, पटेल एस के एवं अग्रवाल एस एल, *जर्नल ऑफ प्रोग्रेस इन क्रिस्टल एण्ड कैरेक्टेराइजेशन ऑफ मैटीरियल*, **52** (2006) 61-68.
4. वेस्टन जे ई एवं स्टील, बी.सी.एच, *जर्नल ऑफ सॉलिड स्टेट ऑयनिक्स*, **7** (1982) 75-79.
5. पाण्डेय के, द्विवेदी एम एम, सिंह एम एवं अग्रवाल एस एल, *जर्नल ऑफ पॉलीमर रिसर्च*, **17** (2010) 127-132.
6. वीन्टर्सगील एम सी, फोनटॉनेल जे, मैककॉलम जे आर एवं वीन्सेन्ट सी ए, *जर्नल ऑफ पॉलीमर इलेक्ट्रोलाइट रिव्यू-2*, एलजेवियर एप्लाइड साइंस न्यूयॉर्क, (1989).
7. गुप्ता वी एवं मानसिंह ए, हैंपिंग कन्डक्टिंग इन इन्सुलेटिंग आर एफ-स्पूचर्ड जिंक ऑक्साइड फिल्म, *फिजिकल रिव्यू*, B49, 1989-1995, 1994.
8. फूल्के के, ए न्यू स्केलिंग प्रॉपर्टी ऑफ फ्लुओराइड ग्लॉस कन्सन्ट्रेशन एण्ड टेम्प्रेचर इंडीपेन्डेन्स ऑफ द कंडक्टिविटी स्पेक्ट्रम, *जर्नल ऑफ प्रोग्रेस सॉलिड स्टेट कैमिस्ट्री*, **22** (1992) 111-195.