

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Φυσικής



***Ιοντική αγωγιμότητα στερεών
πολυμερικών ηλεκτρολυτών με
εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων Λιθίου***

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ
ΤΟΥ

Πιπερτζή Αχιλλέα

Ιωάννινα 2020

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- *Φλούδας Γεώργιος* (Επιβλέπων), Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- *Παπαδόπουλος Περικλής*, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- *Παπαγεωργίου Γεώργιος*, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- *Αυγερόπουλος Απόστολος*, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών και Επιστήμης Υλικών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- *Δεληγιαννάκης Ιωάννης*, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- *Ευαγγελάκης Γεώργιος*, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- *Παπαγεωργίου Γεώργιος*, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- *Παπαδόπουλος Περικλής*, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- *Πίσπας Αστέριος*, Διευθυντής Ερευνών στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.
- *Φλούδας Γεώργιος* (Επιβλέπων), Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Η Διατριβή είχε την οικονομική υποστήριξη της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας (Γ.Γ.Ε.Τ.) και του Ελληνικού Ιδρύματος Έρευνας και Καινοτομίας, μέσω της “1^{ης} προκήρυξης υποτροφιών για υποψήφιους διδάκτορες” (υποτροφία με κωδικό 1480).



Αφιερωμένη στη γυναίκα μου, Γεωργία
και στις δύο πανέμορφες και υπέροχες κόρες μου, Βασιλική και Λυδία.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης και Επιστήμης των Υλικών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Φυσική.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Γεώργιο Φλούδα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όταν με ανέλαβε αρχικά ως Μεταπτυχιακό Φοιτητή και στη συνέχεια ως Υποψήφιο Διδάκτορα. Τον ευχαριστώ πολύ για την βοήθειά του στην πλήρη εξοικείωση μου με τις πειραματικές τεχνικές του εργαστηρίου, καθώς επίσης και για την ανάθεση του πολύ ενδιαφέροντος θέματος της εργασίας μου, την καθοδήγηση και την αφοσίωσή του. Χωρίς την ανεκτίμητη βοήθειά του η εκπόνηση της παρούσης εργασίας θα ήταν αδύνατη. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής: τον Αναπλ. Καθηγητή κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Περικλή Παπαδόπουλο, όπως και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, Διευθυντή Ερευνών κ. Αστέριο Πίσπα, Καθ. κ. Απόστολο Αυγερόπουλο, Καθ. κ. Γεώργιο Ευαγγελάκη και τον Καθ. κ. Ιωάννη Δεληγιαννάκη,

Σε αυτό το σημείο, οφείλω να ευχαριστήσω τους Χημικούς που έκαναν δυνατή αυτή τη μελέτη με τη σύνθεση των πρότυπων πολυμερικών ηλεκτρολυτών. Την Δρ. K. Wunderlich και τον Καθ. K. Müllen στο Ινστιτούτο Max-Planck για πολυμερή υλικά (Mainz), για τη σύνθεση των ηλεκτρολυτών που βασίζονται σε τροποποιημένους ΔΥΚ του τύπου HBC. Τον Δρ. Γ. Μούντριχα και τον Δρ. κ. Α. Πίσπα του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για τη σύνθεση των πολυμερικών ηλεκτρολυτών με την “πυκνά εμβολιασμένη” μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Τον Δρ. M. Mühlhous και τον Καθ. U. Scherf του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Bergische (Wuppertal), για τη σύνθεση των ηλεκτρολυτών που βασίζονται σε ΠΠΥ με κύρια αλυσίδα πολυθεοφαινίου.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Δρ. Γ. Ζαρδαλίδη για τη συνεργασία στους ηλεκτρολύτες με την “εμβολιασμένη” μακρομοριακή αρχιτεκτονική καθώς και για τους ασύμμετρα υποκατεστημένους ΔΥΚ. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Γεώργιο Παπαμάκο,

για τους DFT υπολογισμούς των ενεργειών σύνδεσης των ηλεκτρολυτών που βασίζονται σε ΠΠΥ καθώς και για την προσομοίωση του HBC-TEG₆.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες μου προς την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου και ιδιαίτερα στους: Δρ. Γ. Ζαρδαλίδη, Δρ. Γ. Παπαμώκο, Δρ. Σ. Αλεξανδρή, Α. Ανανιάδου Α. Σελεβού, Χ. Πολιτίδη, Ε. Γαλανό, Χ. Λιβιτσάνου για την άψογη συνεργασία, το ευχάριστο κλίμα και την καθημερινή βοήθεια τους. Ακόμη ένα μεγάλο ευχαριστώ στον τεχνικό του εργαστηρίου κ. Γ. Τσουμάνη για την τεχνική υποστήριξη και τις άρτιες συμβουλές του.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους μου συμπαραστάθηκαν και με στήριξαν κατά την εκπόνηση της παρούσης διατριβής και ιδιαίτερα τη γυναίκα μου, τις δύο κόρες μου, τους γονείς μου, την αδελφή μου και τους φίλους μου.

Ευχαριστώ τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (Γ.Γ.Ε.Τ.) και το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας, για την οικονομική υποστήριξη, μέσω της “1^{ης} προκήρυξης υποτροφιών για υποψήφιους διδάκτορες” (υποτροφία με κωδικό 1480).



Περίληψη

Βασικό στοιχείο της τεχνολογίας των μπαταριών ιόντων λιθίου αποτελούν οι Στερεοί Πολυμερικοί Ηλεκτρολύτες (ΣΠΗ). Ειδικότερα, η πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού της ιοντικής αγωγιμότητας αναμένεται να επηρεάσει σημαντικά την εξέλιξη της ηλεκτροκίνησης (όλα τα νέα αυτοκίνητα από το 2030 και μετά θα είναι είτε υβριδικά είτε αποκλειστικά ηλεκτρικά). Στην εργασία αυτή μελετάμε μία σειρά νέων ΣΠΗ, στοχεύοντας (α) στην κατανόηση του μηχανισμού της ιοντικής αγωγιμότητας και των παραμέτρων που την επηρεάζουν και (β) στη διερεύνηση της δυνατότητας για περαιτέρω αύξησή της. Γι' αυτό, σχεδιάστηκαν και μελετήθηκαν νέοι ΣΠΗ που βασίζονται: (α) σε Δισκόμορφους Υγρούς Κρυστάλλους (ΔΥΚ) νανογραφενίων, (β) σε συμπολυμερή με πολύπλοκη μακρομοριακή αρχιτεκτονική και (γ) σε Πολυμερισμένα Ιοντικά Υγρά (ΠΙΥ).

Στο πρώτο μέρος της εργασίας, μελετήθηκε η ιοντική αγωγιμότητα σε συνδυασμό με τη μηχανική σταθερότητα σε μία σειρά ηλεκτρολυτών, που αποτελούνταν από ΔΥΚ του τύπου εξα-βενζο-κορονένιο (HBC), και περιβάλλονταν συμμετρικά από έξι αλυσίδες τριαιθυλενογλυκόλης (TEG), εμπλουτισμένες με ηλεκτρολύτη (LiCF_3SO_3). Ο εμπλουτισμός με LiCF_3SO_3 , έδειξε ότι τα ιόντα λιθίου κινούνται αποκλειστικά στη φάση του TEG, σχηματίζοντας μία ιοντική υπερδομή, που περιβάλλει του κίονες (με τη μορφή έλικας). Η ιοντική υπερδομή μαζί με την κιονική αυτο-οργάνωση των δίσκων HBC ενισχύουν τη μηχανική σταθερότητα του συστήματος ($G' \sim 10^8 \text{ Pa}$, σε θερμοκρασία δωματίου). Ωστόσο, ο σχηματισμός της ιοντικής υπερδομής ελαττώνει την ιοντική αγωγιμότητα, κατά 1 - 2 τάξεις μεγέθους. Στη συνέχεια, δείχθηκε ότι η ασύμμετρη υποκατάσταση των δίσκων HBC με δύο αλυσίδες PEG, σπάει τη συμμετρία της ιοντικής υπερδομής, αυξάνοντας την ιοντική αγωγιμότητα (από $\sigma \sim 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ σε $\sigma \sim 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) σε θερμοκρασία δωματίου.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, μελετήθηκε η επίδραση της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής σε μία σειρά κατά συστάδες συμπολυμερών, που βασίζονται σε ηλεκτρολύτες. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν πολυμερικοί ηλεκτρολύτες που βασίζονται σε “πυκνά εμβολιασμένες” αλυσίδες PEO σε μία κύρια αλυσίδα από πολυ(υδροξυ-στυρένιο) (PHOS-g-PEO), όπως επίσης και το αντίστοιχο συμπολυμερές με κύρια αλυσίδα από πολυστυρένιο, PS-b-(PHOS-g-PEO). Το συμπολυμερές συνδυάζει την αγωγή φάση του PEO με τη μηχανική σταθερότητα της υαλώδους συστάδας του PS. Βρέθηκε ότι η

συγκεκριμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική, μειώνει το βαθμό κρυστάλλωσης τόσο του PEO όσο και του συμπλόκου κρυστάλλου, οδηγώντας σε αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας. Τυπικές τιμές της αγωγιμότητας σε $T = 303 \text{ K}$ και $T = 373 \text{ K}$, για το δυσσταδικό συμπολυμερές με συγκέντρωση άλατος $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 12:1$, ήταν $\sim 3 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ και $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Ταυτόχρονα, οι “πυκνά εμβολιασμένοι” ηλεκτρολύτες εμφάνιζαν βελτιωμένη μηχανική σταθερότητα.

Στο τρίτο μέρος της εργασίας, στοχεύοντας σε περαιτέρω αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας, αλλά και στην κατανόηση του μηχανισμού, μελετήθηκαν αγωγοί μονού ιόντος. Συγκεκριμένα, συντέθηκε μία σειρά Πολυμερισμένων Ιοντικών Υγρών (ΠΙΥ), που φέρουν το κατιόν του ιμιδαζολίου στην πλευρική ομάδα και μία κύρια αλυσίδα πολυθειοφαινίου. Η μελέτη της επίδρασης του μήκους της πλευρικής ομάδας και του είδους/μεγέθους του ανιόντος, έδειξε ότι ο βασικός παράγοντας που επηρεάζει την τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας είναι η θερμοκρασία υάλου. Συνεπώς, προέκυψε το ερώτημα: ποιοι παράγοντες καθορίζουν τη θερμοκρασία υάλου; Ο συνδυασμός πειραματικών και θεωρητικών τεχνικών έδειξε ότι το φαινόμενο της εσωτερικής πλαστικοποίησης, η ενέργεια σύνδεσης ανιόντος-κατιόντος και η μορφολογία του ηλεκτρολύτη είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή της θερμοκρασίας υάλου (και συνεπώς και της ιοντικής αγωγιμότητας). Τέλος, θέλοντας να απαντήσουμε ένα ανοικτό ερώτημα της βιβλιογραφίας, ως προς τον ακριβή μηχανισμό της ιοντικής κίνησης, μελετήσαμε την ιοντική αγωγιμότητα στα ίδια συστήματα με την εφαρμογή εξωτερικής πίεσης. Για να περιγράψουμε την εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από το μέγεθος του ανιόντος προτείνουμε ένα μοντέλο “σύμπλεξης και άλματος”. Δείχθηκε ότι η κίνηση του ιόντος πραγματοποιείται μέσα από ιοντικά “μονοπάτια”, μέσω τοπικών αλμάτων, με απόσταση βήματος περίπου ίση με την απόσταση ανιόντος-κατιόντος.

Τα παραπάνω αποτελέσματα ίσως βοηθήσουν στη σχεδίαση κατάλληλων ΣΠΗ με εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Παράλληλα, τα συστήματα των ΔΥΚ νανογραφενίων και των ΠΙΥ με αλυσίδα πολυθειοφαινίου, παρουσιάζουν πρόσθετο ενδιαφέρον γιατί μπορούν να συνδυάσουν την ιοντική αγωγιμότητα της φάσης του ηλεκτρολύτη με την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της φάσης του γραφενίου / πολυθειοφαινίου, *δλδ.* είναι φορείς ταυτόχρονης ιοντικής και ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας.

Abstract

A basic element of lithium ion battery technology are Solid Polymer Electrolytes (SPEs). Specifically, progress on understanding the ion conduction mechanism in SPEs is anticipated to strongly affect the development of electromobility (all new cars will be hybrid or exclusively electrical, from 2030 onwards). In this Thesis, we study a series of novel SPEs, aiming at (a) unravelling the mechanism of ionic conduction and the factors that influence it, and (b) exploring the possibility of further increase. For this reason, novel SPEs based on: Discotic Liquid Crystals (DLCs), (b) block copolymers with complex macromolecular architectures and (c) Polymerized Ionic Liquids (PILs) were designed and investigated herein.

In the first part of this study, the ionic conductivity and the mechanical stability of novel electrolytes based on discotic liquid crystals (DLC) of hexa-*peri*-hexabenzocoronenes (HBC) (also known as nanographenes), symmetrically substituted with six triethyleneglycol (TEG) chains and further doped with an electrolyte (LiCF_3SO_3), were studied. The columnar self-assembly of the HBC cores improves the mechanical stability of the system. Doping with LiCF_3SO_3 revealed that ions are exclusively incorporated in the TEG phase, leading to the formation of an ionic superstructure, that surrounds the HBC columns (with a helical conformation). The ionic superstructure further improves the mechanical stability of the system ($G' \sim 10^8 \text{ Pa}$). Subsequently, it was shown that the asymmetric substitution of the HBC cores with two PEG chains, destabilize the ionic superstructure and increase the room temperature ionic conductivity by two decades (from $\sigma \sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $\sigma \sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

In the second part, we studied the effect of macromolecular architecture (in a series of novel block copolymers based on electrolytes) on ionic conductivity. More specifically, electrolytes based on “densely grafted” poly(ethylene oxide) (PEO) on a poly(hydroxylstyrene) (PHOS) backbone (PHOS-*g*-PEO), as well as diblock copolymers with polystyrene (PS) (PS-*b*-(PHOS-*g*-PEO)) were synthesized. The diblock copolymer combines the conductive phase of PEO/electrolyte with the mechanical stability of glassy PS. It was demonstrated that this specific macromolecular design, reduces or even suppresses the crystallinity of both PEO and the complex crystals, thus increasing ionic conductivity. Typically, at 303 K and at 373 K, the ionic conductivity for the block-grafted system with

salt concentration $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 12:1$ was $\sim 3 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively. At the same time, the densely grafted electrolytes show improved mechanical stability, that is required for applications as SPEs.

In the third part, we report the results of a combined work based on density functional theory (DFT) calculations and experiments of the factors that influence the glass temperature, T_g , and the associated ion conductivity in polymerized ionic liquids bearing imidazolium salts in the side group. This study consists of four different N-alkyl side-chain lengths [with $n = 4$ (butyl), 6 (hexyl), 8 (octyl), and 10 (decyl)] and seven different counteranions ($[\text{Br}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Picrate}]^-$, $[\text{TFSI}]^-$, and $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$). DFT calculations of the anion-cation complexation energies were combined with thermodynamics (differential scanning calorimetry), structural (X-ray scattering), as well as temperature- and pressure-dependent dielectric spectroscopy measurements of ion conduction. Our results show that ion conduction is facilitated by local anion jumps with a length scale on the order of the charge alteration distance. Ion complexation strongly influences the backbone dynamics and the associated T_g . A simple “stick and jump” model can account for the increased backbone mobility (reduced T_g) and the concomitant enhanced ion conductivity for anions with intermediate size. Among the different anions, $[\text{TFSI}]^-$ with its comparably large size and broad charge delocalization is only weakly coordinated with the cation. This best facilitates anion motion within the “ion paths” of the hexagonally packed cylinders and smectic morphologies.

The results above may help in the design of new SPes with application in future lithium-ion batteries. In addition, the last two systems, based on the DLCs of nanographenes and the PILs with the polythiophene backbone provide with more possibilities: they can support simultaneous ionic and electronic conduction from the PEG and graphene/polythiophene respective “channels” at the nanoscale (e.g. ionic/semiconductors).

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	i
Περίληψη.....	iii
Abstract.....	v
Περιεχόμενα.....	vii
1 Εισαγωγή στους Πολυμερικούς Ηλεκτρολύτες	1
1.1 Στόχος της Διατριβής.....	1
1.2 Μπαταρίες ιόντων λιθίου	1
1.2.1 Ιστορική αναδρομή – αρχή λειτουργίας.....	2
1.2.2 Μπαταρίες ιόντων λιθίου στην αυτοκίνηση.....	6
1.3 Ανάπτυξη δενδριτών στα ηλεκτρόδια.....	7
1.4 Χαρακτηριστικά Στερεών Πολυμερικών Ηλεκτρολυτών	8
1.5 Ιοντική αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη.....	11
1.6 Το αρχέτυπο σύστημα ΣΠΗ – PEO/LiCF ₃ SO ₃ (PEO/LiTf)	12
1.7 Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του αρχέτυπου συστήματος PEO/LiCF ₃ SO ₃ . 13	
1.7.1 Σύζευξη της ιοντικής κίνησης με την τμηματική δυναμική του πολυμερούς 17	
1.8 Μηχανικές ιδιότητες του αρχέτυπου συστήματος	19
1.9 Αναφορές	21
2 Επίδραση της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στην αγωγιμότητα ΣΠΗ	23
2.1 Εισαγωγή.....	23
2.2 Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων, ιοντική αγωγιμότητα και μέτρο ελαστικότητας σε γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή.....	24
2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ιοντική αγωγιμότητα των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών	27
2.4 Συμπολυμερή με πιο πολύπλοκες αρχιτεκτονικές	30
2.5 Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού ΣΠΗ.....	33
2.6 Αναφορές	35
3 Ιοντική αγωγιμότητα σε αγωγούς μονού ιόντος – Πολυμερισμένα Ιοντικά Υγρά	39
3.1 Εισαγωγή.....	39

3.2	Ιοντικά Υγρά.....	41
3.3	Πολυμερισμένα Ιοντικά Υγρά (ΠΙΥ)	44
3.4	Κατηγορίες ΠΙΥ	45
3.5	Μηχανισμοί ηρέμησης σε ΠΙΥ.....	46
3.6	Επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας και του είδους του ανιόντος στη μορφολογία και την ιοντική αγωγιμότητα	49
3.6.1	Δομικά χαρακτηριστικά.....	49
3.6.2	Ιοντική αγωγιμότητα.....	51
3.7	Αποσύζευξη της ιοντικής κίνησης από την τμηματική δυναμική του πολυμερούς	54
3.8	Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η θερμοκρασία υάλου	58
3.9	Ενέργειες σύνδεσης μέσω υπολογισμών πρώτων αρχών	60
3.10	Τι γνωρίζουμε για το μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας;	61
3.11	Ανοιχτά ερωτήματα	65
3.12	Αναφορές.....	67
4	Μεταφορά φορτίου σε Δισκόμορφους Υγρούς Κρυστάλλους Νανογραφενίων..	71
4.1	Εισαγωγή	71
4.2	Η υγρο-κρυσταλλική “κατάσταση”	71
4.2.1	Δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι (ΔΥΚ).....	72
4.2.2	Φάσεις ΔΥΚ.....	72
4.3	Ηλεκτρικές ιδιότητες των ΔΥΚ.....	73
4.4	Ιοντική αγωγιμότητα και μέτρο ελαστικότητας ηλεκτρολυτών βασιζόμενων σε ΔΥΚ	75
4.5	Αναφορές.....	78
5	Πειραματικές Τεχνικές και θεωρητικό υπόβαθρο	81
5.1	Εισαγωγή	81
5.2	Διηλεκτρική Φασματοσκοπία.....	81
5.2.1	Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου	82
5.2.2	Απόκριση σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο	87
5.2.3	Κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης – Μηχανισμός Debye	90
5.2.4	Η συνεισφορά της αγωγιμότητας.....	93
5.2.5	Πειραματική διάταξη	98

5.2.6	Ανάλυση μετρήσεων $\Delta\Phi$	101
5.3	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης ($\Delta\Theta\Sigma$).....	105
5.3.1	$\Delta\Theta\Sigma$ διαμορφώμενου ρυθμού θέρμανσης/ψύξης.....	109
5.4	Περίθλαση ακτίνων- X	114
5.4.1	Περίθλαση ακτίνων- X σε μικρές γωνίες.....	115
5.4.2	Περίθλαση ακτίνων- X σε ευρείες γωνίες.....	115
5.5	Πολωτική Οπτική Μικροσκοπία (ΠΟΜ).....	117
5.6	Ρεολογία.....	118
5.6.1	Θεωρία γραμμικής ιξωδοελαστικότητας.....	119
5.6.2	Πειραματική διάταξη.....	120
5.6.3	Αρχή λειτουργίας	121
5.6.4	Πειραματική διαδικασία.....	124
5.7	Αναφορές	129
6	Ιοντική αγωγιμότητα σε αμφίφιλα συστήματα ΔYK του τύπου εξα-περι-βενζο-κορονένιο με υποκαταστάτες τριαθυλενογλυκόλης	131
6.1	Εισαγωγή.....	131
6.2	Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά	132
6.3	Αυτο-οργάνωση του HBC-TEG ₆ απουσία άλατος	133
6.4	Αυτο-οργάνωση του συστήματος HBC-TEG ₆ παρουσία άλατος.....	136
6.5	Ιοντική Αγωγιμότητα	140
6.6	Τοπική δυναμική.....	144
6.7	Ιξωδοελαστικές ιδιότητες.....	147
6.8	Επίδραση της ασύμμετρης PEG υποκατάστασης των δίσκων	150
6.9	Συμπεράσματα	151
6.10	Αναφορές	154
7	Επίδραση της πυκνά εμβολιασμένης μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στην ιοντική αγωγιμότητα	155
7.1	Εισαγωγή.....	155
7.2	Θερμικές ιδιότητες.....	156
7.3	Δομικά χαρακτηριστικά	162
7.4	Ιοντική Αγωγιμότητα	165

7.5	Ιξωδοελαστική Συμπεριφορά	169
7.6	Συμπεράσματα	173
7.7	Αναφορές.....	175
8	Ιοντική αγωγιμότητα σε ΠΙΥ με κύρια αλυσίδα πολυθειοφαινίου.....	177
8.1	Εισαγωγή – Σύνθεση	177
8.2	Ενέργειες σύνδεσης μέσω υπολογισμών πρώτων αρχών	178
8.3	Επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας.....	184
8.3.1	Θερμικές ιδιότητες.....	184
8.3.2	Αυτο-οργάνωση	186
8.3.3	Ιοντική αγωγιμότητα.....	191
8.4	Επίδραση του μεγέθους του ανιόντος.....	197
8.4.1	Θερμικές ιδιότητες.....	197
8.4.2	Αυτο-οργάνωση	198
8.4.3	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας.....	203
8.5	Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν τη θερμοκρασία υάλου?	204
8.6	Μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας	208
8.7	Συμπεράσματα	218
8.8	Αναφορές.....	221
9	Συμπεράσματα.....	225
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	229
10	Μοντέλο πόλωσης των ηλεκτροδίων.....	229
	Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά με κριτές.....	235

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή στους Πολυμερικούς Ηλεκτρολύτες

1.1 Στόχος της Διατριβής

Η παρούσα διατριβή ασχολείται με Στερεούς Πολυμερικούς Ηλεκτρολύτες (ΣΠΗ) με εφαρμογή σε μπαταρίες ιόντων λιθίου όσο και σε ηλεκτρονικές διατάξεις. Η χρήση ΣΠΗ σε αντίθεση με τους υγρούς ηλεκτρολύτες είναι εξαιρετικής σπουδαιότητας, καθώς αυξάνει την ασφάλεια, το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας και την απόδοση της μπαταρίας. Απώτερος στόχος μας είναι η σχεδίαση πρότυπων συστημάτων ΣΠΗ που να συνδυάζουν την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα με τη μηχανική σταθερότητα. Γι' αυτό είναι σκόπιμο στο σημείο αυτό να αναφέρουμε κάποια εισαγωγικά στοιχεία σχετικά με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, δίνοντας έμφαση στα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ο ιδανικός ηλεκτρολύτης. Επίσης, στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε και στον αρχέτυπο πολυμερικό ηλεκτρολύτη πολυ(αιθυλενοξείδιο)/LiCF₃SO₃ (PEO/LiTf).

1.2 Μπαταρίες ιόντων λιθίου

Εξαιτίας των τεράστιων ενεργειακών και περιβαλλοντικών προβλημάτων που αντιμετωπίζει ο πλανήτης μας τα τελευταία χρόνια το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί προς την αποθήκευση ενέργειας. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν κεντρικό ρόλο στην αποθήκευση της ενέργειας. Συγκεκριμένα, παρέχουν ισχύ σε υβριδικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα, φορητότητα σε μεγάλο πλήθος υπολογιστικών συσκευών, καθώς επίσης εφαρμόζονται σε ενεργειακά δίκτυα και στη βιομηχανία (Σχήμα 1.1).¹



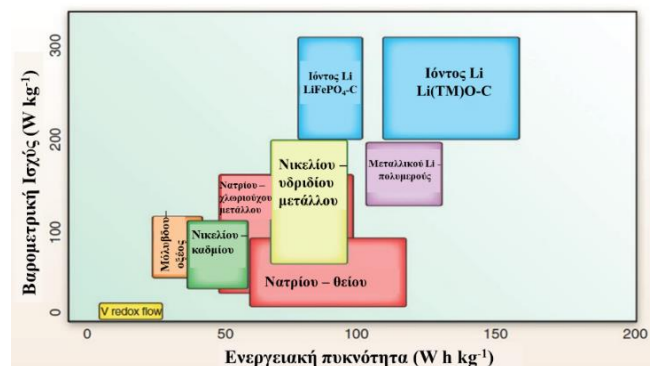
Σχήμα 1.1. Εφαρμογές των μπαταριών ιόντων λιθίου σε τρεις τομείς: τις οικιακές ηλεκτρονικές συσκευές, τα μέσα μεταφοράς, τα ενεργειακά δίκτυα και τη βιομηχανία. Από την αναφορά [1].

1.2.1 Ιστορική αναδρομή – αρχή λειτουργίας

Η ιστορική εξέλιξη των μπαταριών από την πρώτη τους εμφάνιση το 1790 έως το 2010 συνοψίζεται στον Πίνακα 1.1.² Παρακάτω, θα αναφερθούμε διεξοδικά στις σημαντικότερες εξελίξεις.

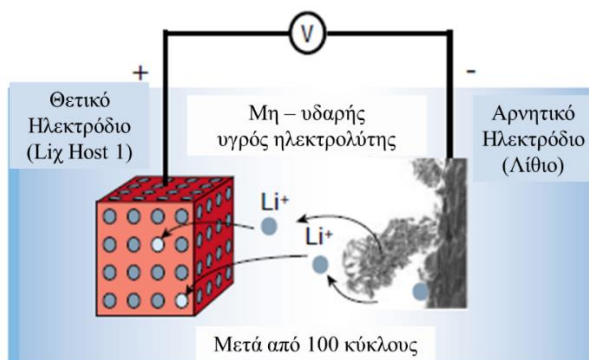
Πίνακας 1.1. Η ιστορία των μπαταριών σε τίτλους. Από την αναφορά [2].

1790	L. Galvani: “animal electricity”, όταν δύο μέταλλα συνδέονται σε σειρά με ένα πόδι βατράχου.
1800	A. Volta: η πρώτη μπαταρία από εναλλασσόμενους δίσκους ψευδαργύρου και χαλκού με κομμάτια από χαρτόνι βυθισμένα σε αλατόνερο μεταξύ των μετάλλων.
1821	W. T Brande και Sir H. Davy: στοιχείο λιθίου από την ηλεκτρόλυση του οξειδίου του λιθίου.
1859	G. Plante: μπαταρία οξέος μολύβδου.
1866	G. Leclanche: “dry μπαταρία” αποτελούμενη από αρνητικό ηλεκτρόδιο από ψευδάργυρο και θετικό ηλεκτρόδιο από μαγγάνιο που περιβάλλονταν από ένα πορώδες υλικό.
1899	W. Junger: η πρώτη μπαταρία Νικελίου Καδμίου Ni//Cd.
1899	W. Junger και T. Edison: συνεργάστηκαν και εφάρμοσαν ευρεσιτεχνίες (patents) πάνω στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Cd-NiOOH και Fe-NiOOH.
1942	Η μπαταρία “Mercury” (HgO/KOH/Zn)
1970	Η Calcium MF Storage Battery (GM Delco, USA) έβγαλε στην αγορά την αρχική μπαταρία λιθίου.
1980	R. Yazami: αντιστρεπτή ενσωμάτωση του λιθίου εντός του γραφίτη. J. Goudenough: LiMO ₂ ως υλικά στο ηλεκτρόδιο ανόδου B. Scrosati: “rock-type” μπαταρία λιθίου
1990	Sony και MoLi: Η πρώτη εμπορική μπαταρία ιόντων λιθίου.
1994	J. R. Dahn και οι συνεργάτες του: επαναφορτιζόμενη μπαταρία λιθίου, με υγρό ηλεκτρολύτη.
1996	K. M. Abraham και οι συνεργάτες του: μπαταρία Li/αέρα, με στερεό ηλεκτρολύτη.
1997	J. Goudenough: LiFePO ₄ ως θετικό ηλεκτρόδιο.
2009	H. S. Zhou και οι συνεργάτες του: Li//Ni(OH) ₂ σε υβριδικούς ηλεκτρολύτες.
2010	T. Zhang και οι άλλοι: Li/αέρα μπαταρία, με υγρό ηλεκτρολύτη.
2012	Y. P. Wu και οι άλλοι: υψηλή ενεργειακή πυκνότητα σε επαναφορτιζόμενη μπαταρία λιθίου με υγρό ηλεκτρολύτη, στην οποία χρησιμοποιήθηκε επιστρωμένο μεταλλικό λίθιο ως υλικό του αρνητικού ηλεκτροδίου.
2013	Y. P. Wu και οι άλλοι: επαναφορτιζόμενη μπαταρία Li//Br ₂ .
2019	J. B. Goodenough, Wittingham, M. S., Yoshino, A.: Βραβείο Νόμπελ Χημείας για την ανάπτυξη μπαταριών ιόντων λιθίου.



Σχήμα 1.2. Βαρομετρική ισχύς και ενεργειακή πυκνότητα για τα διάφορα είδη επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Τα περισσότερα από αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούνται σήμερα σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Από την αναφορά [4].

Τα πλεονεκτήματα της ηλεκτροχημείας του Li οφείλονται στο χαμηλό του μοριακό βάρος (χαμηλή πυκνότητα, $\rho = 0.534 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), στη μικρή ιοντική ακτίνα ($r \sim 0.76 \text{ \AA}$)³ που - μεταξύ άλλων - διευκολύνει τη διάχυση και στο χαμηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής [E0 (Li⁺/Li = -3.04 V)].^{4,5} Το τελευταίο χαρακτηριστικό προσδίδει υψηλή τάση εξόδου και υψηλές ενεργειακές πυκνότητες (Σχήμα 1.2). Το 1970 μεταλλικό λίθιο χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή των πρωταρχικών κελύφων Li.⁶ Το 1972 η Exxon^{7,8} χρησιμοποίησε μεταλλικό λίθιο ως το αρνητικό ηλεκτρόδιο σε μία μπαταρία με υγρό ηλεκτρολύτη αποτελούμενη από ένα διάλυμα υπερχλωρικού λιθίου σε διοξολάνη. Διαπιστώθηκε ότι ο συνδυασμός μεταλλικού λιθίου με υγρό ηλεκτρολύτη οδηγούσε στην ανάπτυξη δενδριτών στο αρνητικό ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης (Σχήμα 1.3). Η ανάπτυξη δενδριτών στα ηλεκτρόδια αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα καθώς μπορεί να οδηγήσει σε βραχυκύκλωμα της μπαταρίας.

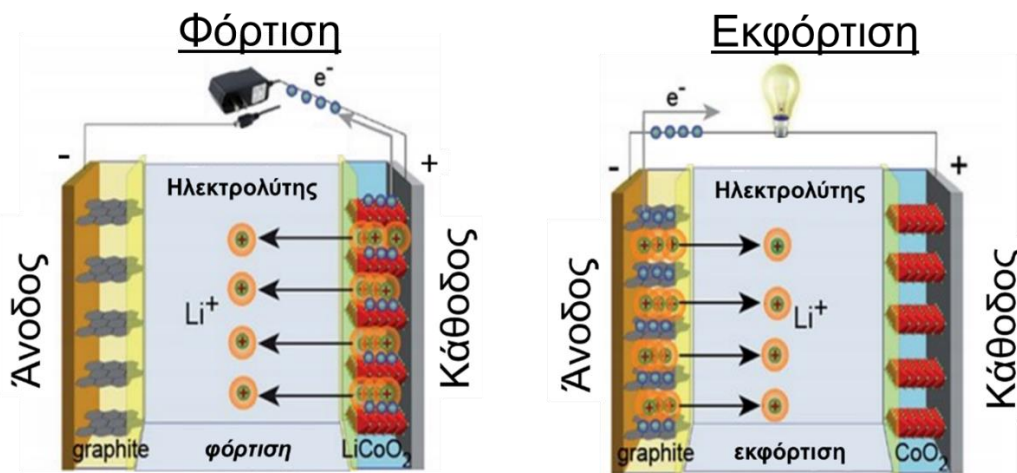


Σχήμα 1.3. Επαναφορτιζόμενη μπαταρία μεταλλικού λιθίου. Η “επι τόπου” εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δείχνει την ανάπτυξη δενδριτών στην επιφάνεια του μεταλλικού Li. Από την αναφορά [5].

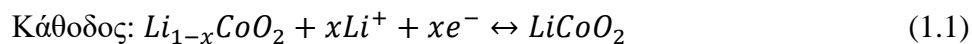
Αργότερα, ο Goodenough πρότεινε τις οικογένειες των λιθίου – οξειδίων μετάλλου Li_xMO_2 (όπου M είναι Co, Ni ή Mn)^{9,10} οι οποίες χρησιμοποιούνται αποκλειστικά μέχρι και σήμερα ως υλικά καθόδου (βλ. Πίνακα 1.2).

Στη συνέχεια και σε μία προσπάθεια επίλυσης των θεμάτων ασφάλειας τροποποιήθηκε το υλικό του αρνητικού ηλεκτροδίου καθώς και ο ηλεκτρολύτης. Στις εργασίες των Murphy και των συνεργατών του¹¹ και του Scrosati και των συνεργατών του¹² το λίθιο εισέρχεται πλέον ως ιόν και όχι ως μέταλλο. Έτσι, γεννήθηκε η τεχνολογία των μπαταριών ιόντος λιθίου, γνωστή ως "rocking chair technology" ("τεχνολογία της κουνιστής πολυθρόνας"). Κάθε κυψέλη αποτελείται από ένα οξειδωτικό (άνοδος) και ένα αναγωγικό (κάθodos) υλικό, διαχωρισμένα από ένα ηλεκτρολύτη, ο οποίος μεταφέρει τα ιόντα της χημικής αντίδρασης εντός της κυψέλης (δια μέσω αυτού κινούνται τα ιόντα λιθίου), ενώ

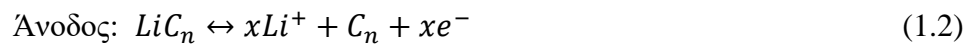
ωθεί τα ηλεκτρόνια να κινηθούν εκτός της κυψέλης. Η σχηματική αναπαράσταση της μπαταρίας ιόντων λιθίου (εμφανίστηκε στην αγορά στις αρχές του 1990 από την εταιρεία της Sony) δίνεται στο Σχήμα 1.4. Η αρχή λειτουργίας της μπαταρίας ιόντων-λιθίου είναι πολύ απλή: κατά την *εκφόρτιση* έχουμε μεταφορά των ιόντων Li^+ μέσω του ηλεκτρολύτη από την άνοδο στη κάθοδο, ενώ την ίδια στιγμή έχουμε ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο εκτός της κυψέλης. Κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης στο θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) συμβαίνει μία αντίδραση αναγωγής (δηλαδή πρόσληψη ηλεκτρονίων):



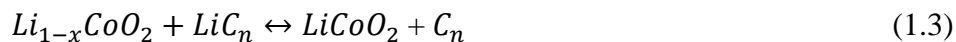
Σχήμα 1.4. Σχηματική απεικόνιση της κυψέλης μίας μπαταρίας ιόντων λιθίου κατά τη φόρτιση (αριστερά) και κατά την εκφόρτιση (δεξιά). Το αρνητικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από γραφίτη που συγκρατεί τα Li^+ στα στρώματά του, ενώ το θετικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από μία ένωση ενσωμάτωσης ιόντων λιθίου, LiCoO_2 . Και τα δύο ηλεκτρόδια είναι ικανά να επιτρέψουν τα ιόντα λιθίου να εισαχθούν και να απομακρυνθούν αντιστρεπτά από τις αντίστοιχες δομές τους. Τα ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από ένα ηλεκτρολύτη ο οποίος μεταφέρει τα ιόντα λιθίου. Στο παρελθόν με τη χρήση υγρών ηλεκτρολυτών ήταν απαραίτητη η ύπαρξη ενός διαχωριστή. Από την αναφορά [13].



ενώ στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) συμβαίνει μία αντίδραση οξειδωσης (δηλαδή απελευθέρωσης ηλεκτρονίων):



Η πλήρης αντίδραση οξειδοαναγωγής που λαμβάνει χώρα στο κέλυφος μίας μπαταρίας ιόντων λιθίου κατά την εκφόρτιση είναι η ακόλουθη:



Κατά τη φόρτιση, έχουμε την αντίστροφη μεταφορά Li^+ από την κάθοδο προς την άνοδο μέσω του ηλεκτρολύτη με ταυτόχρονη ροή ηλεκτρονίων από την κάθοδο προς την άνοδο στο εξωτερικό κύκλωμα σε μία υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Τα ηλεκτρόδια είναι απλά δεξαμενές Li^+ , τα οποία παλινδρομούν μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ένα μεγάλο κομμάτι της έρευνας σχετίζεται με την επιλογή των κατάλληλων υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα ηλεκτρόδια της μπαταρίας. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως θετικά και αρνητικά ηλεκτρόδια απεικονίζονται στον Πίνακα 1.2.^{14,15}

Πίνακας 1.2. Υλικά που χρησιμοποιούνται ως θετικό και αρνητικό ηλεκτρόδιο στις μπαταρίες ιόντων λιθίου.^{14,15}

Θετικό Ηλεκτρόδιο		Αρνητικό Ηλεκτρόδιο	
Υλικό	Ειδική χωρητικότητα (θεωρητική /πειραματική /εμπορική) [mAhg ⁻¹]	Υλικό	Θεωρητική Ειδική χωρητικότητα [mAhg ⁻¹]
A. Σε στρώσεις		A. Υλικά παρένθεσης-απόσπασης	
LiTiS ₂	225/210	α. Ανθρακώδη	
LiCoO ₂	274/148/145	Γραφίτης	350
LiNiO ₂	275/150	Ακαμπτοι άνθρακες	200-600
LiMnO ₂	285/140	CNTS	1116
LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	280/160/170	Γραφένιο	780/1116
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	279/199/200	β. Οξείδια του Τιτανίου	
Li ₂ MnO ₃	458/180	LiTi ₄ O ₅	175
B. Σπινέλιο		TiO ₂	330
LiMn ₂ O ₄	148/120	B. Κράματα	
LiCo ₂ O ₄	142/84	Πυρίτιο	4212
C. Ολιβίνη		Γερμάνιο	1624
LiFePO ₄	170/165	Κασσίτερος	993
LiMnPO ₄	171/168	Αντιμόνιο	660
LiCoPO ₄	167/125	Οξείδιο του Κασσιτέρου	790
D. Ταβορίτης		Οξείδιο του Πυτιτίου	1600
LiFeSO ₄ F	151/120	C. Υλικά από μετατροπή	
		<u>Οξείδια μετάλλου</u> (Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , CoO, Co ₃ O ₄ , Mn _x O _y , Cu ₂ O/CuO, NiO, Cr ₂ O ₃ , RuO ₂ , MoO ₂ /MoO ₃ κ.α)	500-1200
LiVPO ₄ F	156/129	Μεταλλικά φωσφίδια/σουλφίδια/νιτρίδια	500-1800

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου ξεπερνούν ως προς την μεταφερόμενη ενέργεια (κατά ένα παράγοντα 2.5) τις τεχνολογίες μπαταριών νικελίου (Ni)–υβριδικού μετάλλου, νικελίου (Ni)-καδμίου (Cd), και μολύβδου (Pb)–οξέος, ενώ ταυτόχρονα παρέχουν υψηλότερη ειδική ισχύ (Σχήμα 1.2). Αυτές οι ελκυστικές ιδιότητες καθιστούν την τεχνολογία τους ως την πιο ανταγωνιστική τόσο σε φορητές συσκευές όσο και στην αυτοκίνηση.

1.2.2 Μπαταρίες ιόντων λιθίου στην αυτοκίνηση

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει αυστηρά όρια για τις εκπομπές ρύπων (μείωση των ορίων CO₂ κατά 70%) έως το 2030. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι όλα τα νέα αυτοκίνητα από το 2030 και μετά θα είναι είτε υβριδικά είτε αποκλειστικά ηλεκτρικά. Η μαζική παραγωγή ηλεκτρικών οχημάτων βασιζόμενα σε μπαταρίες ιόντων λιθίου αναμένεται να συμβάλει σημαντικά στη μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης του πλανήτη μας. Υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (Hybrid Electric Vehicles - HEV), ηλεκτρικά οχήματα με μπαταρίες (Battery Electric Vehicles - BEV) και οχήματα με κυψέλες καυσίμου (Fuel Cell Vehicles - FCEV) έχουν προοπτικές εξέλιξης ως συστήματα ενεργειακής ισχύος στην αυτοκίνηση.¹⁶

Η μπαταρία είναι το πιο σημαντικό τμήμα ενός ηλεκτροκίνητου αυτοκινήτου, καθώς αποτελεί την πηγή ενέργειας. Θα πρέπει όμως να ικανοποιεί μία σειρά από προϋποθέσεις, όπως ασφάλεια, υψηλή ειδική ενέργεια, υψηλή ειδική ισχύ, μεγάλο κύκλο ζωής, χαμηλό κόστος, λειτουργία χωρίς συντήρηση, να είναι φιλική προς το περιβάλλον και να είναι ανακυκλώσιμη.¹⁶

Οι μπαταρίες που χρησιμοποιούνταν μέχρι σήμερα στα αυτοκίνητα ήταν κυρίως μολύβδου οξέος, νικελίου - καδμίου, νικελίου μεταλλικών υβριδίων και πιο πρόσφατα μπαταρίες ιόντων λιθίου. Για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα χρησιμοποιούνταν οι μπαταρίες μολύβδου-οξέως εξαιτίας της σταθερής απόδοσης και της χαμηλής τιμής. Ωστόσο, τα μειονεκτήματα της χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας, της μεγάλης διάρκειας φόρτισης, της μικρής διάρκειας ζωής και της μόλυνσης (μόλυβδος) περιορίζουν τη χρήση τους. Η μπαταρία νικελίου-καδμίου χρησιμοποιήθηκε εξαιτίας του μεγάλου ρυθμού φόρτισης-εκφόρτισης. Ωστόσο, τα μειονεκτήματα της επίδρασης της μνήμης (“memory effect”) και της μόλυνσης βαρέως μετάλλου έχουν ξεπεραστεί. Οι υβριδικές μπαταρίες μετάλλου-νικελίου έχουν ευρέως εφαρμοστεί σε υβριδικά αυτοκίνητα εξαιτίας του υψηλού ρυθμού φόρτισης –εκφόρτισης και του γεγονότος ότι είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Ωστόσο, η

χαμηλή τάση του κελύφους και το γεγονός ότι τα κελύφη δεν μπορούν να συνδεθούν παράλληλα, περιορίζουν την εφαρμογή τους σε ηλεκτροκίνητα οχήματα. Αντίθετα, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται ευρέως εξαιτίας της υψηλής τάσης, της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, της καλής λειτουργίας των κύκλων και της χαμηλής αυτοεκφόρτισης. Ανάλογα με τα υλικά καθόδου που χρησιμοποιούνται, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου διακρίνονται σε διαφορετικά είδη που έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα αλλά και μερικά μειονεκτήματα (Πίνακα 1.3).

Πίνακας 1.3. Σύγκριση των διάφορων ειδών μπαταριών λιθίου. Από την αναφορά [16].

Κατηγορίες μπαταριών λιθίου	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
LiCoO ₂	Καλή αντιστρεπτότητα, υψηλή ενεργειακή πυκνότητα	Μη επαρκείς ποσότητες πρώτης ύλης κοβαλτίου, χαμηλές χωρητικότητες
LiFePO ₄	Μεγάλη διάρκεια ζωής, υψηλή ασφάλεια	Χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, χαμηλή αγωγιμότητα
Lithium manganate	Επαρκείς ποσότητες πρώτης ύλης μαγγανίου και λιθίου, υψηλή ασφάλεια	Χαμηλή απόδοση ανακύκλωσης σε υψηλές θερμοκρασίες
Lithium titanate	Μεγάλη διάρκεια ζωής, υψηλή ασφάλεια, καλά χαρακτηριστικά ρυθμού φόρτισης/εκφόρτισης	Χαμηλή πυκνότητα, υψηλό κόστος
Ternary materials	Καλή απόδοση ανακύκλωσης και υψηλή θερμική ευστάθεια	Υψηλό κόστος, πολύπλοκη κατασκευαστική διαδικασία
Lithium polymer	Ισχυρές δυνατότητες υπερ-φόρτισης Μεγάλη διάρκεια ζωής	Χαμηλή πυκνότητα

Ένας από τους παράγοντες που περιορίζουν την ευρεία παραγωγή των ηλεκτρικών οχημάτων είναι η ισχύς της μπαταρίας, η οποία δεν είναι ακόμη ικανοποιητική. Συγκεκριμένα, η ειδική ενέργεια, η ειδική ισχύς, η μακροζωία, και η τιμή αγοράς θα πρέπει να βελτιωθούν στο άμεσο μέλλον.

1.3 Ανάπτυξη δενδριτών στα ηλεκτρόδια

Ένα σημαντικό μειονέκτημα των μπαταριών ιόντων λιθίου είναι ότι τα τελευταία δημιουργούν μεγάλο δυναμικό στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και κατά συνέπεια πρέπει να συνδυαστεί με ένα θετικό ηλεκτρόδιο που να αντισταθμίζει το δυναμικό αυτό. Έτσι, το ενδιαφέρον στράφηκε προς την εύρεση κατάλληλων υλικών καθόδου. Όμως η διαφορά στη

χωρητικότητα ανάμεσα στο μεταλλικό λίθιο και στα υπόλοιπα αρνητικά ηλεκτρόδια είναι μεγάλη, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη δενδριτών. Οι δενδριτικές δομές αλληλεπιδρούν με τον ηλεκτρολύτη σχηματίζοντας μία στερεή ενδο-επιφανειακή περιοχή η οποία αναπτύσσεται συνεχώς, προκαλώντας την καταστροφή της μπαταρίας. Οι δομές αυτές στη συνέχεια μπορούν να βραχυκυκλώσουν το κέλυφος της μπαταρίας, δημιουργώντας μία αγώγιμη σύνδεση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Όταν χρησιμοποιείται ένας εύφλεκτος (υγρός) ηλεκτρολύτης μπορεί να προκληθεί έκρηξη.² Το 2013 όλα τα αεροπλάνα τύπου Boeing 787-8 “Dreamliner” ακινητοποιήθηκαν εξαιτίας της ανάφλεξης της μπαταρίας. Η λύση σε αυτό το πρόβλημα αναμένεται να προέλθει όχι μόνο μέσω της επιλογής των κατάλληλων υλικών και της γεωμετρίας των ηλεκτροδίων, αλλά και μέσω της αντικατάστασης των υγρών ηλεκτρολυτών από στερεούς. Συγκεκριμένα, οι Monroe και Newman¹⁷ προέβλεψαν ότι η σύνθεση ηλεκτρολυτών με μηχανικά μέτρα (διάτμησης) της τάξης των GPa θα αποτρέψει το σχηματισμό δενδριτών στα ηλεκτρόδια. Έτσι, το ερευνητικό ενδιαφέρον στράφηκε στην ανάπτυξη ΣΠΗ. Κεντρικό ρόλο στην ανάπτυξη των ΣΠΗ διαδραματίζουν τα πολυμερή εξαιτίας των μηχανικών τους ιδιοτήτων και της οργάνωσής τους σε πολλαπλές κλίμακες.¹⁸

Η κίνηση των ιόντων σε πολυμερικές μήτρες έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία, με τα πρώτα αποτελέσματα να είναι ενθαρρυντικά. Πιο κάτω, συνοψίζουμε τα χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχει ο ιδανικός ηλεκτρολύτης για να βρει εφαρμογή σε μπαταρίες ιόντων λιθίου ώστε να αποτρέπει το σχηματισμό δενδριτών στα ηλεκτρόδια.

1.4 Χαρακτηριστικά Στερεών Πολυμερικών Ηλεκτρολυτών

Μία αξιόπιστη επαναφορτιζόμενη μπαταρία ιόντων λιθίου απαιτεί ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης να συνδυάζει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά.^{19,20,21} Η πιο σημαντική απαίτηση είναι να έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\sigma \geq 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), έτσι ώστε οι επιδόσεις να είναι συγκρίσιμες με αυτές των υγρών ηλεκτρολυτών. Επίσης, θα πρέπει να έχει υψηλό μέτρο ελαστικότητας $G' \geq 10^8 \text{ Pa}$, δηλαδή να χαρακτηρίζεται από μηχανική σταθερότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, ώστε να μην είναι απαραίτητη η χρήση του διαχωριστή. Να είναι χημικά, θερμικά και ηλεκτροχημικά ευσταθείς και να είναι συμβατοί με τα υλικά των ηλεκτροδίων. Μία ακόμη σημαντική

απαίτηση είναι να έχει υψηλό αριθμό μεταφοράς ιόντων (ιδίως κατιόντων). Ο αριθμός μεταφοράς ιόντων ποσοτικοποιεί τη συνεισφορά του καθενός ιόντος στο συνολικό ρεύμα.²²⁻
²⁶ Για έναν ηλεκτρολύτη στον οποίο και τα δύο ιόντα είναι μονοσθενή, ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων (Li^+) συνδέεται με τους συντελεστές διάχυσης των ιόντων, μέσω της εξίσωσης:²²

$$t^+ = \frac{D^+}{D^+ + D^-} \quad (1.4)$$

όπου D^+/D^- είναι ο συντελεστής διάχυσης των κατιόντων/ανιόντων, αντίστοιχα.²² Στην ιδανική περίπτωση, ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων (Li^+) θα πρέπει να ισούται με τη μονάδα, καθώς η κίνηση των ανιόντων πολώνει το μέσο. Οι Doyle, Fuller και Newman²⁶ έδειξαν ότι ένας υψηλός αριθμός μεταφοράς κατιόντων ($t^+ \sim 1$) αυξάνει σημαντικά την ισχύ και την ενεργειακή πυκνότητα της μπαταρίας σε σύγκριση με, $t^+ \sim 0.2$. Επιπλέον, ακόμη και μία μέτρια αύξηση του αριθμού μεταφοράς των κατιόντων σε 0.7 θα ήταν εξαιρετικά σημαντική για τη διατήρηση των υψηλών ρυθμών φόρτισης. Παρόλα αυτά, στη βιβλιογραφία έχει βρεθεί ότι οι αριθμοί μεταφοράς ιόντων είναι χαμηλότεροι από 0.5. Συνεπώς, λιγότερα από τα μισά ιόντα συνεισφέρουν στο συνολικό ρεύμα της διάταξης.²²⁻²⁵ Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στους αγωγούς διπλού ιόντος, τα κατιόντα (Li^+) είναι λιγότερο ευκίνητα, από ότι τα αντίστοιχα ανιόντα, λόγω της συζευγμένης κίνησης των Li^+ (Κεφάλαιο 1.8.1) με την αλυσίδα του πολυμερούς (PEO). Έτσι, κατά τους κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης, στο εσωτερικό του κελύφους της μπαταρίας, τα ανιόντα τείνουν να κινηθούν στην αντίθετη κατεύθυνση από τα κατιόντα. Ωστόσο, η παγίδευση των ανιόντων στο ηλεκτρόδιο της ανόδου προκαλεί μία βαθμίδα συγκέντρωσης. Ως αποτέλεσμα, δημιουργούνται φαινόμενα πόλωσης, που περιορίζουν την ισχύ και την ενεργειακή πυκνότητα του κελύφους της μπαταρίας.²² Ο αριθμός μεταφοράς ιόντων, t^+ , αυξάνεται δραστικά στην περίπτωση αγωγών μονού ιόντος, όπου μόνο το ένα ιόν (το κατιόν) συνεισφέρει στο μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας, (Κεφάλαιο 3).

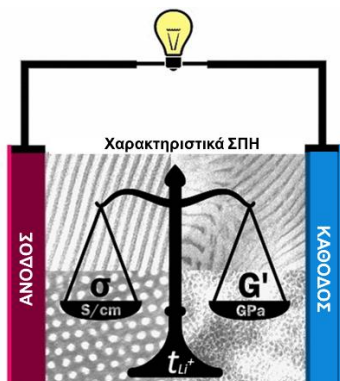
Η ακριβής μέτρηση του αριθμού μεταφοράς των κατιόντων (Li^+) είναι ένα δύσκολο και αμφιλεγόμενο αντικείμενο. Ένας τρόπος προσδιορισμού είναι μέσω της μέτρησης των συντελεστών ιοντικής διάχυσης, με βάση την Εξ. 1.4 (π.χ. από πειράματα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού - NMR). Εξαιτίας όμως της κίνησης μη-φορτισμένων φορέων μαζί με τους φορτισμένους, ο υπολογισμός αυτός οδηγεί σε μεγάλα σφάλματα. Η μέθοδος

των Bruce και Vincent είναι η πιο δημοφιλής τεχνική για τη μέτρηση του αριθμού μεταφοράς των κατιόντων. Βασίζεται στη σύγκριση του ρεύματος “σταθερής κατάστασης” “steady-state”, I_{ss} , με το αρχικό ρεύμα, I_0 , που μετρήθηκε σε ένα συμμετρικό κέλυφος λιθίου-ηλεκτρολύτη-λιθίου κάτω από ένα σταθερό δυναμικό. Ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων δίνεται από το λόγο των δύο ρευμάτων:²²

$$t_+ = \frac{I_{ss}}{I_0} \quad (1.5)$$

Αυτή όμως η σχέση είναι σωστή μόνο σε αραιά διαλύματα. Ο Balsara και ο Newman πρόσφατα υπέδειξαν το σωστό λόγο I_{ss}/I_0 για πυκνά διαλύματα.²⁷ Ωστόσο, εξαιτίας της πολυπλοκότητας αυτού του λόγου, συνήθως γίνεται προσέγγιση στο όριο του αραιού διαλύματος και χρησιμοποιείται η Εξ. 1.5.²²

Εκτός από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες μπορούν να βρουν εφαρμογή και σε άλλες διατάξεις, όπως υπερπυκνωτές, ηλιακές κυψέλες ενεργοποιημένες με χρωστική ουσία και κυψέλες καυσίμου.



Σχήμα 1.5. Σχηματική αναπαράσταση μίας μπαταρίας ιόντων λιθίου, όπου απεικονίζονται και τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένας ΣΠΗ. Από την αναφορά [28].

Συμπερασματικά, τα *πλεονεκτήματα* των ΣΠΗ έναντι των υγρών ηλεκτρολυτών είναι ότι κάνουν πιο ασφαλείς τις μπαταρίες ιόντων λιθίου, μέσω της μικρής πιθανότητας ανάφλεξης (βραχυκυκλώματος) και της χαμηλής τοξικότητας. Επίσης, η κατασκευή τους είναι εύκολη και έχουν καλή ηλεκτροχημική σταθερότητα. Ωστόσο, έως σήμερα υστερούν έναντι των υγρών ηλεκτρολυτών ως προς την τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου και στον αριθμό μεταφοράς των ιόντων.

1.5 Ιοντική αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη

Η αγωγιμότητα προέρχεται από τη διάχυση των ιόντων, που οδηγεί σε μεταβολή της συγκέντρωσης σε διάφορες περιοχές του ηλεκτρολύτη. Η αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη δίνεται από το μοντέλο του Drude ως:²⁹

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (1.6)$$

Όπου, n_i , είναι η συγκέντρωση των ελεύθερων (αγώγιμων) ιόντων (τόσο των κατιόντων όσο και των ανιόντων) και, μ_i , είναι η ευκινησία τους. Η ιοντική αγωγιμότητα είναι το αποτέλεσμα του αθροίσματος για όλα τα ιόντα που συμμετέχουν στην αγωγιμότητα. Ο συντελεστής ιοντικής διάχυσης, D_i , συνδέεται με την dc-αγωγιμότητα και με την ευκινησία των ιόντων μέσω της εξίσωσης Nernst-Einstein:

$$D_i = \frac{\sigma_{dc} k_B T}{n q^2} \stackrel{(1.6)}{\implies} D_i = \frac{\mu k_B T}{q} \text{ από όπου προκύπτει ότι, } \mu = \frac{q D}{k_B T} \quad (1.7)$$

Λύνοντας την εξίσωση 1.7 ως προς την ιοντική αγωγιμότητα, παίρνουμε την ακόλουθη εξίσωση:

$$\sigma_{dc} = \frac{n q^2 D}{k_B T} \quad (1.8)$$

Καθώς η ιοντική αγωγιμότητα είναι ανάλογη του συντελεστή διάχυσης (και της ευκινησίας) των ιόντων, η επιλογή του λιθίου με την μικρή ιοντική ακτίνα είναι η προτιμητέα επιλογή. Ο συντελεστής διάχυσης για τη μεταφορική κίνηση δίνεται από την εξίσωση Stokes - Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r} \quad (1.9)$$

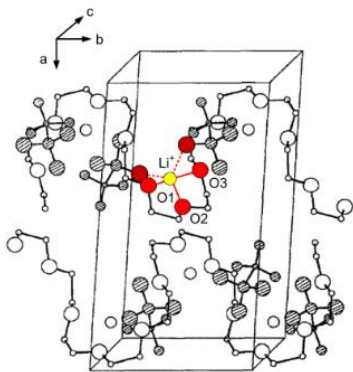
Μέσω της Εξ. 1.8:

$$\sigma_{dc} = \frac{n q^2}{6 \pi \eta r} \quad (1.10)$$

Από την Εξ. 1.10 προκύπτει ότι η αύξηση της αγωγιμότητας σχετίζεται με μεγάλη αριθμητική πυκνότητα φορέων (n), ενώ η μικρή ιοντική ακτίνα (r) συντελεί στην περαιτέρω αύξησή της. Η αγωγιμότητα είναι ακόμη αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους του μέσου Έτσι, έχει προταθεί ότι οι ΣΠΗ πρέπει να αποτελούνται από εύκαμπτες αλυσίδες πολυμερών (δηλαδή με χαμηλό σημείο υάλου) στη γειτονιά των οποίων θα πρέπει να κινείται το Li^+ . Ένα από τα πλέον εύκαμπτα πολυμερή είναι το PEO (εξαιτίας του δεσμού C-O). Η χρήση του πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) ως πολυμερική μήτρα για την επιδιалύτωση των αλάτων λιθίου παρέχει μία σειρά από πλεονεκτήματα. Συγκεκριμένα, το PEO (και γενικότερα οι πολυαιθέρες) αλληλεπιδρά αντιστρεπτά με ανόργανα μεταλλικά άλατα, σχηματίζοντας δεσμούς ιόντος-διπόλου που είναι χαρακτηριστικό του πολυηλεκτρολύτη. Επιπλέον, το PEO είναι βιοδιασπώμενο, φιλικό προς το περιβάλλον και έχει χαμηλό κόστος παρασκευής. Γι' αυτό το λόγο, ο πρώτος πολυμερικός ηλεκτρολύτης που μελετήθηκε (αρχέτυπο σύστημα) ήταν το PEO εμπλουτισμένο με κάποιο άλας λιθίου. Στη συνέχεια, θα αναφέρω κάποια σημαντικά αποτελέσματα που αφορούν στο αρχέτυπο σύστημα.

1.6 Το αρχέτυπο σύστημα ΣΠΗ – PEO/LiCF₃SO₃ (PEO/LiTf)

Το αρχέτυπο σύστημα ΣΠΗ αναφέρεται σε μίγματα PEO/LiCF₃SO₃ με σχετικά χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη. Αυτό εμφανίζεται ως παράδοξο σε σχέση με την προηγούμενη συζήτηση σύμφωνα με την Εξ. 1.10. Ο λόγος είναι ότι το PEO/LiCF₃SO₃, ανάλογα με τη σύσταση, φτιάχνει μία κρυσταλλική δομή, γνωστή ως σύμπλοκο. Η δομή αυτή είναι διαφορετική από τη κρυσταλλική δομή του καθαρού PEO. Ο σύμπλοκος κρύσταλλος του πολυμερικού ηλεκτρολύτη PEO/LiCF₃SO₃ με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺]=3:1 έχει μελετηθεί διεξοδικά.³¹ Το PEO υιοθετεί μία ελικοειδή διαμόρφωση παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα b , ενώ τα ιόντα λιθίου περικλείονται στην έλικα του PEO, όπως φαίνεται στη σχηματική αναπαράσταση του Σχήματος 1.6.

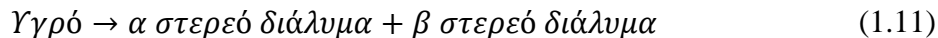


Σχήμα 1.6: Αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας του συμπλόκου στα συστήματα $(PEO)_xLiCF_3SO_3$. Τα ιόντα λιθίου δημιουργούν 3 δεσμούς ιόντος-διπόλου με τα οξυγόνα του PEO (οξυγόνα O1, O2, O3) και δύο δεσμούς με δύο οξυγόνα από διαφορετικά ανιόντα $CF_3SO_3^-$. Τα γραμμωσκιασμένα άτομα αντιστοιχούν στα ιόντα $CF_3SO_3^-$. Η σχηματική αναπαράσταση είναι από την αναφορά [31].

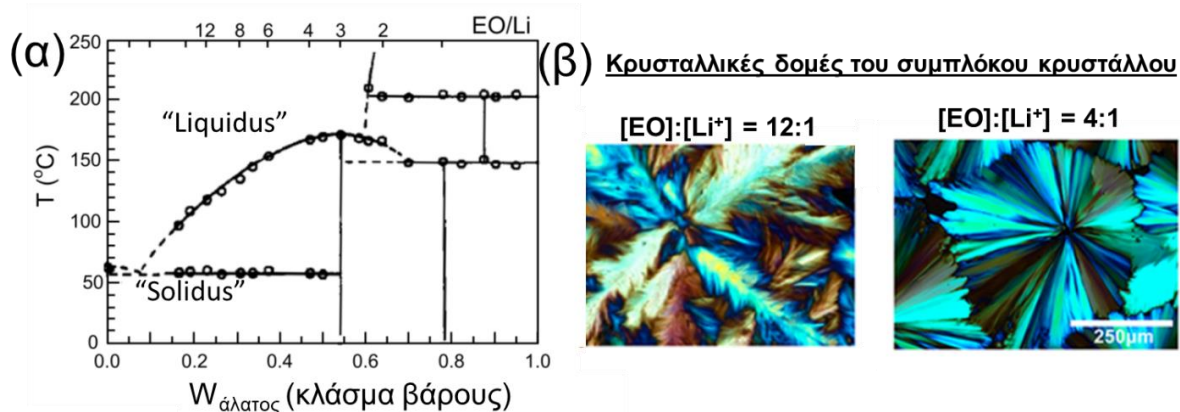
Κάθε ιόν λιθίου δημιουργεί δεσμούς ιόντος-διπόλου με τρία από τα άτομα οξυγόνου που βρίσκονται στην αλυσίδα του PEO (παριστάνονται με κόκκινο χρώμα στο Σχήμα 1.6). Παράλληλα τα ιόντα λιθίου δημιουργούν δύο επιπλέον δεσμούς ιόντος-διπόλου με τα οξυγόνα δύο διαφορετικών ανιόντων $CF_3SO_3^-$.³¹ Η δομή αυτή του συμπλόκου είναι εξαιρετικά κρυσταλλική και δεσμεύει όλα τα ιόντα λιθίου στη στοιχειομετρική σύσταση. Παρόλα αυτά, όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 1.8, ο ηλεκτρολύτης με τη στοιχειομετρική συγκέντρωση ($[EO]:[Li^+] = 4:1$) εμφανίζει αξιόλογη ιοντική αγωγιμότητα: από $3 \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου έως $5 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ λίγο πριν από την τήξη του συμπλόκου κρυστάλλου.³⁰ Η παρατηρούμενη αγωγιμότητα οφείλεται στις ενδο-μοριακές κινήσεις των ιόντων Li^+ και $CF_3SO_3^-$, εντός του κρυσταλλικού συμπλόκου.³¹ Δηλαδή, παρόλο που τα ιόντα είναι δεσμευμένα στον κρύσταλλο μπορούν να κινούνται σε μακροσκοπικές αποστάσεις. Στη συνέχεια θα περιγράψουμε πως η κρυσταλλικότητα του συμπλόκου επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα και τις μηχανικές ιδιότητες του αρχέτυπου ηλεκτρολύτη.

1.7 Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του αρχέτυπου συστήματος $PEO/LiCF_3SO_3$

Σημαντική πληροφορία ως προς την ιδανική σύσταση του ηλεκτρολύτη μπορούμε να εξάγουμε από το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων. Για τον ιδανικό πολυμερικό ηλεκτρολύτη του τύπου $(PEO)_x LiCF_3SO_3$, το διάγραμμα έχει κατασκευαστεί με τη βοήθεια μετρήσεων περίθλασης ακτίνων X και Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.³² Σε συγκέντρωση 0.1 w/w (δηλαδή $[EO]:[Li^+] = 16:1$) εμφανίζεται το ευτηκτικό σημείο σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην περιοχή του ευτηκτικού σημείου εμφανίζεται μόνο η κρυσταλλική φάση του PEO, ενώ η κρυσταλλικότητα του συμπλόκου κρυστάλλου είναι μηδενική/χαμηλή. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την απευθείας μετάβαση από το κρυσταλλικό PEO στην υγρή (άμορφη) κατάσταση. Το γεγονός αυτό ενισχύει σημαντικά την ιοντική αγωγιμότητα, όπως θα αναλύσουμε διεξοδικά στη συνέχεια. Αντίθετα, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις άλατος εμφανίζονται δύο κρυσταλλικές δομές (του PEO και του συμπλόκου), που δεσμεύουν τα ιόντα λιθίου και περιορίζουν τη μεταφορική τους κίνηση και μειώνουν την ιοντική αγωγιμότητα. Η θερμοκρασία τήξης και ο βαθμός κρυστάλλωσης του συμπλόκου αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος. Η αύξηση αυτή του βαθμού κρυστάλλωσης απεικονίζεται και από τη μελέτη της μακροσκοπικής δομής (από τη διπλοθλαστικότητα του ηλεκτρολύτη) μέσω πειραμάτων Πολωτικής Οπτικής Μικροσκοπίας (ΠΟΜ) (Σχήμα 1.7β). Στη στοιχειομετρική σύσταση ($[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 4:1$), η μόνη οργανωμένη κρυσταλλική δομή είναι το σύμπλοκο.^{30,32}



Σχήμα 1.7: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη PEO/ LiCF_3SO_3 ($M_w(\text{PEO}) = 3900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Από την αναφορά [32]. Εικόνες από τη μελέτη της μακροσκοπικής δομής του υλικού μέσω της διπλοθλαστικότητας τους, από πειράματα Πολωτικής Οπτικής Μικροσκοπίας (ΠΟΜ). Οι εικόνες αναπαριστούν την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου σε μία θερμοκρασία πάνω από την τήξη του PEO για δύο συγκεντρώσεις άλατος. Η γραμμή της κλίμακας αντιστοιχεί σε 250 μm . Από την αναφορά [30].

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας για το αρχέτυπο σύστημα PEO/ LiCF_3SO_3 δείχνεται στο Σχήμα 1.8.³⁰ Οι μετρήσεις προέρχονται από το εργαστήριο μας

(Διδακτορική Διατριβή Γ. Ζαρδαλίδη). Παρατηρήθηκε ότι οι ηλεκτρολύτες με τις πιο αραιές συγκεντρώσεις σε LiCF_3SO_3 έχουν και τις υψηλότερες ιοντικές αγωγιμότητες, σε συμφωνία με το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων, αλλά σε αντίθεση με την Εξ. 1.10. Συγκεκριμένα, βρέθηκαν δύο μηχανισμοί ιοντικής αγωγιμότητας.³⁰ Ο πρώτος, ο οποίος έχει και τη μικρότερη συνεισφορά στην ιοντική αγωγιμότητα, σχετίζεται με ένδο-μοριακές κινήσεις των ιόντων Li^+ και CF_3SO_3^- , εντός του κρυσταλλικού συμπλόκου. Ο δεύτερος - και ο πιο αποτελεσματικός μηχανισμός - σχετίζεται με την έγχυση ιόντων λιθίου στην άμορφη φάση του PEO, κατά τη συνεχή τήξη του συμπλόκου κρυστάλλου.³⁰ Το σύμπλοκο μπορεί να χαρακτηριστεί ως μία δεξαμενή ιόντων λιθίου. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας είναι πολύπλοκη υποδηλώνοντας τις συνεχείς δομικές αλλαγές που συμβαίνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εξάρτηση αυτή δεν υπακούει ούτε σε μία εξάρτηση του τύπου Arrhenius ούτε σε μια εξάρτηση του τύπου Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). Η πρώτη περιγράφει εντοπισμένες (ανεξάρτητες) κινήσεις ιόντων με γραμμική εξάρτηση από το αντίστροφο της θερμοκρασίας και με μοναδική ενέργεια ενεργοποίησης, σύμφωνα με την εξίσωση:

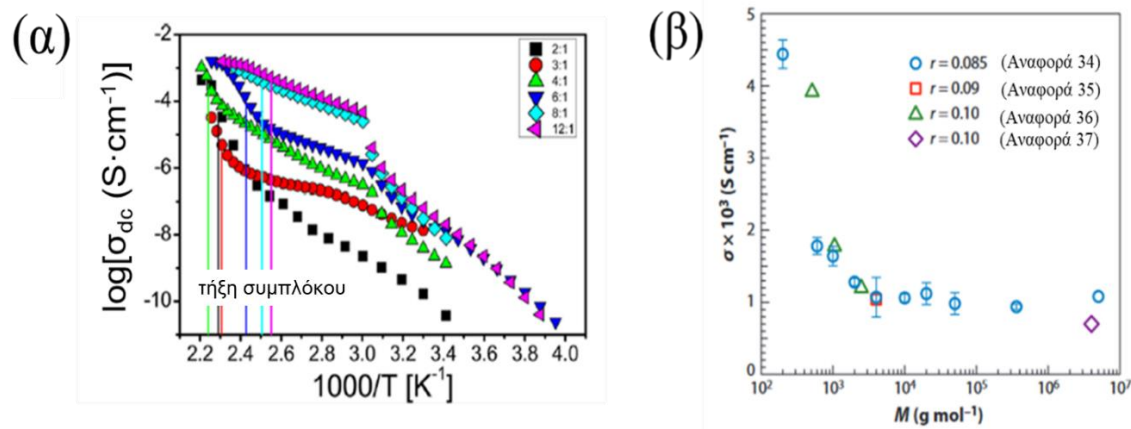
$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.12)$$

Εδώ σ_0 , είναι η dc-αγωγιμότητα στο όριο των πολύ υψηλών θερμοκρασιών, $E_a = d \ln \sigma_{dc} / dT$, είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και, R , είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Η VFT εξάρτηση περιγράφει μία ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1.13)$$

Εδώ, B , είναι μία παράμετρος ενεργοποίησης και T_0 , είναι η ιδανική θερμοκρασία υάλου, συνήθως 30 K κάτω από το σημείο υάλου. Όπως θα αναλύσουμε στη συνέχεια του κεφαλαίου, αυτή η θερμοκρασιακή εξάρτηση περιγράφει τη συζευγμένη κίνηση των ιόντων με την τμηματική δυναμική του πολυμερούς. Συγκεκριμένα, στις πιο αραιές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε μία απότομη αύξηση της αγωγιμότητας κατά την τήξη του PEO (υψηλής κρυσταλλικότητας), καθώς αυξάνει το ποσοστό της άμορφης φάσης στην οποία γίνεται η μεταφορά των ιόντων λιθίου. Στη συνέχεια, κατά τη συνεχή τήξη του συμπλόκου, εγχέονται

συνεχώς ιόντα λιθίου στην άμορφη φάση και η ιονική αγωγιμότητα αυξάνεται με ένα συνεχή τρόπο. Στην στοιχειομετρική συγκέντρωση, είναι έντονη η αύξηση της αγωγιμότητας στην περιοχή τήξης του συμπλόκου (η μόνη κρυσταλλική φάση), εξαιτίας της απελευθέρωσης μεγαλύτερου ποσοστού ιόντων λιθίου στην άμορφη φάση του PEO.³⁰

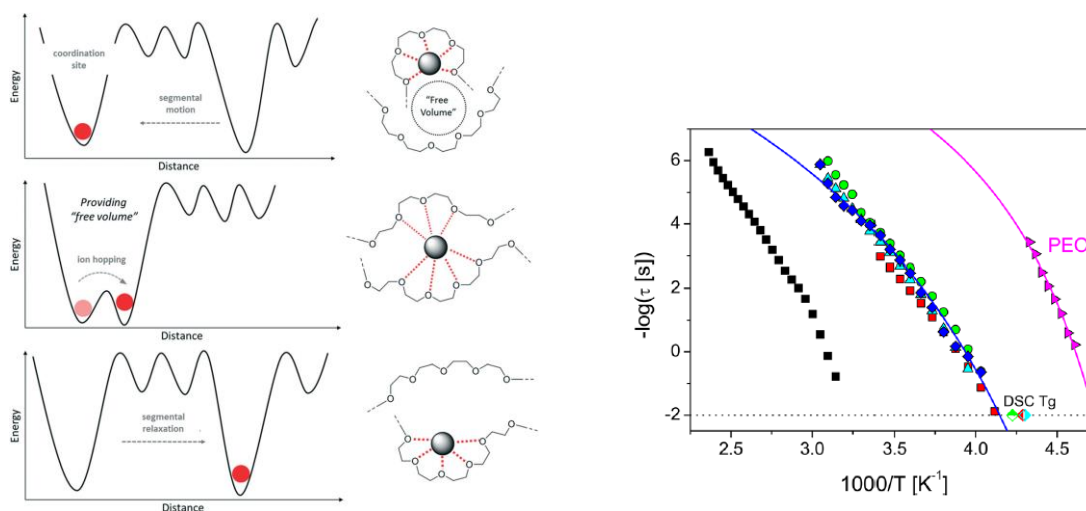


Σχήμα 1.8. (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της dc-ιοντικής αγωγιμότητας για το σύστημα PEO/LiCF₃SO₃ (με M_w PEO = 14 kg·mol⁻¹) με συγκεντρώσεις [EO]:[Li⁺] μεταξύ 12:1 και 2:1. Από την αναφορά [30]. (β) Ιοντική αγωγιμότητα ως συνάρτηση του μοριακού βάρους PEO για διάφορες συγκεντρώσεις άλατος LiN(CF₃SO₃)₂ (LiTFSI), $r = [Li]:[EO]$. Από την αναφορά [33].

Στο Σχήμα 1.8β απεικονίζεται η εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από το μοριακό βάρος για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες PEO/LiN(CF₃SO₃)₂ (PEO/LiTFSI). Στο διάγραμμα παρατηρούμε δύο περιοχές, η μία για μικρά μοριακά βάρη μέχρι 2000 g·mol⁻¹ και η δεύτερη για μεγαλύτερα μοριακά βάρη.³³ Η κίνηση των Li⁺ είναι συζευγμένη με την τμηματική δυναμική του πολυμερούς (όπως αναλύεται διεξοδικά στο επόμενο υποκεφάλαιο). Η τμηματική δυναμική δεν εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς και συνεπώς παρατηρήθηκε ασθενής εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από το μοριακό βάρος, στα μεγαλύτερα μοριακά βάρη (> 2000 g·mol⁻¹). Η ισχυρή εξάρτηση για τα μικρότερα μοριακά βάρη οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ελεύθερων άκρων. Είναι γνωστό ότι τα ελεύθερα άκρα μίας πολυμερικής αλυσίδας έχουν μεγαλύτερη ευκινησία και προσδίδουν ευκινησία στα ιόντα λιθίου.³³

1.7.1 Σύζευξη της ιοντικής κίνησης με την τμηματική δυναμική του πολυμερούς

Όπως προανέφερα, η κίνηση των Li^+ είναι συζευγμένη με την τμηματική δυναμική του PEO. Συγκεκριμένα, η μεταφορά του ιόντος πραγματοποιείται μέσω «αλμάτων των ιόντων» κατά μήκος της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς και περιγράφονται από το μοντέλο του ελεύθερου όγκου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.9α.³⁸



Σχήμα 1.9. (α) Το ενεργειακό προφίλ και η σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού μεταφοράς του ιόντος σύμφωνα με το μοντέλο του ελεύθερου όγκου. Από την αναφορά [38]. (β) Οι χρόνοι της τμηματικής ηρέμησης του καθαρού PEO (ματζέντα δεξιά-τρίγωνα) και του $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ηλεκτρολύτη με $x = 12$ (μπλε ρόμβοι). Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν προσομοιώσεις της VFT εξίσωσης για ένα περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος. Το σχήμα συμπεριλαμβάνει τη δυναμική της ιοντικής ευκινησίας η οποία είναι συζευγμένη με την τμηματική κίνηση ως ακολούθως: $x = 2$ (μαύρα τετράγωνα), $x = 4$ (κόκκινα τετράγωνα), $x = 8$ (πράσινοι κύκλοι) και $x = 12$ (μπλε τρίγωνα). Οι ρόμβοι σε χρόνο, $\tau = 100$ s, αναπαριστούν τη θερμοκρασία νάλου όπως προέκυψε από μετρήσεις των θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (τα σύμβολα έχουν το αντίστοιχο χρώμα). Από την αναφορά [30].

Η σύζευξη αυτή αποδεικνύεται και από το διάγραμμα των χρόνων ηρέμησης μέσω πειραμάτων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ($\Delta\Phi$). Στη $\Delta\Phi$ μελετάμε την διηλεκτρική συνάρτηση, $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, όπου, ε' , είναι το πραγματικό μέρος (γνωστό και ως διηλεκτρική σταθερά) και, ε'' , είναι το φανταστικό μέρος, αντιστοίχως ανάλογα της αποθήκευσης και της απώλειας ενέργειας. Από τις διηλεκτρικές απώλειες μπορούν να εξαχθούν οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης των μοριακών κινήσεων και να κατασκευαστεί το διάγραμμα των χρόνων ηρέμησης (Σχήμα 1.9β), όπως αναλύεται με περισσότερες

λεπτομέρειες στο Κεφάλαιο 5. Η σύζευξη της δυναμικής του πολυμερούς με την κίνηση των ιόντων αποδεικνύεται από τον μοναδικό μηχανισμό ηρέμησης ο οποίος συμπίπτει με αυτόν της ιοντικής αγωγιμότητας.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μία σημαντική θερμοκρασία για τη δυναμική των πολυμερών (άρα και των ιόντων) είναι η θερμοκρασία υάλου, T_g . Με τη μείωση της θερμοκρασίας, καθώς μεταβαίνουμε από την υγρή κατάσταση στην κατάσταση υάλου το μέτρο διάτμησης αυξάνει απότομα και παίρνει τιμές της τάξεως του, $G' = 10^{10} Pa$. Σύμφωνα με την εξίσωση του Maxwell για υαλώδη συστήματα, $\eta_g = G_g \cdot \tau$, η οποία συνδέει το ιξώδες με τους χαρακτηριστικούς χρόνους κίνησης των μορίων στην υαλώδη κατάσταση, το ιξώδες στη θερμοκρασία υάλου είναι της τάξης του $10^{12} Pa \cdot s$. Έτσι, τα χαρακτηριστικά της κατάστασης υάλου είναι όμοια με ένα ρευστό με εξαιρετικά αργά φαινόμενα ροής (χαρακτηριστικοί χρόνοι ηρέμησης $\sim 10^2 s$). Επιπλέον, βρέθηκε ότι η “υαλώδης κατάσταση” δεν είναι μία θερμοδυναμικά σταθερή φάση (εμφανίζει κάποιες ομοιότητες με τις μεταβάσεις 2^{ης} τάξης), αλλά εξαρτάται έντονα από το ρυθμό ψύξης (είναι κινητικής προέλευσης). Στη μοριακή κλίμακα, η θερμοκρασία υάλου σχετίζεται με το “πάγωμα” των συνεργατικών κινήσεων (α -μηχανισμός). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του α -μηχανισμού περιγράφεται από τη συνάρτηση VFT:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1.14)$$

σε αντιστοιχία με την εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας (Εξ. 1.13). Εδώ, τ_0 , είναι μία σταθερά χρόνου που αντιστοιχεί στο χαρακτηριστικό χρόνο στο όριο των πολύ υψηλών θερμοκρασιών, B , είναι μία παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού και T_0 , είναι η ιδανική θερμοκρασία υάλου που βρίσκεται κάτω από την μετρούμενη θερμοκρασία υάλου.

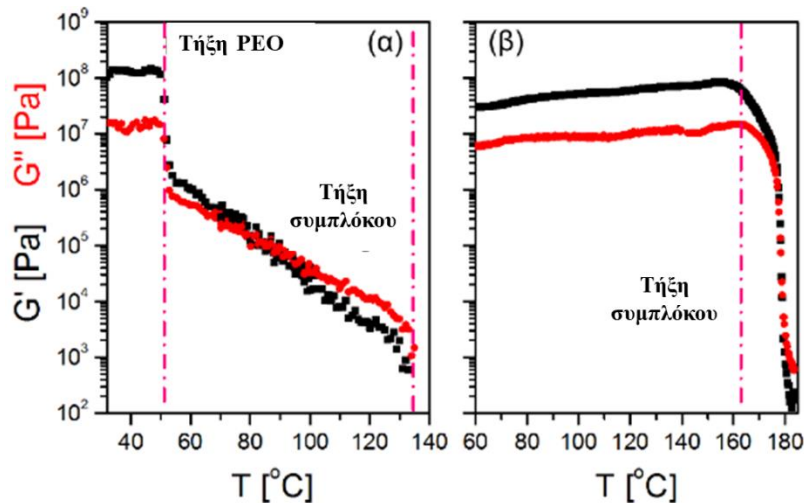
Επιστρέφοντας στο Σχήμα 1.9β, παρατηρούμε ότι ο α -μηχανισμός είναι διαφορετικής φύσεως στους εμπλουτισμένους με άλας ηλεκτρολύτες σε σύγκριση με το καθαρό PEO. Για παράδειγμα, στη στοιχειομετρική σύσταση $[EO]:[Li^+] = 4:1$, σχεδόν όλα τα οξυγόνα της αλυσίδας του PEO δημιουργούν δεσμούς ιόντος – διπόλου με τα ιόντα λιθίου. Ως αποτέλεσμα, η αλυσίδα γίνεται λιγότερο εύκαμπτη και εμφανίζει υψηλότερη θερμοκρασία υάλου. Κατά την πραγματοποίηση των τοπικών κινήσεων θα πρέπει να

συμμετέχουν και τα δεσμευμένα στην αλυσίδα κατιόντα και ανιόντα. Η ίδια δυναμική βρέθηκε και στις μη-στοιχειομετρικές συστάσεις $[EO]:[Li^+] = 12:1$ και $8:1$. Πιθανόν, σε αυτές τις περιπτώσεις η ύπαρξη του κρυσταλλικού PEO να αναγκάζει τα ιόντα να συγκεντρωθούν στις άμορφες περιοχές αυξάνοντας την τοπική συγκέντρωση του άλατος.³⁰

Από τα παραπάνω προκύπτει η ανάγκη αποσύζευξης της ιοντικής κίνησης από τον σύμπλοκο κρύσταλλο καθώς και η μείωση της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς. Στο Κεφάλαιο 2.4 εξετάζουμε τρόπους μείωσης της θερμοκρασίας υάλου και του βαθμού κρυστάλλωσης του PEO με χρήση ειδικών μακρομοριακών αρχιτεκτονικών.

1.8 Μηχανικές ιδιότητες του αρχέτυπου συστήματος

Για να βρει εφαρμογή ένας ΣΠΗ σε μπαταρίες ιόντων λιθίου εκτός από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα θα πρέπει να έχει και τις απαιτούμενες μηχανικές ιδιότητες ($G' \geq 10^8 Pa$). Το αρχέτυπο σύστημα δεν μπορεί να συνδυάσει ταυτόχρονα και τις δύο απαιτήσεις. Πιο αναλυτικά, στο Σχήμα 1.10 απεικονίζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης, G' , και απωλειών, G'' ($G^* = G' + iG''$), για δύο συστήματα PEO/LiCF₃SO₃ με συγκεντρώσεις άλατος $[EO]:[Li^+] = 12:1$ και $4:1$.³⁰ Το μέτρο ελαστικότητας του ηλεκτρολύτη με συγκέντρωση άλατος $[EO]:[Li^+] = 12:1$ παρουσιάζει ελαστική συμπεριφορά για θερμοκρασίες κάτω από τους 50 °C, εξαιτίας της συνύπαρξης του κρυσταλλικού PEO και του συμπλόκου. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες υπάρχει μία συνεχής τήξη του συμπλόκου, η οποία όπως προαναφέραμε προσφέρει ιόντα λιθίου στην άμορφη φάση του PEO. Τέλος, στους 130 °C υπάρχει η μετάβαση στην υγρή φάση.³⁰ Σε αυτές τις θερμοκρασίες η ιοντική αγωγιμότητα είναι μεν υψηλή (Σχήμα 1.8), αλλά οι μηχανικές ιδιότητες δεν είναι οι απαιτούμενες για εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Αντίθετα, στην περίπτωση της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης ($[EO]:[Li^+] = 4:1$) δείχθηκε ότι το PEO δεν κρυσταλλώνεται. Η μοναδική οργανωμένη φάση είναι το σύμπλοκο, που παραμένει σταθερό μέχρι τη γραμμή "liquidus". Το σύμπλοκο χαρακτηρίζεται από μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και πολύ ισχυρή οργάνωση, αλλά συνοδεύεται από σχετικά χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα (Σχήμα 1.8α).



Σχήμα 1.10. Μέτρο αποθήκευσης (τετράγωνα) και απωλειών (κύκλοι) για τα συστήματα (α) $(PEO)_{12}LiCF_3SO_3$ και (β) $(PEO)_4LiCF_3SO_3$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι $2 K \cdot min^{-1}$ και η γωνιακή συχνότητα $\omega = 10 rad \cdot s^{-1}$. Από την αναφορά [30].

Εξαιτίας της έλλειψης μηχανικής σταθερότητας που παρουσιάζει ο αρχέτυπος ηλεκτρολύτης το ενδιαφέρον στράφηκε προς τη μελέτη συμπολυμερών τα οποία αποτελούνται από μία "σκληρή φάση" (συνήθως ένα ομοπολυμερές με υψηλό σημείο υάλου) και μία "μαλακή φάση" (PEO εμπλουτισμένο με ένα άλας λιθίου). Η "μαλακή φάση" παρέχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ενώ η σκληρή νανοφάση παρέχει την απαιτούμενη μηχανική σταθερότητα. Πρόσφατες μελέτες προς αυτή την κατεύθυνση θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

1.9 Αναφορές

1. Ding, Y.; Cano, Z. P.; Yu, A.; Lu, J.; Chen, Z. Automotive Li – Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. *Electrochemical Energy Reviews* **2019**, *2*, 1-28.
2. Wu, Y.; *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Applications (electrochemical energy storage and conversion)* Ed. Y. Zhang, CRC Press, New York.
3. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **1976**, *32*, 751.
4. Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J-M. Electrical Energy Storage for the Grid: The Battery of Choices. *Science* **2011**, *334*, 928-935.
5. Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359-367
6. Ikeda, H.; Satto, T.; Tamura, H. *In Proc. Manganese Dioxide Symp.* Vol 1. Eds. A. Kozawa, R. Brodd, 1975.
7. Whittingham, M. S. Electrochemical energy storage and intercalation chemistry. *Science* **1976**, *192*, 1226.
8. Whittingham, M. S. *Chalcogenide battery*. US Patent 4009052.
9. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (6), 783-789.
10. Thackeray, M. M.; David, W. L. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. *Materials Research Bulletin* **1983**, *18* (4), 461-472.
11. Murphy, D. W.; Di Salvo, F. J.; Carides, J. N.; Waszczak, J. V. *Materials Research Bulletin* **1978**, *13* (12), 1395-1402.
12. Lazzari, M.; Scrosati, B. A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 773–774.
13. Gulzar, U.; Goriparti, S.; Miele, E.; Li, T.; Maidecchi, G.; Toma, A.; Angelis, F.D.; Capiglia, C.; Zaccaria, P. Next-generation textiles: from embedded supercapacitors to lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* **2016**, *4* (43), 14771-16800.
14. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* **2015**, *18*, 252-264.
15. Goriparti, S.; Miele, E.; Angelis, F. D.; Fabrizio, E. D.; Zaccaria, R. P.; Capiglia, C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2014**, *257*, 421-443.
16. Jiang, J.; Zhang, C. *In Fundamentals and Applications of Lithium-ion Batteries in Electric Drive Vehicles*. Wiley & Sons, Singapore, 2015.
17. Monroe, C.; Newman, J. The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, 396–404.
18. Sequeira, C. A. C.; Santos, D. M. F. (2010) *Polymer Electrolytes: Properties and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
19. Song, J. Y.; Wang, Y. Y.; Wan, C. C. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **1999**, *77* (2), 183-197.
20. Agrawal, R. C.; Pandey, G. P. Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *Journal of Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41* (22), 223001.
21. Almagir, M.; Abrahan, K. M. *Lithium Batteries, New Materials, Development and Perspectives* (Ed. By G. Pistoia) Elsevier: Amsterdam, 1994, p. 494.

22. Diederichsen, K. M.; McShane, E. J.; McCloskey, B. D. Promising Routes to a High Li⁺ Transference Number Electrolyte for Lithium Ion Batteries. *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 2563–2575.
23. Evans, J.; Vincent, C. A.; Bruce, P. G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer* **1987**, *28* (13), 2324–2328.
24. Bruce, P. G.; Hardgrave, M. T.; Vincent, C. A. The determination of transference numbers in solid polymer electrolytes using the Hittorf method. *Solid State Ionics* **1992**, *53-56*, Part 2, 1087–1094.
25. Doyle, M.; Newman, J. Analysis of Transference Number Measurements based on the Potentiostatic Polarization of Solid Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (10), 3465–3468.
26. Doyle, M.; Fuller, T. F.; Newman, J. The Importance of the Lithium Ion Transference Number in Lithium Polymer Cells. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2073–2081.
27. Balsara, N. P.; Newman, J. Relationship between steady-state current in symmetric cells and transference number of electrolytes comprising univalent and multivalent ions. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), 2720–2722.
28. Glynos, E.; Pantazis, C.; Sakellariou, G. Designing All-Polymer Nanostructured Solid Electrolytes: Advances and Prospects. *ACS Omega* **2020**, *5* (6), 2531–2540.
29. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976.
30. Zardalidis, G.; Ioannou, E. F.; Pispas, S.; Floudas, G. Relating Structure, Viscoelasticity, and Local Mobility to Conductivity in PEO/LiTf Electrolytes. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2705–2714.
31. Bruce, P. G.; Campbell, S. A.; Lightfoot, P.; Mehta, M. A. Polymer electrolytes: structure and electrode processes. *Solid State Ionics* **1995**, *78* (4), 191–198.
32. Valle, A.; Besner, S.; Prud'Homme, Comparative Study of Poly(ethylene oxide) Electrolytes Made with LiN(CF₃SO₂)₂ LiCF₃SO₃ and LiClO₄: Thermal Properties and Conductivity Behavior. *J. Electrochemica Acta*, **1992**, *37* (9), 1579–1583.
33. Halinan, D. T.; Balsara, N. P. Polymer Electrolytes. *Annu. Rev. Mat. Res.* **2013**, *43*, 503–525.
34. Teran, A. A.; Tang, M.H.; Mullin S.A.; Balsara, N.P. Effect of molecular weight on conductivity of polymer electrolytes. *Solid State Ionics* **2011**, *203*, 18–21.
35. Lascaud, S.; Perrier, M.; Vallee, A.; Besner, S.; Prudhomme, J.; Armand, M. Phase diagrams and conductivity behavior of poly(ethylene oxide)-molten salt rubbery electrolytes. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7469–7477.
36. Hayamizu, K.; Akiba, E.; Bando, T.; Aihara, Y. H-1, Li-7, and F-19 nuclear magnetic resonance and ionic conductivity studies for liquid electrolytes composed of glymes and polyetheneglycol dimethyl ethers of CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₃ (n = 3–50) doped with LiN(SO₂CF₃)₂. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5929–5939.
37. Kim, G-T.; Appetecchi, G.B.; Alessandrini, F.; Passerini, S. Solvent-free, PYR1ATFSI ionic liquid-based ternary polymer electrolyte systems. I. Electrochemical characterization. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 861–869.
38. Bresser, D.; Lyonard, S.; Iojoiu, C.; Picardeand, L.; Passerini, S. Decoupling segmental relaxation and ionic conductivity for lithium-ion polymer electrolytes. *Mol.Syst.Des.Eng.* **2019**, *4*, 779.

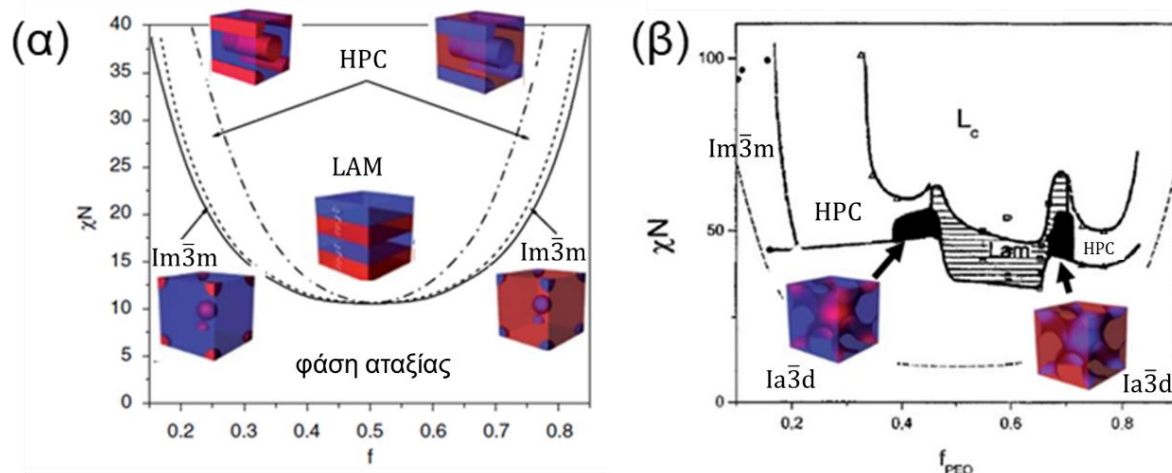
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Επίδραση της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στην αγωγιμότητα ΣΠΗ

2.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1, το αρχέτυπο σύστημα δεν εμφανίζει το μέτρο ελαστικότητας¹ που απαιτείται για την αποφυγή σχηματισμού δενδριτών στα ηλεκτρόδια. Έτσι, το ερευνητικό ενδιαφέρον στράφηκε προς τη μελέτη δισυσταδικών συμπολυμερών. Τα δισυσταδικά συμπολυμερή αποτελούνται από μία "σκληρή νανοφάση" (συνήθως ένα ομοπολυμερές με υψηλό σημείο υάλου, όπως το πολυστυρένιο) και μία "μαλακή νανοφάση" (πολυ(αιθυλενοξείδιο) εμπλουτισμένο με ένα άλας λιθίου).²⁻⁴ Η "μαλακή νανοφάση" παρέχει την απαιτούμενη υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ενώ η "σκληρή νανοφάση" τη μηχανική σταθερότητα. Ένα αρκετά μελετημένο δισυσταδικό συμπολυμερές είναι το πολυ(στυρένιο-*b*-αιθυλενοξείδιο) (PS-*b*-PEO).⁵⁻²⁰

Η αυτο-οργάνωση των A-B δισυσταδικών συμπολυμερών χαρακτηρίζεται από τις εξής παραμέτρους: την παράμετρο αλληλεπιδράσεων Flory-Huggins, χ , τον συνολικό αριθμό των επαναλαμβανόμενων μονάδων, $N_{\text{ολ}} = N_A + N_B$, το κλάσμα όγκου, f , και τον παράγοντα ασυμμετρίας των διαμορφώσεων των δύο πολυμερών (στατιστικού μήκους). Τέσσερις είναι οι πιο γνωστές μορφολογίες των συμπολυμερών AB: σφαίρες σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$), εξαγωνικά πακεταρισμένοι κύλινδροι (HPC), το διπλό γυροειδές ($\text{Ia}\bar{3}\text{d}$) και η φυλλοειδής μορφολογία (LAM). Οι μελέτες έχουν δείξει ότι οι δομές που σχηματίζουν ένα δισυνεχές δίκτυο, όπως το γυροειδές, παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη μηχανική αντοχή.⁶ Το θεωρητικό διάγραμμα για ένα γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές και το πειραματικό διάγραμμα φάσεων ενός δισυστακού συμπολυμερούς PEO-*b*-PI αναπαρίστανται στο Σχήμα 2.1. Οι θεωρίες που αναπτύχθηκαν για να περιγράψουν τη μορφολογία των δισυσταδικών συμπολυμερών χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τις τιμές του γινομένου χN . Η πρώτη κατηγορία αναφέρεται στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού ($\chi N \gg 100$), η δεύτερη περιγράφει το όριο του ασθενούς διαχωρισμού ($\chi N \sim 10$), στην οποία κυριαρχούν οι εντροπικοί όροι και αντιστοιχεί στην φάση της αταξίας (Dis). Η τρίτη κατηγορία αναφέρεται στις τιμές μεταξύ των ορίων των δύο πάνω κατηγοριών ($10 < \chi N < 100$).



Σχήμα 2.1. (α) Θεωρητικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων δισυσταδικών συμπολυμερών που προέκυψε από τη θεωρία μέσου πεδίου του Leibler. Το διάγραμμα αντιστοιχεί σε ομοπολυμερή με ίσους όγκους τμημάτων και ίσο στατιστικό μήκος. Οι εικόνες που απεικονίζουν τη δομή των φάσεων είναι από την αναφορά [2]. (β) Πειραματικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO-*b*-PI. Ο συμβολισμός των φάσεων είναι ο ακόλουθος: (L_c) κρυσταλλική φυλλοειδής μορφολογία, (LAM) άμορφη φυλλοειδής μορφολογία, (HPC) εξαγωνικά πακεταρισμένοι κύλινδροι, ($Ia\bar{3}d$) διασυνεχής κυβική δομή και ($Im\bar{3}m$) σφαίρες σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα. Στο διάγραμμα απεικονίζονται μόνο οι φάσεις ισορροπίας κατά τη ψύξη του δείγματος από τη φάση της αταξίας. Η διακεκομμένη γραμμή δίνει τη γραμμή σπινοειδούς αποσύνθεσης (*spinodal*) από τη θεωρία μέσου πεδίου του Leibler. Οι εικόνες είναι από την αναφορά [21].

2.2 Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων, ιοντική αγωγιμότητα και μέτρο ελαστικότητας σε γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή

Το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PEO έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία, καθώς συνδυάζει τις μηχανικές ιδιότητες του PS με την υψηλή αγωγιμότητα του PEO. Εξαιτίας της διαφορετικής πολωσιμότητας που εμφανίζουν το PS και το PEO, έχουν την τάση να διαχωρίζονται προς το σχηματισμό νανοφάσεων.^{5,19,22} Ο παράγοντας αλληλεπιδράσεων για τα συμμετρικά συμπολυμερή PS-*b*-PEO εμπλουτισμένα με LiTFSI, υπολογίστηκε από τον Balsara και τους συνεργάτες του, χρησιμοποιώντας την ανάλυση του παράγοντα δομής στην άμορφη φάση, σύμφωνα με τη εξίσωση:¹⁹

$$\chi_{\text{απουσία άλατος}} = \frac{0.01}{T} + \frac{1850}{TN} \quad (2.1)$$

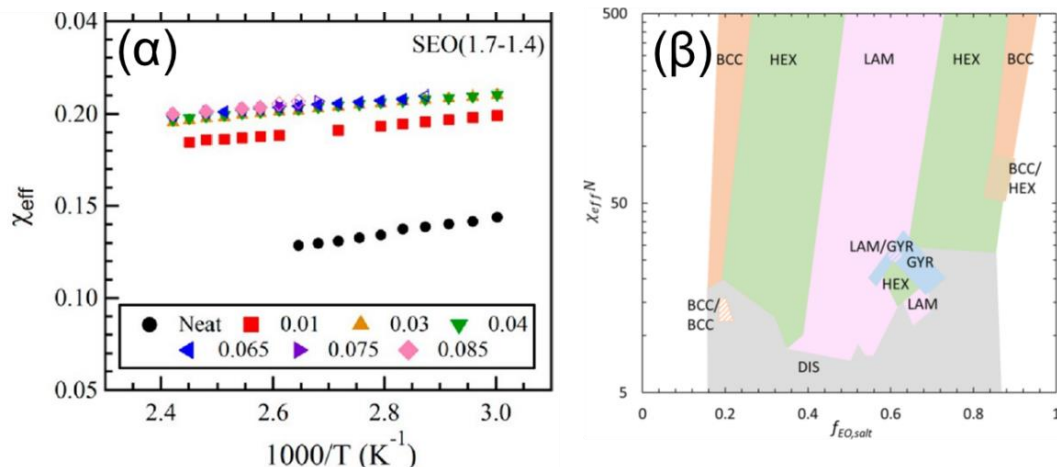
Βρέθηκε ότι η παράμετρος αλληλεπιδράσεων είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας, T , και του συνολικού βαθμού πολυμερισμού, N .¹⁹ Η προσθήκη του άλατος λιθίου, λόγω των αλληλεπιδράσεων με τα οξυγόνα της αλυσίδας του PEO, δημιουργεί μία τροποποιημένη αλυσίδα του PEO, η οποία χαρακτηρίζεται από μία νέα “ενεργό” παράμετρο αλληλεπιδράσεων, χ_{eff} . Παρατηρήθηκε, ότι η προσθήκη του άλατος αυξάνει τον παράγοντα αλληλεπιδράσεων τόσο σε συμμετρικά όσο και σε μη – συμμετρικά συμπολυμερή PS-*b*-PEO (Σχήμα 2.1(α)). Βρέθηκε ότι ο παράγοντας αλληλεπιδράσεων στα συμμετρικά συμπολυμερή περιγράφεται από την εξίσωση:¹⁹

$$\chi_{eff} = \chi_{\text{απουσία άλατος}} + \frac{0.0101T}{N} \left[1 - \exp\left(\frac{-22.4Tr}{N}\right) \right] \quad (2.2)$$

Στην Εξ. 2.2, r , είναι η συγκέντρωση του άλατος. Σε μία επέκταση της προηγούμενης εργασίας για μη-συμμετρικά συμπολυμερή PS-*b*-PEO προέκυψε η ενεργός παράμετρος αλληλεπιδράσεων, χρησιμοποιώντας την αυτό-συνεπή θεωρία μέσου πεδίου των Cochran-Fredrickson, σύμφωνα με την εξίσωση:²²

$$\chi_{eff} = \left[10.495 + C_1(f_{EO,\acute{\alpha}λας} - 0.5)^2 + C_2(f_{EO,\acute{\alpha}λας} - 0.5)^4 + C_3(f_{EO,\acute{\alpha}λας} - 0.5)^6 + C_4(f_{EO,\acute{\alpha}λας} - 0.5)^8 / N \right] \quad (2.3)$$

Στην Εξ. 2.3, $c_1 = 81.686$, $c_2 = -50.398$, $c_3 = 5882.2$ και $c_4 = -6856.3$, είναι οι συντελεστές της πολυωνυμικής προσομοίωσης. Δείχθηκε, ότι η ενεργός παράμετρος αλληλεπιδράσεων αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος.²² Από την εξίσωση Εξ. 2.3 παρατηρούμε ότι στο συμπολυμερές PS-*b*-PEO, το $\chi_{eff}N$ είναι μεγαλύτερο από 10.5. Έτσι, το συμπολυμερές βρίσκεται - ανάλογα με τη σύσταση - σε μία από τις νανοφάσεις, που απεικονίζονται στο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του Σχήματος 2.1.

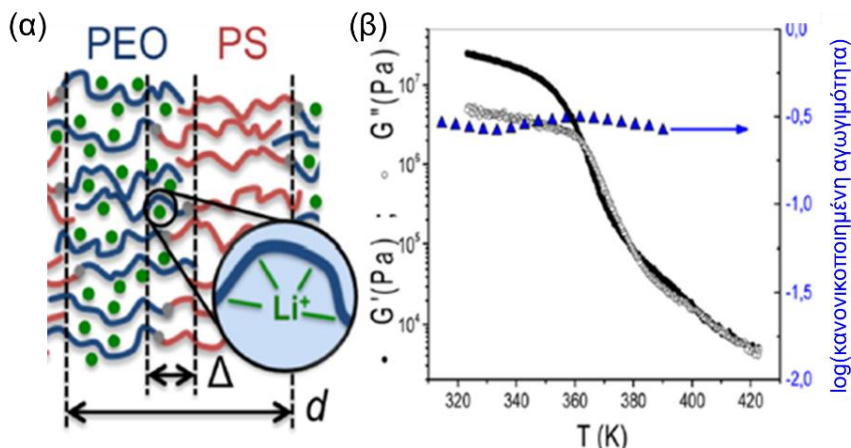


Σχήμα 2.2. (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενεργού παραμέτρου αλληλεπιδράσεων για το καθαρό και τα εμπλουτισμένα με άλας συμπολυμερή PS-b-PEO. Από την αναφορά [19]. (β) Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για τα συμπολυμερή PS-b-PEO εμπλουτισμένα με $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (LiTFSI) στους 100°C , χρησιμοποιώντας την Εξ. 2.3. Ο συμβολισμός των φάσεων είναι ο ακόλουθος: (LAM) φυλλοειδής μορφολογία, (HEX) εξαγωνικά πακεταρισμένοι κύλινδροι, (GYR) δισυνεχής κυβική δομή και (BCC) σφαίρες σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα. Η συνύπαρξη των φάσεων δηλώνεται με κάθετες πλάγιες γραμμές στις χρωματισμένες περιοχές. Από την αναφορά [22].

Παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματα των δισυσταδικών συμπολυμερών, μετρήσεις της ιοντικής αγωγιμότητας έδειξαν ότι τα δισυσταδικά συμπολυμερή έχουν σημαντικά μικρότερες αγωγιμότητες από αυτές του ομοπολυμερούς ηλεκτρολύτη, εξαιτίας της μη – αγωγίμης φάσης του PS, αλλά και άλλων παραγόντων που θα συζητήσουμε πιο κάτω.⁵ Σε κάθε περίπτωση, στα συμπολυμερή αναφερόμαστε στην κανονικοποιημένη αγωγιμότητα (σύμφωνα με το κλάσμα όγκου της αγωγίμης φάσης, f_{EO-Li}) ως:⁵

$$\sigma_n = \frac{\sigma_{SEO-LiTf}}{f_{EO-Li}\sigma_{PEO-Li}} \quad (2.4)$$

Παρά τη μικρότερη ιοντική αγωγιμότητα των συμπολυμερών PS-b-PEO/LiCF₃SO₃ σε σχέση με το ομοπολυμερές PEO/LiCF₃SO₃, τα μέτρα ελαστικότητας ήταν σαφώς αυξημένα σε σύγκριση με τον αρχέτυπο ηλεκτρολύτη και αυτό εξαιτίας της παρουσίας της σκληρής φάσης του PS. (Σχήμα 2.2(β))



Σχήμα 2.3. Σχηματική απεικόνιση της χαρακτηριστικής δομής των ηλεκτρολυτών βασιζόμενων στο PS-b-PEO. Με, Δ , σημειώνεται το εύρος της διεπιφανειακής περιοχής ενώ d είναι το χαρακτηριστικό μήκος της φυλλοειδούς μορφολογίας. Μέτρο αποθήκευσης (γεμάτα μαύρα σύμβολα) και μέτρο απωλειών (ανοιχτά μαύρα σύμβολα), όπως επίσης και η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα του PS-b-PEO ηλεκτρολύτη (Εξ. 2.4) με συγκέντρωση άλατος $[EO]:[Li^+] = 12:1$. Από την αναφορά [5].

2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ιοντική αγωγιμότητα των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών

Παρά τη μοριακή απλότητα των συμπολυμερών, υπάρχουν διάφοροι μικροσκοπικοί^{5,12,16,19,26,27} αλλά και μακροσκοπικοί^{11,14,18,23,24,25,28,29} παράγοντες που επηρεάζουν τον μηχανισμό της μεταφοράς του ιόντος. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, το πάχος της νανοδομής και το πάχος της διεπιφάνειας μεταξύ των δύο συστάδων είναι σημαντικοί παράγοντες.^{5,12,16,19,26,27} Σε μακροσκοπικό επίπεδο, τα χαρακτηριστικά της φυλλοειδούς μορφολογίας, όπως ο προσανατολισμός της μορφολογίας, το μέγεθος των κόκκων, τα όρια των κόκκων και φαινόμενα διαβροχής των ηλεκτροδίων κάνουν πιο πολύπλοκη τη μεγιστοποίηση της ιοντικής αγωγιμότητας.^{11,14,18,23,24,25,28,29} Μία εξίσωση που συνοψίζει όλους τους παράγοντες επίδρασης που καθορίζουν την ιοντική αγωγιμότητα είναι η ακόλουθη:

$$\sigma = w b m \varphi \sigma_0 \quad (2.5)$$

Στην Εξ. 2.5, σ_0 , είναι η αγωγιμότητα του αντίστοιχου ομοπολυμερούς ηλεκτρολύτη και w , b , m , φ διάφοροι παράγοντες που μειώνουν την αγωγιμότητα. Πιο αναλυτικά, οι παράγοντες που υπεισέρχονται στην Εξ. 2.5 είναι:

- η μορφολογία και η κατευθυντικότητα της αγώγιμης φάσης (m)

Το, m , περιγράφει την επίδραση της μορφολογίας και λαμβάνει υπόψη την επίδραση της κατευθυντικότητας της αγώγιμης φάσης. Τα ιόντα λιθίου κινούμενα στη φάση του PEO διασχίζουν μακροσκοπικές αποστάσεις ~ 100 μm . Σε αυτές τις διαστάσεις εμφανίζεται ένα μεγάλο πλήθος από κόκκους που μπορούν να ποικίλουν τόσο σε μέγεθος όσο και στη χωρική τους κατανομή. Ο κόκκος περιγράφει μία περιοχή στην οποία τα επίπεδα της φυλλοειδούς μορφολογίας μπορούν να θεωρηθούν προσανατολισμένα/παράλληλα. Για την κίνηση των ιόντων εντός των κόκκων η κατευθυντικότητα των αγώγιμων καναλιών και ο προσανατολισμός της μορφολογίας είναι σημαντικοί παράγοντες. Αν ο προσανατολισμός π.χ. της φυλλοειδούς μορφολογίας είναι παράλληλος με την κίνηση των ιόντων (δηλαδή κατά μήκος της απόστασης ανόδου – καθόδου) τότε αυτά μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στο μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας. Αντίθετα, αν ο προσανατολισμός της φυλλοειδούς μορφολογίας είναι κάθετος στην κίνηση των ιόντων τότε η κίνησή τους διακόπτεται από τις μη αγώγιμες περιοχές, μη συνεισφέροντας στον μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας (Σχήμα 2.4). Γενικά, η κίνηση των ιόντων γίνεται στις τρεις διαστάσεις. Ωστόσο, στην περίπτωση τυχαία προσανατολισμένης φυλλοειδούς μορφολογίας (εξαγωνικά πακεταρισμένων κυλίνδρων) η κίνηση των ιόντων περιορίζεται στις δύο (μία) διαστάσεις και έτσι το, m , λαμβάνει τιμές $2/3$ ($1/3$).



Σχήμα 2.4. Επίδραση του προσανατολισμού του κόκκου στην dc -αγωγιμότητα σε ένα σύστημα που οργανώνεται σε φυλλοειδή μορφολογία. Τα μπλε και κόκκινα στρώματα αναπαριστούν τις αγώγιμες και μη αγώγιμες περιοχές, αντίστοιχα. Από την αναφορά [17].

- το μέγεθος και τα σύνορα των κόκκων (b)

Η παράμετρος, b , λαμβάνει υπόψη τις επιδράσεις από τα σύνορα και το μέγεθος των κόκκων. Η ύπαρξη σημείων καμπής στα αγώγιμα κανάλια προκαλεί ασυνέχειες στις

αγώγιμες περιοχές μεταβάλλοντας τη συνδεσιμότητα των αγώγιμων καναλιών και περιορίζοντας τη μεταφορά του ιόντος.^{17,24,25}

- το ποσοστό της αγώγιμης φάσης (ϕ)

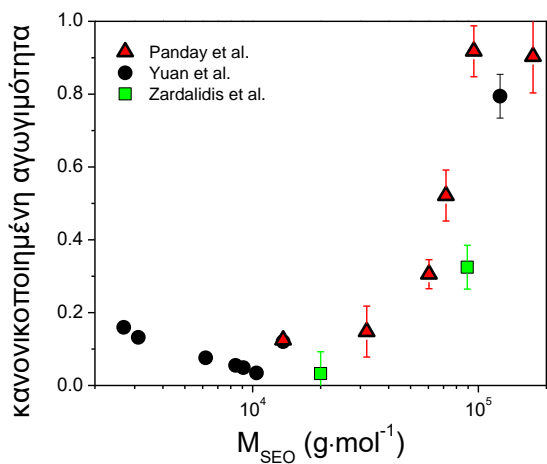
Προφανώς αύξηση του ποσοστού της αγώγιμης φάσης αυξάνει την ιοντική αγωγιμότητα, καθώς η μεταφορά των ιόντων μπορεί να γίνεται στις τρεις διαστάσεις μέσα σε κάθε κόκκο.

- η διαβροχή των ηλεκτροδίων (w)

Το, w , αναφέρεται στην επίδραση της διαβροχής των ηλεκτροδίων από την κάθε φάση. Σε προηγούμενη μελέτη⁵ που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριό μας δείχθηκε ότι σε θερμοκρασίες πάνω από την τήξη του συμπλόκου, η φάση του PS έχει μεγαλύτερη τάση να διαβρέχει τα ηλεκτρόδια. Ως αποτέλεσμα, κάποια στρώματα της φυλλοειδούς μορφολογίας είναι προσανατολισμένα παράλληλα προς τα ηλεκτρόδια (δηλαδή έχουν τον λάθος προσανατολισμό, μειώνοντας την ευκινήσια των ιόντων και κατ' επέκταση την ιοντική αγωγιμότητα).^{5,29}

- το μοριακό βάρος

Η ιοντική αγωγιμότητα των PS-*b*-PEO συμπολυμερών εξαρτάται ισχυρά από το μοριακό βάρος της αγώγιμης φάσης του PEO, σε αντίθεση με το αρχέτυπο σύστημα του ομοπολυμερούς.¹⁴ Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι για τα συστήματα με μοριακό βάρος μεταξύ 3000 g·mol⁻¹ και 10000 g·mol⁻¹ η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα ελαττώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5 Κανονικοποιημένη αγωγιμότητα συναρτήσει του μοριακού βάρους του SEO. Τα κόκκινα τρίγωνα προέρχονται από την αναφορά [14] και οι μαύροι κύκλοι προέρχονται από την αναφορά [13]. Το άλας που χρησιμοποιήθηκε σε αυτές τις μελέτες ήταν το LiN(CF₃SO₃)₂ (LiTFSI). Τα πράσινα τετράγωνα προέρχονται από την αναφορά [5] στην οποία χρησιμοποιήθηκε LiCF₃SO₃ ως άλας.

Το φαινόμενο αυτό εξηγήθηκε από την επίδραση του, χN , στο εύρος της διεπιφάνειας PS-*b*-PEO.^{5,19} Το εύρος της διεπιφάνειας μπορεί να εκτιμηθεί μέσω της εξίσωσης:^{30,31} (Semenov, όριο ασθενούς διαχωρισμού)

$$\Delta = \frac{2a}{\sqrt{6\chi}} \left(1 + \frac{1.34}{(\chi N)^{1/3}} \right) \quad (2.6)$$

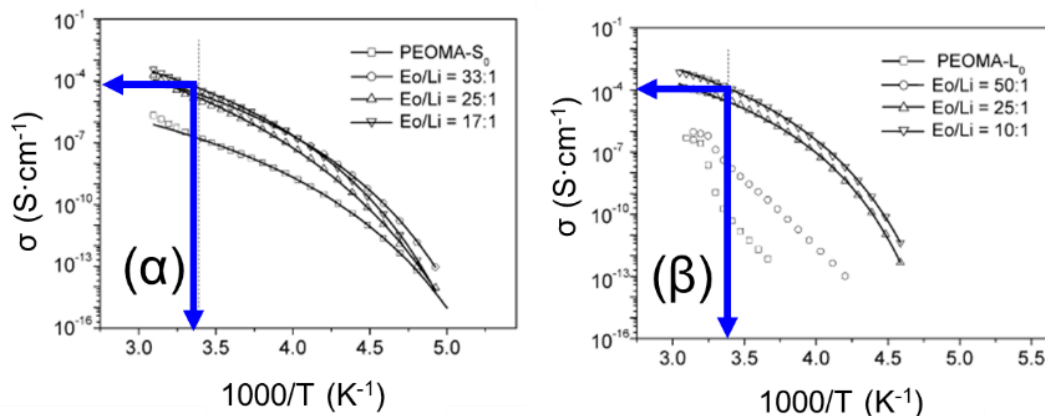
Όπου, a , είναι το στατιστικό μήκος του πολυμερούς. Ο λόγος της διεπιφανειακής περιοχής προς το συνολικό πάχος της φυλλοειδούς μορφολογίας, Δ/d , καθορίζει το τοπικό περιβάλλον μέσα στο οποίο κινούνται τα ιόντα. Βρέθηκε ότι είναι μεγαλύτερος για το σύστημα μικρού μοριακού βάρους σε σχέση με το σύστημα μεγάλου μοριακού βάρους. Για μικρά μοριακά βάρη, τα ιόντα λιθίου βρίσκονται αναγκαστικά σε μία μεγάλη διεπιφανειακή περιοχή, όπου η τμηματική κίνηση του PEO καθορίζεται και από τον βαθμό της τοπικής ανάμειξης με το PS. Η αγωγιμότητα στη συνέχεια αυξάνει καθώς αυξάνει το μοριακό βάρος της συστάδας και φτάνει μέχρι ένα πλατό για μεγάλα μοριακά βάρη (της τάξης των 100 kg·mol⁻¹). Όσο μεγαλώνει το μοριακό βάρος, η διεπιφανειακή περιοχή στενεύει, ενώ αυξάνεται η καθαρή αγωγίμη περιοχή του PEO, αυξάνοντας την ιοντική αγωγιμότητα.¹¹

Επιπλέον, βρέθηκε ότι οι ηλεκτρολύτες εμπλουτισμένοι με το άλας LiN(CF₃SO₃)₂ εμφανίζουν υψηλότερες αγωγιμότητες σε σύγκριση με τους ηλεκτρολύτες που είναι εμπλουτισμένοι με LiCF₃SO₃. Αυτό αποδόθηκε (α) στη μικρότερη ενέργεια σύνδεσης ανιόντος – κατιόντος και (β) στη μεγαλύτερη επιδιάλυτωση³² που εμφανίζει το LiN(CF₃SO₃)₂ σε σύγκριση με το LiCF₃SO₃. Αυτή την παράμετρο θα την εξετάσουμε διεξοδικά στο Κεφάλαιο 8.

2.4 Συμπολυμερή με πιο πολύπλοκες αρχιτεκτονικές

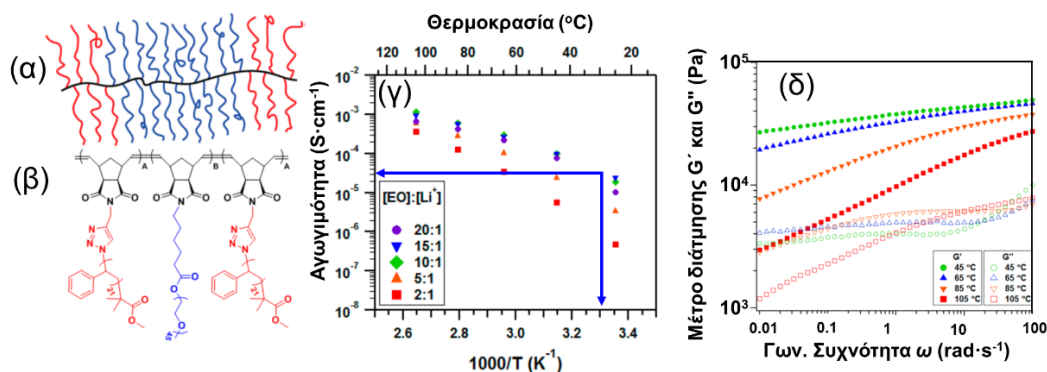
Η υψηλή κρυσταλλικότητα που εμφανίζει τόσο το PEO όσο και το σύμπλοκο, στην περίπτωση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών, ελαττώνει σημαντικά την ιοντική αγωγιμότητα. Έτσι, επόμενος στόχος, πέρα από την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, είναι η καταστολή της κρυστάλλωσης τόσο του PEO όσο και του συμπλόκου. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι μέσω της τροποποίησης της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής.³²⁻³⁵ Μία πιθανή μακρομοριακή αρχιτεκτονική (η οποία έχει προταθεί και σε δισυσταδικά^{32,33} και σε τρισυσταδικά³⁴ συμπολυμερή) είναι η *εμβολιασμένη* αρχιτεκτονική. Σύμφωνα με

βιβλιογραφικές αναφορές, η αρχιτεκτονική αυτή δίνει τη δυνατότητα για μείωση ή ακόμη και καταστολή της κρυστάλλωσης του PEO και του συμπλόκου. Συγκεκριμένα, μία σειρά εμβολιασμένων συμπολυμερών PEO-g-PEG εμπλουτισμένων με LiCF_3SO_3 , μελετήθηκε από τον Park και τους συνεργάτες του³³. Δείχθηκε ότι η εμβολιασμένη αρχιτεκτονική οδηγεί σε άμορφους ηλεκτρολύτες και αυξάνει την ικανότητα επιδιалύτωσης των αλάτων σε σύγκριση με τη γραμμική αρχιτεκτονική. Σε μία άλλη εργασία, ο Zhang και οι συνεργάτες του³⁴ μελέτησαν ηλεκτρολύτες βασισμένους σε συμπολυμερή με εμβολιασμένες αλυσίδες PEO σε μορφή βούρτσας χρησιμοποιώντας πολυ(αιθυλενογλυκόλη)-*b*-μεθακρυλικό μεθυλαιθέρα, ως το μακρομόριο εμπλουτισμένο με LiCF_3SO_3 . Παρατηρήθηκε ότι ο συνδυασμός της εμβολιασμένης αρχιτεκτονικής με μικρές εμβολιασμένες αλυσίδες (5 επαναλαμβανόμενες μονάδες) οδηγεί σε πλήρως άμορφους ηλεκτρολύτες για όλες τις συγκεντρώσεις (Σχήμα 2.6). Αντίθετα, οι πιο μεγάλες αλυσίδες PEO (με βαθμό πολυμερισμού $x = 23$) εμφάνιζαν αυξημένη τάση για κρυστάλλωση του PEO για τις πιο αραιές συγκεντρώσεις άλατος. Παρατηρήθηκε μία μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα της τάξης του $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, οι μηχανικές ιδιότητες δεν ήταν οι απαιτούμενες ($G' \sim 10^4 - 10^5$ σε θερμοκρασία 254 K) για εφαρμογή σε μπαταρίες ιόντων λιθίου.



Σχήμα 2.6. (α,β) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες με αρχιτεκτονική βούρτσας με τις (α) μικρές και (β) μεγάλες πλευρικές αλυσίδες PEO εμπλουτισμένες με LiCF_3SO_3 σε διάφορες συγκεντρώσεις (τα σύμβολα είναι πειραματικά δεδομένα και οι γραμμές είναι VFT προσομοιώσεις). Οι κατακόρυφες γραμμές δείχνουν τη θερμοκρασία δωματίου (295 K). Από την αναφορά [34].

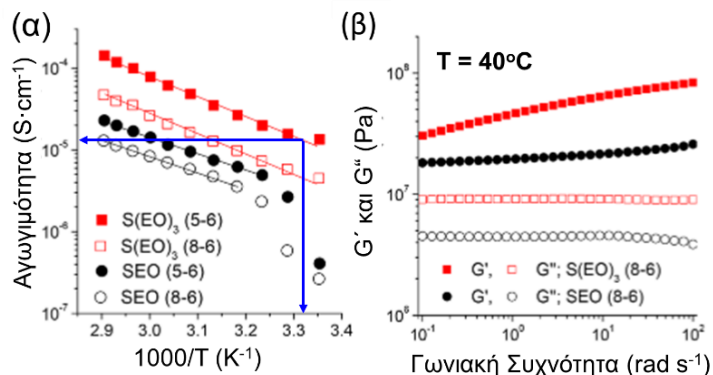
Η επίδραση της εμβολιασμένης μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στην αγωγιμότητα μελετήθηκε και από τον Grubbs και τους συνεργάτες του³⁵ σε ABA τρισυσταδικά συμπολυμερή με μικτές εμβολιασμένες αλυσίδες πολυστυρενίου (1^ο τμήμα, $N_{PS} = 21$) και πολυ(αιθυλενοξειδίου) (2^ο τμήμα, $N_{PEO} = 45$) σε μία κύρια αλυσίδα από πολυ(νορβορνένιο). Η χημική δομή των ηλεκτρολυτών απεικονίζεται στο Σχήμα 2.7. Βρέθηκε ότι η εμβολιασμένη αρχιτεκτονική των τρισυσταδικών συμπολυμερών οδηγεί στην καταστολή της κρυστάλλωσης του PEO για συγκεντρώσεις άλατος $2 \leq [EO]:[Li^+] \leq 10$. Οι αγωγιμότητες ($\sigma \sim 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου) ήταν παρόμοιες ή λίγο υψηλότερες από αυτές των γραμμικών συμπολυμερών PS-*b*-PEO με τον ίδιο ηλεκτρολύτη. Αυτό το απέδωσαν στις διαφορές στη διάχυση των ιόντων Li^+ στις δύο αρχιτεκτονικές. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, το μέτρο ελαστικότητας σε θερμοκρασία 45 °C (δεν δίνεται σε θερμοκρασία δωματίου) ήταν $G' \sim 5 \times 10^4 \text{ Pa}$, μικρότερο μέτρο ελαστικότητας από τα αντίστοιχα γραμμικά συμπολυμερή.³⁵



Σχήμα 2.7. (α) Απεικόνιση του ABA τρισυσταδικού πολυμερούς με μορφή βούρτσας. Μαύρο = πολυνορβορνένιο, κόκκινο = πολυστυρένιο, και μπλε = πολυ(αιθυλενοξειδίο). (β) Χημική δομή του gPS-gPEO-gPS. (γ) Ιοντική αγωγιμότητα σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του άλατος $[EO]:[Li^+]$ για τα τρισυσταδικά πολυμερή (A) gPS₁₁-gPEO₇₈-gPS₁₁ και (B) gPS₁₅-gPEO₁₁₉-gPS₁₅. (δ) Μέτρο αποθήκευσης και απωλειών για τα τρισυσταδικά συμπολυμερή gPS₁₁-gPEO₇₈-gPS₁₁ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συχνότητας. Από την αναφορά [35].

Μία άλλη μακρομοριακή αρχιτεκτονική (M. J. Park και συνεργάτες της³⁶) βασίστηκε σε μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή αποτελούμενα από τρία τμήματα PEO συνδεδεμένα σε μία αλυσίδα PS ((PS(PEO)₃)).³⁶ Έδειξαν ότι η αρχιτεκτονική των μικτόκλιωνων αστεροειδών συμπολυμερών οδηγεί σε ταυτόχρονη αύξηση της ιοντικής

αγωγιμότητας και του μέτρου ελαστικότητας κατά ένα παράγοντα 2-30 σε σχέση με τους αντίστοιχους γραμμικούς PS-*b*-PEO ηλεκτρολύτες (Σχήμα 2.8). Αυτό αποδόθηκε στη μείωση της κρυσταλλικότητας του PEO εξαιτίας της αστεροειδούς αρχιτεκτονικής. Η ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου ήταν, $\sigma \sim 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ταυτόχρονα, το μέτρο ελαστικότητας σε θερμοκρασία 40 °C ήταν περίπου 10^8 Pa (Σχήμα 2.7δ) δηλαδή πολύ κοντά στις απαιτήσεις για εφαρμογές.



Σχήμα 2.8. (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντική αγωγιμότητας (κάτω αριστερά) και (β) εξάρτηση από τη συχνότητα του μέτρου αποθήκευσης (γεμάτα σύμβολα) και του μέτρου απωλειών (ανοιχτά σύμβολα) των PS-*b*-PEO και PS-*b*-(PEO)₃ με το ίδιο μοριακό βάρος και την ίδια συγκέντρωση άλατος $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 0.06$, σε θερμοκρασία 40 °C. Από την αναφορά [36].

2.5 Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού ΣΠΗ

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι τα εμβολιασμένα πολυμερή με μικρές αλυσίδες PEO μειώνουν την κρυσταλλικότητα του PEO όσο και του συμπλόκου κρυστάλλου. Γι' αυτό το λόγο ερευνώντας την πιο κατάλληλη αρχιτεκτονική του ΣΠΗ για τη μεταφορά των ιόντων λιθίου, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση (στο εργαστήριο του Δρ. Αστ. Πίσπα, στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (Ε.Ι.Ε.) μικρών αλυσίδων PEO πυκνά εμβολιασμένων σε μία κύρια αλυσίδα από πολυ(υδροξυ-στυρένιο) (PHOS) καθώς και του αντίστοιχου συμπολυμερούς με το πολυστυρένιο ως η δεύτερη συστάδα.³⁷ Ο σχεδιασμός βασίστηκε στη γνώση που προέκυψε από τα προηγούμενα συστήματα. Οι πυκνά εμβολιασμένες αλυσίδες του PEO παρέχουν την συνήθη “εύπλαστη” φάση για τη μεταφορά των ιόντων αποτελούμενη από μεγάλο αριθμό ελεύθερων άκρων που μειώνουν τη θερμοκρασία υάλου και αυξάνουν την ευκινησία τόσο

του PEO όσο και του ιόντος Li. Επιπλέον, η κύρια αλυσίδα από PS παρέχει την απαιτούμενη μηχανική σταθερότητα. Όπως θα δείξουμε στο Κεφάλαιο 7, οι πυκνά εμβολιασμένες αλυσίδες PEO σε μία κύρια αλυσίδα από PHOS έχουν ως αποτέλεσμα ιοντικές αγωγιμότητες που είναι παραπλήσιες ή και υψηλότερες από τις ιοντικές αγωγιμότητες των αντίστοιχων ομοπολυμερών ηλεκτρολυτών PEO/LiCF₃SO₃. Ταυτόχρονα, το συμπολυμερές με το PS (PS-*b*-(PHOS-*g*-PEO)) εμφανίζει αυξημένη μηχανική σταθερότητα.

2.6 Αναφορές

1. Zardalidis, G.; Ioannou, E. F.; Pispas, S.; Floudas, G. Relating Structure, Viscoelasticity, and Local Mobility to Conductivity in PEO/LiTf Electrolytes. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2705-2714.
2. Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *In Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications*; Wiley- Interscience: New York, 2002.
3. Hamley, I. W. *Developments in Block Copolymer Science and Technology*; John Wiley: Oxford, 2004.
4. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block Copolymers – Designer Soft Materials. *Phys. Today* **1999**, *52*, 32.
5. Zardalidis, G.; Gatsouli, K.; Pispas, S.; Mezger, M.; Floudas, G. Ionic Conductivity, Self-Assembly, and Viscoelasticity in Poly(styrene-*b*- ethylene oxide) Electrolytes Doped with LiTf. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7164–7171
6. Ruzette, A.-V. G.; Soo, P. P.; Sadoway, D. R.; Mayes, A. M. Melt - Formable Block Copolymer Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A537–A543.
7. Epps, T. H.; Bailey, T. S.; Waletzko, R.; Bates, F. S. Phase Behavior and Block Sequence Effects in Lithium Perchlorated – Doped Poly(isoprene-*b*-styrene-*b*-ethylene oxide) and Poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-ethylene oxide) and Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2873–2881.
8. Cho, B.-K.; Jain, A.; Gruner, S. M.; Wiesner, U. Mesophase Structure - Mechanical and Ionic Transport Correlations in Extended Amphiphilic Dendrons. *Science* **2004**, *305*, 1598–1601.
9. Niitani, T.; Shimada, M.; Kawamura, K.; Dokko, K.; Rho, Y.-H.; Kanamura, K. Synthesis of Li⁺ Ion Conductive PEO-PSt Block Copolymer Electrolyte with Microphase Separation Structure. *Electrochem. and Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A385–A388.
10. Kim, S. H.; Misner, M. J.; Yang, L.; Gang, O.; Ocko, B. M.; Russell, T. P. Salt Complexation in Block Copolymer Thin Films. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8473–8479.
11. Singh, M.; Odusanya, O.; Wilmes, G. M.; Eitouni, H. B.; Gomez, E. D.; Patel, A. J.; Chen, V. L.; Park, M. J.; Fragouli, P.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Cookson, D.; Balsara, N. P. Effect of Molecular Weight on the Mechanical and Electrical Properties of Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4578–4585.
12. Gomez, E. D.; Panday, A.; Feng, E. H.; Chen, V.; Stone, G. M.; Minor, A. M.; Kisielowski, C.; Downing, K. H.; Borodin, O.; Smith, G. D.; Balsara, N. P. Effect of Ion Distribution of Conductivity of Block Copolymer Electrolytes. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1212–1216.
13. Yuan, R.; Teran, A. A.; Gurevitch, I.; Mullin, S. A.; Wanakule, N. S.; Balsara, N. P. Ionic Conductivity of Low Molecular Weight Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **2013**, *46*, 914–921.
14. Panday, A.; Mullin, S.; Gomez, E. D.; Wanakule, N.; Chen, V. L.; Hexemer, A.; Pople, J.; Balsara, N. P. Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Conductivity of Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4632–4637.
15. Young, W.-S.; Brigandi, P. J.; Epps, T. H., III. Crystallization- Induced Lamellar-to-Lamellar Thermal Transition in Salt-Containing Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6276–6279.

16. Young, W.-S.; Epps, T. H., III. Salt Doping in PEO-Containing Block Copolymers: Counterion and Concentration Effects. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2672–2678.
17. Young, W.-S.; Kuan, W.-F.; Epps, T. H., III. Block Copolymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2014**, *52*, 1–16.
18. Young, W.-S.; Epps, T. H., III. Ionic Conductivities of Block Copolymer Electrolytes with Various Conducting Pathways: Sample Preparation and Processing Considerations. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4689–4697.
19. Teran, A. A.; Balsara, N. P. Thermodynamics of Block Copolymers with and without Salt. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 4–17.
20. Teran, A. A.; Mullin, S. A.; Hallinan, D. T., Jr.; Balsara, N. P. Discontinuous Changes in Ionic Conductivity of a Block Copolymer Electrolyte through an Order–Disorder Transition. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 305–309.
21. Hu, H.; Gopinadhan, M.; Osuji, C. O. Directed self-assembly of block copolymers: a tutorial review of strategies for enabling nanotechnology with soft matter. *Soft Matter* **2014**, *10*, 3867–3889.
22. Loo, W. S.; Galluzzo, M. D.; Li, X.; Maslyn, J. A.; Oh, H. J.; Mongcopa, K. I.; Zhu, C.; Wang, A. A.; Wang, X.; Garetz, B. A.; Balsara, N. P. Phase Behavior of Mixtures of Block Copolymers and a Lithium Salt. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 8065–8074.
23. Chintapalli, M.; Chen, X. C.; Thelen, J. L.; Teran, A. A.; Wang, X.; Garetz, B. A.; Balsara, N. P. Effect of Grain Size on the Ionic Conductivity of a Block Copolymer Electrolyte. *Macromolecules* **2014**, *47*, 5424–5431.
24. Jinnai, H.; Sawa, K.; Nishi, T. Direct Observation of Twisted Grain Boundary in a Block Copolymer Lamellar Nanostructure. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5815–5819.
25. Nishikawa, Y.; Kawada, H.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. Grain Boundary Morphology of Lamellar Microdomains. *Acta Polym.* **1993**, *44*, 192–200.
26. Nakamura, I.; Wang, Z.-G. Thermodynamics of Salt-Doped Block Copolymers. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 708–711.
27. Nakamura, I.; Balsara, N. P.; Wang, Z.-G. Thermodynamics of Ion-Containing Polymer Blends and Block Copolymers. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 198301.
28. Monroe, C.; Newman, J. The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A396–A404.
29. Zardalidis, G.; Ioannou, E. F.; Gatsouli, D. K.; Pispas, S.; Kamitsos, E. I.; Floudas, G. Ionic Conductivity and Self-Assembly in Poly(isoprene-*b*-ethylene oxide) Electrolytes Doped with LiTf and EMITf. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1473–1482.
30. Broseta, D.; Fredrickson, G. H. Helfand, E.; Leibler, L. Molecular Weight and Polydispersity Effects at Polymer-Polymer Interfaces. *Macromolecules* **1990**, *23*(1), 132–139.
31. Semenov, A. N. Theory of Block Copolymer Interfaces in the Strong Segregation Limit. *Macromolecules* **1993**, *26*(24), 6617–6621.
32. S. Shiao H, W. Liu, R. H. Colby, and M. J. Janik. Cluster-continuum quantum mechanical models to guide the choice of anions for li⁺-conducting ionomers. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139* (20), 204905-1.
33. Cho, K. Y.; Lee, K.-H.; Park, J.-K. Preparation, Characterization, and Ion Conductivities of the Polymer Electrolytes Based on Poly(ethylene oxide)-*g*-Poly(ethylene glycol). *Polym. J.* **2000**, *32* (7), 537–542.

34. Zhang, Y.; Constantini, N.; Mierzwa, M.; Pakula, T.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K. Super Soft Elastomers as Ionic Conductors. *Polymer* **2004**, *45*, 6333–6339.
35. Bates, C. M.; Chang, A. B.; Momcilovic, M.; Jones, S. C.; Grubbs, R. H. ABA Triblock Brush Polymers: Synthesis, Self-Assembly, Conductivity and Rheological Properties. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4967–4973.
36. Lee, D.; Jung, H. Y.; Park, M. J. Solid-State Polymer Electrolytes Based on AB₃-Type Miktoarm Star Copolymers. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7* (8), 1046-1050.
37. Zardalidis, G.; Pipertzis, A.; Mountrichas, G.; Pispas, S.; Mezger, M.; Floudas, G. Effect of Polymer Architecture on the Ionic Conduction. Densely Grafted Poly(ethylene oxide) Brushes Doped with LiTf. *Macromolecules*, **2016**, *49* (7), 2679-2687.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ιοντική αγωγιμότητα σε αγωγούς μονού ιόντος – Πολυμερισμένα Ιοντικά Υγρά

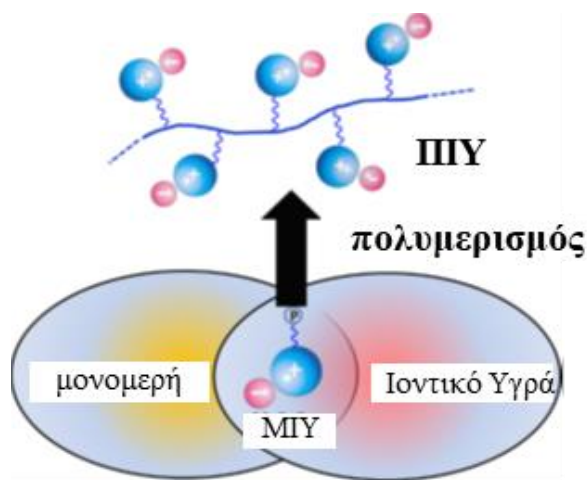
3.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, προϋπόθεση για τη χρήση των ηλεκτρολυτών σε μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι να εμφανίζουν υψηλό αριθμό μεταφοράς κατιόντων (Li^+). Οι παραδοσιακοί ΣΠΗ (αγωγοί διπλού-ιόντος) εμφανίζουν χαμηλούς αριθμούς μεταφοράς ιόντων, εξαιτίας της πόλωσης του μέσου (από την κίνηση των ανιόντων). Έτσι τα επόμενα χρόνια, το ερευνητικό ενδιαφέρον στράφηκε προς τη μελέτη αγωγών μονού ιόντος.¹ Αρχικά, μελετήθηκαν πολυμερή με βάση το PEO, όπου το ανιόν ήταν ακίνητο, ενώ το κατιόν (Li^+) ήταν ελεύθερο να κινηθεί.²⁻⁵ Όπως αναμενόταν, παρατηρήθηκε αύξηση του αριθμού μεταφοράς των κατιόντων Li^+ . Ωστόσο, η ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου παρέμεινε σχετικά χαμηλή ($\sigma \sim 10^{-5} - 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Υπεύθυνες για τη χαμηλή αγωγιμότητα ήταν η παρουσία κρυσταλλικών περιοχών (κρυσταλλική περιοχή του PEO)⁴⁻⁵ και οι υψηλές θερμοκρασίες υάλου.^{2,3}

Αναζητώντας τρόπους αύξησης της ιοντικής αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου, διατηρώντας παράλληλα τους υψηλούς αριθμούς μεταφοράς ιόντων, η έρευνα στράφηκε προς τα *Πολυμερισμένα Ιοντικά Υγρά* (ΠΙΥ). Τα ΠΙΥ^{6,7,8} βασίζονται σε *ιοντικά υγρά* (ΙΥ) (τήγματα αλάτων)^{6,9,10}, τα οποία πολυμερίζονται, σχηματίζοντας φορτισμένες πολυμερικές αλυσίδες (Σχήμα 3.1). Συνεπώς, τα ΠΙΥ συνδυάζουν τις ιδιότητες των ΙΥ (υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και υψηλό αριθμό μεταφοράς ιόντων) με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών.^{7,8} Σε σύγκριση με άλλα αγωγή πολυμερή, εμφανίζουν χαμηλότερες θερμοκρασίες υάλου, εξαιτίας των ασθενέστερων ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων.⁸ Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb, για σημειακά φορτία είναι: $E_c = e^2/4\pi\epsilon_0 r$. Εδώ, e , είναι το στοιχειώδες φορτίο, ϵ_0 , η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού, r , είναι η απόσταση που χωρίζει ένα σημειακό κατιόν από ένα σημειακό ανιόν και, ϵ , είναι η διηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου. Όπως θα αναλύσουμε στη συνέχεια του κεφαλαίου, οι ασθενείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων, οφείλονται στην αυξημένη τιμή της στατικής διηλεκτρικής διαπερατότητας (Κεφάλαιο 3.5) και στη μεγάλη απόσταση μεταξύ

των ιόντων. Το τελευταίο, προέρχεται από το συνδυασμό ενός μεγάλου ασύμμετρου οργανικού κατιόντος και ενός ανόργανου ή οργανικού ανιόντος με φορτίο καταναμημένο στο χώρο. Αυτές οι ιδιότητες ευνοούν την εφαρμογή τους ως ηλεκτρολύτες σε ηλεκτροχημικές συσκευές για αποθήκευση (π.χ. μπαταρίες ιόντων λιθίου) και μετατροπή ενέργειας (π.χ. κυψέλες καυσίμου).^{11,12,13} Επιπλέον, η μεταβολή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ΠΙΥ (μήκος πλευρικής αλυσίδας, μέγεθος του ανιόντος) αλλάζει δραστικά τις ιδιότητες τους (π.χ. ιοντική αγωγιμότητα). Αυτό δίνει τη δυνατότητα ρύθμισης της ιοντικής αγωγιμότητας, μέσω της επιλογής του πολυμερούς και του είδους των ιόντων. Ωστόσο, σε αντίθεση με τους παραδοσιακούς ΣΠΗ, ο μηχανισμός μεταφοράς του ιόντος δεν είναι πλήρως γνωστός (αντικείμενο της παρούσης διατριβής).

Επιπλέον, η σύνθεση ΠΙΥ, με κύριες αλυσίδες από π -συζευγμένα πολυμερή (όπως το πολυθειοφαίνιο), σχετίζεται με την ταυτόχρονη παρουσία υψηλής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας.¹⁴ Συνεπώς, αυτού του είδους τα ΠΙΥ μπορούν να άγουν ταυτόχρονα τόσο τα ιόντα (μέσω του ΙΥ) όσο και τα ηλεκτρόνια (μέσω της κύριας αλυσίδας), στην κλίμακα των νανομέτρων (αντικείμενο της παρούσης διατριβής). Η αλληλεπικάλυψη των π^* - π^* μοριακών τροχιακών των κύριων αλυσίδων αναμένεται να αυξήσει την τάξη (οργάνωση) των ΠΙΥ, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 8. Παρόλα αυτά, δεν είναι γνωστό πώς η αύξηση της τάσης για οργάνωση επιδρά στην ιοντική αγωγιμότητα. Στη συνέχεια, θα αναφερθούν κάποια εισαγωγικά στοιχεία που αφορούν στα ΙΥ και στα ΠΙΥ. Επιπλέον, θα γίνει μία ανασκόπηση των σημαντικότερων αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας σχετικής με τα ΠΙΥ.

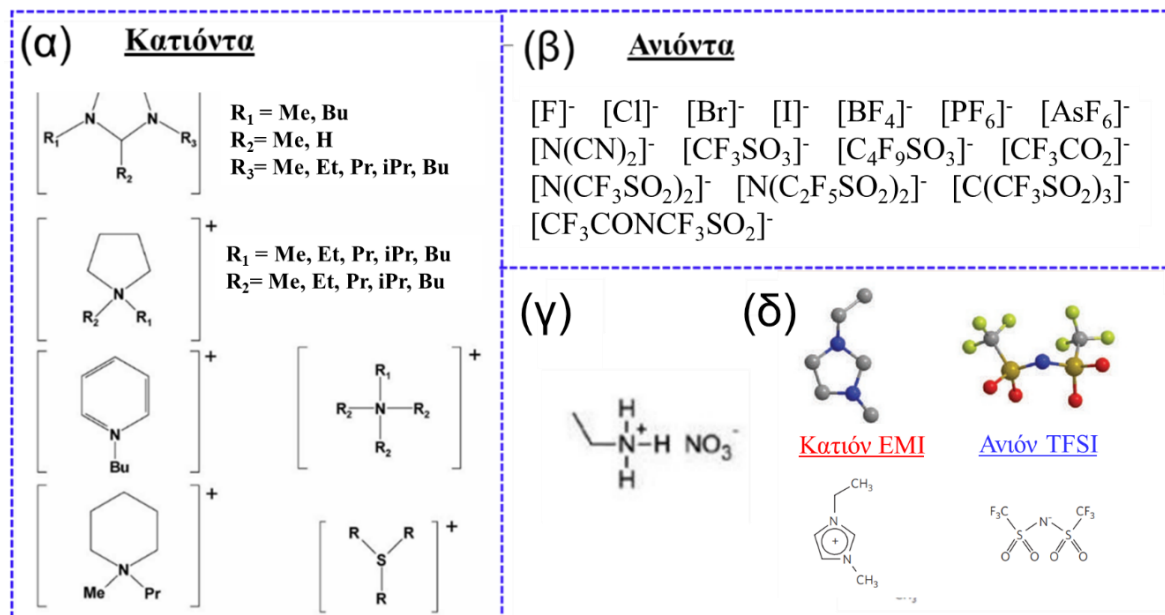


Σχήμα 3.1. Σχηματική απεικόνιση της συσχέτισης μεταξύ ΙΥ και ΠΙΥ. Ως, ΜΙΥ, συμβολίζονται τα μονομερή των ΙΥ. Από την αναφορά [9]

3.2 Ιοντικά Υγρά

Τα ΙΥ είναι τήγματα αλάτων με θερμοκρασία τήξης κάτω από τους 373 K.^{6,9,10} Μεγάλη ποικιλία αλάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σχηματισμό ΙΥ (Σχήμα 3.2).¹⁵ Τα πιο σημαντικά κατιόντα είναι το κατιόν του ιμιδαζολίου, το κατιόν της πυρρολιδίνης και το κατιόν του τεταρτοταγούς αμμωνίου. Αντίστοιχα, τα πιο σημαντικά ανιόντα είναι: το ανιόν δισ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)αμίδιο ([TFSI]⁻), το εξαφθοροφωσφορικό ανιόν (PF₆)⁻ και το τετραφθοροβορικό ανιόν ([BF₄)⁻).¹¹ Η ευκαμψία του ανιόντος και η ασυμμετρία του κατιόντος οδηγούν σε χαμηλή τάση για κρυστάλλωση.^{6,9,10} Το ιξώδες αυτών των συστημάτων εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία. Ως αποτέλεσμα, η στερεοποίησή τους έχει έντονα κινητικό χαρακτήρα, κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό μίας υαλώδους φάσης. Έχει δειχθεί ότι η θερμοκρασία τήξης και η θερμοκρασία στερεοποίησης μπορεί να διαφέρουν μέχρι και 200 K, στα ΙΥ (Πίνακας 3.1). Γι' αυτό το λόγο, έχει επικρατήσει αντί των σημείων τήξης/στερεοποίησης να αναφέρεται η κατάσταση τους (π.χ. υγρή φάση) σε θερμοκρασία δωματίου.

Η ιστορία των ΙΥ αρχίζει το 1914 όταν ο Paul Walden, αναφέρθηκε στα χαρακτηριστικά ενός ΙΥ με σημείο τήξης τους 285 K, (νιτρικό αιθυλαμμώνιο).¹⁶ Η χημική δομή του απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2. Η συστηματική μελέτη των ΙΥ άρχισε μετά το 1990, καθώς από τότε διάφορα ΙΥ έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί. Η πρώτη εργασία αυτής της περιόδου αναφέρθηκε το 1992, όταν ο J. S. Wilkes και ο M. Zaworotko¹⁷ συνέθεσαν δύο ΙΥ βασιζόμενα στο κατιόν 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου ([C₂mim]⁺): ([C₂mim]⁺)[BF₄)⁻] και [C₂mim]⁺][CH₃CO₂)⁻]. Την ίδια περίοδο, αναφέρθηκε η σύνθεση δύο νέων ΙΥ με το ίδιο κατιόν: [C₂mim]⁺][CF₃SO₃)⁻] και [C₂mim]⁺][CH₃SO₃)⁻].¹⁸ Το αρχέτυπο ΙΥ σχηματίστηκε μέσω του συνδυασμού ενός κατιόντος 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου (EMI) και ενός ανιόντος N,N- δισ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)αμίδιο (TFSI⁻) (βλ. Σχήμα 3.2(δ)).



Σχήμα 3.2. (α) Κατιόντα και (β) ανιόντα που χρησιμοποιούνται στα ΙΥ. Από την αναφορά [15]. (γ) Η χημική δομή του πρώτου ΙΥ (νιτρικό αιθυλαμμώνιο). Από την αναφορά [9]. Χημική δομή του αρχέτυπου συστήματος. Από την αναφορά [11].

Πίνακας 3.1. Θερμοκρασίες τήξης και στερεοποίησης διαφόρων ΙΥ. Από την αναφορά [15].

Ιοντικά Υγρά	Θερμοκρασία τήξης (K)	Θερμοκρασία στερεοποίησης (K)
<i>Με κατιόν ιμιδαζολίου</i>		
$[EtMeIm]^+ [Br]^-$	352	303
$[EtMeIm]^+ [BF_4]^-$	284, 287.8, 288,1	210
$[EtMeIm]^+ [PF_6]^-$	335, 331	278
$[EtMeIm]^+ [N(CF_3SO_2)_2]^-$	258, 270, 257, 252	323
$[PrMeIm]^+ [Cl]^-$	333	133
$[PrMeIm]^+ [PF_6]^-$	313, 294	192
<i>Με κατιόν τεταρτοταγούς αμμωνίου</i>		
$[Et4N]^+ [PF_6]^-$	343	215
$[Et4N]^+ [N(C_2F_5SO_2)_2]^-$	356	348

Αναφερθήκαμε στην εισαγωγή στις εξαιρετικές ιδιότητες των ΙΥ ως προς την εφαρμογή τους ως υγροί ηλεκτρολύτες σε ηλεκτρολυτικά συστήματα. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των ΙΥ συνοψίζονται στους Πίνακες 3.2 και 3.3.

Πίνακας 3.2. Φυσικές ιδιότητες σημαντικότερων ΙΥ σε θερμοκρασία δωματίου: μοριακό βάρος (M), πυκνότητα (ρ), αγωγιμότητα (σ), και ιξώδες (η). Από την αναφορά [15].

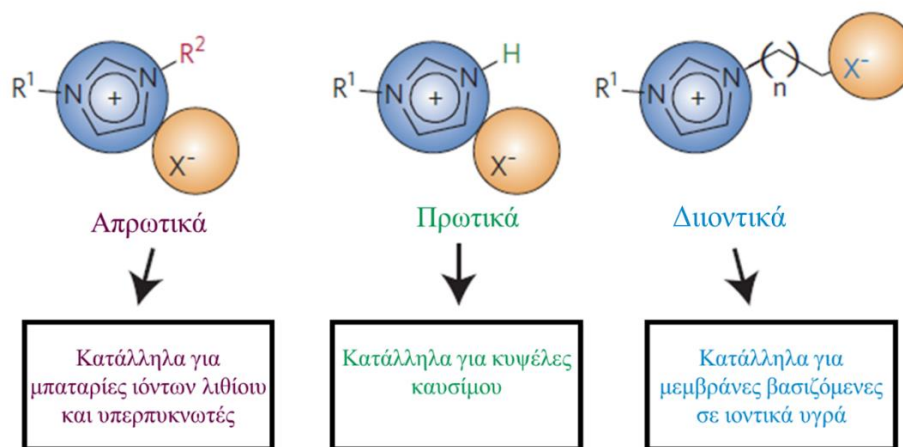
Ιοντικά Υγρά	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	σ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	η ($\text{cP} = 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$)
Με το κατιόν του ιμιδαζολίου				
[EtMeIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	260	1.39	8.6	45
[EtMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	288	1.29	3.7	90
[EtMeIm] ⁺ [CF ₃ CO ₂] ⁻	224	1.39	8.6	45
[EtEtIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	274	1.33	7.5	53
[EtEtIm] ⁺ [CF ₃ CO ₂] ⁻	238	1.25	7.4	43
[BuMeIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	288	1.29	3.7	90
[BuMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	419	1.43	3.9	52
[BuMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	225.8	1.21	3.5	180
[BuMeIm] ⁺ [PF ₆] ⁻	284.0	1.36	1.4	312
Με το κατιόν της πυρρολιδίνης				
[nPrMePy] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	408	1.45	1.4	63
Με το κατιόν του τεταρτοταγούς αμμωνίου				
[Me ₂ Et(CH ₃ OC ₂ H ₄)N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	286	1.41	1.4	116

Πίνακας 3.3. Βασικά χαρακτηριστικά των ΙΥ. Από την αναφορά [10].

Χαμηλό σημείο τήξης	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Συμπεριφέρονται ως υγρά σε θερμοκρασία δωματίου ➤ Μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος χρήσης
Μη-πτητικά	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Θερμική σταθερότητα ➤ Δεν είναι έφλεκτα
Ιοντική φύση (αγωγοί μονού ιόντος)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ➤ Υψηλό αριθμό μεταφοράς ιόντων ➤ Υψηλή ιοντική πυκνότητα
Οργανικά ιόντα	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Μεγάλη ποικιλία από άλατα ➤ Πολλοί διαφορετικοί τρόποι σχεδιασμού ➤ Δεν υπάρχουν περιορισμοί στους συνδυασμούς των αλάτων

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των ΙΥ είναι ότι εμφανίζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου (από 1.4 έως 8.6 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) και υψηλό αριθμό μεταφοράς ιόντων (είναι εξ' ορισμού αγωγοί μονού ιόντος). Επιπλέον, σημαντικά πλεονεκτήματα αποτελούν το γεγονός ότι τα ΙΥ δεν είναι εύφλεκτα και είναι θερμικά και χημικά ευσταθή για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Ωστόσο, ένα σημαντικό μειονέκτημα, που εμποδίζει την εφαρμογή τους σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, είναι το χαμηλό σημείο τήξης (υγρά – χαμηλό ιξώδες σε θερμοκρασία δωματίου). Λύση στο θέμα του χαμηλού ιξώδους προσφέρει ο πολυμερισμός τους (ΠΙΥ), που βελτιώνει τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Με βάση τη σύνθεσή τους μπορούν να χωριστούν σε απρωτικά, πρωτικά και διοντικά. Κάθε ομάδα έχει και τις δικές τις εφαρμογές, στον τομέα της αποθήκευσης ενέργειας. Τα απρωτικά είναι κατάλληλα για μπαταρίες ιόντων λιθίου και υπερπυκνωτές, τα πρωτικά είναι κατάλληλα για κυψέλες καυσίμων και τα διοντικά είναι κατάλληλα για ηλεκτρολυτικές μεμβράνες (Σχήμα 3.2).¹¹

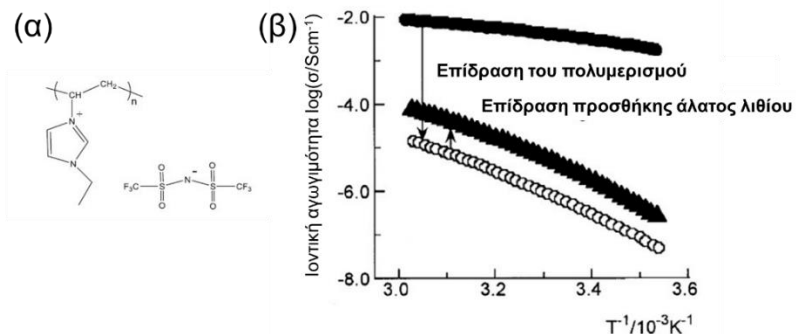


Σχήμα 3.3. Σχεδιασμοί ΙΥ για διάφορες εφαρμογές. Από την αναφορά [11].

3.3 Πολυμερισμένα Ιοντικά Υγρά (ΠΙΥ)

Τα ΠΙΥ αναφέρθηκαν πρώτη φορά το 1998 από τον Ohno και τους συνεργάτες του¹⁹ με τη σύνθεση ενός ΠΙΥ του τύπου N-βινυλο-3-αιθυλο ιμιδαζολίου με το ανιόν του δισ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)αμιδίου [TFSI]⁻ (Σχήμα 3.4α). Όπως ήταν αναμενόμενο, το ΙΥ μετατράπηκε σε στερεό (αύξηση ιξώδους) μετά τον πολυμερισμό. Ωστόσο, η ιοντική αγωγιμότητα του ΠΙΥ βρέθηκε να είναι μειωμένη (πάνω από δύο δεκάδες) σε σύγκριση με το αντίστοιχο ΙΥ (Σχήμα 3.4β). Αυτό οφείλεται στη μείωση της ευκινησίας και της συγκέντρωσης των ιόντων, ως αποτέλεσμα του πολυμερισμού.

Από την άλλη πλευρά, ο εμπλουτισμός των ΠΙΥ με άλατα λιθίου οδηγεί σε αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας (Σχήμα 3.4). Αυτό είναι αναμενόμενο μιας και η ιοντική αγωγιμότητα, γενικά, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των αγωγίμων ιόντων (Εξ. 1.6). Επίσης, σημαντικό ρόλο στην αγωγιμότητα έχει και η υψηλή διηλεκτρική σταθερά που εμφανίζουν τα ΠΙΥ (όπως αναλύεται στη συνέχεια του κεφαλαίου), η οποία διευκολύνει το διαχωρισμό των ιόντων.

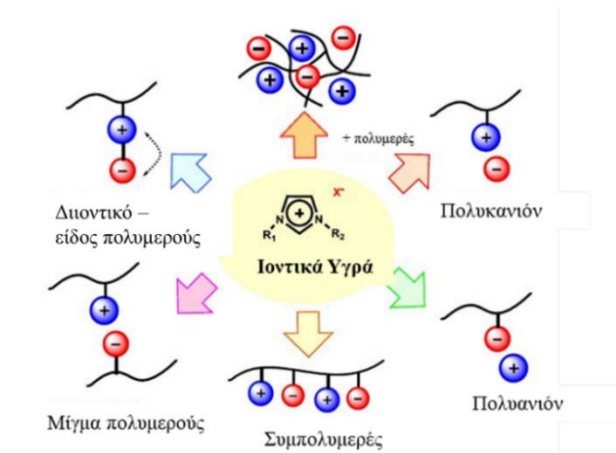


Σχήμα 3.4. (α) Χημική δομή του *N*-βινυλο-3-αιθυλο ιμιδαζόλιο εμπλουτισμένο με [TFSI]⁻. (β) Ιοντική αγωγιμότητα του ΙΥ (γεμάτοι κύκλοι), του ΠΙΥ (άδειοι κύκλοι) και ενός ισομοριακού ΠΙΥ εμπλουτισμένο με LiTFSI (γεμάτα πάνω-τρίγωνα). Από την αναφορά [7].

3.4 Κατηγορίες ΠΙΥ

Αρχικά, τα ΠΙΥ συντέθηκαν με απευθείας πολυμερισμό των αντίστοιχων ΙΥ, με έμφαση στο κατιόν του ιμιδαζολίου. Με την εξέλιξη των ερευνών στα ΙΥ, διάφορα είδη κατιόντων και ανιόντων συντέθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία νέων ΠΙΥ, ανάλογα με τον σκοπό της σύνθεσης. Τα ΠΙΥ χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το είδος του πολυμερισμού (Σχήμα 3.5).

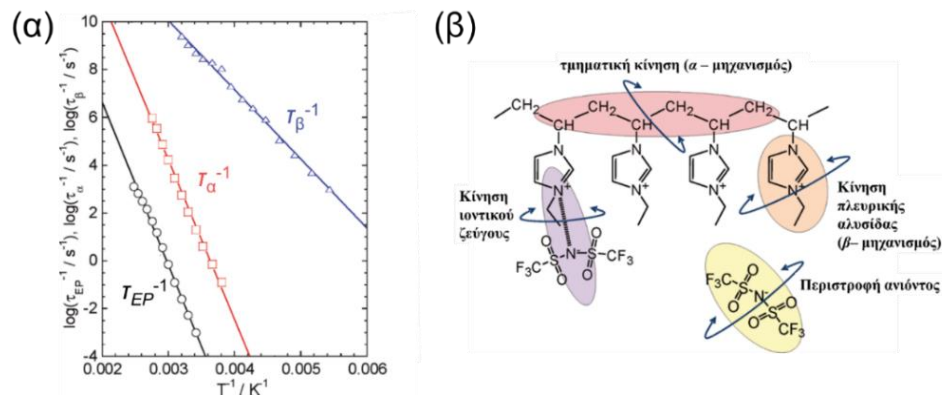
Στη συγκεκριμένη διατριβή θα ασχοληθούμε με ΠΙΥ, στα οποία το κατιόν είναι προσκολλημένο στην αλυσίδα του πολυμερούς ενώ το ανιόν είναι ελεύθερο να κινείται (“πολυκατιόν”). Για να ενισχυθεί η τμηματική κίνηση του ΙΥ, που είναι προσκολλημένο στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς, αλκυλομάδες εισάγονται μεταξύ του ΙΥ και της κύριας αλυσίδας, ως διαχωριστικά μέσα (spacers). Το κατιόν του ιμιδαζολίου επιβεβαιώθηκε ότι είναι η καλύτερη χημική δομή κατιόντος, εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας υάλου που προσδίδει στα ΠΙΥ. Η μείωση της θερμοκρασίας υάλου οφείλεται στην ισχυρή πολικότητά του και στο μεγάλο μέγεθός του, που οδηγούν σε μείωση των αλληλεπιδράσεων Coulomb με το ανιόν, ενισχύοντας την τμηματική δυναμική του πολυμερούς.



Σχήμα 3.5. Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών αρχιτεκτονικών των ΠΙΥ. Από την αναφορά [7].

3.5 Μηχανισμοί ηρέμησης σε ΠΙΥ

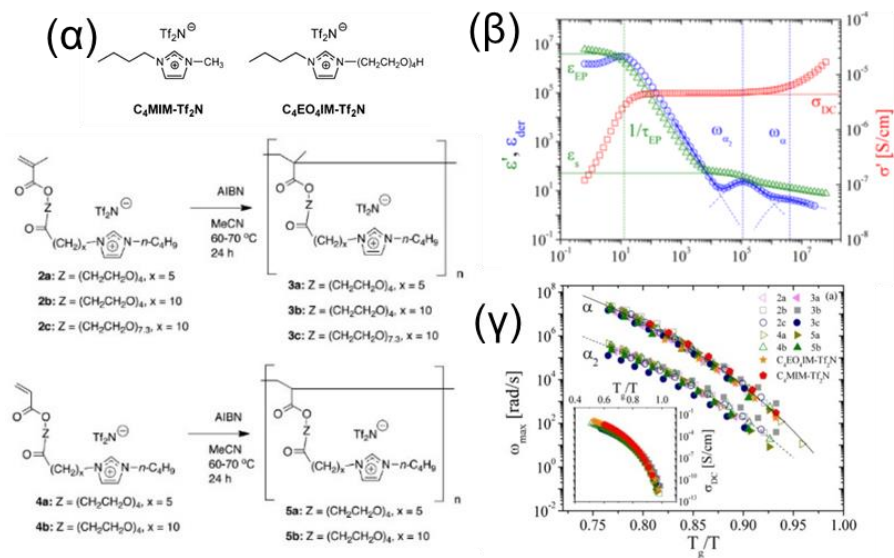
Αρχικά, ο Nakamura και άλλοι²⁰ μελέτησαν τους μηχανισμούς ηρέμησης σε ένα ΠΙΥ πολυ(1-αιθυλο-3-βινυλο ιμιδαζόλιο δισ(τριφθορομεθανοσουλφονυλιμίδιο)), χρησιμοποιώντας Διηλεκτρική Φασματοσκοπία. Παρατήρησαν δύο ενεργούς μοριακούς διηλεκτρικούς μηχανισμούς (α - και β - μηχανισμός) και ένα μηχανισμό που σχετίζεται με την πόλωση των ηλεκτροδίων (Σχήμα 3.6α). Απέδωσαν τον α -μηχανισμό ηρέμησης στην τμηματική κίνηση της κύριας πολυμερικής αλυσίδας και τον γρήγορο β -μηχανισμό στην περιστροφική κίνηση της πλευρικής αλυσίδας (Σχήμα 3.6β).



Σχήμα 3.6. (α) Διάγραμμα Arrhenius των χρόνων ηρέμησης των μηχανισμών, τ_{EP} , τ_{α} , και τ_{β} , για τον ηλεκτρολύτη πολυ(1-αιθυλο-3-βινυλοϊμιδαζόλιο δισ(τριφθορομεθανοσουλφονυλιμίδιο)). (β) Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ηρέμησης. Από την αναφορά [20].

Πιο πρόσφατα, η ερευνητική ομάδα του Colby^{21,22}, παρατήρησαν έναν επιπλέον μηχανισμό ηρέμησης (α_2), σε ΠΙΥ με κατιόν ιμιδαζόλιου και κύριες αλυσίδες από

πολυ(ακρυλικούς εστέρες) και πολυ(μεθακρυλικούς εστέρες) (Σχήμα 3.7α). Παρατηρήθηκε, ότι ο α_2 -μηχανισμός έχει μεγαλύτερη ένταση (Σχήμα 3.7β) και είναι δύο τάξεις μεγέθους αργότερος από τον α -μηχανισμό (Σχήμα 3.7γ). Ο μηχανισμός αυτός αποδόθηκε στην αναδιάταξη των ιόντων (αναδιάταξη των ιοντικών ζευγών). Επιπλέον, εμφανίζει VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση (Σχήμα 3.7γ), εξαιτίας της σύζευξης της κίνησης των ιόντων με την τμηματική δυναμική του πολυμερούς. Σε άλλες βιβλιογραφικές μελέτες, αλλά και στα υπό μελέτη ΠΙΥ της παρούσης διατριβής (Κεφάλαιο 8) δεν παρατηρήθηκαν δύο α -μηχανισμοί. Κατά τη γνώμη μου, αυτός ο μηχανισμός δεν είναι ένας μηχανισμός ηρέμησης που εμφανίζεται σε όλους τους τύπους των ΠΙΥ, αλλά προέρχεται από τη χημική δομή των συγκεκριμένων ΠΙΥ (κύρια αλυσίδα με ισχυρά δίπολα). Πιστεύω, ότι ο α -μηχανισμός αντανακλά την ανεξάρτητη τμηματική κίνηση της κύριας αλυσίδας (εξαιτίας του οξυγόνου που βρίσκεται κοντά σε αυτή -δίπολο) και ο μηχανισμός α_2 (κατά δύο δεκάδες αργότερος) αντανακλά τη συζευγμένη τμηματική κίνηση του πολυμερούς με την κίνηση του ανιόντος (εξαιτίας του οξυγόνου που βρίσκεται πιο κοντά στο κατιόν). Δεν αναμένεται να υπάρχουν δύο α -μηχανισμοί σε ΠΙΥ με κατιόν ιμιδαζολίου, που φέρουν διαφορετικές κύριες αλυσίδες.



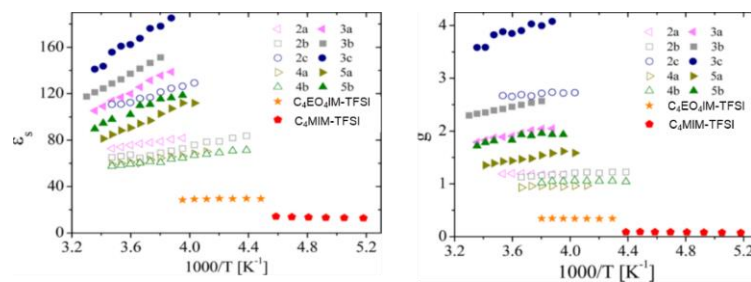
Σχήμα 3.7. (α), (β) Η διαδικασία σύνθεσης και η χημική δομή των βασιζόμενων σε ιμιδαζόλια μεθακρυλικών μονομερών (2a–c), των πολυμερών τους (3a–c) και των αντίστοιχων ακρυλικών μονομερών (4a,b) και των πολυμερών τους (5a,b). (γ) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των μεγίστων των μηχανισμών ηρέμησης α και α_2 (και της ιοντικής αγωγιμότητας στο ένθετο) συναρτήσει του T_g/T . Από την αναφορά [21].

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι τα ΠΠΥ εμφανίζουν υψηλότερες τιμές στατικής διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ_s σε σχέση με τα αντίστοιχα ΙΥ (Σχήμα 3.8α). Αυτό αποδόθηκε στον παράγοντα συσχέτισης των γειτονικών διπόλων, g , από την εξίσωση Onsager (βλ. Κεφάλαιο 5.2), καθώς και από τον υπολογισμό του όγκου πολωσιμότητας, V_p .²³

$$g = \frac{9\epsilon_0 kT}{\nu_{\zeta\epsilon\upsilon\gamma\omicron\upsilon\varsigma} m_{\zeta\epsilon\upsilon\gamma\omicron\upsilon\varsigma}^2} \left[\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)^2} \right] \quad (3.1)$$

$$V_p/V_m = \frac{m_{\zeta\epsilon\upsilon\gamma\omicron\upsilon\varsigma}^2}{12\pi\epsilon_0 kT V_m} \quad (3.2)$$

Εδώ, ϵ_s , είναι η μετρημένη τιμή της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς, $\nu_{\zeta\epsilon\upsilon\gamma\omicron\upsilon\varsigma}$, είναι η αριθμητική πυκνότητα των ιοντικών ζευγών, $m_{\zeta\epsilon\upsilon\gamma\omicron\upsilon\varsigma}$, είναι η διπολική τους ροπή από υπολογισμούς πρώτων αρχών σε ένα ζεύγος ιόντων σε επαφή (βλ. Κεφ. 3.9) και, V_m , είναι ο όγκος της επαναλαμβανόμενης ομάδας μαζί με το ελεύθερο ανιόν. Παρατηρήθηκε ότι τα ΠΠΥ εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές του παράγοντα συσχέτισης ($g > 1$), σε σύγκριση με τα ΙΥ (Σχήμα 3.8β), δείχνοντας ότι ο πολυμερισμός ενισχύει την ευθυγράμμιση των διπόλων. Επίσης, δείχθηκε ότι εμφανίζουν μικρότερη επικάλυψη του όγκου πολωσιμότητας, επιτρέποντας τα δίπολα να ευθυγραμμιστούν παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και αυξάνοντας τις τιμές του ϵ_s κατά 3 με 5 φορές σε σχέση με τα αντίστοιχα ΙΥ.²¹ Όπως θα δούμε και στο Κεφ. 8, τα ΠΠΥ εμφανίζουν υψηλές τιμές της στατικής διηλεκτρικής διαπερατότητας ($\epsilon_s \leq 30$), όμως όχι τόσο υψηλές όπως παρατηρήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία.

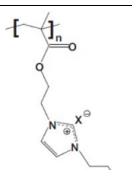
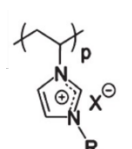
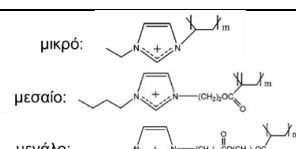


Σχήμα 3.8. (αριστερά) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της στατικής διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ_s , για δύο ΙΥ (C4MIM-TFSI and C4EO4IM-TFSI), τα μονομερή των ΙΥ (2a, 2b, 2c, 4a και 4b), και τα ΠΠΥ τους (3a, 3b, 3c, 5a and 5b). (δεξιά) Θερμοκρασιακή εξάρτηση του παράγοντα συσχέτισης Kirkwood, g , όπως προέκυψε από μετρήσεις της στατικής διηλεκτρικής διαπερατότητας μέσω της Εξ. 3.2. Από την αναφορά [21].

3.6 Επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας και του είδους του ανιόντος στη μορφολογία και την ιοντική αγωγιμότητα

Τα τελευταία χρόνια, έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες σχετικές με τις θερμικές, ιξωδοελαστικές, διηλεκτρικές ιδιότητες καθώς και την ιοντική αγωγιμότητα ΠΙΥ που φέρουν το κατιόν του ιμιδαζολίου. Συγκεκριμένα, στις εργασίες αυτές^{21,22,24-34} μελετήθηκε η επίδραση της αλλαγής του μήκους της πλευρικής ομάδας και της αλλαγής του είδους/μεγέθους του ανιόντος στη μορφολογία και στην ιοντική αγωγιμότητα. Στον Πίνακα 3.4 απεικονίζονται οι χημικές δομές των ΠΙΥ, τα είδη/μεγέθη των ανιόντων και τα μήκη των πλευρικών ομάδων από κάποιες αντιπροσωπευτικές μελέτες της βιβλιογραφίας.^{22,24,26,34}

Πίνακας 3.4. Οι χημικές δομές των ΠΙΥ με κατιόν ιμιδαζολίου, καθώς και τα είδη/μεγέθη των ανιόντων και τα μήκη των πλευρικών ομάδων που μελετήθηκαν στην κάθε εργασία.^{22,24,26,34}

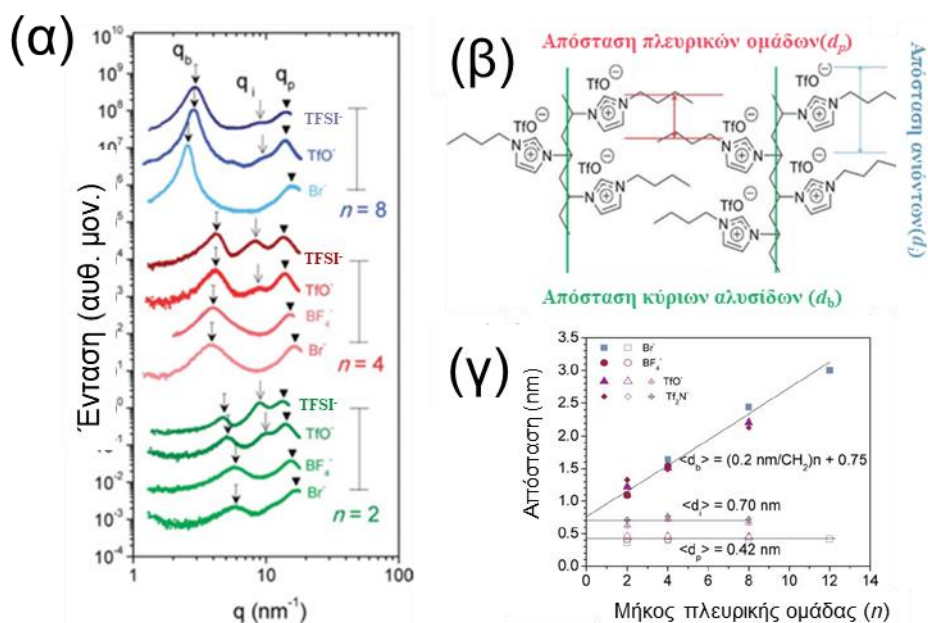
Χημική δομή των ΠΙΥ με κατιόν ιμιδαζολίου	Επίδραση του είδους/μεγέθους του ανιόντος (σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας)	Επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας (για σταθερό ανιόν)
 <p>πολυ(1-[2-μεθακρυλοϋλοξυ]αιθυλο]-3-βουτυλο ιμιδαζόλιο)</p>	$X^- = [BF_4]^-, [PF_6]^-, [Tf]^-$, $[TFSI]^-$. Από την αναφορά [24]	
 <p>όπου $R = (CH_2)_nCH_3$ $n = 2, 4, 8$</p> <p>πολυ(1-<i>n</i>-αλκυλο-3-βινυλο ιμιδαζόλιο)</p>	$n = 2: X^- = [TfO]^-$, $[TFSI]^-$ $n = 4: X^- = [TfO]^-$, $[TFSI]^-$ $n = 8: X^- = [TfO]^-$, $[TFSI]^-$ Από την αναφορά [26]. $n = 4: X^- = [BF_4]^-$, $[TfO]^-$, $[TFSI]^-$, $[NfO]^-$, $[PFSI]^-$ και $[HFSI]^-$. Από την αναφορά [34]	$X^- = [TfO]^-$: $n = 2, 4, 8$ $X^- = [TFSI]^-$: $n = 2, 4, 8$ Από την αναφορά [26].
 <p>ΠΙΥ με κατιόν ιμιδαζόλιο και μεθακρυλική κύρια αλυσίδα.</p>	$X^-: [BF_4]^-$, $[TFSI]^-$ Από την αναφορά [22].	$X^- = [TFSI]^-$: μικρό, μεσαίο, μεγάλο μήκος Από την αναφορά [22].

3.6.1 Δομικά χαρακτηριστικά

Η μεταβολή του μήκους της πλευρικής ομάδας και του είδους/μεγέθους του ανιόντος έχει σημαντικές επιδράσεις στην αυτο-οργάνωση των ΠΙΥ.^{21,26,34} Τα δομικά χαρακτηριστικά των ΠΙΥ του τύπου πολυ(1-*n*-αλκυλο-3-βινυλο ιμιδαζολίου) προσδιορίστηκαν μέσω μετρήσεων

περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες.^{26,34} Δείχθηκε ότι εμφανίζονται τρεις κορυφές, q_b , q_i και q_p , που αντιστοιχούν σε τρεις χαρακτηριστικές αποστάσεις (σύμφωνα με την εξίσωση Bragg, $d_x = 2\pi/q_x$). Η πρώτη απόσταση, d_b , αποδόθηκε στη μέση απόσταση μεταξύ γειτονικών αλυσίδων, η δεύτερη απόσταση, d_i , στην απόσταση ανιόντος - ανιόντος και η τρίτη, d_p , στην απόσταση μεταξύ των πλευρικών ομάδων. Τα διαγράμματα WAXS και η σχηματική αναπαράσταση των αποστάσεων απεικονίζονται στο Σχήμα 3.9.

Η κορυφή, d_i , που αντιστοιχεί στην απόσταση ανιόντος - ανιόντος είχε παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες σε ΙΥ.^{35,36} Είναι αποτέλεσμα θετικών συνεισφορών από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων ίδιου φορτίου και αρνητικών συνεισφορών από τις αλληλεπιδράσεις ιόντων αντίθετου φορτίου (προκύπτει από τις συσχετίσεις κατιόντος-κατιόντος και ανιόντος-ανιόντος).



Σχήμα 3.9. (α) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για ΠΙΥ του τύπου πολυ(1- n -αλκυλο-3-βινυλο μιδαζόλιο) συναρτήσει του μεγέθους του ανιόντος (X) για $n=2, 4$ και 8 . Τα δεδομένα είναι μετατοπισμένα κατακόρυφα. (β) Σχηματική απεικόνιση των τριών χαρακτηριστικών αποστάσεων που παρατηρήθηκαν από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X για το σύστημα με 4 μεθυλένια στη πλευρική ομάδα και σταθερό ανιόν το $[TfO]^-$. (γ) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των τριών χαρακτηριστικών αποστάσεων. Από την αναφορά [26].

Όπως ήταν αναμενόμενο, βρέθηκε^{26,34} ότι η αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας οδηγεί σε αύξηση της απόστασης κύριας-κύριας αλυσίδα, εξαιτίας του

μεγαλύτερου διαχωρισμού των κύριων αλυσίδων. Και στις δύο εργασίες^{26,34} παρατηρήθηκε ότι η απόσταση κύριας-κύριας αλυσίδα αυξάνει γραμμικά με τον αριθμό των μεθυλενίων της πλευρικής ομάδας ($\langle d_b \rangle = (b/CH_2)n + d_0$), με ρυθμό αύξησης της απόστασης, b , περίπου 1.6 και 1 φορές την απόσταση C-C (0.126 nm), αντίστοιχα. Με βάση αυτό το αποτέλεσμα προτάθηκε ότι οι πλευρικές αλυσίδες εισχωρούν μερικώς η μία μέσα στην άλλη. Επιπλέον, η αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας αυξάνει ελαφρώς την απόσταση συσχέτισης ανιόντος-ανιόντος, ενώ η απόσταση μεταξύ των πλευρικών ομάδων παραμένει σταθερή (Σχήμα 3.9γ).

Όσον αφορά την επίδραση του μεγέθους του ανιόντος στα δομικά χαρακτηριστικά, βρέθηκε ότι η αύξηση του όγκου του ανιόντος δεν επηρεάζει σημαντικά την απόσταση κύριας-κύριας αλυσίδα. Αντίθετα, παρατηρήθηκε ισχυρή αύξηση της απόστασης μεταξύ των πλευρικών ομάδων με τη μεταβολή του όγκου/είδους του ανιόντος. Ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα, καθώς το ανιόν κινείται κοντά σε αυτή την περιοχή (Κεφ. 8). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η απόσταση d_i , κυμαίνεται στα 0.7 nm, χωρίς να εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση από το μέγεθος του ανιόντος. Η απόσταση αυτή ήταν εμφανής μόνο στα μεγαλύτερα ανιόντα ([TfO]⁻ και [TFSI]⁻). Αυτό αποδόθηκε στη μεγαλύτερη διαφορά της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μεταξύ της κύριας αλυσίδα, της πλευρικής ομάδας και του ανιόντος.²⁶

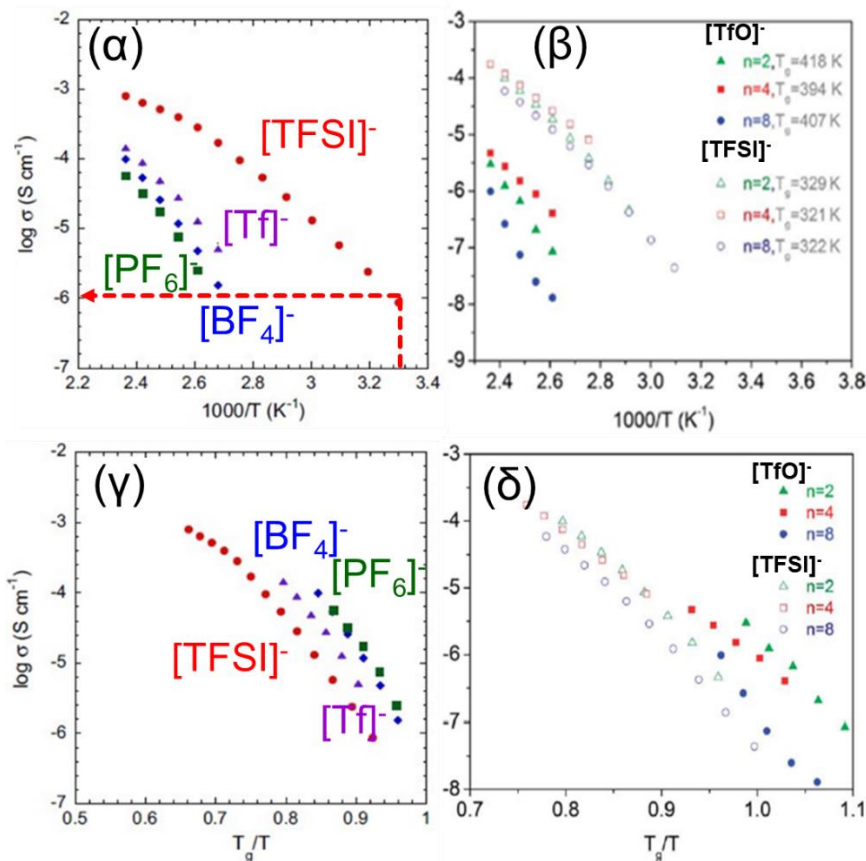
Ωστόσο, δεν έχει μελετηθεί ακόμη η επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας και του μεγέθους/είδους του ανιόντος στα δομικά χαρακτηριστικά ΠΙΥ που φέρουν κύρια αλυσίδα από π -συζευγμένα πολυμερή. Σε αυτή την περίπτωση, η π^* - π^* αλληλεπίδραση μεταξύ των κύριων αλυσίδων αναμένεται να αυξήσει το νανοφασικό διαχωρισμό και την οργάνωση του συστήματος (αντικείμενο της παρούσης διατριβής)

3.6.2 Ιοντική αγωγιμότητα

Όσον αφορά την ιοντική αγωγιμότητα έχει δειχθεί^{22,24,26,34} ότι η μεταβολή του μήκους της πλευρικής ομάδας και του είδους/μεγέθους του ανιόντος την επηρεάζουν δραστικά. Πιο κάτω, θα αναφερθούμε αναλυτικά στον τρόπο που την επηρεάζουν.

3.6.2.1 Επίδραση του είδους/μεγέθους του ανιόντος

Πρόσφατες εργασίες^{22,24,26,34} έχουν αναφερθεί στην επίδραση του μεγέθους του ανιόντος στην ιοντική αγωγιμότητα. Σε ΠΙΥ του τύπου πολυ(1-[2-μεθακρυλοϋλοξυ]αιθυλο)-3-βουτυλο ιμιδαζολίου), παρατηρήθηκε ότι η ιοντική αγωγιμότητα αυξανόταν πάνω από τρεις τάξεις μεγέθους με αύξηση του όγκου του ανιόντος, υπό σταθερή θερμοκρασία. Αντίθετα, οι πολυηλεκτρολύτες που έφεραν τα μικρότερα ανιόντα $[\text{PF}_6]^-$ και $[\text{BF}_4]^-$ εμφάνιζαν τη μικρότερη ιοντική dc-αγωγιμότητα (υψηλότερες θερμοκρασίες υάλου). Ο Salas de la Cruz και οι άλλοι, απέδωσαν τη μείωση της θερμοκρασίας υάλου με την αύξηση του μεγέθους του ανιόντος στο φαινόμενο της εσωτερικής πλαστικοποίησης.



Σχήμα 3.10. (α,β) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής dc-αγωγιμότητας για τα ΠΙΥ του τύπου (α) πολυ(1-[2-μεθακρυλοϋλοξυ]αιθυλο)-3-βουτυλο ιμιδαζολίου (β) πολυ(1-n-αλκυλο-3-βινυλο-ιμιδαζολίου). (γ, δ) Η κανονικοποιημένη αναπαράσταση ως προς τη θερμοκρασία υάλου των αντίστοιχων ηλεκτρολυτών. Από τις εργασίες [24, 26].

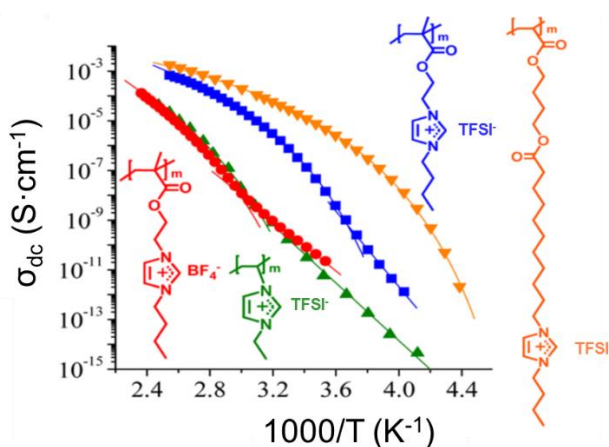
Ενδιαφέρον παρουσίαζε η σύγκριση των τιμών της ιοντικής αγωγιμότητας σε μία κανονικοποιημένη, ως προς τη θερμοκρασία υάλου, αναπαράσταση (Σχήμα 3.10γ,δ). Σε αυτή την αναπαράσταση, η διαφορά στις ιοντικές dc-αγωγιμότητες μειώνεται στη μία τάξη μεγέθους. Προέκυψε, ότι η θερμοκρασία υάλου είναι ο κύριος παράγοντας ο οποίος ελέγχει την ιοντική αγωγιμότητα, αλλά δεν είναι και ο μοναδικός παράγοντας, καθώς, οι ιοντικές αγωγιμότητες δεν συμπίπτουν σε μία ανηγμένη αναπαράσταση. Ο Elabd και οι συνεργάτες του²⁴ αναφέρουν ως σημαντικούς παράγοντες εκτός από τη θερμοκρασία υάλου, το μέγεθος του ανιόντος, τη συμμετρία του και την ενέργεια διαχωρισμού του ζεύγους των ιόντων. Ωστόσο, δεν υπολογίστηκαν οι ενέργειες σύνδεσης μεταξύ των διαφορετικών ιοντικών ζευγών και πως αυτές εξαρτώνται από το μέγεθος του ανιόντος και κατ' επέκταση πως επηρεάζουν την ιοντική αγωγιμότητα (είναι ένας από τους παράγοντες που μελετήθηκαν εκτενώς από τον Δρ. Γ. Παπαμώκο στην εργασία μας).

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρούμε ότι το ανιόν με την υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, είναι το $[TFSI]^-$. Ωστόσο, δεν έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία, η εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από το μέγεθος του ανιόντος, για ΠΙΥ που φέρουν ανιόντα αρκετά μεγαλύτερα του $[TFSI]^-$, όπως το $[B(Ph)_4]^-$ (Κεφάλαιο 8). Ένα βασικό αναπάντητο ερώτημα είναι: ποιο είναι το ιδανικό είδος/μέγεθος του ανιόντος που μεγιστοποιεί την ιοντική αγωγιμότητα (ή ελαχιστοποιεί τη θερμοκρασία υάλου); Απάντηση σε αυτό το ερώτημα θα δοθεί στο Κεφάλαιο 8.

3.6.2.2 Επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας

Το μήκος της πλευρικής ομάδας παρατηρήθηκε ότι επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα αλλά σε μικρότερο βαθμό συγκριτικά με τη μεταβολή που προκαλεί η αλλαγή του είδους/μεγέθους του ανιόντος. Συγκεκριμένα, ο Salas de la Cruz και οι συνεργάτες του²⁶ έδειξαν ότι η ιοντική αγωγιμότητα μειώνεται κατά 1-2 τάξεις μεγέθους με την αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας, υπό σταθερή θερμοκρασία (Σχήμα 3.10β). Ωστόσο, σε μία άλλη εργασία²¹ σε ΠΙΥ που φέρουν το κατιόν του ιμιδαζολίου και κύριες αλυσίδες πολύ(μεθακρυλικών εστέρων), παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας οδήγησε σε μείωση της θερμοκρασίας υάλου και συνεπώς σε αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας (Σχήμα 3.11).

Αυτή η εξάρτηση, μελετήθηκε αναλυτικά στην παρούσα εργασία και αποδόθηκε στο φαινόμενο της εσωτερικής πλαστικοποίησης (Κεφάλαιο 8). Σε μία κανονικοποιημένη ως προς τη θερμοκρασία υάλου αναπαράσταση (Σχήμα 3.10δ) δείχθηκε ότι η διαφορά στις ιοντικές αγωγιμότητες μειώνεται στη μισή τάξη μεγέθους με την αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας.²⁶ Η εξάρτηση αυτή είναι πιο ασθενέστερη σε σύγκριση με την επίδραση του μεγέθους του ανιόντος. Και σε αυτή την περίπτωση αποδεικνύεται ότι η θερμοκρασία υάλου είναι ένας βασικός παράγοντας που επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα. Μία ανοιχτή ερώτηση που καλούμαστε να απαντήσουμε είναι ποιο είναι το κατάλληλο μήκος της πλευρικής ομάδας το οποίο μεγιστοποιεί την ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου;



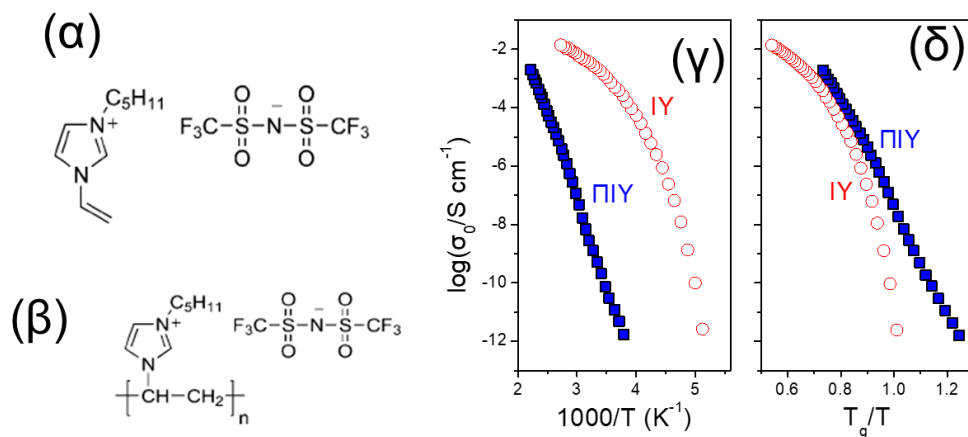
Σχήμα 3.11. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας για τα ΠΙΥ με κατιόν ιμιδαζολίου και κύριες αλυσίδες πολυ(μεθακρυλικών εστέρων), με διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας για σταθερό ανιόν το [TFSI]. Από την αναφορά [21].

3.7 Αποσύζευξη της ιοντικής κίνησης από την τμηματική δυναμική του πολυμερούς

Οι παραπάνω μελέτες έχουν αναδείξει τον ρόλο της θερμοκρασίας υάλου στην ιοντική αγωγιμότητα ΠΙΥ. Ένας εναλλακτικός τρόπος αύξησης της ιοντικής αγωγιμότητας (στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες – υαλώδη κατάσταση) είναι μέσω της αποσύζευξης της ιοντικής κίνησης από την τμηματική δυναμική του πολυμερούς. Η αποσύζευξη αυτή έχει παρατηρηθεί στα ΠΙΥ και μπορεί να έχει εύρος από 4 έως 7 τάξεις μεγέθους.

Σε μία πρόσφατη μελέτη, ο Sangoro και οι συνεργάτες του²⁷ μελέτησαν την ιοντική αγωγιμότητα σε ένα ΠΙΥ και στο αντίστοιχο ΙΥ (1-βινυλο-3-πεντυλιμιδαζολικό)

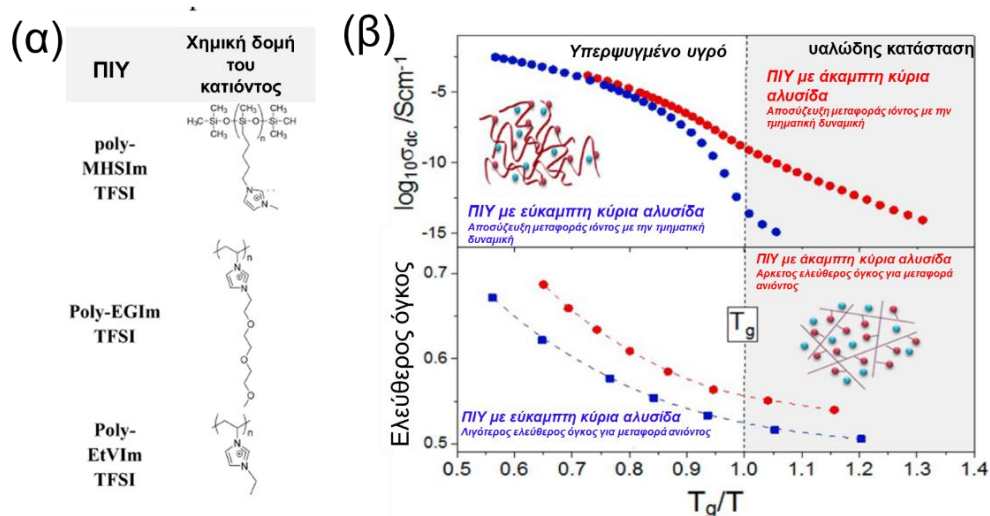
δισ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)ιμίδιο. Βρέθηκε, μία ισχυρή αποσύζευξη της κίνησης του ανιόντος από την τμηματική δυναμική του πολυμερούς. Συγκεκριμένα, σε υψηλές θερμοκρασίες η ιοντική αγωγιμότητα ακολουθούσε τη VFT εξίσωση τόσο για το ΠΙΥ όσο και για το ΙΥ, χαρακτηριστικό το οποίο δηλώνει σύζευξη της κίνησης του ανιόντος με την τμηματική δυναμική του πολυμερούς. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ιοντική αγωγιμότητα του ΠΙΥ ακολουθούσε μία θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου Arrhenius, υποδηλώνοντας αποσύζευξη της ιοντικής κίνησης από την τμηματική δυναμική του πολυμερούς (Σχήμα 3.12γ). Ως θερμοκρασία υάλου ορίσθηκε η χαρακτηριστική θερμοκρασία μετάβασης από την VFT σε Arrhenius εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες (χαμηλότερες) από τη θερμοκρασία αποσύζευξης, η ιοντική αγωγιμότητα του ΠΙΥ ήταν ~ 10 (10^4) φορές υψηλότερη σε σύγκριση με την ιοντική αγωγιμότητα του ΙΥ.²⁷



Σχήμα 3.12. (α,β) Χημική δομή (α) του ιοντικού υγρού και (β) του αντίστοιχου ΠΙΥ (γ,δ) Η dc -αγωγιμότητα συναρτήσει (γ) του αντιστρόφου της θερμοκρασίας και (δ) του T_g/T για το ΠΙΥ (1-βινυλο-3-πεντυλιμιδαζολικό) δισ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)ιμίδιο (γεμάτα σύμβολα) και το αντίστοιχο ΙΥ (ανοιχτά σύμβολα). Από την αναφορά [27].

Ο Angell^{37,38} ποσοτικοποίησε την αποσύζευξη μέσω του ορισμού του συντελεστή αποσύζευξης ως: $R(T_g) = 15 + \log \sigma_{dc}(T_g)$. Δύο ακραίες περιπτώσεις είναι οι μονωτές ($R(T_g) \sim 1$) και τα αγωγίμα γυαλιά όπου το R παίρνει υψηλότερες τιμές. Επιπλέον, η Wojnarowska και οι συνεργάτες της³² μελέτησαν την επίδραση της κύριας αλυσίδας (σε ΠΙΥ με κατιόν ιμιδαζολίου) στο βαθμό αποσύζευξης. Συγκεκριμένα, μελέτησαν δύο ΠΙΥ με άκαμπτη κύρια αλυσίδα βασιζόμενη σε βινυλο-ομάδα και ένα ΠΙΥ με εύκαμπτη κύρια αλυσίδα

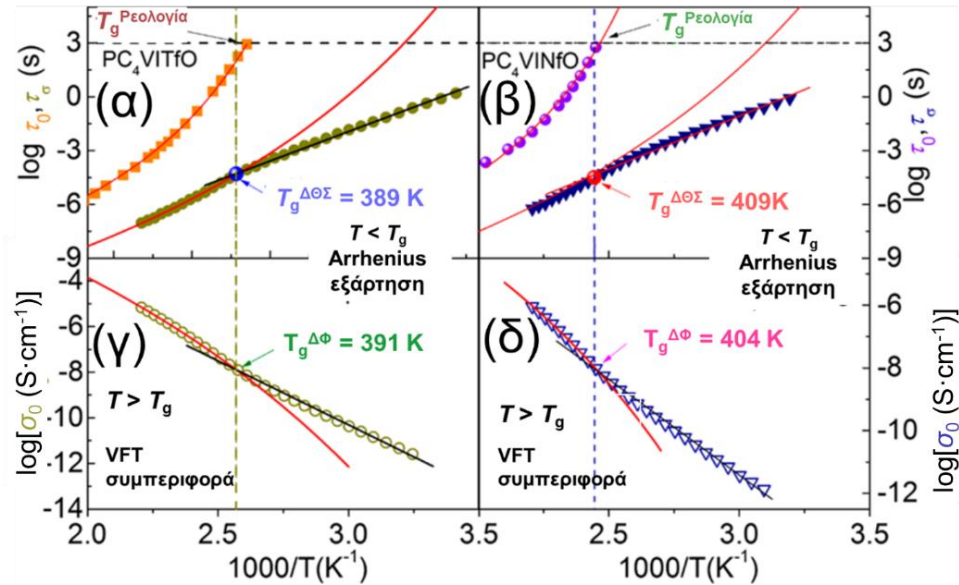
βασιζόμενη σε πολυ(σιλοξάνη). Η χημική δομή των ηλεκτρολυτών που μελετήθηκαν απεικονίζεται στο Σχήμα 3.13α.



Σχήμα 3.13. (α) Χημική δομή των ΠΙΥ της εργασίας [32]. (β) Ιοντική αγωγιμότητα και το κλάσμα του ελεύθερου όγκου σαν συνάρτηση του T_g/T για ΠΙΥ με εύκαμπτες (μπλε σύμβολα) και άκαμπτες (κόκκινα σύμβολα) κύριες αλυσίδες. Από την αναφορά [32].

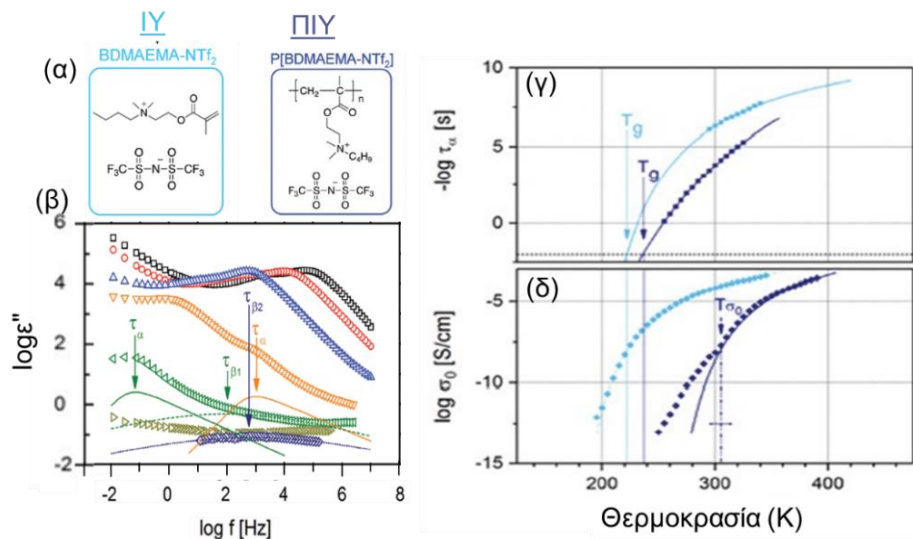
Βρέθηκε ότι η αποσύζευξη ήταν πιο ισχυρή στα ΠΙΥ με άκαμπτη κύρια αλυσίδα (με συντελεστή αποσύζευξης, $R(T_g) = 6.5$) σε σύγκριση με τα ΠΙΥ με την πιο εύκαμπτη κύρια αλυσίδα (με συντελεστή αποσύζευξης, $R(T_g) = 1.5$). Μέσω μετρήσεων της ιοντικής αγωγιμότητας με τη μεταβολή της πίεσης αποδείχθηκε ότι η αποσύζευξη της μεταφοράς του ιόντος από την τμηματική δυναμική του πολυμερούς έχει άμεση σχέση με το πακετάρισμα των αλυσίδων και τον διαθέσιμο ελεύθερο όγκο (Σχήμα 3.13β).³²

Ένα ανοιχτό ερώτημα που υπάρχει στη βιβλιογραφία είναι αν η θερμοκρασία αποσύζευξης συμπίπτει με τη θερμοκρασία υάλου. Ο Iacob και οι συνεργάτες του³⁴, μέσω πειραμάτων $\Delta\Phi$, ρεολογίας και $\Delta\Theta\Sigma$ προσδιόρισαν και τις δύο θερμοκρασίες σε ΠΙΥ του τύπου πολυ(1-*n*-αλκυλο-3-βινυλο ιμιδαζολίου) (Σχήμα 3.14). Η χημική δομή των συστημάτων απεικονίζεται στον Πίνακα 3.4. Έδειξαν ότι η θερμοκρασία αποσύζευξης συμπίπτει με τη θερμοκρασία υάλου που προσδιορίστηκε από τη $\Delta\Theta\Sigma$ και τους τμηματικούς χρόνους ηρέμησης από τις ρεολογικές μετρήσεις.³⁴



Σχήμα 3.14. (α,β) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των τμηματικών χρόνων, τ_0 που πάρθηκαν από τη ρεολογία, των χρόνων, τ_σ , που αντιστοιχούν στους διηλεκτρικούς χρόνους ηρέμησης του μηχανισμού της αγωγιμότητας, και της ιοντικής dc -αγωγιμότητα, σ_0 , για τα ΠΙΥ του τύπου πολυ(1- n -αλκυλο-3-βινυλο ιμιδαζολίου) για δύο διαφορετικά ανιόντα (α,γ) $[TfO]^-$ και (β,δ) $[NfO]^-$. Η θερμοκρασία υάλου από τις διηλεκτρικές μετρήσεις προσδιορίστηκε από την αλλαγή της θερμοκρασιακής εξάρτησης (από VFT σε Arrhenius). Από την αναφορά [34].

Αντίθετα, ο Kremer και οι συνεργάτες του³⁹ σε μία μελέτη τριών ΙΥ και των αντίστοιχων πολυμερών τους, πρότειναν ότι η θερμοκρασία αποσύζευξης, $T_{\sigma 0}$, μπορεί να διαφέρει μέχρι και 80 K από τη θερμοκρασία υάλου που εξάγεται από τη $\Delta\Theta\Sigma$ ή από την τμηματική δυναμική του πολυμερούς. Στο Σχήμα 3.15α απεικονίζεται η χημική δομή ενός ΙΥ και του αντίστοιχου πολυμερούς. Επιπλέον, στο Σχήμα 3.15β, δείχνονται οι καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών και οι προσομοιώσεις που έχουν γίνει με τη συνάρτηση Havriliak-Negami (βλ. Κεφ 5.2.3). Για το συγκεκριμένο ΠΙΥ, η θερμοκρασία υάλου που εξάγεται από τους χρόνους του α -μηχανισμού διαφέρει γύρω στους 60 K από τη θερμοκρασία αποσύζευξης, $T_{\sigma 0}$. Η θερμοκρασία της αποσύζευξης προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της πρώτης παραγώγου (από τη μεταβολή της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ιοντικής αγωγιμότητας από VFT σε Arrhenius). Θα κάνουμε χρήση αυτής της μεθοδολογίας και στα δικά μας συστήματα (Κεφάλαιο 8).



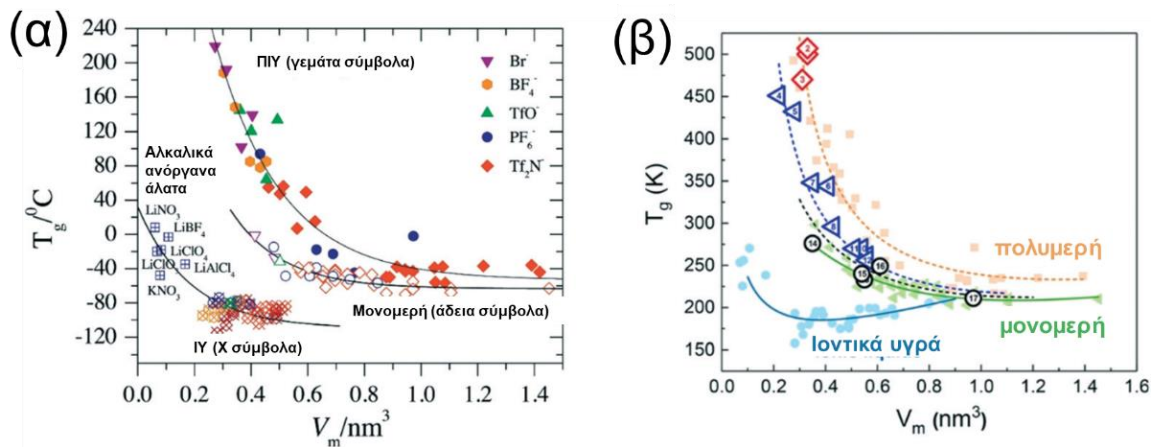
Σχήμα 3.15. (α) Χημική δομή του ΙΥ και του αντίστοιχου ΠΙΥ. (β) Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών του ΠΙΥ – $P(\text{BDMAEMA-NTf}_2)$. Οι συνεχείς γραμμές είναι προσομοιώσεις της συνάρτησης Havriliak-Negami για τους μηχανισμούς ηρέμησης: α-μηχανισμός (συνεχείς γραμμές), β₁-μηχανισμός (διακεκομμένες γραμμές) και β₂-μηχανισμός (γραμμές με τελείες). (γ,δ) Θερμοκρασιακή εξάρτηση (γ) των διηλεκτρικών τμηματικών χρόνων ηρέμησης και (δ) της ιοντικής dc-αγωγιμότητας για το ΙΥ (ανοιχτό μπλε) και για το ΠΙΥ (σκούρο μπλε). Από την αναφορά [39].

3.8 Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η θερμοκρασία υάλου

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η θερμοκρασία υάλου αποτελεί βασικό παράγοντα “ρύθμισης” της ιοντικής αγωγιμότητας στα ΠΙΥ. Είναι γνωστό, ότι η θερμοκρασία υάλου στα συμβατικά πολυμερή εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς. Συγκεκριμένα, πειράματα που συνδύασαν τη μελέτη των χρόνων ηρέμησης συναρτήσε της θερμοκρασίας και της πίεσης απέδειξαν ότι η θερμοκρασία υάλου αντανακλά τόσο περιστροφές γύρω από τους δεσμούς της κύριας αλυσίδας (ενδο - μοριακής προέλευσης) όπως επίσης επιδράσεις μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων (δια - μοριακής προέλευσης).⁴⁰ Η συνεισφορά των δια-μοριακών σε σχέση με τις ενδο - μοριακές επιδράσεις εξαρτάται από τον όγκο της επαναλαμβανόμενης ομάδας και το τοπικό πακετάρισμα.⁴⁰ Επιπλέον, στα ΠΙΥ, η θερμοκρασία υάλου επηρεάζεται και από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των ιοντικών ζευγών.

Σε συμφωνία με την προηγούμενη μελέτη,⁴⁰ ο Colby και οι συνεργάτες του,^{21,22} πρότειναν ότι η θερμοκρασία υάλου εξαρτάται άμεσα από τον όγκο της επαναλαμβανόμενης

ομάδας (όγκος του μονομερούς + όγκος του ανιόντος), (Σχήμα 3.16α). Ο Sokolon και οι συνεργάτες του σε μία άλλη εργασία προσπάθησαν να συμπεριλάβουν τις επιδράσεις από την ακαμψία της αλυσίδας και τη διηλεκτρική σταθερά του πολυμερούς (Σχήμα 3.16β).³³ Πρόσφατα αποτελέσματα προσομοιώσεων από τον Simons και τους συνεργάτες του⁴¹ επιβεβαιώνουν τέτοιες εξαρτήσεις. Ωστόσο, δεν υπάρχει κάποια μελέτη που να μελετά αποκλειστικά την επίδραση των αλληλεπιδράσεων Coulomb στη θερμοκρασία υάλου (αντικείμενο της παρούσης διατριβής).



Σχήμα 3.16. (α) Συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας υάλου και του όγκου της επαναλαμβανόμενης ομάδας, V_m (συμπεριλαμβάνοντας το ανιόν) για ΠΙΥ βασισμένα σε μιδαζόλια με διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας και ανιόντα (γεμάτα σύμβολα), μονομερή (άνοιχτα σύμβολα), αλκαλικά ανόργανα άλατα (+ σύμβολα), και ιοντικά υγρά (x σύμβολα). Από την αναφορά [21]. (β) Θερμοκρασία υάλου ως συνάρτηση του μοριακού όγκου (μονομερές + ανιόν) για ένα αριθμό ΠΙΥ, μονομερών και ιοντικών υγρών. Από την αναφορά [33].

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτουν τα κάτωθι ερωτήματα:

α) ποια είδη/μεγέθη ανιόντων είναι πιο αποτελεσματικά στη μείωση των αλληλεπιδράσεων με το κατιόν και οδηγούν σε μείωση της θερμοκρασίας υάλου;

β) πως εξαρτάται η θερμοκρασία υάλου από τα δομικά χαρακτηριστικά των ΠΙΥ; Για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα, απαιτείται η μελέτη ΠΙΥ με π-συζευγμένη κύρια αλυσίδα, που θα ενισχύσει την οργάνωσή τους (Κεφάλαιο 8).

3.9 Ενέργειες σύνδεσης μέσω υπολογισμών πρώτων αρχών

Μέχρι στιγμής οι ενέργειες σύνδεσης μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος στα ΠΙΥ δεν έχουν ευρέως υπολογιστεί στη βιβλιογραφία. Υπάρχουν μόνο λίγα βιβλιογραφικά δεδομένα από την ερευνητική ομάδα του Colby.^{21,22} Συγκεκριμένα, υπολογίσθηκαν οι διπολικές ροπές και οι ενέργειες σύνδεσης μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος σε ΠΙΥ με κατιόν 1-βουτυλο-3-μεθυλο ιμιδαζολίου και ανιόντα [TFSI]⁻ και [PF₆]⁻, μέσω υπολογισμών πρώτων αρχών στους 0 K χρησιμοποιώντας θεωρία συναρτησιοειδούς της πυκνότητας (DFT). Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας συνοψίζονται στον Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5. Η διπολική ροπή, η ενέργεια σύνδεσης του ιοντικού ζεύγους και ο όγκος πολωσιμότητας για τα ΠΙΥ από τις εργασίες [21,22].

Ανιόν	Διπολική ροπή ^α	Ιοντικό ζεύγος $E_{\text{ζεύγους}} \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	Όγκος πολωσιμότητας ^β , $V_p \text{ (nm}^3 \text{ σε } T = 298 \text{ K)}$
[TFSI] ⁻	14.1	310	1.61
[PF ₆] ⁻	15.1	-	1.85
[BF ₄] ⁻	13.1	361	-

^α μέσω υπολογισμών πρώτων αρχών στους 0 K στο κενό χρησιμοποιώντας τη θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (DFT).

^β. V_p , υπολογισμένος από την Εξ. 3.2, χρησιμοποιώντας τη διπολική ροπή του ιοντικού ζεύγους σε επαφή στους 0 K.

Κατά τη γνώμη μου, χρειάζονται πιο εκτενείς και λεπτομερείς υπολογισμοί των ενεργειών σύνδεσης μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος. Για να εξεταστούν με περισσότερη ακρίβεια οι ενέργειες σύνδεσης μεταξύ των ιοντικών ζευγών θα πρέπει να μελετηθούν τα κάτωθι σημεία σε υψηλότερης θεωρίας λογισμικά πακέτα:

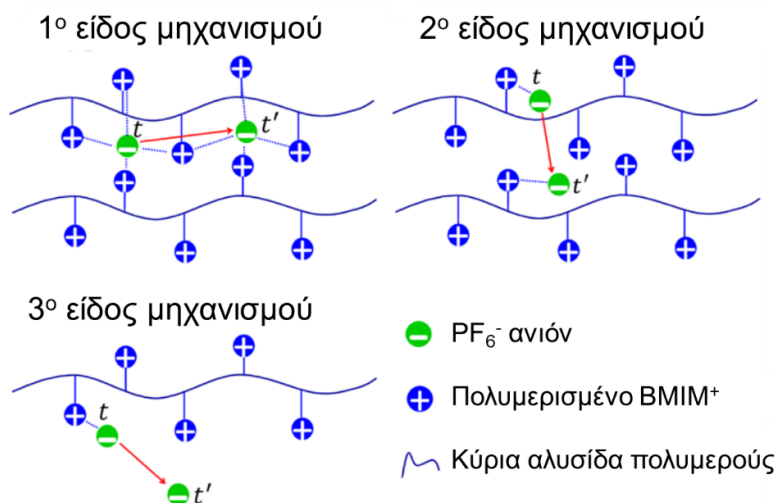
- (i) Ποια είναι η προτιμητέα θέση του ανιόντος (θέση ελαχίστης ενέργειας) σε σχέση με το κατιόν και πώς αυτή εξαρτάται από το μέγεθος του ανιόντος; Η θέση του ανιόντος και συνεπώς η απόσταση του από το κατιόν αναμένεται να επηρεάσει σημαντικά την τιμή της ενέργειας σύνδεσης.
- (ii) Πώς το μέγεθος της πλευρικής ομάδας επηρεάζει την ενέργεια σύνδεσης μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος;
- (iii) Πώς η κύρια αλυσίδα επηρεάζει την ενέργεια σύνδεσης μεταξύ του ιοντικού ζεύγους;

Τα ερωτήματα αυτά θα απαντηθούν στην παρούσα εργασία (με χρήση υψηλότερης θεωρίας, από τον Δρ. Γ. Παπαμώκο)

3.10 Τι γνωρίζουμε για το μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας;

Ο μηχανισμός μεταφοράς των ιόντων στα εμπλουτισμένα με άλατα πολυμερή (π.χ. PEO/LiTFSI) και στα ΙΥ είναι γνωστός.⁸ Αντίθετα, ο μηχανισμός μεταφοράς των ιόντων στα ΠΙΥ δεν είναι ακόμη γνωστός παρά δύο πρόσφατες προσπάθειες.^{8,42-44}

Ο Ganesan και οι συνεργάτες του,^{8,42-44} χρησιμοποίησαν ατομιστικές προσομοιώσεις για να διερευνήσουν τους μηχανισμούς μεταφοράς του ιόντος στον πολυμερικό ηλεκτρολύτη πολυ(1-βουτυλο-3-βινυλο ιμιδαζολίου με εξαφθοροφωσφορικό ανιόν) ($\text{pBVIIm}^+ - \text{PF}_6^-$). Θεωρώντας ένα σύστημα στο οποίο το κατιόν ήταν πολυμερισμένο απέδειξαν ότι τα ανιόντα εμφανιζόταν “συνδεδεμένα” με 4 κατιόντα δύο διαφορετικών πολυμερικών αλυσίδων.⁴³ Επιπλέον, έδειξαν ότι οι μηχανισμοί μεταφοράς των ιόντων μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει ενδο-μοριακά άλματα των ανιόντων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας μέσω της δημιουργίας και της καταστροφής ιοντικών συσχετίσεων (Σχήμα 3.17). Το δεύτερο είδος ιοντικής κίνησης αναφέρεται στα δια-μοριακά άλματα των ανιόντων μεταξύ διαφορετικών πολυμερικών αλυσίδων. Το τρίτο είδος περιλαμβάνει άλματα ανιόντων από τις πολυμερικές αλυσίδες στο ελεύθερο μέσο και αντίστροφα (Σχήμα 3.16).



Σχήμα 3.17. Σχηματική αναπαράσταση των τριών ειδών μηχανισμών μεταφοράς του ιόντος που προτάθηκαν μέσω ατομιστικών προσομοιώσεων. Από την εργασία των Mogurampelly, Keith και Ganesan [44].

Από τους τρεις μηχανισμούς, πρότειναν ότι τα ενδο-μοριακά άλματα των ανιόντων είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας. Στο Κεφάλαιο 8, θα εξετάσουμε το μηχανισμό μεταφοράς ιόντων και θα το συγκρίνουμε με αυτόν που προτάθηκε από την ερευνητική ομάδα του Ganesan.

Όπως θα εξηγήσουμε πιο κάτω αναλυτικά, η μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας με τη μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας αποτελεί την πιο αξιόπιστη πειραματική τεχνική για τον προσδιορισμό του μηχανισμού της ιοντικής αγωγιμότητας. Χρησιμοποιώντας τη μεταβολή της ιοντικής αγωγιμότητας από την πίεση μπορούμε να υπολογίσουμε τον μοριακό όγκο και κατ' επέκταση την κλίμακα μήκους που σχετίζεται με την ιοντική αγωγιμότητα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω του υπολογισμού του “φαινόμενου” όγκου ενεργοποίησης, $\Delta V^\#$, μέσω της εξίσωσης:

$$\Delta V^\# = 2.303RT \left(\frac{\partial \log \sigma_{dc}}{\partial P} \right)_T \quad (3.3)$$

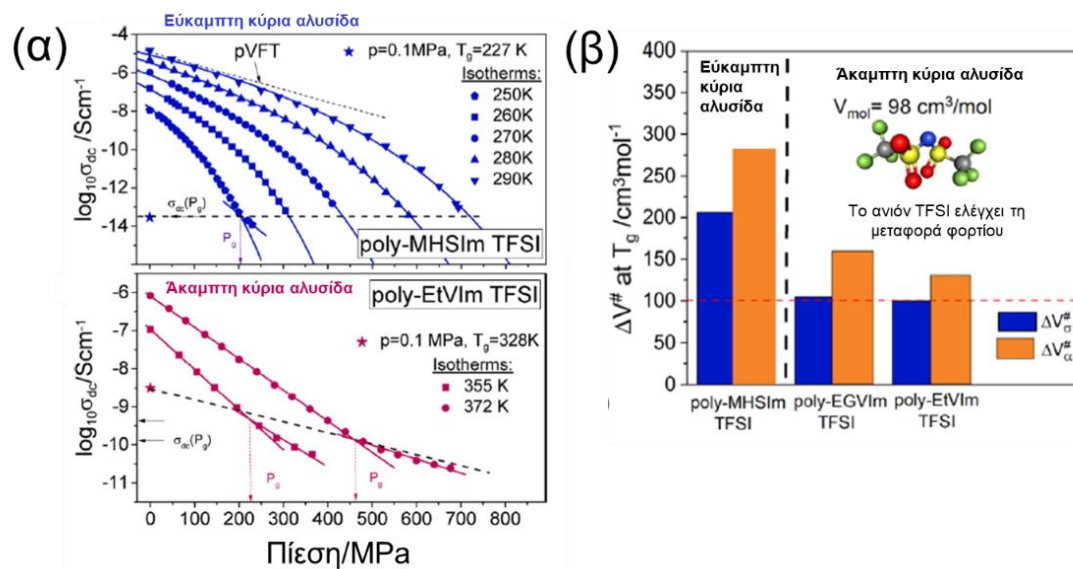
Διάφορες πρόσφατες μελέτες σε ομοπολύμερή⁴⁵⁻⁴⁷, μίγματα πολυμερών⁴⁸⁻⁵⁰ καθώς και σε μικρά μόρια⁵¹⁻⁵⁶ έχουν δείξει ότι ο $\Delta V^\#$ αντανακλά στον μοριακό όγκο που απαιτείται για μία τοπική κίνηση. Προσδιορίζοντας τον “φαινόμενο” όγκο ενεργοποίησης μπορούμε στη συνέχεια να προσδιορίσουμε τη κλίμακα μήκους, $\xi^\#$, με την οποία σχετίζεται ο μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\xi^\# = \left(\frac{3\Delta V^\#}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (3.4)$$

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν μόνο δύο μελέτες^{32,57} μέτρησης της ιοντικής αγωγιμότητας με τη μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας. Η χημική δομή των ηλεκτρολυτών, της πρώτης εργασίας, απεικονίζεται στο Σχήμα 3.13. Όπως ήταν αναμενόμενο, παρατηρήθηκε μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας με αύξηση της πίεσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση του ιξώδους που περιορίζει την ευκινησία των ιόντων (Σχήμα 3.18α). Επιπλέον, βρέθηκε ότι ο “φαινόμενος” όγκος ενεργοποίησης (υπολογισμένος από την Εξ. 3.3) είναι παραπλήσιος με τον μοριακό όγκο του ανιόντος $[\text{TFSI}]^-$ για τους ηλεκτρολύτες με άκαμπτες και σχετικά άκαμπτες κύριες αλυσίδες. Αυτό συνεπάγεται πλήρη αποσύζευξη της κίνησης του ανιόντος από την τμηματική δυναμική του πολυμερούς. Σε

αυτή την περίπτωση, μόνο τα ευκίνητα ιόντα συμμετείχαν στο μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας. Αντίθετα, ο “φαινόμενος” όγκος ενεργοποίησης στο σύστημα με την εύκαμπτη κύρια αλυσίδα βρέθηκε να είναι διπλάσιος από τον μοριακό όγκο του ανιόντος και κοντά στο μοριακό όγκο που σχετίζεται με την τμηματική δυναμική (Σχήμα 3.18β). Σε αυτή την περίπτωση προτάθηκε μία συζευγμένη κίνηση του ανιόντος και της τμηματικής δυναμικής του πολυμερούς. Τα παραπάνω αποτελέσματα δικαιολογήθηκαν με βάση το μεγαλύτερο ελεύθερο όγκο στα συστήματα με τις πιο άκαμπτες κύριες αλυσίδες.

Σε μία δεύτερη εργασία τους,⁵⁷ σε ΠΙΥ με κατιόν ιμιδαζολίου έδειξαν ότι ο “φαινόμενος” όγκος ενεργοποίησης είναι παρόμοιος με τον μοριακό όγκο του ανιόντος. Δεν αναφέρουν όμως ποιος είναι ο ακριβής μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας και πώς αυτός εξαρτάται από το μέγεθος του ανιόντος; Μία τέτοια μελέτη, (όπως θα δούμε στο Κεφάλαιο 8) απαιτεί το συνδυασμό των μετρήσεων της ιοντικής αγωγιμότητας με τη μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας, με μία ακόμη σειρά δεδομένων. Αυτά σχετίζονται με τον καθορισμό της ενέργειας σύνδεσης μεταξύ του ιοντικού ζεύγους και το πώς αυτή εξαρτάται από το είδος του ανιόντος, το μήκος της πλευρικής ομάδας, τη μορφολογία και από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της κύριας αλυσίδας.

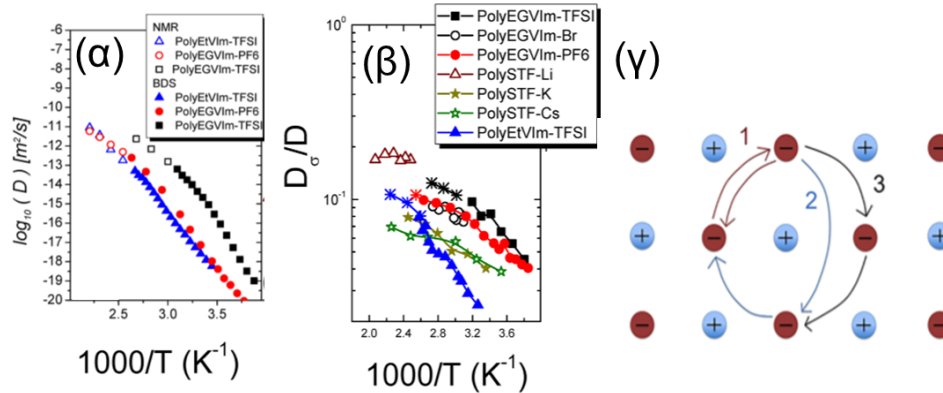


Σχήμα 3.18. (α) Εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από την πίεση για ΠΙΥ με κατιόν ιμιδαζολίου με (πάνω) εύκαμπτη κύρια αλυσίδα και (κάτω) άκαμπτη κύρια αλυσίδα. (β) “Φαινόμενος” όγκος ενεργοποίησης για την ιοντική και την τμηματική δυναμική υπολογισμένος στο όριο της ατμοσφαιρικής πίεσης στη θερμοκρασία υάλου για τα ΠΙΥ με εύκαμπτες και άκαμπτες κύριες αλυσίδες. Από την αναφορά [32].

Ένας ακόμη τρόπος προσδιορισμού του μηχανισμού της ιοντικής αγωγιμότητας που έχει προταθεί στη βιβλιογραφία είναι μέσω των συντελεστών της ιοντικής διάχυσης.^{58,59} Πιο συγκεκριμένα, η ερευνητική ομάδα υπό τον Sokolon, χρησιμοποίησε τους συντελεστές ιοντικής διάχυσης (από NMR) και τους υπολογισμένους από ένα πρόσφατο μοντέλο χαλάρωσης της αγωγιμότητας.⁶⁰ Ο μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας προσδιορίστηκε μέσω του υπολογισμού του αντιστρόφου του λόγου Haven, $H = D_\sigma/D$, όπου, D , είναι ο συντελεστής ιοντικής διάχυσης και, D_σ , είναι ο συντελεστής διάχυσης φορτίου εκτιμημένος από την εξίσωση Nernst-Einstein:

$$\sigma_0 = \frac{nq^2}{kT} D_\sigma \quad (3.5)$$

Στην Εξ. 3.5, n , είναι η συνολική συγκέντρωση των ευκίνητων ιόντων. Βρέθηκε ότι ο συντελεστής διάχυσης μέσου φορτίου είναι πάνω από μία δεκάδα μικρότερος από το συντελεστή της ιοντικής διάχυσης. Ως μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας προτάθηκε η “συσχέτιση ιόντος-ιόντος” μεταξύ των ευκίνητων ιόντων (Σχήμα 3.19δ). Οι συσχετίσεις αυτές περιγράφονται ως «backflow», όπου τα ανιόντα εμφανίζονται να εκτελούν κυκλικές κινήσεις. Με αυτό τον τρόπο, όλα τα ευκίνητα ανιόντα διαχέονται αλλά δεν υπάρχει μεταφορά φορτίου.⁵⁸ Κατά τη γνώμη μου, ένας τέτοιος μηχανισμός δεν είναι πιθανός, καθώς δεν σχετίζεται με τις τοπικές ενδο-μοριακές κινήσεις/άλματα των ανιόντων κατά μήκος της αλυσίδας που έχουν παρατηρηθεί τόσο από μετρήσεις της ιοντικής αγωγιμότητας με τη μεταβολή της πίεσης (Κεφάλαιο 8), όσο και από ατομιστικές προσομοιώσεις (Ganesan και συνεργάτες του).^{8, 42-44} Η μέτρηση της αγωγιμότητας με τη μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας είναι η πιο ακριβής τεχνική για τον προσδιορισμό του μηχανισμού της κίνηση του ιόντος. Επίσης, ένας τέτοιος τοπικός μηχανισμός (του τύπου 1, στο Σχήμα 3.19) είναι πιο συμβατός με την ac-αγωγιμότητα, παρά με την dc-αγωγιμότητα.



Σχήμα 3.19. (α) Συντελεστές ιοντικής διάχυσης για τα υπό διερεύνηση ΠΙΥ μέσω πειραμάτων NMR (ανοιχτά σύμβολα) και υπολογισμένοι από το μηχανισμό της αγωγιμότητας (γεμάτα σύμβολα). (β) Ο αντίστροφος λόγος Haven συναρτήσει του $1000/T$. (γ) Σχηματική αναπαράσταση των προτεινόμενων κινήσεων ιόντος-ιόντος χωρίς μεταφορά φορτίου μέσω του πολυμερούς. Από την αναφορά [58].

3.11 Ανοιχτά ερωτήματα

Τα έως σήμερα βιβλιογραφικά δεδομένα που παρουσιάστηκαν εκτενώς σε αυτό το κεφάλαιο, μας έχουν βοηθήσει στην κατανόηση του μηχανισμού της ιοντικής αγωγιμότητας σε ΠΙΥ. Παρόλα αυτά έχουν προκύψει αρκετά ερωτήματα, τα οποία δεν έχουν απαντηθεί. Πιο συγκεκριμένα:

- (i) Ο ρόλος της μορφολογίας: Υπάρχει κάποια προτιμητέα μορφολογία για τη μεταφορά του ιόντος; Αν υπάρχει, μπορούμε να σχεδιάσουμε νέους ηλεκτρολύτες, ώστε να οργανώνονται στη συγκεκριμένη μορφολογία;
- (ii) Ο ρόλος της αρχιτεκτονικής του πολυμερούς: Ποιο είναι το κατάλληλο μήκος της πλευρικής ομάδας και ποια η χημική δομή της κύριας αλυσίδας που μεγιστοποιεί την ιοντική αγωγιμότητα;
- (iii) Ο ρόλος του μεγέθους του ανιόντος, της έκτασης του φορτίου και της ενέργειας σύνδεσης μεταξύ του ανιόντος και του κατιόντος: Μπορούμε να ελαττώσουμε την σύμπλεξη ιόντος – ιόντος απλά αυξάνοντας το μέγεθος των ιόντων, επ' αόριστον; Και αν ναι, ποια είναι η επίδραση στη μεταφορά του ιόντος;
- (iv) Τέλος, ο ακριβής μηχανισμός της μεταφοράς του ιόντος είναι ακόμη υπό συζήτηση (αμφιλεγόμενος) και χρειάζεται να διερευνηθεί περαιτέρω. Προηγούμενη γνώση

έχει δείξει τη σημασία της μελέτης της ιοντικής αγωγιμότητας με μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας.

Τα παραπάνω ανοιχτά ερωτήματα θα προσπαθήσω να απαντήσω στο Κεφάλαιο 8. Γι' αυτό το σκοπό, σχεδιάστηκε μία σειρά ΠΙΥ που βασίζονται σε κύρια αλυσίδα από πολυθειοφαίνιο και πλευρικές ομάδες στις οποίες είναι προσκολλημένο το κατιόν του ιμιδαζολίου. Μελετήθηκαν 4 διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας ($n = 4, 6, 8$ και 10) και 7 διαφορετικά ανιόντα ($[\text{Br}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{Picrate}]^-$, $[\text{TFSI}]^-$ και $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$). Η σύνθεση των ΠΙΥ, πραγματοποιήθηκε από τον Δρ. M. Muhlighaous και τον Καθ. U. Scherf στο πανεπιστήμιο του Bergische στο Wuppertal. Για να απαντηθούν τα άνωθεν ερωτήματα χρησιμοποιήθηκαν οι πειραματικές τεχνικές: ΔΘΣ, WAXS, μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης μέσω ΔΦ. Επίσης πραγματοποιήθηκαν και θεωρητικοί υπολογισμοί με βάση τη θεωρία της συναρτησιοειδούς πυκνότητας (από τον Δρ. Γ. Παπαμώκο). Οι ηλεκτρολύτες, που μελετήθηκαν, μπορούν να συνδυάσουν ταυτόχρονα την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (μέσω του ΙΥ) με την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (μέσω της κύριας αλυσίδας), στην κλίμακα του νανομέτρου.

3.12 Αναφορές

1. Diederichsen, K. M.; McShane, E. J.; McCloskey, B. D. Promising Routes to a High Li⁺ Transference Number Electrolyte for Lithium Ion Batteries. *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 2563–2575.
2. H. Zhang, C. M. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L. M. Rodriguez-Martinez, M. Armand and Z. B. Zhou. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 797–815.
3. E. Strauss, S. Menkin and D. Golodnitsky, *J. Solid State Electrochem.*, **2017**, *21*, 1879–1905.
4. Meziane R, Bonnet JP, Courty M, Djellab K, Armand M Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries. *Electrochim Acta* **2011**, *57*, 14–19.
5. Inceoglu, S.; Rojas, A. A.; Devaux, D.; Chen, X. C.; Stone, G. M.; Balsara, N. P. Morphology-Conductivity Relationship of Single-Ion-Conducting Block Copolymer Electrolytes for Lithium Batteries. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 510–514.
6. Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. Poly(ionic liquids): an update. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1009–1036.
7. Nishimura, N.; Ohno, H. 15th Anniversary of Polymerised Ionic Liquids. *Polymer* **2014**, *55*, 3289–3297.
8. Ganesan, V. Ion Transport in Polymerized Ionic Liquids: Recent Developments and Open Questions. *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2019**, *4*, 280-293.
9. Weingartner, H. Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.
10. Ohno, H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2005.
11. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629.
12. Kim, T.Y.; Lee, H.W.; Stoller, M.; Dreyer, D.R.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S.; Suh, K.S. High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes. *ACS Nano* **2011**, *5*, 436-442.
13. Appetecchi, G.B.; Kim, G.-T.; Montanino, M.; Carewska, M.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D.; De Meazza, I. Ternary Polymer Electrolytes Containing Pyrrolidinium-based Polymeric Ionic Liquids for Lithium Batteries. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3668-3675.
14. Patel, S. N.; Javier, A. E.; Stone, G. M.; Mullin, S. A.; Balsara, N. P. Simultaneous Conduction of Electronic Charge and Lithium Ions in Block Copolymers. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1589–1600.
15. Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, **2006**, *51*, 5567-5580.
16. Walden, P. Molecular Weights and Electrical Conductivity of Several Fused Salts. *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg*, **1914**, *8*, 405-422.
17. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and Water Stable 1-ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1992**, *13*, 965-967.
18. Cooper, E. I.; O’Sullivan, E. J. M. New Stable, Ambient-temperature Molten Sals in the “Eighth International Molten Salts Symposium” Vol 92-16, 386-396 (eds Gale, R. J.; Blomgren, K.; Kojima, H. The Electrochemical Society, Inc Pennington, New Jersey

19. Ohno, H.; Ito, K. Room-temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 751–752.
20. Nakamura, K.; Saiwaki, T.; Fukao, K. Dielectric Relaxation Behavior of Polymerized Ionic Liquid. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6092–6098.
21. Choi, U. H., Mittal, A., Price, T. L., Gibson, H. W., Runt, J., Colby, R. H., Polymerized Ionic Liquids with Enhanced Static Dielectric Constants. *Macromolecules* **2013**, *46*, 1175-1186.
22. Choi, U. H., Ye, Y., Salas de la Cruz, D., Liu, W., Winey, K. I., Elabd, Y. A., Runt, J., Colby, R. H. Dielectric and Viscoelastic Responses of Imidazolium-Based Ionomers with Different Counterions and Side Chain Lengths. *Macromolecules* **2014**, *47*, 777-790.
23. Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486–1493.
24. Ye, Y.; Elabd, Y. A. Anion Exchanged Polymerized Ionic Liquids: High Free Volume Single-Ion Conductors. *Polymer* **2011**, *52*, 1309-1317.
25. Green, M. D., Salas de la Cruz, D., Ye, Y., Layman, J. M., Elabd, Y. A., Winey, K. I., Long, T. E. Alkyl-Substituted N-Vinylimidazolium Polymerized Ionic Liquids: Thermal Properties and Ionic Conductivities. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2522-2528.
26. Salas-de la Cruz, D., Green, M. D., Ye, Y., Elabd, Y. A., Long, T. E., Winey, K. I. Correlating Backbone-to-Backbone Distance to Ionic Conductivity in Amorphous Polymerized Ionic Liquids. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, *50*, 338-346.
27. Sangoro, J. R., Iacob, C., Agapov, A. L., Wang, Y., Berdzinski, S., Rexhausen, H., Strehmel, V., Friedrich, C., Sokolov, A. P., Kremer, F. Decoupling of Ionic Conductivity from Structural Dynamics in Polymerized Ionic Liquids. *Soft Matter* **2014**, *10*, 3536-3540.
28. Wang, Y., Fan, F., Agapov, A. L., Saito, T., Yang, J., Yu, X., Hong, K., Mays, J., Sokolov, A. P. Examination of Fundamental Relation Between Ionic Transport and Segmental Relaxation in Polymer Electrolytes. *Polymer* **2014**, *55*, 4067-4076.
29. Fan, F., Wang, Y., Hong, T., Heres, M. F., Saito, T., Sokolov, A. P. Ion Conduction in Polymerized Ionic Liquids with Different Pendant Groups. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4461-4470
30. Choi, U. H., Mittal, A., Price, T. L., Lee, M., Gobson, H. W., Runt, J., Colby, R. H. Molecular Volume Effects on the Dynamics of Polymerized Ionic Liquids and their Monomers. *Electrochimica Acta* **2015**, *175*, 55-61.
31. Fan, F., Wang, W., Holt, A. P., Feng, H., Uhrig, D., Lu, X., Hong, T., Wang, Y., Kang, N.-G., Mays, J., Sokolov, A. P. Effect of Molecular Weight on the Ion Transport Mechanism in Polymerized Ionic Liquids. *Macromolecules* **2016**, *49* (12), 4557-4570.
32. Wonjarowska, Z., Feng, H., Fu, Y., Cheng, S., Carroll, B., Kumar, R., Novikov, V. N., Kisluk, A. M., Saito, T., Kang, N.-G., Mays, J. W., Sokolov, A. P., Bocharova, V. Effect of Chain Rigidity on the Decoupling of Ion Motion from Segmental Relaxation in Polymerized Ionic Liquids: Ambient and Elevated Pressure Studies. *Macromolecules* **2017**, *50* (17), 6710-6721.
33. Bocharova, V., Wojnarowska, Z., Cao, P.-F., Fu, Y., Kumar, R., Li, B., Novikov, V. N., Zhao, S., Kisluk, A., Saito, T., Mays, J. W., Sumpter, B. G., Sokolov, A. P. Influence of Chain Rigidity and Dielectric Constant on the Glass Transition Temperature in Polymerized Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 11511-11519.

34. Iacob, C., Matsumoto, A., Brennan, M., Liu, H., Paddison, S. J., Urakawa, O., Inoue, T., Sangoro, J., Runt, J. Polymerized Ionic Liquids: Correlation of Ionic Conductivity with Nanoscale Morphology and Counterion Volume. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 941-946.
35. Kashyap, H. K.; Santos, C. S.; Annapureddy, H. V. R.; Murthy, N. S.; Margulis, C. J.; Castner, E. (2012). Temperature-dependent structure of ionic liquids: X-ray scattering and simulations. *Faraday Discussions* **2012**, *154*, 133-143.
36. Hettige, J. J.; Kashyap, H. K.; Annapureddy, H. V. R.; Margulis, C. J. Anions, the Reporters of Structure in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (1), 105-118.
37. Angell, C. A. Fast Ion Motion in Glassy and Amorphous Materials. *Solid State Ionics* **1983**, *9-10*, 3-16.
38. Ingram, M. D. Ionic Conductivity and Glass Structure. *Philos. Mag. B* **1989**, *60* (6), 729-740.
39. Freznel, F.; Borchert, P.; Anton, A. M.; Strechmel, V.; Kremer, F. Charge transport and glassy dynamics in polymeric ionic liquids as reflected by their inter- and intramolecular interactions. *Soft Matter*, **2019**, *15*, 1605-1618.
40. Floudas, G.; Mpoukouvalas, K.; Papadopoulos, P. The Role of Temperature and Density on the Glass-Transition Dynamics of Glass Formers. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 074905.
41. Y. Z. Cheng, J. H. Yang, J. H. Hung, T. K. Patra and D. S. Simmons, *Macromolecules*, **2018**, *51*, 6630-6644.
42. Keith, J. R., Mogurampelly, S., Aldukhi, F., Wheatlea B. K. Ganesan, V. Influence of molecular weight on ion-transport properties of polymeric ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 29134 – 29145.
43. Keith, J. R., Rebello, N. J., Cowen, B. J., Ganesan, V. Influence of Counterion Structure on Conductivity of Polymerized Ionic Liquids. *ACS Macro Lett.* **2019**, *84*, 387-392.
44. Mogurampelly, S., Keith, J. R., Ganesan, V. Mechanism Underlying Ion Transport in Polymerized Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9511-9514.
45. Floudas, G.; Reisinger, T. Pressure Dependence of the Local and Global Dynamics of Polyisoprene. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5201-5204.
46. Floudas, G.; Gravalides, C.; Reisinger, T.; Wegner, G. Effect of Pressure on the Segmental and Chain Dynamics of Polyisoprene. Molecular Weight Dependence. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9847-9852.
47. Mpoukouvalas, K.; Floudas, G.; Williams, G. Origin of the α , β , ($\beta\alpha$), and "Slow" Dielectric Processes in Poly(ethyl methacrylate). *Macromolecules* **2009**, *42*, 4690-4700.
48. Floudas, G.; Fytas, G.; Reisinger, T.; Wegner, G. Pressure induced Dynamic Homogeneity in an Athermal Diblock Copolymer Melt. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9129-9132.
49. Mpoukouvalas, K.; Floudas, G.; Zhang, S. H.; Runt, J. Effect of Temperature and Pressure on the Dynamic Miscibility of Hydrogen-Bonded Polymer Blends. *Macromolecules* **2005**, *38*, 552-560.
50. Mpoukouvalas, K.; Floudas, G. Effect of Pressure on the Dynamic Homogeneity in Miscible Blends of Poly(methyl methacrylate) with Polyethylene Oxide. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1552-1559.
51. Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. L. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems - Effects of Pressure*; Springer-Verlag: Berlin, 2010.
52. Paluch, M.; Grzybowska, K.; Grzybowski, A. Effect of High Pressure on the Relaxation Dynamics of Glass-forming Liquids. *J. Phys.:Condens. Matter* **2007**, *19*, 205117.

53. Paluch, M.; Zioto, J.; Rzoska, S. J.; Habdas, P. High-pressure and temperature dependence of dielectric relaxation in supercooled di-isobutyl phthalate. *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 4008.
54. Roland, C. M.; Casalini, R. Effect of chemical structure on the isobaric and isochoric fragility in polychlorinated biphenyls. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 134505.
55. Casalini, R.; Paluch, M.; Roland, M. Influence of molecular structure on the dynamics of supercooled van der Waals liquids. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 031505.
56. Rivera-Calzada, A.; Kaminski, K.; Leon, C.; Paluch, M. Ion Dynamics under Pressure in an Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3110-3114.
57. Wojnarowska, Z.; Knapik, J.; Jacquemin, J.; Berdzinski, S.; Strehmel, V.; Paluch, M. Effect of Pressure on Decoupling of Ionic Conductivity from Segmental Dynamics in Polymerized Ionic Liquids. *Macromolecules* **2015**, *48*, 8660-8666.
58. Stacy, E. W.; Gainaru, C. P.; Gobet, M.; Wojnarowska, Z.; Bocharova, V.; Greenbaum, S. G.; Sokolov, A. P. Fundamental Limitations of Ionic Conductivity in Polymerized Ionic Liquids. *Macromolecules* **2018**, *51* (21), 8637-8645.
59. Gainaru, C. P.; Stacy, E. W.; Bocharova, V.; Gobet, M.; Holt, A. P.; Saito, T.; Greenbaum, S.; Sokolov, A. P. Mechanism of Conductivity Relaxation in Liquid and Polymeric Electrolytes: Direct Link between Conductivity and Diffusivity. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 11074–11083.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Μεταφορά φορτίου σε Δισκόμορφους Υγρούς Κρυστάλλους Νανογραφενίων

4.1 Εισαγωγή

Ένας από τους στόχους της παρούσης διατριβής είναι και ο σχεδιασμός συστημάτων τα οποία άγουν ταυτόχρονα και ηλεκτρόνια και ιόντα στην κλίμακα του νανομέτρου. Μελέτες σε αυτή την κατεύθυνση είχαν επικεντρωθεί σε ανόργανα υλικά^{1,2}, αλλά τα τελευταία χρόνια το κύριο πεδίο της έρευνας έχει μετατοπισθεί προς τα οργανικά υλικά.^{3,4,5} Ο στόχος αυτός επιτυγχάνεται μέσω της σύνθεσης αμφίφυλων συστημάτων, όπου το ένα τμήμα είναι υπεύθυνο για τη μεταφορά ηλεκτρονίων/οπών και τη μηχανική σταθερότητα, ενώ το δεύτερο τμήμα είναι υπεύθυνο για την ιοντική αγωγιμότητα (PEO εμπλουτισμένο με κάποιο άλας λιθίου). Επειδή, μερικά τέτοια συστήματα ηλεκτρολυτών βασίζονται σε Υγρούς Κρυστάλλους (ΥΚ),⁶⁻¹² θα αναφερθούμε πιο κάτω περιληπτικά, σε αυτή τη κατηγορία εύπλαστων υλικών.

4.2 Η υγρο-κρυσταλλική “κατάσταση”

Οι ΥΚ ανήκουν στην κατηγορία των εύπλαστων υλικών, όπου οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις μη ομοιοπολικού χαρακτήρα οδηγούν σε καλά καθορισμένες αυτο-οργανωμένες δομές.^{13,14} Η υγρο-κρυσταλλική φάση είναι μία ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ της στερεάς και της υγρής κατάστασης. Οι ΥΚ εμφανίζουν ιδιότητες τόσο των (ισοτροπικών) υγρών όσο και των κρυσταλλικών στερεών. Χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στους θερμοτροπικούς και τους λυοτροπικούς.¹³ Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι ΥΚ που αλλάζουν φάσεις απουσία διαλύτη με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ στη δεύτερη με μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος (και της θερμοκρασίας), παρουσία ενός κατάλληλου διαλύτη. Οι θερμοτροπικοί ΥΚ διακρίνονται περαιτέρω ανάλογα με τη μοριακή τους δομή σε: (α) καλαμιτικούς ή ραβδόμορφους και (β) δισκόμορφους (ΔΥΚ). Στην παρούσα μελέτη θα ασχοληθούμε μόνο με ΔΥΚ.

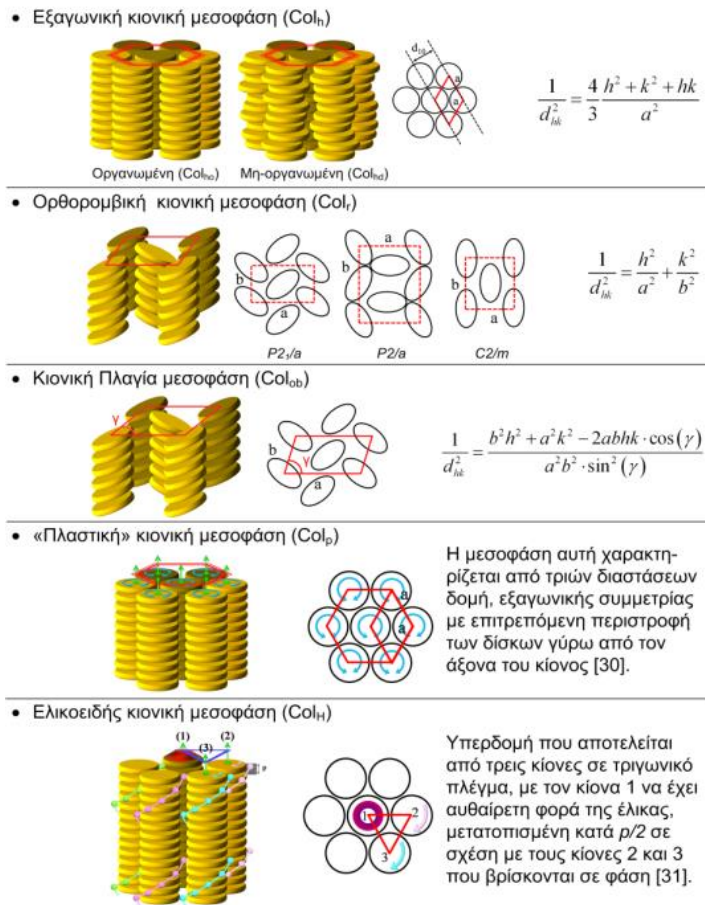
4.2.1 Δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι (ΔΥΚ)

Οι ΔΥΚ αποτελούνται από ένα επίπεδο δισκόμορφο πυρήνα με εύκαμπτους υποκαταστάτες στην περιφέρεια, που διασφαλίζουν τη διαλυτότητα.¹⁵ Ένα μοναδικό χαρακτηριστικό των ΔΥΚ είναι ότι η αυτο-οργάνωσή τους σε κιονικές δομές, με τυπικές αποστάσεις μεταξύ των πυρήνων 3.5 Å, εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης των $\pi^*-\pi^*$ μοριακών τροχιακών. Οι ενδο-κιονικές αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρότερες σε σχέση με τις δια-κιονικές αλληλεπιδράσεις. Συνεπώς, δημιουργούνται "μονοπάτια" για μονοδιάστατη (1D) κίνηση ηλεκτρονίων/οπών (είναι γνωστά με τον όρο "μοριακά σύρματα").^{16,17} Στην παρούσα εργασία, θα χρησιμοποιηθούν ΔΥΚ του τύπου εξα-περι-εξα-βενζο κορονένιο (HBC), οι οποίοι είναι ιδιαίτερα υποσχόμενοι εξαιτίας του μεγάλου αρωματικού πυρήνα (νανο-γραφενίου), που προσδίδει μία από τις υψηλότερες τιμές εσωτερικής ευκινησίας φορέων φορτίου¹⁸⁻²¹, όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 4.3.

4.2.2 Φάσεις ΔΥΚ

Γενικά, οι ΔΥΚ εμφανίζουν πέντε κατηγορίες κιονικών μεσοφάσεων ανάλογα με την οργάνωση της κιονικής στοίβαξης και της συμμετρίας του διδιάστατου πλέγματος (Σχήμα 4.1). Ειδικότερα, οι ΔΥΚ τύπου HBC οργανώνονται σε δύο κιονικές δομές: (α) μία κρυσταλλική φάση (*Cr*), σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αποτελούμενη από κίονες υπό κάποια κλίση (σε μορφή "ψαροκόκαλου"), που οργανώνονται επιπλέον σε μία μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα. (β) Μία υγροκρυσταλλική φάση (*Colh*) σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποτελούμενη από κίονες που επιπλέον οργανώνονται σε ένα εξαγωνικό πλέγμα.^{22,23}

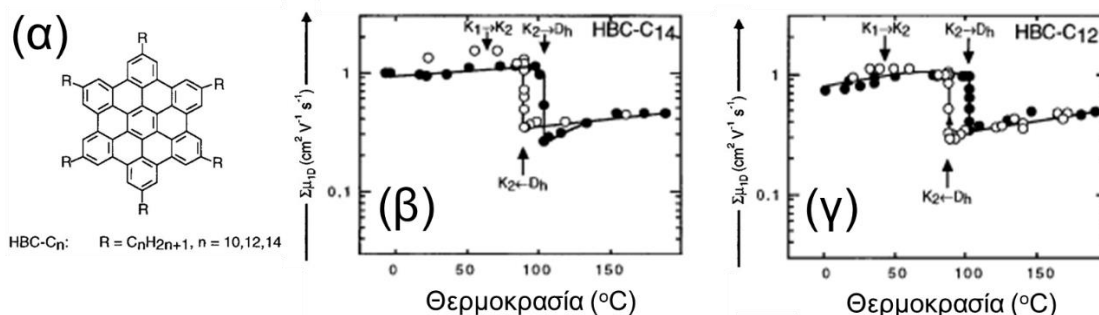
Κιονικές μεσοφάσεις ΔΥΚ



Σχήμα 4.1. Σχηματική αναπαράσταση των κιονικών μεσοφάσεων στην περίπτωση των ΔΥΚ. Από την αναφορά [24].

4.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες των ΔΥΚ

Σε μία εργασία¹⁸ από την ερευνητική ομάδα του Καθ. Κ. Müllen μελετήθηκε η 1D ευκινησία των φορέων φορτίου σε υψηλής καθαρότητας ΔΥΚ τύπου HBC. Η χημική δομή των υπό διερεύνηση συστημάτων απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2α. Οι μετρήσεις της ευκινησίας πραγματοποιήθηκαν μέσω της τεχνικής “pulse radiolysis time resolved microwave conductivity technique” (PR-TRMC) (παλμική ραδιόλυση χρονικά μετατρέπόμενων μικροκυμάτων αγωγιμότητας) και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 4.2β,γ.



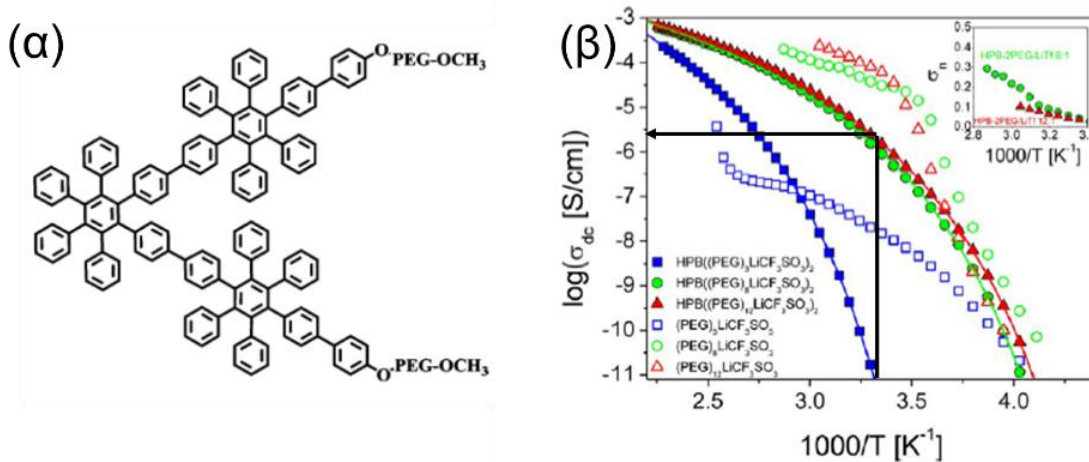
Σχήμα 4.2. (α) Χημική δομή των ΔΥΚ τύπου HBC με τρία διαφορετικά μήκη υποκαταστατών, $n = 10, 12$ και 14 . (β,γ) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των ενδο-κιονικών ευκινησιών για τα συστήματα με μήκος υποκαταστατών, $n = 12, 14$. Οι θερμοκρασίες μεταβάσεων φάσεων από τη ΔΘΣ δείχνονται με τα κάθετα βέλη. Από την αναφορά [18].

Σε αυτή τη μελέτη προέκυψε, μία ευκινησία φορέων φορτίου μεγαλύτερη από $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ στην κρυσταλλική στερεή φάση και μία τιμή του $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ στην εξαγωνική κιονική ΥΚ φάση. Μεταξύ των κρυσταλλικών μεταβάσεων δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική μεταβολή στις ευκινησίες φορέων. Αντίθετα, κατά την μετάβαση από την κρυσταλλική στην εξαγωνική κιονική ΥΚ φάση, παρατηρήθηκε μία απότομη μείωση της ευκινησίας των φορέων. Αυτό αποδόθηκε στη μεγαλύτερη ελευθερία κινήσεων εντός της ΥΚ φάσης, που οδηγεί σε αυξημένη δομική αταξία εντός των κίωνων.¹⁸

Οι τιμές της ευκινησίας των φορέων φορτίου εντός της ΥΚ φάσης σε ΔΥΚ τύπου HBC, είναι οι υψηλότερες που έχουν βρεθεί για δισκόμορφα υλικά και είναι μεγαλύτερες από την τιμή του $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ που βρέθηκε μέσω της τεχνικής PR-TRMC και “Time of Flight” (TOF) για την εξαγωνική φάση του εξακίς-εξυλοθειο-τριφαινυλένιο.²⁵ Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με τις τιμές της ευκινησίας των φορέων φορτίου που έχουν βρεθεί για μονο-κρυστάλλους από αρωματικές ενώσεις²⁶ και προσεγγίζουν την τιμή του $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ που βρέθηκε στον γραφίτη²⁷. Ωστόσο, παραμένουν μικρότερες από τις τιμές της ευκινησίας (2-D ευκινησία φορέων) σε Ραβδόμορφους Υγρούς Κρυστάλλους (ΡΥΚ) (μμέγιστη $\sim 31.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και μμέση $\sim 17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^{28,29}, που είναι και οι μεγαλύτερες που έχουν βρεθεί σε οργανικά υλικά. Η εξήγηση της μικρότερης ευκινησίας φορέων σε ΔΥΚ νανο-γραφενίου δίνεται από το γεγονός ότι η 1-D μεταφορά φορτίου είναι πιο ευαίσθητη στην παρουσία ατελειών εντός των κίωνων.³⁰ Αντίθετα, στους 2-D κρυστάλλους των ΡΥΚ η μεταφορά δεν περιορίζεται σε έναν άξονα.

4.4 Ιοντική αγωγιμότητα και μέτρο ελαστικότητας ηλεκτρολυτών βασιζόμενων σε ΔΥΚ

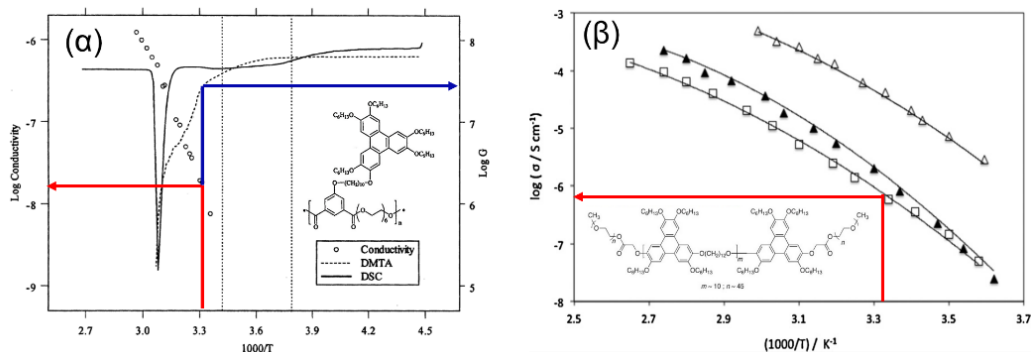
Σε μία πρόσφατη μελέτη⁶ που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριό μας, μελετήθηκαν συστήματα με υδρόφοβους πυρήνες τύπου εξα-φαινυλο-βενζόλιο (HPB) που φέρουν ως υποκαταστάτες υδρόφιλες ευκίνητες αλυσίδες (από πολυ(αιθυλενογλυκόλη εμπλουτισμένη με LiCF_3SO_3), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.3α. Σε θερμοκρασία δωματίου, η ιοντική αγωγιμότητα ήταν, $\sigma \sim 5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από την απαιτούμενη για εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Ένα μοναδικό χαρακτηριστικό των υπό μελέτη συστημάτων ήταν η VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής dc-αγωγιμότητας (εξαιτίας της καταστολής της κρυστάλλωσης του PEO).



Σχήμα 4.3. (α) Μοριακή δομή των ορθο-συνδεδεμένων τριμερών HPBs που φέρουν δύο αλυσίδες PEG. (β) Dc-αγωγιμότητα των μονομερών PEG (ανοιχτά σύμβολα) και των HPB που φέρουν δύο αλυσίδες PEG εμπλουτισμένων με LiCF_3SO_3 σε διάφορες συγκεντρώσεις άλατος (γεμάτα σύμβολα). Τα σύμβολα αντιστοιχούν σε τρεις συγκεντρώσεις άλατος $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 3:1$ (μπλε τετράγωνα), $8:1$ (πράσινοι κύκλοι) και $12:1$ (κόκκινα τρίγωνα). Οι γραμμές είναι προσομοιώσεις της VFT εξίσωσης στα δεδομένα της αγωγιμότητας για τα εμπλουτισμένα με LiCF_3SO_3 συστήματα που φέρουν δύο αλυσίδες PEG. Το ένθετο δείχνει τις κανονικοποιημένες αγωγιμότητες για τα HPB με δύο αλυσίδες PEG σε σχέση με τα αντίστοιχα ομοπολυμερή PEG με τις ίδιες συγκεντρώσεις άλατος. Από την αναφορά [6].

Ωστόσο, δείχθηκε ότι οι ημι-κρυσταλλικές περιοχές του PEG περικλείονται από άτακτα χωροθετημένους πυρήνες HPB. Το χαρακτηριστικό αυτό περιορίζει τη μεταφορά φορέων ηλεκτρονίου, καθώς και τη μηχανική σταθερότητα.

Ο Ingram και οι συνεργάτες του μελέτησαν την ιοντική αγωγιμότητα σε συμπολυμερή όπου η μία συστάδα ήταν ΔΥΚ του τύπου τριφαινυλενίου (triphenylene).^{7,8} Οι ΔΥΚ βρισκόταν είτε στην πλευρική ομάδα προσκολλημένοι σε μία κύρια αλυσίδα από PEO⁷ (Σχήμα 4.4α) είτε ήταν τμήμα της κύριας αλυσίδας ενός τρισυσταδικού συμπολυμερούς που στις δύο άκρες ενωνόταν με δύο τμήματα PEO⁸ (Σχήμα 4.4β). Στην πρώτη περίπτωση, η ιοντική αγωγιμότητα, σε θερμοκρασία δωματίου, ήταν, $\sigma \sim 1 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, ενώ το μέτρο ελαστικότητας ήταν, $G' \sim 5 \times 10^7 \text{ Pa}$.⁷

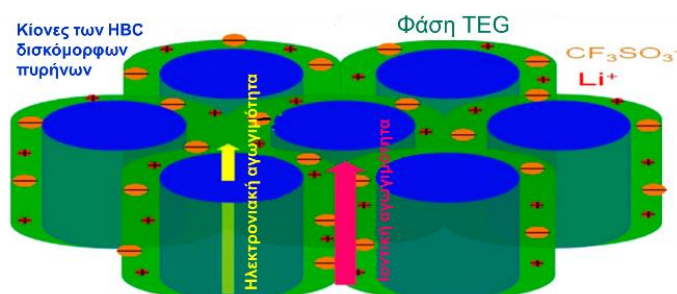


Σχήμα 4.4. (α) Εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας (ανοιχτά σύμβολα), του πραγματικού μέρους του μέτρου διάτμησης (διακεκομμένες γραμμές) και της ροής θερμότητας από τη $\Delta\theta\Sigma$, από το αντίστροφο της θερμοκρασίας για τον ηλεκτρολύτη βασιζόμενο σε ΔΥΚ από τριφαινυλένιο εμπλουτισμένο με LiClO_4 με συγκέντρωση άλατος $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 14:1$. Στο ένθετο απεικονίζεται η χημική δομή του πολυμερικού ηλεκτρολύτη. Από την αναφορά [7]. (β) Ιοντική dc -αγωγιμότητα συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για το τρισυσταδικό συμπολυμερές εμπλουτισμένο με LiClO_4 με συγκέντρωση άλατος $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 6:1$ (ανοιχτά τετράγωνα), το PEG (2000): LiClO_4 (ανοιχτά πάνω-τρίγωνα), και PEO (300000): LiClO_4 (γεμάτα τρίγωνα). Οι ιοντικές αγωγιμότητες μετρήθηκαν κατά τη θέρμανση. Οι συνεχείς γραμμές είναι προσομοιώσεις της VFT εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα. (Ένθετο) Χημική δομή του τρισυσταδικού συμπολυμερούς ηλεκτρολύτη. Από την αναφορά [8]

Στη δεύτερη περίπτωση (τρिसυσταδικό συμπολυμερές), η ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου ήταν, $\sigma \sim 2 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Σχήμα 4.4β) (δεν μετρήθηκε το μέτρο ελαστικότητας). Και στις δύο εργασίες,^{7,8} η ιοντική αγωγιμότητα ήταν χαμηλή (σχεδόν απαγορευτική) για εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου και άλλες ηλεκτρολυτικές διατάξεις.

Ορμώμενοι από την αναμενόμενη υψηλή ιοντική αγωγιμότητα των ΔΥΚ που βασίζονται σε νανο-γραφένια του τύπου HBC και λαμβάνοντας υπόψη τη μηχανική σταθερότητα των κιονικών δομών σχεδιάσαμε μία σειρά νέων ηλεκτρολυτών.

Συγκεκριμένα, συντέθηκαν ηλεκτρολύτες που η άκαμπτη φάση αποτελούνταν από ΔΥΚ τύπου HBC με συμμετρική υποκατάσταση έξι αλυσίδων τριαιθυλενογλυκόλης (TEG) εμπλουτισμένες με LiCF_3SO_3 (μαλακή φάση εμπλουτισμένη με άλας λιθίου). Επίσης, συντέθηκαν και τα αντίστοιχα συστήματα με ασύμμετρη υποκατάσταση δύο PEG αλυσίδων στον ίδιο πυρήνα τύπου HBC. Η σύνθεση των συστημάτων πραγματοποιήθηκε από την Δρ. K. Wunderlich και τον Καθ. K. Müllen στο Ινστιτούτο Max Planck για πολυμερή υλικά στο Mainz. Τα συστήματα αυτά έχουν πρόσθετο ενδιαφέρον γιατί μπορούν να συνδυάσουν ταυτόχρονα την ηλεκτρονιακή με την ιοντική αγωγιμότητα. Συγκεκριμένα, η “σκληρή φάση” (άκαμπτοι πυρήνες HBC) προσδίδει στο σύστημα υψηλή 1D ευκινησία φορέων ηλεκτρονίου καθώς και την απαιτούμενη μηχανική σταθερότητα, ενώ η “μαλακή φάση” (TEG/PEG εμπλουτισμένο με LiCF_3SO_3) προσδίδει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (Σχήμα 4.5). Επίσης διερευνήσαμε το ρόλο της ασύμμετρης υποκατάστασης των αλυσίδων PEG στην ιοντική αγωγιμότητα (Κεφάλαιο 6).³¹



Σχήμα 4.5. Σχηματική αναπαράσταση της εξαγωνικής μοναδιαίας κυψελίδας για τα υπό διερεύνηση HBC-TEG/LiCF₃SO₃. Τα κάθετα βέλη δείχνουν τις φάσεις που είναι υπεύθυνες για την ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα. Από την αναφορά [31].

4.5 Αναφορές

1. Riess, I. Mixed Ionic-Electronic Conductors – Material Properties and Applications. *Solid State Ionics* **2003**, *157*, 1–17.
2. Riess, I. Review of the Limitations of the Hebb-Wagner Polarization Method for Measuring Partial Conductivities in Mixed Ionic Electronic Conductors. *Solid State Ionics* **1996**, *91*, 221–232.
3. Costantini, N.; Wegner, G.; Mierzwa, M.; Pakula, T. Simultaneous Ionic and Electronic Conductivity in Polymeric Materials. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1345–1354.
4. Witker, D.; Curtis, M. D. Lithium Ion and Electronic Conductivity in 3-(oligoethylene oxide) thiophene Comb-Like Polymers. *J. Power Sources* **2006**, *156*, 525–532.
5. Patel, S. N.; Javier, A. E.; Stone, G. M.; Mullin, S. A.; Balsara, N. P. Simultaneous Conduction of Electronic Charge and Lithium Ions in Block Copolymers. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1589–1600.
6. Wunderlich, K.; Grigoriadis, C.; Zardalidis, G.; Klapper, M.; Graf, R.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G. Poly(ethylene glycol)-Functionalized Hexaphenylbenzenes as Unique Amphiphiles: Supramolecular Organization and Ion Conductivity. *Macromolecules* **2014**, *47* (16), 5691–5702.
7. Imrie, C. T.; Inkster, R. T.; Lu, Z.; Ingram, M. D. Discotic Side Group Liquid Crystal Polymer Electrolytes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *408*, 33–43.
8. Stoeva, Z.; Lu, Z.; Ingram, M. D.; Imrie, C. T. A New Polymer Electrolyte Based on a Discotic Liquid Crystal Triblock Copolymer. *Electrochimica Acta* **2013**, *93*, 279–286.
9. Hwang, J.-D.; Chen, P.-Y.; Ding, S.-W.; Ong, C.-W. Effect of Noncovalent Dispersion of Poly(ethylene Oxide) in Columnar Polyester-Based Discotic Liquid Crystal on the Ionic Conductivity and Dynamics of Lithium Ions. *Crystals* **2019**, *9*, 627–638.
10. Yildirim, A.; Szymoniak, P.; Butschies, M.; Bühlmeyer, A.; Huber, P.; Laschat, S.; Schönhals, A. Dynamic and Ionic Conductivity of Ionic Crystals Forming a Hexagonal Columnar Mesophase. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 5626–5635.
11. Högberg, D.; Soberats, B.; Uchida, S.; Yoshio, M.; Kloo, L.; Segawa, H.; Kato, T. Nanostructures Two-component Liquid- Crystalline Electrolytes for High-Temperature Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6496–6502.
12. Soberats, B.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Ohno, H.; Kato, T. Zwitterionic Liquid Crystals as 1D and 3D Lithium Ion Transport Media. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11232–11238.
13. de Gennes, P. G.; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
14. Kato, J. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures. *Science* **2002**, *295*, 2414.
15. Stabel, A.; Herwig, P.; Müllen, K.; Rabe, J. P. Diodelike Current–Voltage Curves for a Single Molecule–Tunneling Spectroscopy with Submolecular Resolution of an Alkylated, peri-Condensed Hexabenzocoronene. *Angew. Chem. Int. Edn.* **1995**, *34*, 1609.
16. Boden, N.; Bushby, R. J.; Clements, J. Mechanism of Quasi-one-dimensional Electronic Conductivity in Discotic Liquid Crystals. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5920–5931.
17. Duran, H.; Hartmann-Azanza, B.; Steinhart, M.; Gehrig, D.; Laquai, F.; Feng, X.; Müllen, K.; Butt, H.-J.; Floudas, G. Arrays of Aligned Supramolecular Wires by Macroscopic Orientation of Columnar-Discotic Mesophases. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9359.

18. van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Fechtenkötter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Müllen, K. Record Charge Carrier Mobility in a Room-Temperature Discotic Liquid-Crystalline Derivative of Hexabenzocoronene. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469–1472.
19. van de Craats, A. M.; Warman, J. M. The Core-size Effect on the Mobility of Charge in Discotic Liquid Crystalline Materials. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 130–133.
20. van de Craats, A. M.; Warman, J. M. Charge Mobility in Discotic Materials Studied by PR-TRMC. *Mol. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 41–72.
21. Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Mondeshki, M.; Piris, J.; Schnell, I.; Müllen, K. Relation between Supramolecular Order and Charge Carrier Mobility of Branched Alkyl Hexa-*peri*-hexabenzocoronenes. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3634–3640.
22. Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. Graphenes as Potential Material for Electronics. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718-747.
23. Fishbach, I.; Pakula, T.; Minkin, P.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. Spiess, H. W.; Saalwachter, K. Structure and Dynamics in Columnar Discotic Materials: A Combined X-ray and Solid-State NMR Study of Hexabenzocoronene Derivatives. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6408-6418.
24. Grigoriadis, C. *P.h.D Thesis, Ioannina, 2014.*
25. Van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Haas, M. P. De.; Adam, D.; Simmerer, J.; Haarer, D.; Schuhmacher, P. The mobility of charge carriers in all four phases of the columnar discotic material hexakis(hexylthio)triphenylene: Combined TOF and PR-TRMC results. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 823.
26. Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon, Oxford 1982.
27. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* **1981**, *31*, 139.
28. Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A. L.; Fang, L.; Bao, Z. Integrated Materials Design of Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6724–6746.
29. Grigoriadis, C.; Niebel, C.; Ruzié, C.; Geerts, Y. H.; Floudas, G. Order, Viscoelastic, and Dielectric Properties of Symmetric and Asymmetric Alkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophenes. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 1443–1451.
30. Hansen, M. R.; Feng, X.; Macho, V.; Müllen, K.; Spiess, H.W.; Floudas, G. Fast and Slow Dynamics in a Discotic Liquid Crystal with Regions of Columnar Order and Disorder. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 257801
31. Pipertzis, A.; Zardalidis, G.; Wunderlich, K.; Klapper, M.; Müllen, K.; Floudas, G. Ionic Conduction in Poly(ethylene glycol)-Functionalized Hexa-*peri*-hexabenzocoronene Amphiphiles. *Macromolecules* **2017**, *50* (5), 1981-1990.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

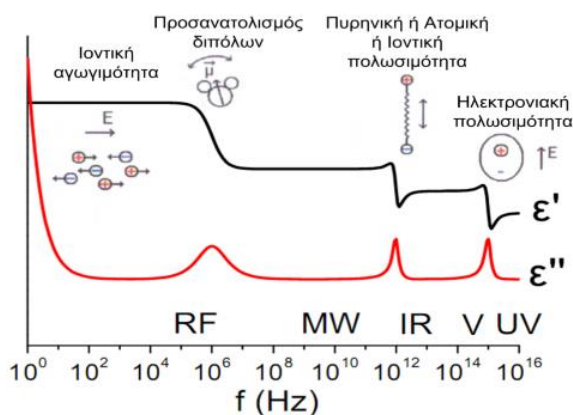
Πειραματικές Τεχνικές και θεωρητικό υπόβαθρο

5.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές: διηλεκτρική φασματοσκοπία ($\Delta\Phi$), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης ($\Delta\Theta\Sigma$), περίθλαση ακτίνων-X, πολωτική οπτική μικροσκοπία και ρεολογία. Παρακάτω θα αναφερθούν τα τεχνικά χαρακτηριστικά αυτών των τεχνικών.

5.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία καλύπτει ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων (γενικά από 10^{-6} έως 10^{12} Hz^{1,2}) και αποτελεί μία από τις πιο χρήσιμες τεχνικές για τη μελέτη της δυναμικής υλικών (π.χ. πολυμερών, υγρών κρυστάλλων κ.α), μέσω των μόνιμων ηλεκτρικών διπόλων. Η μέθοδος βασίζεται στο συντονισμό που παρατηρείται όταν ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο διεγείρει εσωτερικούς βαθμούς ελεύθερης κίνησης. Σε ένα υλικό μπορούν να παρατηρηθούν διαφορετικοί διηλεκτρικοί μηχανισμοί απορρόφησης, οι οποίοι αντιστοιχούν σε συγκεκριμένη συχνότητα συντονισμού, f , ή χρόνο ηρέμησης $\tau=1/f$, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1. Διάγραμμα των διηλεκτρικών μηχανισμών ηρέμησης όπως εμφανίζονται στη διηλεκτρική διαπερατότητα (ϵ') και τις διηλεκτρικές απώλειες (ϵ'') σαν συνάρτηση της συχνότητας. Διάφορα είδη πόλωσης (διπολική, ιοντική, ατομική και ηλεκτρονιακή) εμφανίζονται ανάλογα με τη περιοχή συχνοτήτων, του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Στο Σχήμα 5.1, απεικονίζεται το πραγματικό, ϵ' , και το φανταστικό μέρος, ϵ'' , της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης, $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, για ένα εύρος συχνοτήτων από 1 Hz έως 10^{16} Hz. Όπου, $\epsilon'(\omega)$, ονομάζεται διηλεκτρική διαπερατότητα ή διηλεκτρική σταθερά και είναι

ανάλογο με την ενέργεια που αποθηκεύεται αντιστρεπτά ανά περίοδο. Το φανταστικό μέρος, $\varepsilon''(\omega)$, ονομάζεται διηλεκτρική απορρόφηση ή διηλεκτρική απώλεια και είναι ανάλογο της ενέργειας που δαπανάται ανά περίοδο. Ξεκινώντας από τις υψηλές συχνότητες μπορούμε να διακρίνουμε τους εξής μηχανισμούς:

(i) *Ηλεκτρονιακή πολωσιμότητα*: σε άτομα, όταν το ηλεκτρικό πεδίο μετατοπίζει το ηλεκτρονιακό φορτίο σε σχέση με τον πυρήνα ($f \sim 10^{15}$ Hz).

(ii) *Πυρηνική ή ατομική ή ιοντική πολωσιμότητα*, a : στην οποία γειτονικά θετικά και αρνητικά φορτία ταλαντώνονται παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου ($f \sim 10^{13}$ Hz) (π.χ. σε ιοντικούς κρυστάλλους).

(iii) *Διπολική πόλωση ή πόλωση από προσανατολισμό*: οφείλεται στον προσανατολισμό των ενδογενών διπολικών ροπών του υλικού ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο ($f \sim 10^{-2}$ - 10^9 Hz).

(iv) *Ιοντική κίνηση*: ιοντική αγωγιμότητα ή διεπιφανειακή ή χωρική πολωσιμότητα ($f < 10^4$ Hz). Ο μηχανισμός αυτός είναι έντονος στους ηλεκτρολύτες, εξαιτίας της κίνησης των ιόντων. Ωστόσο, παρατηρείται και σε καθαρά πολυμερή εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων (“impurities” - ιόντων που έμειναν κατά τη διάρκεια της σύνθεσης). Επιπλέον, στην περιοχή αυτή, συμβαίνουν και φαινόμενα πόλωσης των ηλεκτροδίων (λόγω συσσώρευσης φορτίου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων), όπως επίσης και φαινόμενα ενδο-επιφανειακής πόλωσης (π.χ. πόλωση Maxwell-Wagner-Sillars). Η κίνηση των ιόντων οδηγεί σε αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες διηλεκτρικές απώλειες, σε σύγκριση με τις μοριακές κινήσεις. Ο τελευταίος μηχανισμός της ιοντικής χαλάρωσης λόγω της ιοντικής αγωγιμότητας είναι αυτός που θα μας απασχολήσει κυρίως στη παρούσα εργασία. Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή συχνοτήτων από 10^{-2} έως 10^6 Hz.

5.2.1 Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στην απόκριση σχετική με τους μηχανισμούς III και IV. Πρώτος ο Debye μελέτησε την επίδραση ενός στατικού ηλεκτρικού πεδίου σε μόρια που φέρουν ισχυρά ηλεκτρικά δίπολα.

Η πόλωση \vec{P} , ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της ηλεκτρικής μετατόπισης, \vec{D} , εξαιτίας των δέσμιων φορτίων και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, εξαιτίας των ελεύθερων φορτίων:³

$$\vec{P} = \frac{\vec{D} - \vec{E}}{4\pi} \quad (5.1)$$

Εφαρμόζοντας ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, μόρια με μία μόνιμη διπολική ροπή $\vec{\mu}$ τείνουν να προσανατολιστούν. Εάν δεν εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο ο προσανατολισμός των διπόλων είναι τυχαίος. Ο προσανατολισμός των διπόλων παρουσία ηλεκτρικού πεδίου συνεισφέρει σε μία ενεργό πολωσιμότητα. Συνεπώς, για ένα σύστημα που περιέχει μόνο ένα είδος διπόλων, η μακροσκοπική πόλωση, \vec{P} , εντός του όγκου, V , δίνεται από την εξίσωση:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i + \vec{P}_\infty = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle + \vec{P}_\infty \quad (5.2)$$

όπου $\vec{\mu}_i$ τα μόνιμα ηλεκτρικά δίπολα, N ο αριθμός των διπόλων, \vec{P}_∞ η συνολικά επαγόμενη ηλεκτρονιακή και ατομική πόλωση (στην παρούσα εργασία δεν θα εξεταστούν), και V ο όγκος των μορίων. Η διηλεκτρική συνάρτηση, ϵ^* , σχετίζεται με τη μακροσκοπική πόλωση ως:

$$\vec{P} = (\epsilon^* - 1)\epsilon_0 \vec{E} \quad (5.3)$$

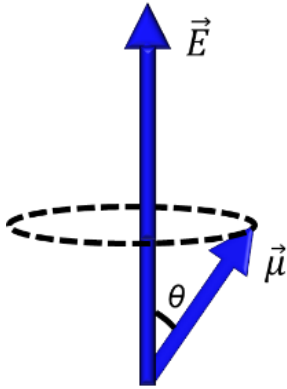
Στην Εξ. 5.3, ϵ_0 ($= 8.854 \times 10^{-12} \frac{As}{Vm}$) είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Η Εξ. 5.3 περιγράφει μόνο τις διηλεκτρικές ιδιότητες στην γραμμική περιοχή (ένταση εξωτερικού πεδίου, $E < 10^6 Vm^{-1}$) με τις οποίες και θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία.

Υποθέτοντας ότι τα δίπολα είναι μεμονωμένα ώστε το τοπικό πεδίο, $\vec{E}_{\text{τοπικό}}$, στην περιοχή ενός διπόλου να ισούται με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η ενέργεια ενός διπόλου είναι: $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$. Σύμφωνα με τη στατιστική Boltzmann, η μέση διπολική ροπή δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\int_{4\pi} \vec{\mu} \exp\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{k_B T}\right) d\Omega}{\int_{4\pi} \exp\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (5.4\alpha)$$

όπου T είναι η θερμοκρασία, k_B η σταθερά του Boltzmann και $d\Omega$ η στοιχειώδης στερεά γωνία. Σε ισότροπο μέσο στην πόλωση συνεισφέρει μόνο η συνιστώσα της διπολικής ροπής που είναι παράλληλη προς το εξωτερικό πεδίο και η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι $U = -|\mu||E| \cos \theta$. Σύμφωνα με τα παραπάνω η Εξ. (5.4a) απλοποιείται σε:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\int_0^\pi \vec{\mu} \cos \theta \exp\left(\frac{|\vec{\mu}||\vec{E}| \cos \theta}{k_B T}\right) \frac{1}{2} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{|\vec{\mu}||\vec{E}| \cos \theta}{k_B T}\right) \frac{1}{2} \sin \theta d\theta} \quad (5.4\beta)$$



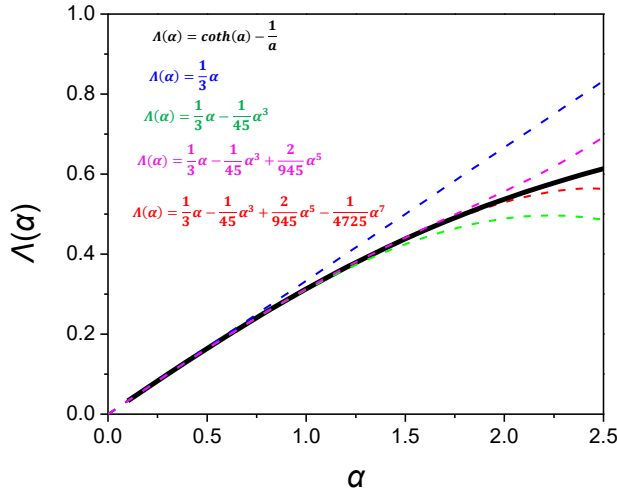
Σχήμα 5.2. Σχηματική αναπαράσταση του διανύσματος της διπολικής ροπής, $\vec{\mu}$ και του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, \vec{E} , όπου, θ , η μεταξύ τους γωνία.

Ο όρος, $\frac{1}{2} \sin \theta d\theta$, αντιστοιχεί στη στερεά γωνία στη διεύθυνση θ . Θέτοντας $a = \frac{|\mu||E|}{k_B T}$ και

$x = \frac{|\mu||E| \cos \theta}{k_B T}$ προκύπτει $\langle \mu \rangle = \mu \langle \cos \theta \rangle$. Όπου

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{a} \frac{\int_{-a}^a x \exp(x) dx}{\int_{-a}^a \exp(x) dx} = \frac{\exp(a) + \exp(-a)}{\exp(a) - \exp(-a)} - \frac{1}{a} = \coth(a) - \frac{1}{a} = L(a) \quad (5.5)$$

και $L(a)$ είναι η συνάρτηση Langevin που δίνεται από το ανάπτυγμα $L(a) = \frac{1}{3}a - \frac{1}{45}a^3 + \frac{2}{945}a^5 - \frac{1}{4725}a^7 + \dots$ (Σχ. 5.3).



Σχήμα 5.3. Εξάρτηση της συνάρτησης Langevin, $\Lambda(\alpha)$, από το α (μαύρη γραμμή). Επίσης δείχνεται και το ανάπτυγμα μέχρι τέταρτης τάξης της σειράς Taylor.

Για μικρές τιμές του ηλεκτρικού πεδίου ($E \ll \frac{k_B T}{\mu}$, π.χ. για $\mu \sim 1 \text{ D}$ και $k_B T \sim 0.025 \text{ eV}$ προκύπτει $E \ll 10^6 \frac{\text{V}}{\text{m}}$, και $a = \frac{|\mu||E|}{k_B T} = \frac{1 \text{ D} \times 10^6 \text{ V/m}}{0.025 \text{ eV}} = \frac{3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \times 10^6 \text{ V/m}}{0.025 \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} = 0.83 \times 10^{-3} < 0.1$) (και οι μονάδες $[a] = \frac{[\text{C} \cdot \text{V}]}{[\text{J}]} = \frac{[\text{J}]}{[\text{J}]}$ αδιάστατο) ισχύει η προσέγγιση $\Lambda(\alpha) \approx \frac{\alpha}{3}$. Η διπολική ροπή θα υπακούει σε μία γραμμική εξάρτηση με το ηλεκτρικό πεδίο η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \vec{\mu} \rangle \cong \frac{\mu^2}{3k_B T} \vec{E} \quad (5.6)$$

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόστηκε στα πειράματα της παρούσης εργασίας ήταν $E = \frac{V}{l} = \frac{1 [\text{Volt}]}{100 \times 10^{-6} [\text{m}]} \Rightarrow E = 10^4 \text{ V/m}$ (για τάση, $V = 1 \text{ Volt}$ και πάχος δείγματος, $l = 100 \mu\text{m}$). Η τιμή αυτή είναι εντός της γραμμικής περιοχής. Από τις εξισώσεις 5.2, 5.3 και 5.6 απουσία αλληλεπιδράσεων προκύπτει η σχέση:

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\mu^2 N}{k_B T V}, \quad \varepsilon_\infty = 1 + \frac{P_\infty}{\varepsilon_0 E} \quad (5.7)$$

όπου $\varepsilon_S = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega)$ και $\varepsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon'(\omega)$ είναι οι τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας σε χαμηλές και υψηλές συχνότητες, αντίστοιχα.

Η Εξ. 5.7 επιτρέπει να γίνει μια εκτίμηση της μέσης μοριακής διπολικής ροπής $(\mu^2)^{\frac{1}{2}}$ από μετρήσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας. Παρόλα αυτά θα πρέπει να

σημειωθεί πως στον υπολογισμό της έγιναν δύο βασικές παραδοχές: (i) τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, κάτι που είναι αληθές μόνο για πολύ αραιά συστήματα και (ii) οι επιδράσεις του τοπικού πεδίου (θωράκιση από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο) είναι αμελητέες. Ο Onsager, λαμβάνοντας υπόψη την πολωσιμότητα του τοπικού περιβάλλοντος και για σφαιρικά μόρια, κατέληξε στη σχέση:⁴

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} F \frac{\mu^2 N}{k_B T V} \quad (5.8)$$

όπου

$$F = \frac{\varepsilon_S(\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(2\varepsilon_S + \varepsilon_\infty)} \quad (5.9)$$

είναι ο παράγοντας διόρθωσης του τοπικού πεδίου (παράγοντας Onsager). Κάποιες χαρακτηριστικές τιμές της στατικής διηλεκτρικής διαπερατότητας, της διηλεκτρικής σταθεράς σε υψηλές συχνότητες ($\varepsilon_\infty \sim n^2$) και του παράγοντα Onsager, για πολικά και μη-πολικά μόρια, δίνονται στον Πίνακα 5.1. Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, στις υψηλές συχνότητες, προσδιορίστηκε από μετρήσεις του δείκτη διάθλασης (από τη βιβλιογραφία).⁶

Πίνακας 5.1. Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας σε χαμηλές (ε_s) και υψηλές συχνότητες (ε_∞) και η τιμή του παράγοντα Onsager, F . Από τις αναφορές [1,5-7].

Σύστημα	T (K)	ε_s	$\varepsilon_\infty = n^2$	F
Νερό	295	75-80	1.78	2.35 – 2.36
Τεφλόν	295	2.1	1.73	1.64
Χλωροφόρμιο	239	4.77	2.20	2.39
Διγλωρομεθάνιο	288	9.28	2.13	2.55
Κυανομεθάνιο	298	27.2	1.96	2.52
Εξανόλη	298	13.3	2.00	2.48
2-μέθυλο-1-προπανόλη	298	17.7	1.94	2.45
Πολυστυρένιο	373	3.5	2.53	2.51
Ακετόνη	295	20.7	1.85	2.36
PVDF	295	8-10	2.03	2.40 – 2.46
PMMA	373	3.0	2.22	2.17

Η Εξ. 5.9 ισχύει μόνο για αραιά διαλύματα ενώ παρουσιάζονται αποκλίσεις όταν τα δίπολα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Μεταγενέστερα, οι Kirkwood-Fröhlich εισήγαγαν τον παράγοντα συσχέτισης των διπόλων, g .^{8,9}

$$g = \frac{\left\langle \sum_i \bar{\mu}_i \sum_j \bar{\mu}_j \right\rangle}{N\mu^2} = 1 + \frac{\left\langle \sum_i \sum_{i < j} \bar{\mu}_i \bar{\mu}_j \right\rangle}{N\mu^2} \quad (5.10)$$

ο οποίος δίνει τη συνεισφορά της πόλωσης από προσανατολισμό στη διηλεκτρική συνάρτηση. Ο παράγοντας, g , μπορεί να είναι μικρότερος ή μεγαλύτερος από την μονάδα, ανάλογα με τον προσανατολισμό των μορίων (παράλληλα ή αντιπαράλληλα). Σε μια πρώτη προσέγγιση λαμβάνονται υπόψη μόνο οι πλησιέστεροι γείτονες και ο παράγοντας g δίνεται από την σχέση:

$$g = 1 + z \langle \cos \gamma \rangle \quad (5.11)$$

Όπου, z , είναι ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων και, γ , η γωνία μεταξύ δύο γειτονικών διπόλων. Συνήθως το, g , είναι δύσκολο να μετρηθεί και υπολογίζεται μόνο η ενεργός διπολική ροπή, μ_{eff} :

$$\mu_{eff} = (g\mu^2)^{\frac{1}{2}} \quad (5.12)$$

Γνώση του, g , απαιτεί μετρήσεις του, μ , (π.χ. από μετρήσεις διαλυμάτων ή από υπολογισμούς από πρώτες αρχές, όπως μέσω της θεωρίας συναρτησιοειδούς της πυκνότητας – DFT).

5.2.2 Απόκριση σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο

Η πόλωση που δημιουργείται από ένα χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο, $E(t)$, στα πλαίσια της γραμμικής απόκρισης δίνεται από τη σχέση:

$$P(t) = P_{\infty} + \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \epsilon(t-t') \frac{dE(t')}{dt'} dt' \quad (5.13)$$

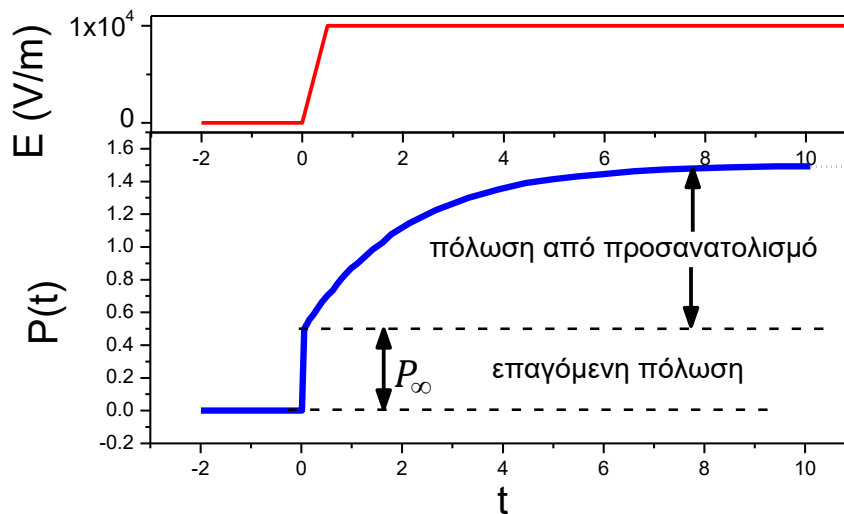
όπου, $\epsilon(t)$, είναι η χρονοεξαρτώμενη διηλεκτρική συνάρτηση και, \vec{P}_{∞} , η συνολική επαγόμενη πόλωση, σε υψηλές συχνότητες. Η Εξ. 5.13 βασίζεται στη γραμμικότητα (η απόκριση του συστήματος σε δύο διεγέρσεις είναι το άθροισμα των δύο αποκρίσεων) και στην αιτιότητα

(μόνο παρελθούσες διεγέρσεις συνεισφέρουν στην απόκριση κατά το χρόνο t). Η, $\varepsilon(t)$, μπορεί να μετρηθεί απευθείας ως η χρονικά εξαρτώμενη απόκριση που προκαλείται από μία κλιμακωτή μεταβολή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου:

$$\frac{d\vec{E}(t)}{dt} = E_0\delta(t) \quad (5.14)$$

$$\varepsilon(t) = (\vec{P}(t) - \vec{P}_\infty)/\vec{E}\varepsilon_0 \quad (5.15)$$

Στην περίπτωση όπου ηλεκτρικό πεδίο, E , εφαρμόζεται σε, $t=0$, έχουμε, $P(t) = P_\infty + E\varepsilon_0\varepsilon(t)$.



Σχήμα 5.4. Πόλωση ενός υλικού ως συνάρτηση του χρόνου, μετά από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου E σε χρόνο $t = 0$. Η ηλεκτρονιακή και η ατομική πόλωση, P_∞ , επάγεται σχεδόν ακαριαία, ενώ η πόλωση από προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων πλησιάζει ασυμπτωτικά την τελική της τιμή. Από την αναφορά [9].

Αν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο ως μια περιοδική συνάρτηση, $\vec{E}(t, \omega) = E_0 \exp(-i\omega t)$, όπου, $\omega = 2\pi f$, είναι η γωνιακή συχνότητα, η εξίσωση 5.13 μετατρέπεται σε:

$$\vec{P}(t, \omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^*(\omega) - 1)\vec{E}(t, \omega) \quad (5.16)$$

Η συσχέτιση μεταξύ της διηλεκτρικής συνάρτησης στο πεδίο συχνοτήτων, $\varepsilon^*(\omega)$, και στο πεδίο των χρόνων, $\varepsilon(t)$, δίνεται από ένα μηχανισμό Fourier:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (5.17)$$

Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του, $\varepsilon^*(\omega)$, δεν είναι ανεξάρτητα αλλά συνδέονται μεταξύ τους με τις εξισώσεις Kramers-Krönig.⁹

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi(\varepsilon'(\xi) - \varepsilon_\infty)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Όπου, ξ , μία μιγαδική συνάρτηση. Οι εξισώσεις 5.16 δίνουν την ίδια πληροφορία, με τη διαφορά ότι στο φανταστικό μέρος συνεισφέρει και ο όρος της ιοντικής αγωγιμότητας, $\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$.

Η απόκριση ενός συστήματος μπορεί ακόμη να εκφραστεί και μέσω του ηλεκτρικού μέτρου, $M^*(\omega)$, το οποίο συνδέεται με τη διηλεκτρική συνάρτηση μέσω της σχέσης:

$$M^*(\omega)\varepsilon^*(\omega) = 1 \quad (5.19)$$

Το θεώρημα διακύμανσης-απορρόφησης (Fluctuation Dissipation Theorem-FDT)⁷ εγγυάται ότι τα μακροσκοπικά μεγέθη $\varepsilon^*(\omega)$, $M^*(\omega)$ αντανακλούν τις μικροσκοπικές ιδιότητες του υλικού, και συγκεκριμένα την κανονικοποιημένη συνάρτηση συσχέτισης:

$$\Phi(t) = \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{\langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle}{\langle \vec{\mu}^2 \rangle} \quad (5.20)$$

Η διηλεκτρική συνάρτηση σχετίζεται με την συνάρτηση συσχέτισης μέσω της σχέσης:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (5.21)$$

Το πραγματικό μέρος, $\varepsilon'(\omega)$, και το φανταστικό μέρος, $\varepsilon''(\omega)$, μπορούν να υπολογιστούν με τη χρήση της συνάρτησης συσχέτισης μέσω των ακόλουθων εξισώσεων, με γνώση της συνάρτησης, $\Phi(t)$:

$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = 1 - \omega \int_0^\infty \Phi(t) \sin(\omega t) dt$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty \Phi(t) \cos(\omega t) dt \quad (5.22)$$

5.2.3 Κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης – Μηχανισμός Debye

Μετά την απομάκρυνση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, το σύστημα επανέρχεται στην κατάσταση ισορροπίας. Αν ο χρόνος χαλάρωσης είναι μοναδικός (μοντέλο Debye), τότε ο ρυθμός μείωσης της πόλωσης μπορεί να περιγραφεί από τη διαφορική εξίσωση:

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} \vec{P}(t) \quad (5.23)$$

όπου, τ_D , είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης του μοντέλου Debye (που είναι και η εξίσωση της ορμής του ηλεκτρονίου παρουσία εξωτερικού πεδίου με μηδενική απόσβεση στο μοντέλο Drude των μετάλλων). Η Εξ. 5.23 έχει λύση εκθετικής μορφής και οδηγεί στη συνάρτηση συσχέτισης της μορφής:

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (5.24)$$

Αντίστοιχα η διηλεκτρική συνάρτηση στην περιοχή των χρόνων έχει την μορφή

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty) + A \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (5.25)$$

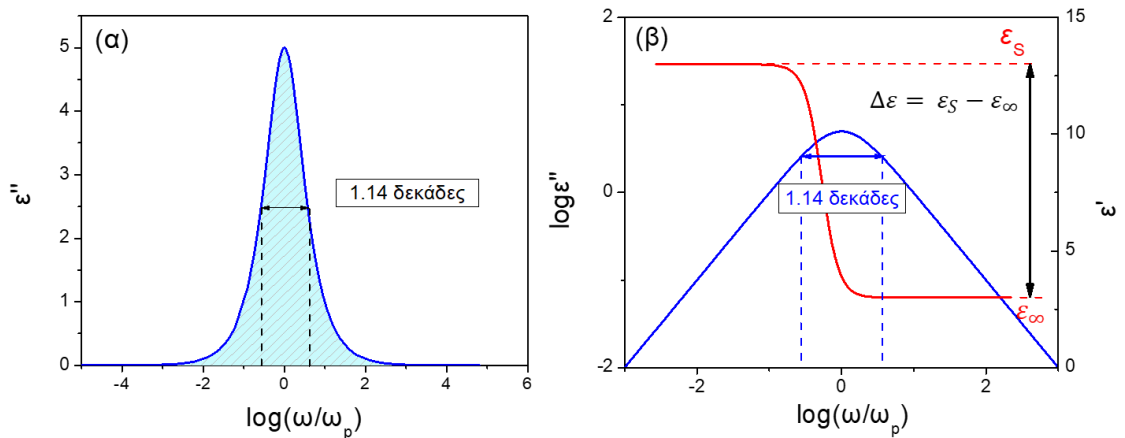
ενώ αντίστοιχα στην περιοχή των συχνοτήτων:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \left(1 - i\omega \int_0^\infty \exp\left(\frac{-t}{\tau_D}\right) \exp(-i\omega t) dt \right) \quad (5.26\alpha)$$

$$= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \left(1 - \frac{i\omega\tau_D}{1 + i\omega\tau_D} \right) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau_D^2} \\ \varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} \end{cases} \quad (5.26\beta)$$

Η περίπτωση αυτή, που είναι και η απλούστερη (η οποία όμως δεν απαντάται στη φύση) ονομάζεται χαλάρωση Debye, με κύριο χαρακτηριστικό τη συμμετρική κατανομή χρόνων ως προς τη συχνότητα $f_{max} = \omega_{max}/2\pi = \frac{1}{2\pi\tau_{max}}$ (με το εύρος της καμπύλης στο μισό του μεγίστου να είναι 1.14 δεκάδες) (Σχήμα 5.5). Σπάνια παρατηρείται μία τέτοια συμμετρική κατανομή χρόνων, καθώς τα ενεργειακά διαγράμματα στη στερεά κατάσταση είναι πιο πολύπλοκα.

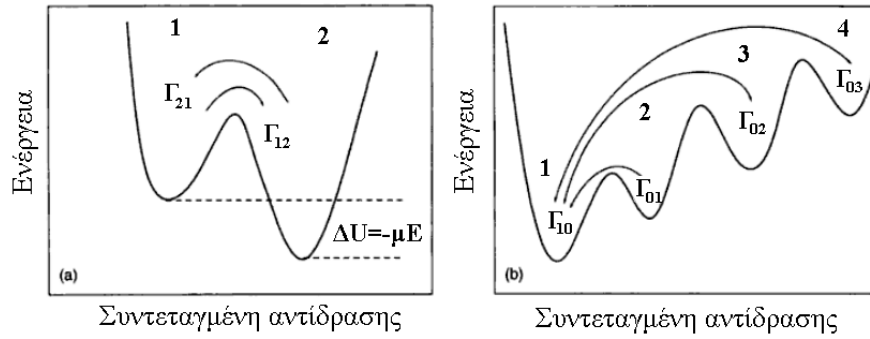


Σχήμα 5.5. Σχηματική αναπαράσταση (α) του φανταστικού μέρους, ϵ'' , και (β) του $\log \epsilon''$ και του πραγματικού μέρους, ϵ' , συναρτήσει του λογαρίθμου της κανονικοποιημένης γωνιακής συχνότητας για κατανομή χρόνων τύπου Debye.

Μία μη-Debye συνάρτηση είχε προταθεί πρώτα από τον Kohlrausch (1854) και στη συνέχεια από τους Williams και Watts (1971). Η συνάρτηση, $\Phi(t)$, είναι γνωστή ως συνάρτηση των Kohlrausch–Williams–Watts (KWW):⁹

$$\Phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{kww}}\right) \quad (5.27)$$

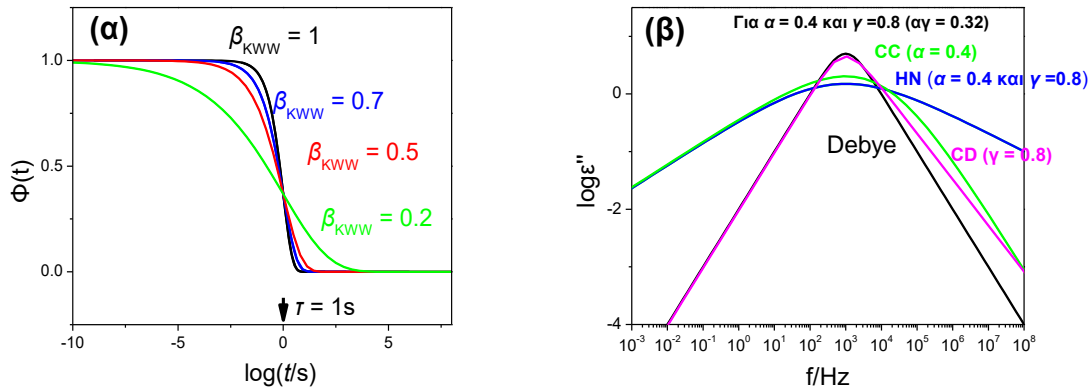
Στην Εξ. 5.27, ο εκθέτης, β_{kww} , λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 1 και η διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να περιγραφεί από εμπειρικές εξισώσεις. Οι πιο σημαντικές εμπειρικές εξισώσεις είναι των Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), Cole-Cole (CC), Cole-Davidson (CD) και Havriliak-Negami (HN) με πιο ακριβή την τελευταία την οποία και θα χρησιμοποιήσουμε παρακάτω. Οι προσομοιώσεις των παραπάνω εμπειρικών εξισώσεων απεικονίζονται στο Σχήμα 5.7.



Σχήμα 5.6. Μοντέλο δύο καταστάσεων για τη χαλάρωση Debye. (a) Υπό την εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το σύστημα βρίσκεται εκτός ισορροπίας. Αυτό κάνει εφικτή τη μελέτη της χαλάρωσης μέσω της αλλαγής των πληθυσμών 1 και 2. (b) Πολύπλοκο ενεργειακό διάγραμμα με πολλά τοπικά ελάχιστα και πολλές μεταβάσεις που έχουν ως αποτέλεσμα μια ευρεία κατανομή χρόνων ηρέμησης [10].

Πίνακας 5.2. Τρόποι περιγραφής της διηλεκτρικής συνάρτησης και οι αντίστοιχες σχέσεις για τη συσχέτιση των χαρακτηριστικών χρόνων με την προσαρμογή μέσω των παραπάνω εξισώσεων στη διηλεκτρική συνάρτηση, ε^* , και το ηλεκτρικό μέτρο, M^* .

Debye:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau}$	$\tau_M = \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S}\right)$
KWW:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \times \left[1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right]\right]$	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S}\right)^{\frac{1}{\beta}}$
CC:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^a}$	$\tau_M = \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S}\right)^{\frac{1}{a}}$
CD:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^\gamma}$	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$
HN:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{[1 + (i\omega\tau)^a]^\gamma}$	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_\infty}\right)^{-\frac{1}{a}}$



Σχήμα 5.7. (α) Προσομοίωση της συνάρτησης KWW για διαφορετικές τιμές του εκθέτη β_{KWW} . (β) Διάγραμμα διηλεκτρικών απωλειών, στο οποίο απεικονίζονται οι προσομοιώσεις των εξισώσεων Debye, HN ($\alpha = 0.4$ και $\gamma = 0.8$), CD ($\gamma = 0.8$) και CC ($\alpha = 0.4$).

5.2.4 Η συνεισφορά της αγωγιμότητας

Η dc-αγωγιμότητα προκύπτει από τη συσχέτιση της συνιστώσας της πυκνότητας του ρεύματος, \vec{j} , στη διεύθυνση του εξωτερικού πεδίου. Το θεώρημα των διακυμάνσεων-απωλειών (fluctuation-dissipation-FDT) σχετίζει την dc-αγωγιμότητα με τη συνάρτηση συσχέτισης της πυκνότητας ρεύματος:¹¹

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle \vec{j}(0) \cdot \vec{j}(t) \rangle dt \quad (5.28)$$

όπου $\vec{j}(0)$, $\vec{j}(t)$ είναι η πυκνότητα ρεύματος σε χρόνο μηδέν και t , αντίστοιχα.

Η dc-αγωγιμότητα σχετίζεται με το συντελεστή διάχυσης, D_i , και την ευκινησία των ιόντων, μ_i , μέσω της σχέσης Nerst-Einstein (Εξ. 1.7. όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1). Για σφαιρικά σωματίδια ακτίνας r , ο νόμος του Stokes δίνει:

$$\gamma = 6\pi\eta r = \frac{1}{\mu} \quad (5.29)$$

όπου γ , η και μ είναι οι συντελεστές τριβής, ιξώδους και ευκινησίας, αντίστοιχα. Η θεμελιώδης εξίσωση Stokes-Einstein δηλώνει ότι ο συντελεστής διάχυσης ενός Brownian σωματιδίου πρέπει να είναι ανάλογος του παράγοντα, $\frac{T}{\eta}$.¹² Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1 η ιοντική αγωγιμότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους, η (Εξ. 1.10).

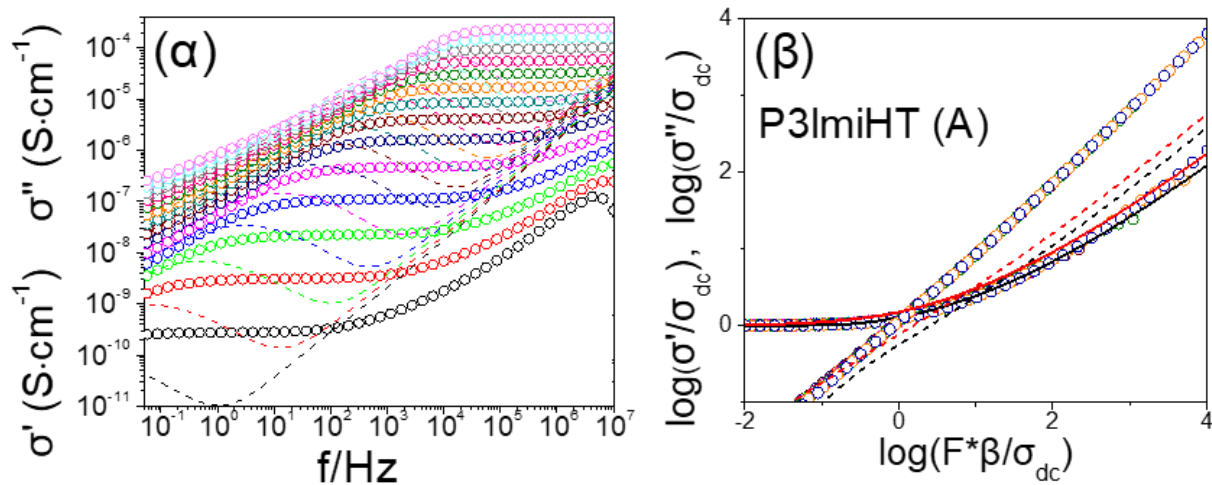
Επιπλέον, ο συντελεστής διάχυσης σχετίζεται με τη μέση τιμή του τετραγώνου της μετατόπισης ενός σωματιδίου, $\langle r^2 \rangle$, και τον χαρακτηριστικό χρόνο κίνησης των ιόντων, τ , μέσω της εξίσωσης Einstein-Smoluchowski.

$$D_i = \frac{\langle r^2 \rangle}{6\tau} \quad (5.30)$$

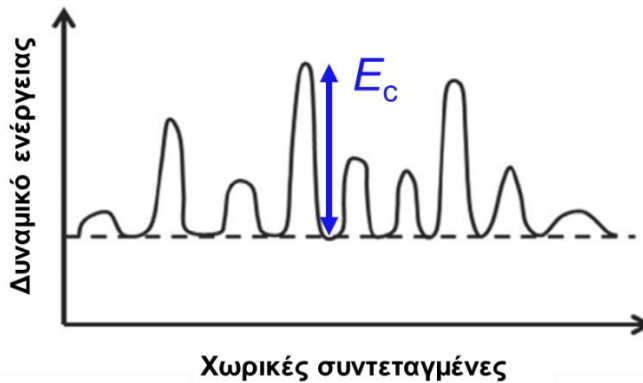
Από τις Εξ. 5.28 και 5.30 προκύπτει η σχέση μεταξύ της dc-αγωγιμότητας και της μέσης ελεύθερης διαδρομής των ιόντων:¹³

$$\sigma_{dc} = \frac{Ne^2}{6k_B T} \frac{\langle r^2 \rangle}{\tau} \quad (5.31)$$

Σύμφωνα με την Εξ. 5.31, μεγάλη τιμή της dc-αγωγιμότητας σχετίζεται με κίνηση των ιόντων σε μεγάλες αποστάσεις.



Σχήμα 5.8 (α) Το πραγματικό (σύμβολα) και το φανταστικό (διακεκομμένες γραμμές) μέρος της αγωγιμότητας για τον ηλεκτρολύτη του τύπου P3ImiHT (A) για θερμοκρασίες στο εύρος από 333 K σε 463 K με βήματα 10 K κατά τη θέρμανση. (β) Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της κανονικοποιημένης αγωγιμότητας σαν συνάρτηση της ανοιγμένης συχνότητας και συγκρινόμενη με τις θεωρητικές προβλέψεις της Εξ. 5.39 (κόκκινες γραμμές) και της Εξ. 5.40 (μαύρες γραμμές).



Σχήμα 5.9. Αγωγιμότητα σε στερεά απουσία περιοδικότητας με τυχαίες χωρικές διακυμάνσεις των ενεργειακών φραγμάτων.

Στο Σχήμα 5.8 φαίνεται το πραγματικό και φανταστικό μέρος της μιγαδικής συνάρτησης της αγωγιμότητας, $\sigma^*(\omega)$, ως συνάρτηση της συχνότητας για ένα εύρος θερμοκρασιών. Στην ενδιάμεση περιοχή των συχνοτήτων, οι καμπύλες του $\sigma^*(\omega)$ εμφανίζουν ένα πλατό το οποίο σχετίζεται με την dc-αγωγιμότητα, το οποίο ξεχωρίζει την περιοχή των υψηλών-συχνοτήτων (σχετιζόμενη με την ac-αγωγιμότητα) από την περιοχή των χαμηλών-συχνοτήτων η οποία σχετίζεται με την πόλωση των ηλεκτροδίων. Σημειώνουμε πρώτα ότι για ένα μικρό εύρος συχνοτήτων οι καμπύλες, $\sigma^*(\omega)$, υπακούουν σε κανόνες κλίμακας (“scaling”). Το $\sigma^*(\omega)$ ακολουθεί την αρχή της υπέρθεσης “φασμάτων” χρόνου θερμοκρασίας, υποδηλώνοντας ότι τα μετρημένα $\sigma^*(\omega)$ στις διαφορετικές θερμοκρασίες είναι αυτο-όμοια και μπορούν να κλιμακωθούν σε μία διπλή λογαριθμική αναπαράσταση σύμφωνα με:

$$\frac{\sigma(\omega, T)}{\sigma(0, T)} = \Phi\left(\frac{\omega}{\omega^*(T)}\right) \quad (5.32)$$

Εδώ, Φ , είναι η συνάρτηση κλίμακας και, ω^* , είναι η γωνιακή συχνότητα που σχετίζεται με την αρχή της ac-αγωγιμότητας.

Ένα απλό μοντέλο που παρουσιάζει ιδιότητες κλίμακας είναι το μοντέλο των τυχαίων ενεργειακών φραγμάτων (RBM - ΜΤΦ).^{14,15} Το μοντέλο μελετά άλματα ενός ιόντος σε ένα πλέγμα, όπου τα ενεργειακά φράγματα για άλματα μεταξύ γειτονικών θέσεων υπακούουν σε μία ομαλή κατανομή πιθανότητας (Σχήμα 5.9). Σύμφωνα με το μοντέλο, τα ιόντα εμφανίζουν dc-αγωγιμότητα όταν κινηθούν σε μεγάλες αποστάσεις με την υπερπήδηση ενός κρίσιμου ενεργειακού φράγματος, E_c . Ο χρόνος υπερπήδησης του φράγματος, $t_c \propto \exp(E_c/k_B T)$, καθορίζει τη χαρακτηριστική συχνότητα ($\omega^* \sim 1/t_c$), και

σηματοδοτεί τη μετάβαση από την dc (για $\omega < \omega^*$) στην ac ($\omega > \omega^*$) αγωγιμότητα. Το ενεργειακό φράγμα καθορίζει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της dc-αγωγιμότητας, σύμφωνα με την αρχική λύση του ΜΤΦ:^{14,15}

$$\sigma^*(\omega) = \sigma(0) \left[\frac{i\omega\tau_{RBM}}{\ln(1 + i\omega\tau_{RBM})} \right] \quad (5.33)$$

Εδώ, $\sigma(0)$, είναι η dc-αγωγιμότητα και, τ_{RBM} , είναι ο χρόνος υπερπήδησης του μεγαλύτερου φράγματος (E_c στο Σχήμα 5.9). Η παραπάνω εξίσωση παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με το μοντέλο του Drude που περιγράφει την κίνηση των ηλεκτρονίων σε ένα ομοιόμορφο και περιοδικό δυναμικό:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + i\omega\tau} \quad (5.34)$$

Το πραγματικό, $\sigma'(\omega)$, και το φανταστικό, $\sigma''(\omega)$, δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma(0)\omega\tau_{RBM} \arctan(\omega\tau_{RBM})}{\frac{1}{4}\ln^2(1 + \omega^2\tau_{RBM}^2) + (\arctan \omega \tau_{RBM})^2} \quad (5.35)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{\sigma(0)\omega\tau_{RBM} \ln(1 + \omega^2\tau_{RBM}^2)}{\frac{1}{2}\ln^2(1 + \omega^2\tau_{RBM}^2) + 2(\arctan \omega \tau_{RBM})^2} \quad (5.36)$$

Η σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση, $\varepsilon^*(\omega)$, σχετίζεται με τη σύνθετη ηλεκτρική αγωγιμότητα, $\sigma^*(\omega)$, μέσω της σχέσης:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma' + i\sigma'' = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \Rightarrow \begin{cases} \sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \\ \sigma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon' \end{cases} \quad (5.37)$$

Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, $\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\omega}$, αυξάνεται γραμμικά καθώς μειώνεται η συχνότητα. Η εξάρτηση από τη συχνότητα και τη θερμοκρασία του πραγματικού μέρους της αγωγιμότητας, σ' , χαρακτηρίζεται από ένα πλατό στις χαμηλότερες συχνότητες και αυξημένες θερμοκρασίες και γίνεται ισχυρά εξαρτώμενο από τη συχνότητα σε υψηλότερες συχνότητες. Αυτή η συμπεριφορά, για ένα μικρό εύρος συχνοτήτων, μπορεί να εκφραστεί και μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:^{11,13}

$$\sigma'(\omega, T) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (5.38)$$

όπου, $0 < s \leq 1$, είναι ένας εκθέτης της συχνότητας ο οποίος εξαρτάται από τη θερμοκρασία και A είναι μία σταθερά που εξαρτάται και αυτή από τη θερμοκρασία.

Το 2008, οι Schroder και Dyre¹⁵ έδωσαν μία πιο ακριβή λύση για το ΜΤΦ συμπεριλαμβάνοντας και φράγματα ελαφρώς πάνω από το φράγμα διήθησης. Με βάση αυτή την προσέγγιση η Εξ. 5.33 αντικαταστάθηκε από την ακόλουθη:¹⁵

$$\ln\left(\frac{\sigma^*(\omega)}{\sigma(0)}\right) = i\left(\frac{\omega\tau_{RBM}}{\sigma(\omega)/\sigma(0)}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (5.39)$$

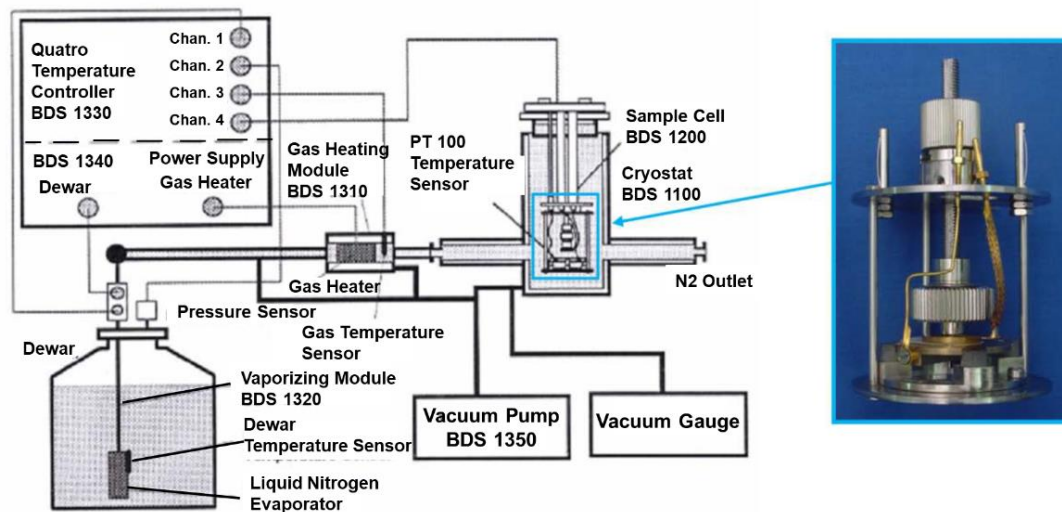
η οποία δίνει μία εξάρτηση σε κάποια δύναμη από τη συχνότητα για την ac-αγωγιμότητα με ένα εκθέτη, ο οποίος προσεγγίζει τη μονάδα στο όριο των πολύ υψηλών συχνοτήτων. Οι προβλέψεις του μοντέλου συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα στο Σχήμα 5.8 (με τη κόκκινη συνεχή γραμμή για το πραγματικό μέρος). Οι προβλέψεις του μοντέλου αποτυγχάνουν να περιγράψουν ακριβώς την εξάρτηση από τη συχνότητα για το φανταστικό μέρος και επιπλέον αποτυγχάνουν να περιγράψουν το πραγματικό μέρος στις υψηλότερες συχνότητες μέχρι την dc-αγωγιμότητα. Μία πιο ακριβής αναπαράσταση του ΜΤΦ με μία διορθωμένη συμπεριφορά χαμηλής συχνότητας έχει προταθεί μέσω της Εξ. 5.40:¹⁵

$$\ln\left(\frac{\sigma(\omega)}{\sigma(0)}\right) = i\left(\frac{\omega\tau_{RBM}}{\sigma(\omega)/\sigma(0)}\right) \cdot \left[1 + i\frac{8}{3}\frac{\omega\tau_{RBM}}{\sigma(\omega)/\sigma(0)}\right]^{-\frac{1}{3}} \quad (5.40)$$

Η Εξ. 5.40 έχει λυθεί αριθμητικά και για το πραγματικό και για το φανταστικό μέρος σαν συνάρτηση της συχνότητας στην αναφορά [15]. Το διορθωμένο μοντέλο παρέχει μία καλύτερη περιγραφή του πραγματικού μέρους της αγωγιμότητας, ειδικότερα στην περιοχή της μετάβασης από την ac- στην dc-αγωγιμότητα (αν και ακόμη αποτυγχάνει για το φανταστικό μέρος, Σχήμα 5.6β). Το γεγονός ότι αποτυγχάνει να περιγράψει τις εξαρτήσεις, $\sigma^*(\omega)$, των υπό διερεύνηση ηλεκτρολυτών πιθανόν οφείλεται στο ότι το μοντέλο θεωρεί κίνηση ιόντων σε μία περιοδική δομή (Εξ. 5.34), η οποία όμως δεν υπάρχει σε άμορφα συστήματα.

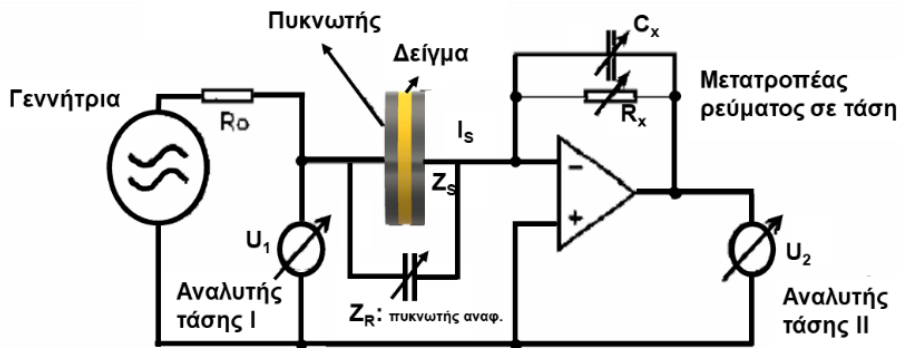
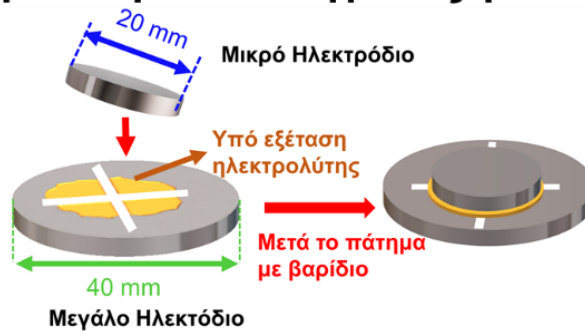
5.2.5 Πειραματική διάταξη

Για τη μέτρηση της διηλεκτρικής συνάρτησης σαν συνάρτηση της θερμοκρασία υπό σταθερή ατμοσφαιρική πίεση χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα BDS της εταιρείας Novocontrol (Σχήμα 5.10), αποτελούμενο από έναν αναλυτή απόκρισης συχνότητας (Alpha και Solartron Schlumberger FRA1260) και ένα διηλεκτρικό μετατροπέα ευρείας ζώνης. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 173-463 K σε ατμοσφαιρική πίεση και για συχνότητες από 10^{-2} έως 10^7 Hz. Το δείγμα μας αποτελούνταν από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Το κάτω ηλεκτρόδιο είχε διάμετρο 40 mm και το πάνω ηλεκτρόδιο είχε διάμετρο 20 mm (ή με διάμετρο 10 mm, όταν η ποσότητα του ηλεκτρολύτη ήταν περιορισμένη) (Σχήμα 5.11β). Ενδιάμεσα από τα δύο ηλεκτρόδια τοποθετήθηκε ο υπό διερεύνηση ηλεκτρολύτης με ομοιόμορφο πάχος περίπου 100 μm (έως 150 μm σε κάποιους ηλεκτρολύτες). Το τελευταίο διασφαλίστηκε με τη χρήση τεφλόν (πάχους 100 μm), που τοποθετήθηκε ανάμεσα από τα ηλεκτρόδια (Σχήμα 5.11β). Όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο κενό για δύο ημέρες πριν να μετρηθούν, για να απομακρυνθεί οποιαδήποτε ποσότητα νερού. Η θερμοκρασία ελεγχόταν με ένα σύστημα Novocontrol Quatro Cryosystem συνεχούς ροής αερίου αζώτου, με ακρίβεια ± 0.05 °C.



Σχήμα 5.10: (αριστερά) Η πειραματική διάταξη του συστήματος διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία υπό ατμοσφαιρική πίεση, μαζί με το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας, (δεξιά) μεγέθυνση τμήματος της κυψελίδας με τα δύο ηλεκτρόδια.

(α) Κύκλωμα διηλεκτρικών μετρήσεων

(β) Προετοιμασία δείγματος για $\Delta\Phi$ 

Σχήμα 5.11. (α) Το κύκλωμα διηλεκτρικών μετρήσεων. Το προς μέτρηση δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή και καταγράφεται η σύνθετη αντίσταση, από την οποία προκύπτει η διηλεκτρική συνάρτηση, $\varepsilon^*(\omega)$, το ηλεκτρικό μέτρο, $M^*(\omega)$, και η αγωγιμότητα, $\sigma^*(\omega)$. (β) Σχηματική αναπαράσταση της προετοιμασίας του δείγματος για διηλεκτρικές μετρήσεις.

Στο Σχήμα 5.11α φαίνεται η διάταξη για τη μέτρηση της σύνθετης αντίστασης ενός πυκνωτή, που έχει ως διηλεκτρικό το προς μελέτη δείγμα. Εφαρμόζοντας στους οπλισμούς του πυκνωτή ένα ημιτονοειδές ηλεκτρικό πεδίο, $E^*(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$, με γωνιακή συχνότητα, ω , και με ένταση πεδίου μέσα στα όρια της γραμμικής απόκρισης, η ηλεκτρική διαπερατότητα προκύπτει από τη μιγαδική εμπέδηση, $Z^*(\omega)$, ως:

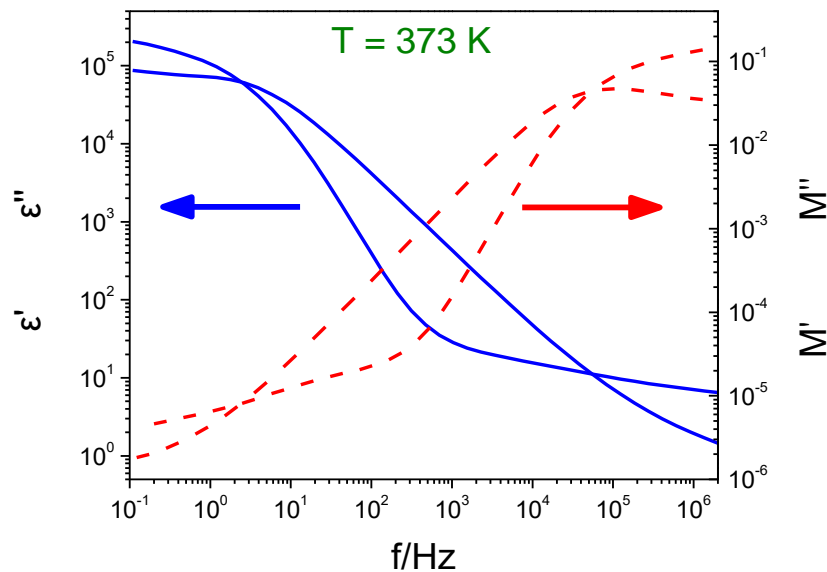
$$Z^*(\omega) = Z' + iZ'' = \frac{U_1}{I_s} = -\frac{U_1}{U_2} Z_X \quad (5.41)$$

όπου, Z_X , είναι η σύνθετη αντίσταση των παράλληλα συνδεδεμένων R_X και C_X . Η διηλεκτρική συνάρτηση, $\varepsilon^*(\omega)$, υπολογίζεται από την εξίσωση:

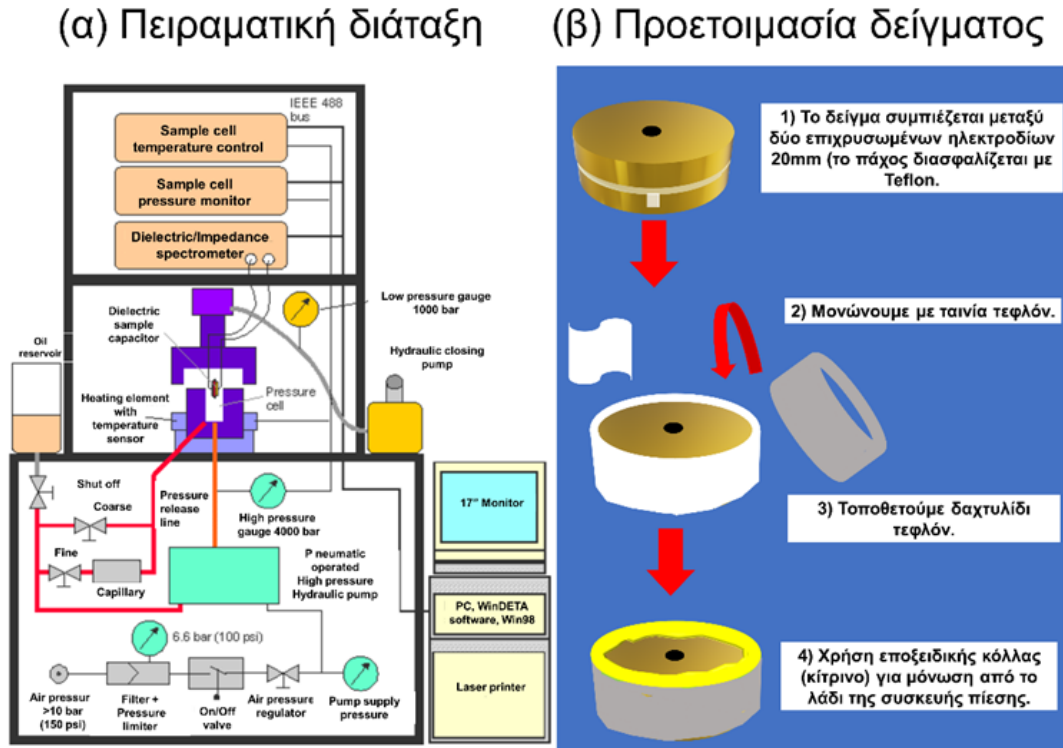
$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon' = \frac{Z''}{\omega C_0 |Z|^2} \\ \varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 |Z|^2} \end{cases} \quad (5.42)$$

όπου, C_0 , είναι η χωρητικότητα απουσία διηλεκτρικού, η οποία υπολογίζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πυκνωτή (αν το υλικό είναι ωμικός αγωγός, τότε, $Z = R$, $\varepsilon' = 0$, και, $\varepsilon'' = \frac{1}{\omega RC_0}$, δηλαδή η ιοντική αγωγιμότητα εμφανίζεται μόνο στο φανταστικό μέρος). Μετά τον υπολογισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης εύκολα προκύπτουν οι αντίστοιχες εξισώσεις για το ηλεκτρικό μέτρο, $M^*(\omega)$ (Εξ. 5.43), καθώς και για την αγωγιμότητα, $\sigma^*(\omega)$ (Εξ. 5.37).

$$M^*(\omega) \equiv M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \\ M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \end{cases} \quad (5.43)$$



Σχήμα 5.12. Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης (συνεχείς γραμμές) και του ηλεκτρικού μέτρου (διακεκομμένες γραμμές) σαν συνάρτηση της συχνότητας για τον ηλεκτρολύτη του τύπου P31miDT/[TFSI], σε θερμοκρασία 373 K.



Σχήμα 5.13. (α) Σχηματική διάταξη των διηλεκτρικών μετρήσεων συναρτήσει της πίεσης. (β) Σχηματική αναπαράσταση της προετοιμασίας του δείγματος.

Στις μετρήσεις συναρτήσει της πίεσης (Σχήμα 5.13) και της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε ένα υδραυλικό σύστημα που εξασκεί υδροστατική πίεση στο δείγμα μέσω λαδιού σιλικόνης. Τα δείγματα φτιάχτηκαν με τρόπο ανάλογο με αυτών της θερμοκρασίας και κατόπιν μονώθηκαν με ταινία τεφλόν και εποξειδική κόλλα, ώστε να μην εισχωρεί το λάδι σιλικόνης. Το σύστημα έχει τη δυνατότητα εξάσκησης πίεσης 0.1–300.0 MPa στην περιοχή θερμοκρασιών 293.15–523.15 K. Επιπλέον, με τη χρήση ενός ανεξάρτητου συστήματος ψύξης (Fluid circulator FP40 της JULABO) μπορούν να διεξαχθούν πειράματα έως και ~ 243.15 K. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις με πίεση χρησιμοποιήθηκαν για να εξαχθεί η κλίμακα μήκους που σχετίζεται με τον μηχανισμό της ιοντικής dc-αγωγιμότητας.

5.2.6 Ανάλυση μετρήσεων $\Delta\Phi$

Οι μηχανισμοί ηρέμησης ακολουθούν συνήθως την κατανομή Kohlrausch-Williams-Watts (KWW). Έτσι στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της συνάρτησης Havriliak-Negami HN

που έχει αποδειχθεί ότι είναι η πιο εύχρηστη διηλεκτρική συνάρτηση που περιγράφει ασύμμετρες κατανομές.

$$\frac{\varepsilon^*(\omega, T, P) - \varepsilon_\infty(T, P)}{\Delta\varepsilon(T, P)} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\gamma} \quad (5.44)$$

όπου, $\Delta\varepsilon$, είναι η ένταση του μηχανισμού χαλάρωσης, τ_{HN} , είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος της Havriliak Negami και, α , και, γ , είναι οι παράμετροι που περιγράφουν τη συμμετρική και ασύμμετρη διεύρυνση της κατανομής των χρόνων ηρέμησης, αντίστοιχα. Η διηλεκτρική συνάρτηση εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία και τη συχνότητα όμως εδώ θα αναλυθούν μόνο οι δύο τελευταίες εξαρτήσεις. Οι μέγιστοι χρόνοι ηρέμησης, τ_{max} , εξήχθησαν από τις θέσεις των μεγίστων στα φάσματα του φανταστικού μέρους, ε'' , της διηλεκτρικής συνάρτησης και συνδέονται με το χρόνο, τ_{HN} , ως εξής:

$$\tau_{max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin\left(\frac{\alpha\gamma\pi}{2(1+\gamma)}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2(1+\gamma)}\right)} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (5.45)$$

Η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα έγινε με άθροισμα τόσων συναρτήσεων Havriliak-Negami όσοι είναι και οι μηχανισμοί που εμφανίζονται ταυτόχρονα στο φάσμα. Αναλυτικά, οι εξισώσεις που συνδέουν το, ε' , το, ε'' , και το, ε''_{der} , με τη συνάρτηση HN είναι:

$$\varepsilon'_{HN} = \Delta\varepsilon \frac{\cos\theta}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\frac{\gamma}{2}}} \quad (5.46)$$

$$\varepsilon''_{HN} = \Delta\varepsilon \frac{\sin\theta}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\frac{\gamma}{2}}} \quad (5.47)$$

$$\varepsilon''_{der} = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \Delta\varepsilon \frac{\alpha\gamma(\omega\tau)^\alpha \left(\cos\left(\theta - \frac{\alpha\pi}{2}\right) + \cos\theta (\omega\tau)^\alpha\right)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{(1+\gamma/2)}} \quad (5.48)$$

Όπου,

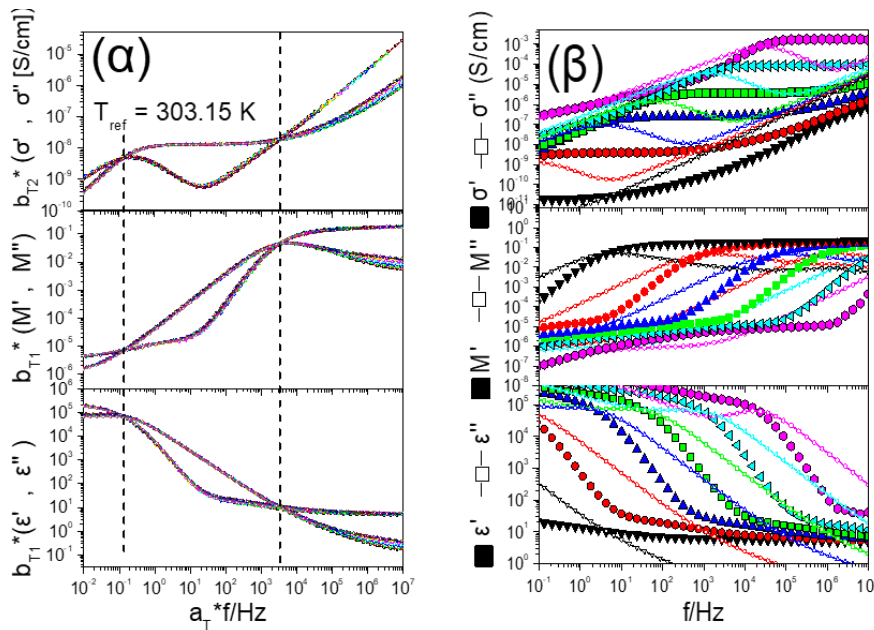
$$\theta = \gamma \tan^{-1} \left(\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right) \quad (5.49)$$

Για την ανάλυση των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε κυρίως το φανταστικό μέρος, ϵ'' . Ωστόσο, επειδή κυρίως στις υψηλές θερμοκρασίες στα δείγματα HBC-TEG6 εμπλουτισμένα με LiCF_3SO_3 είχαμε επικάλυψη του αργού μηχανισμού από την ιοντική αγωγιμότητα, έγινε χρήση και της παραγώγου του πραγματικού μέρους μέσω της σχέσης:¹⁶

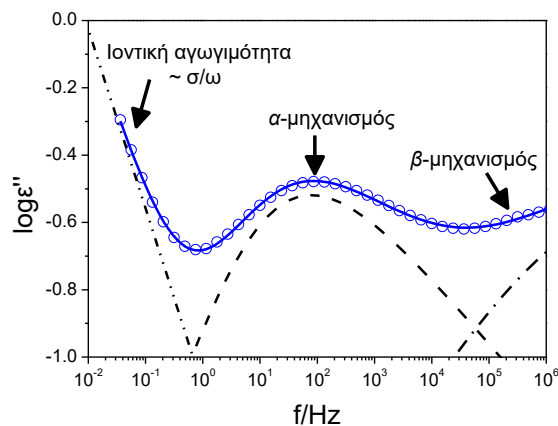
$$\epsilon''_{der} = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{d\epsilon'}{d \ln \omega}, \omega = 2\pi f \quad (5.50)$$

Αυτό γίνεται εξαιτίας του γεγονότος ότι το, ϵ' , δεν επηρεάζεται από την αγωγιμότητα και έτσι είναι πολύ χρήσιμο στην ανάλυση μηχανισμών που υπερκαλύπτονται από την αγωγιμότητα όπως και στην περίπτωση των HBC-TEG6 εμπλουτισμένων με LiCF_3SO_3 . Επειδή, στην παρούσα εργασία μας ενδιαφέρει κυρίως η ιοντική αγωγιμότητα των συστημάτων αναπαρίστανται τα διηλεκτρικά φάσματα με τη μορφή της μιγαδικής αγωγιμότητας, $\sigma^*(\omega)$, η οποία δίνει έμφαση στην κίνηση των φορέων φορτίου σε χαμηλές και υψηλές συχνότητες. Το Σχήμα 5.14α αναπαριστά κάποιες χαρακτηριστικές καμπύλες της διηλεκτρικής συνάρτησης, $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, του ηλεκτρικού μέτρου, $M^* = M' + iM''$, και της αγωγιμότητας, $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$, μετατοπισμένες σύμφωνα με την αρχή της υπέρθεσης ως προς το χρόνο και τη θερμοκρασία.

Στο Σχήμα 5.15 δείχνεται μία χαρακτηριστική καμπύλη διηλεκτρικών απωλειών για ένα ΔΥΚ (HBC-TEG6). Παρατηρούμε ότι οι διηλεκτρικοί μηχανισμοί χαλάρωσης χαρακτηρίζονται από κορυφές στο, ϵ'' , έχοντας συνήθως κάποια ασύμμετρη κατανομή (μη-Debye). Σε χαμηλές συχνότητες, υπάρχει αύξηση που οφείλεται στο φαινόμενο της ιοντικής αγωγιμότητας καθώς και στην πόλωση των ηλεκτροδίων (λόγω συσσώρευσης φορτίου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων).



Σχήμα 5.14. (α) Διάγραμμα της υπέρθεσης των καμπυλών της διηλεκτρικής συνάρτησης, ϵ^* , του ηλεκτρικού μέτρου, M^* , και της ιοντικής αγωγιμότητας, σ^* , για τον ηλεκτρολύτη P3lmiHT/[BF₄] σε θερμοκρασίες από 263 K έως 348 K. (β) Κάποιες αντιπροσωπευτικές καμπύλες του πραγματικού (γεμάτα σύμβολα) και του φανταστικού μέρους (άδεια σύμβολα ενωμένα με γραμμή) της διηλεκτρικής συνάρτησης, ϵ^* , του ηλεκτρικού μέτρου, M^* , και της ιοντικής αγωγιμότητας, σ^* , για τον ίδιο ηλεκτρολύτη σε θερμοκρασίες: 458 K (ρόζ σύμβολα), 378 K (κυάν σύμβολα), 338 K (πράσινα σύμβολα), 318 K (μπλε σύμβολα), 298 K (κόκκινα σύμβολα) και 278 K (μαύρα σύμβολα).



Σχήμα 5.15: Το φανταστικό μέρος (ϵ'' , O) της σύνθετης διηλεκτρικής συνάρτησης, $\epsilon^*(\omega)$, συναρτήσει της συχνότητας για το καθαρό HBC-TEG6, στους $T = 243$ K. Ο β -μηχανισμός εμφανίζεται στις υψηλότερες συχνότητες. Σε πιο χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται ο α -μηχανισμός, και σε ακόμη πιο χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται η ιοντική αγωγιμότητα ($\sim \sigma/\omega$). Η συνεχής γραμμή είναι το άθροισμα δύο μηχανισμών τύπου HN και της συνεισφοράς της αγωγιμότητας.

Το πραγματικό μέρος, σ' , μας παρέχει την πληροφορία σχετικά με την ιοντική αγωγιμότητα. Στα καμπύλες του, σ' , υπάρχουν τρεις περιοχές. Στην πρώτη περιοχή, σε υψηλές αγωγιμότητες, η αγωγιμότητα αυξάνεται με τη συχνότητα και αντιστοιχεί στην αγωγιμότητα εναλλασσόμενου πεδίου (ac). Στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων, το πραγματικό μέρος της μιγαδικής αγωγιμότητας παραμένει σταθερό και ανεξάρτητο από τη συχνότητα. Η τιμή που παίρνουμε στην ενδιάμεση αυτή περιοχή αποτελεί την dc αγωγιμότητα. Σε χαμηλές συχνότητες, το, σ' , ελαττώνεται εξαιτίας του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων. Το σημείο τομής του πραγματικού με το φανταστικό μέρος παρέχει μία ένδειξη ως προς το σημείο στο οποίο αρχίζει να εμφανίζεται η dc-αγωγιμότητα.

5.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (ΔΘΣ)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη πειραματική τεχνική για την ανάλυση των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών. Η τεχνική αυτή, χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεταβάσεων φάσεων σε ένα ευρύ φάσμα υλικών όπως κεραμικά, πολυμερή, υγροκρυσταλλικά υλικά κ.ά. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας μίας ουσίας-δείγμα ως προς μία ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο ρυθμό θέρμανσης ή/και ψύξης. Για τις μετρήσεις των θερμικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη συστημάτων χρησιμοποιήθηκε το θερμιδόμετρο του Ε' Εργαστηρίου Φυσικής Q2000 (TA Instruments) με δυνατότητα προγραμματισμού κύκλων θερμοκρασίας στην περιοχή 93-700 K με ακρίβεια ± 0.1 K και ευαισθησία 0.2 μ W.

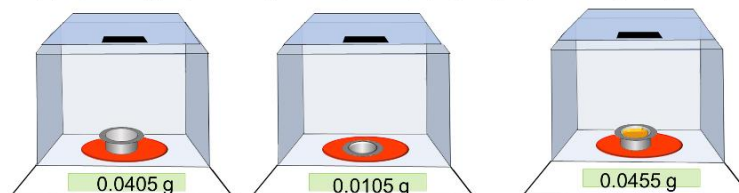
Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα από διαφορετικά θερμαντικά σώματα με σταθερό ρυθμό, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.16. Στη μία κυψελίδα περιέχεται το υλικό αναφοράς (στην περίπτωση μας άδεια κυψελίδα), ενώ στην άλλη η ουσία-δείγμα. Χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες και καπάκια αλουμινίου τα οποία κλείνουν ερμητικά, με επίσημη ονομασία Tzero Aluminum Hermetic Pan/Lid. Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος περιγράφεται στο Σχήμα 5.16. Σε όλη τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, καθαρίζουμε οποιοδήποτε υπόλειμμα δείγματος βρίσκεται στο εξωτερικό

μέρος των κυψελίδων, με διαλύτη (π.χ. ακετόνη). Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για την κυψελίδα αναφοράς, με τη μόνη διαφορά ότι δεν περιέχει δείγμα (είναι άδεια).

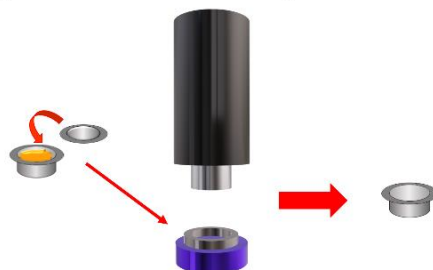
Διαδικασία προετοιμασίας δείγματος για ΔΘΣ

Χρησιμοποιήθηκαν δοχεία και καπάκια αλουμινίου που κλείνουν ερμητικά (με ονομασία: Tzero Aluminum Hermetic Pan/Lid)

- 1) Ζυγίζουμε τα δοχεία και τα καπάκια
- 2) Ζυγίζουμε το δοχείο με το δείγμα και προσδιορίζουμε τη μάζα του δείγματος



- 3) Συμπιέζουμε στην πρέσα το καπάκι πάνω από το δοχείο έτσι ώστε να κλείσει ερμητικά



- 4) Ακολουθείτε η ίδια διαδικασία για τη κυψελίδα αναφοράς (χωρίς το βήμα 2)
- 5) Τοποθετούμε τις κυψελίδες στις θέσεις τους. Στην αριστερή θέση, τοποθετείται ΠΑΝΤΑ η κυψελίδα αναφοράς και στη δεξιά θέση τοποθετείται ΠΑΝΤΑ η κυψελίδα με το δείγμα προς μέτρηση.



Σχήμα 5.16. Προετοιμασία του δείγματος και πειραματική διάταξη της ΔΘΣ.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, μετράτε η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται (ή επάγεται) στο δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσεων, περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα προσφέρεται σε αυτό προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς. Παρατηρώντας τις διαφορές στη ροή θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και τη κυψελίδα αναφοράς μπορούμε να καταγράψουμε τα

ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απελευθερώνονται κατά τη μετατροπή των διαφόρων φάσεων. Στη συνέχεια, καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου (ή της θερμοκρασίας), για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα. Μία διεργασία είναι *ενδόθερμη*, όταν το δείγμα λαμβάνει θερμότητα από το περιβάλλον, και *εξώθερμη*, όταν το δείγμα αποδίδει θερμότητα στο περιβάλλον. Η ενεργειακή ισορροπία ορίζει ότι η ροή θερμότητας είναι:

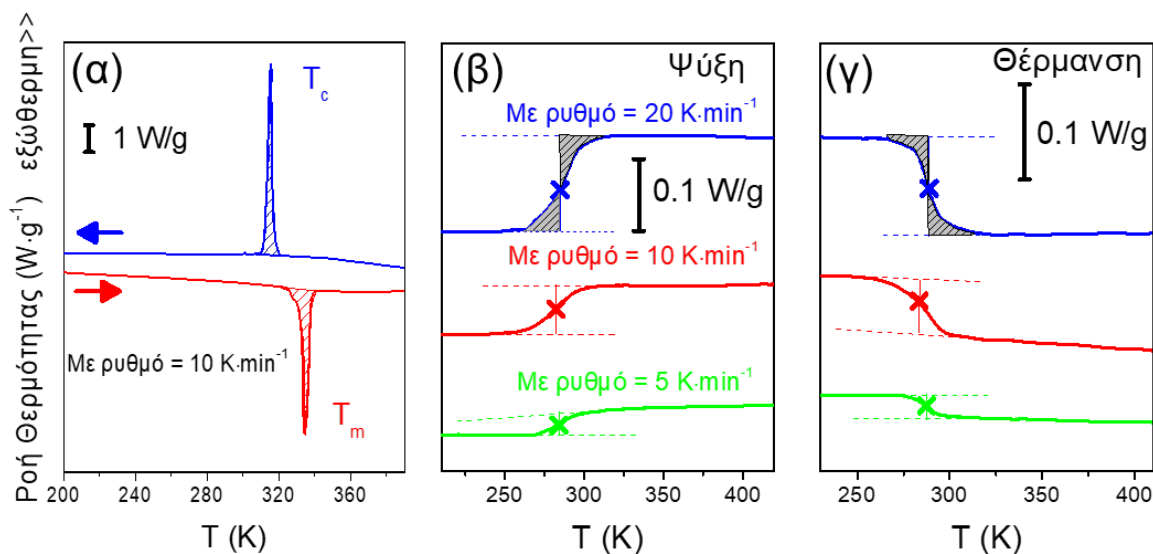
$$\frac{dH}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (5.51)$$

Όπου, $\Delta H = \int c_p dt$, είναι η μεταβολή της ενθαλπίας του υλικού, m , είναι η μάζα του δείγματος, $c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$, είναι η ειδική θερμότητα και, $\frac{dT}{dt}$, είναι ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας.

Τα διαγράμματα που λαμβάνονται παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης (ή απόδοσης) θερμότητας από το σύστημα σε ορισμένες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες αυτές αποτελούν τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων φάσης. Τα εμβαδά των κορυφών επιτρέπουν τον υπολογισμό της μεταβολής της ενθαλπίας. Συγκεκριμένα, για το σύστημα PEO-8k (Σχήμα 5.17α) παρατηρούμε μία εξώθερμη κορυφή κατά την ψύξη που υποδηλώνει την κρυστάλλωση του PEO. Η κορυφή αυτή δίνει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ενώ από το εμβαδόν της κορυφής προκύπτει, $\Delta H_c = 156.9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Στη θέρμανση, υπάρχει μία ενδόθερμη (απορρόφηση θερμότητας από το περιβάλλον) κορυφή η οποία οφείλεται στην τήξη της δομής. Από το εμβαδόν της κορυφής λαμβάνουμε τη θερμότητα της τήξης, $\Delta H_m = 157.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, η οποία είναι σε καλή συμφωνία με την ΔH_c . Στη περίπτωση, των άμορφων ή ημικρυσταλλικών πολυμερών παρατηρείτε, η θερμοκρασία υάλου, η οποία εμφανίζεται στο θερμογράφημα ως ένα σκαλοπάτι (Σχήμα 5.17γ,δ). Ο προσδιορισμός της τιμής της θερμοκρασίας υάλου δείχνεται στο Σχήμα 5.17γ,δ. Η θερμοκρασία υάλου προσδιορίζεται προεκτείνοντας τη γραμμή του θερμογραφήματος (“baseline”) πριν και μετά τη μετάβαση. Στη συνέχεια, φέρουμε μία κατακόρυφη γραμμή έτσι ώστε τα γραμμοσκιασμένα εμβαδά (δείχνονται για ρυθμό $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ στο Σχήμα 5.17γ,δ) να είναι ίσα. Η θερμοκρασία που τέμνει η κατακόρυφη γραμμή αναφοράς το θερμογράφημα, είναι η θερμοκρασία υάλου.

Για τη βέλτιστη απόδοση της συσκευής στις υπό μελέτη θερμοκρασίες και στους υπό μελέτη ρυθμούς ψύξης/θέρμανσης, η συσκευή βαθμονομήθηκε. Η διαδικασία της

βαθμονόμησης χωρίζεται σε τρία στάδια. Στο πρώτο, απομακρύνεται η υγρασία από το κέλυφος μέτρησης και ελέγχεται η σωστή ροή των αερίων (ηλίου και αζώτου). Στο δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται μία βαθμονόμηση “baseline” για τον καθορισμό των σταθερών χρόνου και των χωρητικότητων τόσο του αισθητήρα του δείγματος όσο και του αισθητήρα αναφοράς, χρησιμοποιώντας ως πρότυπο δείγμα το ζαφείρι. Στο τρίτο στάδιο, γίνεται η βαθμονόμηση της ενθαλπίας καθώς και της θερμοκρασίας των μεταβάσεων, για τη διόρθωση της θερμικής αντίστασης. Στο στάδιο αυτό χρησιμοποιείται ως πρότυπο δείγμα το ίνδιο. Το ίνδιο χρησιμοποιείται, επειδή εμφανίζει μία συμμετρική κορυφή για τη μετάβαση 1^{ης} τάξης με γνωστές τιμές της ενθαλπίας ($\Delta H = 28.71 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) της μετάβασης και της θερμοκρασίας τήξης ($T_m = 428.8 \text{ K}$). Στη συνέχεια, ως επιπλέον έλεγχος για τη σωστή βαθμονόμηση του μηχανήματος, πραγματοποιείται μία μέτρηση χωρίς κυψελίδες μέσα στο σύστημα. Στο στάδιο αυτό ελέγχεται η μεταβολή του baseline. Επιπλέον, στη συνέχεια πραγματοποιείται βαθμονόμηση του μηχανήματος, που αφορά τη $\Delta\Theta\Sigma$ με διαμόρφωση ρυθμού ψύξης/θέρμανσης (επόμενο υποκεφάλαιο). Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται βαθμονόμηση της χωρητικότητας, χρησιμοποιώντας ως πρότυπο δείγμα ζαφείρι.



Σχήμα 5.17. (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ροής θερμότητας για το PEO με $M_w = 8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ κατά τη δεύτερη ψύξη και την ακόλουθη θέρμανση με ρυθμό $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. δείχνει τις εξής θερμικές μεταβολές: θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) και τη θερμοκρασία τήξης (T_m). (β,γ) Θερμογραφήματα $\Delta\Theta\Sigma$ του ηλεκτρολύτη P3ImiDT/[Br⁻] κατά τη (β) δεύτερη ψύξη και (γ) δεύτερη θέρμανση. Επίσης, απεικονίζεται η διαδικασία προσδιορισμού της θερμοκρασίας υάλου. Τα σύμβολα (X) υποδεικνύουν τη τιμή της θερμοκρασίας υάλου.

Οι υπό μελέτη ΣΠΗ αρχικά ψύχθηκαν με ρυθμό $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ από τους 473 K στους 153 K και στη συνέχεια θερμάνθηκαν έως τους 473 K . Πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι ψύξης και θέρμανσης με ρυθμό $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Ο πρώτος κύκλος πραγματοποιείται για να διαγράψει την ιστορία του δείγματος. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις με ρυθμούς $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ και $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Στα πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκε ο δεύτερος κύκλος ψύξης και θέρμανσης με ρυθμό 10 και $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Επιπλέον, έγινε διόρθωση της βασικής γραμμής (baseline) μέσω του υπολογιστικού προγράμματος OriginPro 8.5 της Origin Lab, έτσι ώστε να προσδιοριστούν με περισσότερη ακρίβεια οι θερμοκρασίες μετάβασης.

5.3.1 ΔΘΣ διαμορφώμενου ρυθμού θέρμανσης/ψύξης

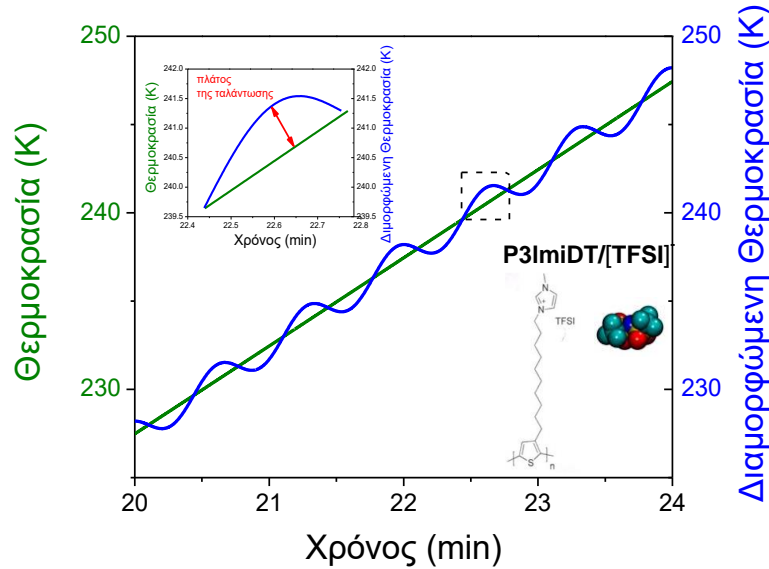
Η ΔΘΣ με διαμόρφωση θερμοκρασίας αποτελεί μία πολύ χρήσιμη συμπληρωματική τεχνική.¹⁷⁻²³ Καθώς, πρώτον, δίνει τη δυνατότητα διάκρισης διαφορετικών φαινομένων (π.χ. κρυστάλλωση-θερμοκρασία υάλου), που συμβαίνουν στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος.²⁰ Δεύτερον, προσφέρει βελτιωμένη ευαισθησία και ανάλυση (resolution) στην μελέτη των θερμικών χαρακτηριστικών καθώς επίσης επιτρέπει την απευθείας μέτρηση της θερμοχωρητικότητας. Τέλος, μας δίνει τη δυνατότητα να υπολογίσουμε τους χαρακτηριστικούς χρόνους ηρέμησης του υλικού μέσω μετρήσεων του, $C_p^*(\omega)$, που σχετίζονται με το μηχανισμό της θερμοκρασίας υάλου. Τα πλεονεκτήματα αυτά προέρχονται από το γεγονός ότι ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας αποκτά μία ημιτονοειδώς διαμορφωμένη διαταραχή, πλάτους, A , και γωνιακή συχνότητα, ω , που επικαλύπτει το γραμμικά μεταβαλλόμενο θερμοκρασιακό προφίλ (συμβατική ΔΘΣ), σύμφωνα με τη σχέση:²²

$$T(t) = T_0 + \beta t + \frac{4A}{\pi} \left[\frac{\sin \omega t}{1^2} - \frac{\sin 3\omega t}{3^2} + \frac{\sin 5\omega t}{5^2} \mp \dots \right] \quad (5.52)$$

$$\Rightarrow T(t) = T_0 + \beta t + A \sin \omega t$$

Εδώ, β , είναι ο σταθερός ρυθμός θέρμανσης/ψύξης της συμβατικής ΔΘΣ. Το εύρος της γωνιακής συχνότητας, ω , κυμαίνεται από 0.001 έως 0.1 rad/s , ενώ το πλάτος, A , από 0 έως 10 K . Ο πιο κυρίαρχος όρος της σειράς Fourier είναι ο όρος της πρώτης αρμονικής. Ο

γραμμικός και ο αρμονικός ρυθμός θέρμανσης κατά τη διάρκεια του πειράματος για τον ηλεκτρολύτη P3ImiDT/[TFSI]⁻, δείχνεται στο Σχήμα 5.18.



Σχήμα 5.18. ΔΘΣ με διαμόρφωση θερμοκρασίας για τον ηλεκτρολύτη P3ImiDT/[TFSI]⁻. Δείχνεται ο γραμμικός και ο αρμονικός ρυθμός θέρμανσης σε πραγματικό χρόνο πειράματος. Επίσης μπορούμε να διακρίνουμε το πλάτος (ένθετο) και την περίοδο του αρμονικού ρυθμού θέρμανσης.

Η επιβολή μιας ημιτονοειδούς διαταραχής στη μεταβολή της θερμοκρασίας μας δίνει τη δυνατότητα να διαχωρίσουμε τις εντός και εκτός φάσης συνιστώσες της μιγαδικής θερμοχωρητικότητας, C_p^* . Ο διαχωρισμός αυτός περιγράφεται μέσα από τη διαφορά φάσης, δ , μεταξύ του ημιτονοειδούς ρυθμού θερμότητας, dT_{sin}/dt και της ημιτοειδούς ροής θερμότητας, dQ_{sin}/dt :¹⁸

$$\frac{dT_{sin}}{dt} = A_{HR} \cos \omega t \quad (5.53)$$

$$\frac{dQ_{sin}}{dt} = A_{HRF} \cos(\omega t + \delta) \quad (5.54)$$

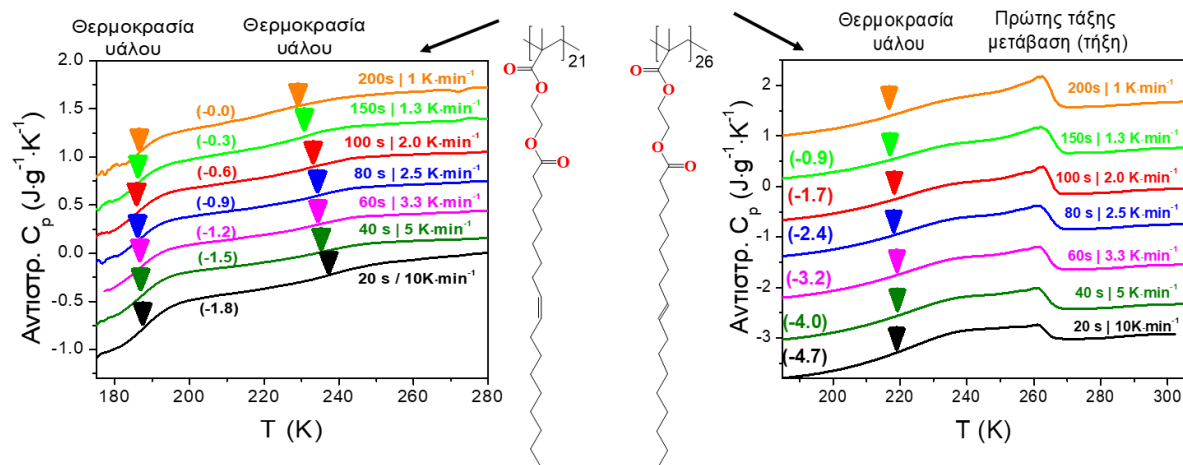
Εδώ, A_{HR} , και A_{HF} , είναι τα αντίστοιχα πλάτη. Όπως σε όλα τα πειράματα συντονισμού, χρησιμοποιούμε μιγαδικό συμβολισμό για να περιγράψουμε τις εντός και εκτός φάσης συνιστώσες της θερμοχωρητικότητας, συναρτήσει μίας πραγματικής, C_p' , (αποθήκευση) και μίας φανταστικής, C_p'' , (απώλειες) συνιστώσας:¹⁸

$$C_p^* = C_p' - iC_p'' \Rightarrow \begin{cases} C_p' = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \cos \delta & (\text{εντός φάσης}) \\ C_p'' = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \sin \delta & (\text{εκτός φάσης}) \end{cases} \quad (5.55)$$

Οι μεταβολές που παρατηρούνται στο, C_p' , αντιστοιχούν σε φαινόμενα που σχετίζονται με αντιστρεπτές διαδικασίες και βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με την ημιτομοειδή διαταραχή (εντός φάσης). Τέτοια φαινόμενα είναι η τήξη ενός κρυστάλλου ή και η μεταβολή του, C_p' , στη θερμοκρασία υάλου (Σχήμα 5.19). Αντίθετα, οι μεταβολές στο, C_p'' , σχετίζονται με μη αντιστρεπτές διαδικασίες κινητικής φύσεως που συμβαίνουν εκτός ισορροπίας (όπως το φαινόμενο της κρυστάλλωσης και της επαναφοράς ενθαλπίας, κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση). Στις μετρήσεις $\Delta\Theta\Sigma$ με μεταβαλλόμενο ρυθμό θέρμανσης/ψύξης χρησιμοποιήθηκε ένα πλάτος ταλάντωσης του 1 K, περίοδοι με εύρος από 20 έως 200 s με αντίστοιχους γραμμικούς ρυθμούς στο εύρος από $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ έως $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Συγκεκριμένα, ο γραμμικό ρυθμός θέρμανσης/ψύξης για κάθε περίοδο ταλάντωσης προσδιορίστηκε μέσω της σχέσης:²²

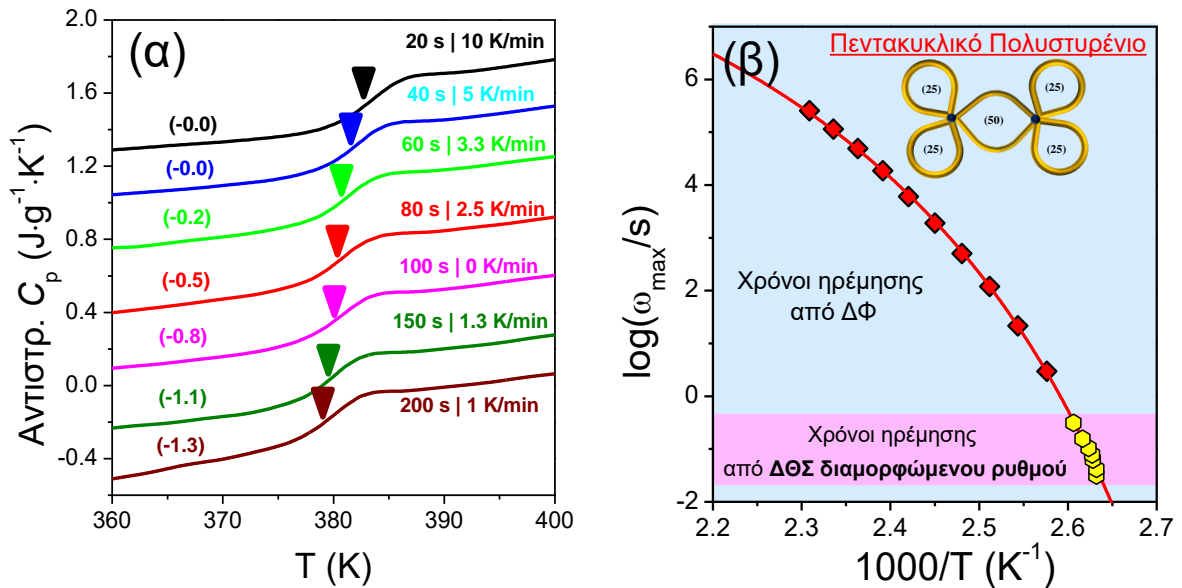
$$\beta = \frac{\Delta T}{nP} 60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1} \quad (5.56)$$

Όπου, ΔT , είναι το θερμοκρασιακό εύρος της θερμοκρασίας υάλου (από την αρχή της μετάβασης έως το τέλος), n , είναι ο αριθμός των κύκλων ταλάντωσης και, P , είναι η περίοδος της διακύμανσης. Στις μετρήσεις των υπό διερεύνηση πολυηλεκτρολυτών χρησιμοποιήθηκαν 6 κύκλοι διακύμανσης και 7 περίοδοι (200, 150, 100, 80, 60, 40 και 20 s). Επειδή, το εύρος του T_g των πολυμερικών ηλεκτρολυτών ήταν περίπου 20 K, τα ζεύγη ρυθμού περιόδου που προκύπτουν είναι τα εξής: $20 \text{ s}|10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $40 \text{ s}|5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $60 \text{ s}|3.3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $80 \text{ s}|2.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $100 \text{ s}|2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $150 \text{ s}|1.3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $200 \text{ s}|1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.



Σχήμα 5.19. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντιστρεπτής συνιστώσας της θερμοχωρητικότητας για τα συστήματα (αριστερά) Cis I και (δεξιά) Trans I. Η χημική δομή των συστημάτων επίσης απεικονίζεται στη μέση του σχήματος. Κάθε θερμογράφημα αντιστοιχεί σε διαφορετική περίοδο διαμόρφωσης και ρυθμό θέρμανσης, όπως δείχνεται. Τα κάθετα βέλη υποδεικνύουν τη θερμοκρασία υάλου. Από την εργασία [24].

Σύμφωνα με το θεώρημα διακύμανσης-απορρόφησης, η περιοχή συνεργατικότητας σχετίζεται με τις θερμικές διακυμάνσεις.²² Συνεπώς, από την τιμή της θερμοκρασίας υάλου (στο μέσο από το σκαλοπάτι), μπορούμε να υπολογίσουμε τους χαρακτηριστικούς χρόνους ηρέμησης του α -μηχανισμού, $\tau_{\alpha, \Delta\theta\Sigma} = 1/\omega_{\Delta\theta\Sigma}$, από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου για τις διαφορετικές περιόδους ταλάντωσης ($\omega = 2\pi/P$). Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα των φασμάτων της $\Delta\theta\Sigma$ διαμορφώμενου ρυθμού και ένα διάγραμμα των χρόνων ηρέμησης, απεικονίζονται στο Σχήμα 5.20.

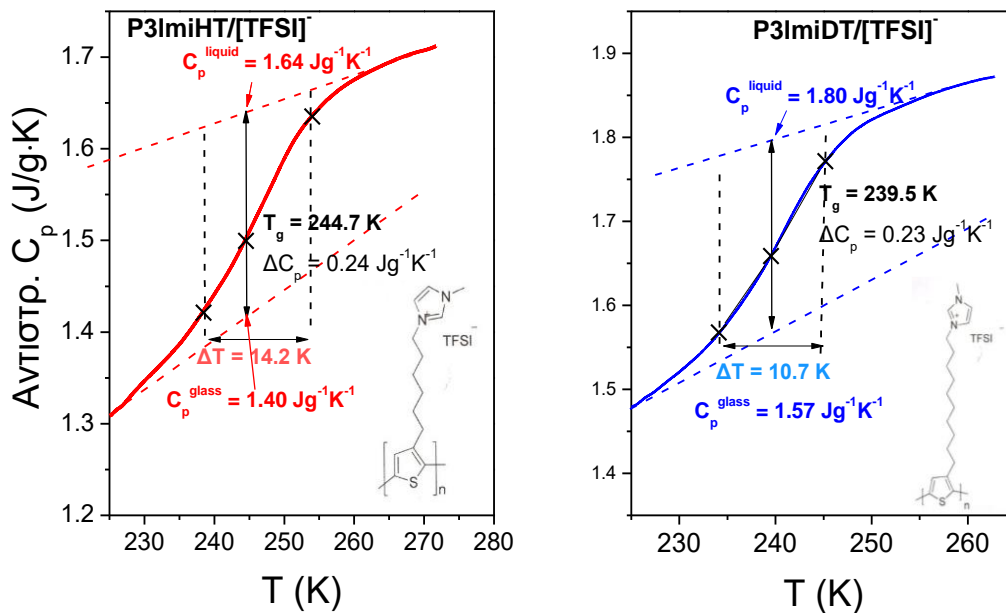


Σχήμα 5.20. (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντιστρεπτής συνιστώσας της θερμοχωρητικότητας για το πεντακυκλικό πολυστυρένιο για επτά διαφορετικές περιόδους και γραμμικούς ρυθμούς θέρμανσης. (β) Διάγραμμα των χρόνων ηρέμησης από $\Delta\Phi$ (κόκκινα σύμβολα), στο οποίο έχουν προσθεθεί τα πειραματικά αποτελέσματα από $\Delta\Theta\Sigma$ με διαμόρφωση ρυθμού (κίτρινα σύμβολα). Από την αναφορά [25].

Επιπλέον, χρησιμοποιώντας το μοντέλο του Donth²⁶ μπορούμε να υπολογίσουμε τη χαρακτηριστική κλίμακα μήκους που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου (περιοχή συνεργατικότητας), μέσω της χρήσης δεδομένων $\Delta\Theta\Sigma$ διαμορφώμενου ρυθμού θέρμανση/ψύξης, σύμφωνα με:²⁶

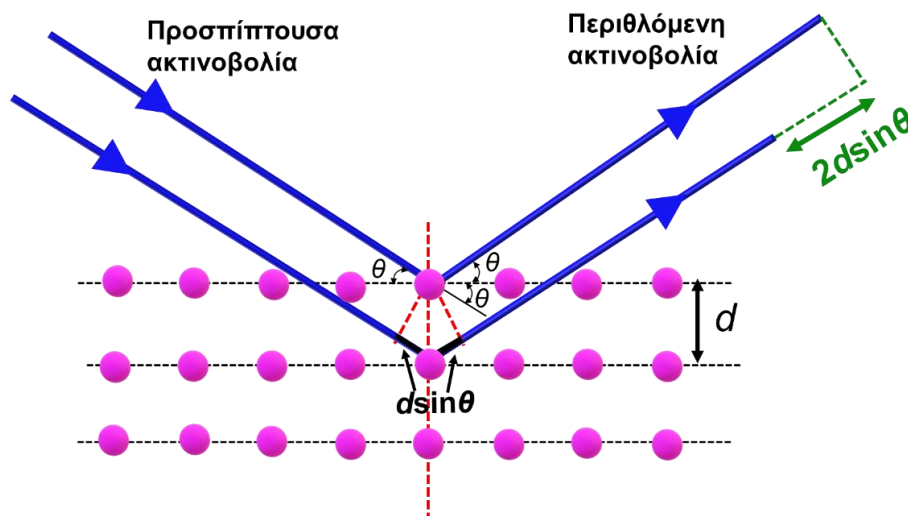
$$N_\alpha = \frac{\xi_\alpha^3 \rho N_A}{M} = \frac{RT_g^2 \Delta(1/C_V)}{M \delta T^2} \approx \frac{RT_g^2 \Delta(1/C_p)}{\rho N_A M \delta T^2} \quad (5.57)$$

όπου, R , είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων, N_A , είναι ο αριθμός Avogadro, M , είναι το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης ομάδας, $\Delta(1/C_p) = 1/C_p^{υάλου} - 1/C_p^{υγρού}$ που υπολογίζεται στο T_g και, $\delta T = \Delta T/2.5$, είναι η θερμοκρασιακή διακύμανση στο εύρος ΔT της θερμοκρασίας υάλου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.21. Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ένα χαρακτηριστικό μήκος της μετάβασης υάλου, $\xi \sim 1-2$ nm.



Σχήμα 5.21. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντιστρεπτής συνιστώσας της θερμοχωρητικότητας για δύο πολυηλεκτρολύτες (αριστερά) P3ImiHT/[TFSI] και (δεξιά) P3ImiDT/[TFSI]. Η χημική δομή των ηλεκτρολυτών απεικονίζεται στο ένθετο. Από το μοντέλο του Donth²³ υπολογίστηκε η χαρακτηριστική κλίμακα μήκους που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου (Εξ. 5.57), όπως θα αναφέρουμε στο Κεφάλαιο 8.

5.4 Περίθλαση ακτίνων-X



Σχήμα 5.22. Σχηματική αναπαράσταση μοριακής δομής για την οποία ισχύει η συνθήκη ενισχυτικής συμβολής Bragg.

Η αρχή λειτουργίας της διάταξης βασίζεται στη ανάκλαση μιας δέσμης ακτίνων- X από διάφορα πλεγματικά επίπεδα (hkl) που συμβάλλουν ενισχυτικά για συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης, θ . Σύμφωνα με το νόμο Bragg, η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή προκύπτει από την προϋπόθεση ότι η διαφορά του οπτικού δρόμου δύο ή περισσότερων ακτίνων- X ανάμεσα σε δύο παράλληλα επίπεδα της ίδιας πλεγματικής οικογένειας να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.58)$$

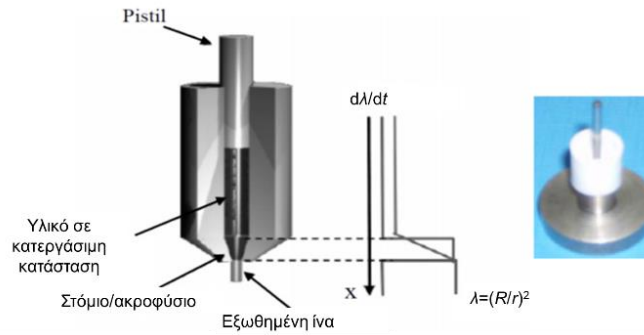
Όπου, d , είναι η χαρακτηριστική πλεγματική απόσταση, λ , είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και, 2θ , η γωνία περίθλασης των ακτίνων- X .

5.4.1 Περίθλαση ακτίνων- X σε μικρές γωνίες

Η περίθλαση ακτίνων- X σε μικρές γωνίες (small-angle X-ray scattering, SAXS), περιγράφει την ελαστική σκέδαση ακτίνων- X για γωνίες πρόσπτωσης (0.1° - 10°) και αντίστοιχα μήκη, $d \sim 2 - 100$ nm.

5.4.2 Περίθλαση ακτίνων- X σε ευρείες γωνίες

Η περίθλαση ακτίνων- X σε ευρείες γωνίες χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής και συγκεκριμένα για την εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας. Οι υπό μελέτη ηλεκτρολύτες αρχικά θερμαίνονται και στη συνέχεια ωθούνται μέσω μίας λεπτής οπής με τη βοήθεια ενός εμβόλου κατά μήκος του κυλίνδρου (εξωθητής/extruder). Πολλοί παράγοντες καθορίζουν αυτή τη μηχανική διεργασία και τον βαθμό προσανατολισμού του δείγματος: η ταχύτητα του εμβόλου, οι διάμετροι του κυλίνδρου και του στομίου, το σχήμα της μήτρας όπως επίσης και η εξάρτηση του ιξώδους του δείγματος από τη θερμοκρασία, το μέτρο ελαστικότητας κ.α.). Η οπή έχει διάμετρο 0.7 mm. Όταν ένα πολυμερές εξωθείται μέσω της συσκευής, οι αλυσίδες προσανατολίζονται στην διεύθυνση της εξώθησης. Παρόμοια, όταν οι δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι εξωθούνται προκύπτουν προσανατολισμένοι κίονες.

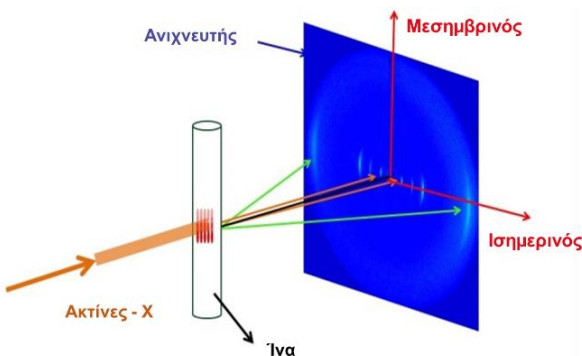


Σχήμα 5.23. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης εξώθησης για την παραγωγή π.χ. προσανατολισμένων ιών δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων. (δεξιά) Φωτογραφία του εξωθητή.

Η πειραματική διάταξη περίθλασης από μία εφελκυσμένη ίνα δίνεται στο Σχ. 5.18. Στη συνέχεια η ίνα τοποθετήθηκε κάθετα στη δέσμη των ακτίνων- X και παράλληλα προς την επιφάνεια του ανιχνευτή, όπως στο Σχ. 5.24. Για τις μετρήσεις της περίθλασης ακτίνων- X (Ινστιτούτο Max-Planck για πολυμερή υλικά) χρησιμοποιήθηκε ένας ευθυγραμμιστής δέσμης με οπές (pinhole collimator) και ένας διδιάστατος ανιχνευτής Siemens A102647 με 1024×1024 pixel, ενώ ένας διπλός μονοχρωμάτορας γραφίτη για την ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.154$ nm) της γεννήτριας, τοποθετήθηκε πριν από το δείγμα. Η απόσταση δείγματος-ανιχνευτή κυμαίνεται από 7.2 έως 8 cm. Η σκεδαζόμενη ένταση στη συνέχεια ολοκληρώθηκε κατά τον μεσημβρινό και ισημερινό άξονα και τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συναρτήσει του μέτρου του ανύσματος σκέδασης, q :

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (5.59)$$

$\lambda = 0.154$ nm, είναι το μήκος κύματος των ακτίνων- X και 2θ η γωνία σκέδασης.



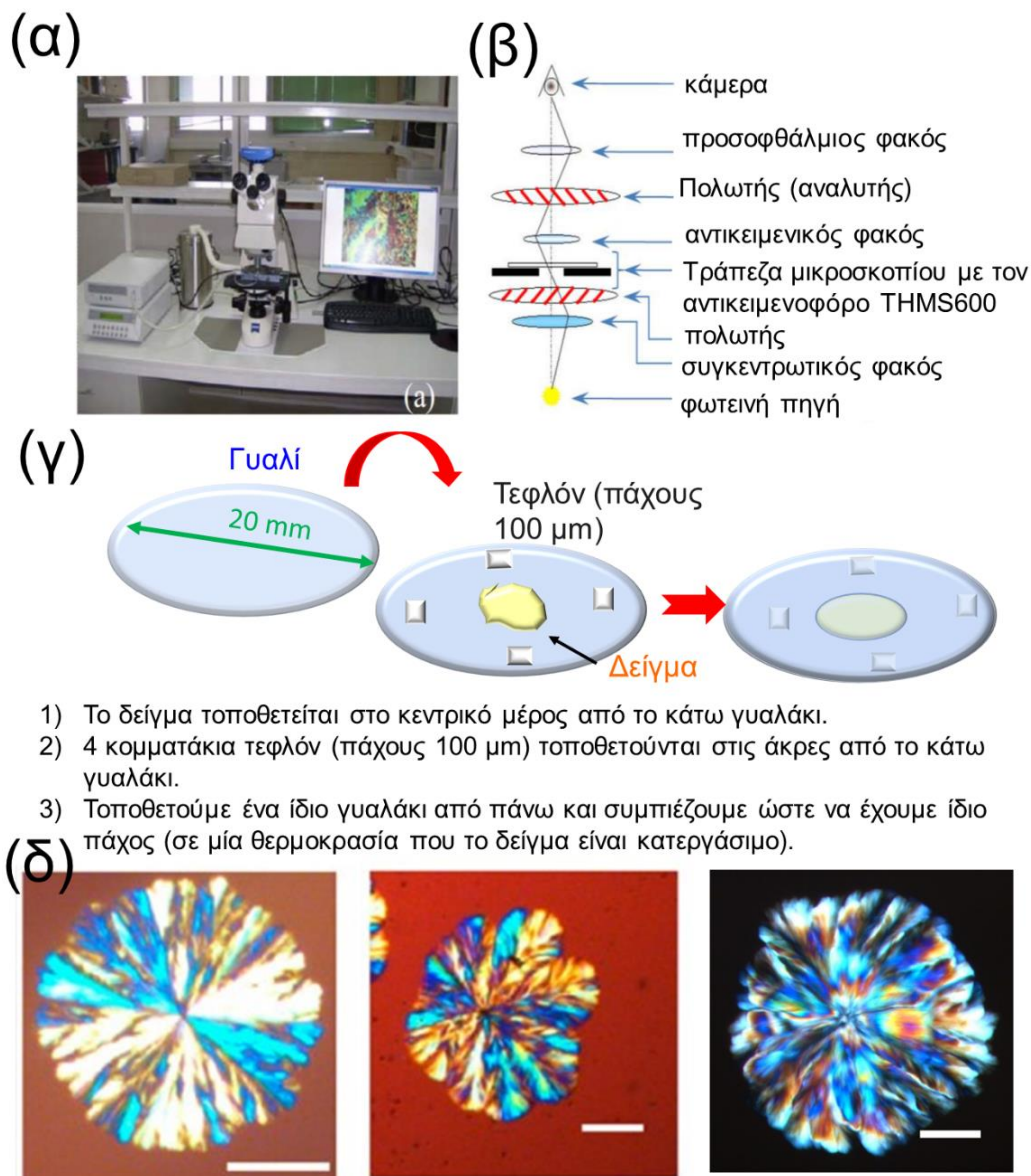
Σχήμα 5.24. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης για την παραγωγή ενός διδιάστατου 2D-WAXS από μία εφελκυσμένη ίνα για τον ηλεκτρολύτη $\text{P3ImiHT}/[\text{Br}]$ - στους 313 K.

Από τις θέσεις των ανακλάσεων στα 2D φάσματα μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες σχετικά με τις ενδο-μοριακές και δια-μοριακές συσχετίσεις. Επειδή η ίνα είναι τοποθετημένη κάθετα στην προσπίπτουσα δέσμη, οι μεσημβρινές ανακλάσεις προέρχονται από την ενδο-μοριακή οργάνωση, ενώ οι ισημερινές ανακλάσεις από την δια-μοριακή (Σχήμα 5.24).

5.5 Πολωτική Οπτική Μικροσκοπία (ΠΟΜ)

Η πολωτική οπτική μικροσκοπία εξετάζει τη μακροσκοπική δομή του υλικού μέσω της διπλοθλαστικότητας. Πριν και μετά το δείγμα τοποθετούνται ένας πολωτής και ένας αναλυτής, αντίστοιχα. Όταν εξετάζουμε ένα οπτικά ισότροπο δείγμα (όπως είναι τα άμορφα υλικά), το εξερχόμενο φως είναι γραμμικά πολωμένο στο ίδιο επίπεδο πόλωσης με το προσπίπτον (πολωμένου φωτός) και αυτό έχει σαν συνέπεια να μην μπορεί να περάσει το φως μέσω του αναλυτή. Όταν όμως το γραμμικά πολωμένο από τον πρώτο πολωτή εισέρχεται σε ένα διπλοθλαστικό υλικό, τότε η πόλωση μετατρέπεται σε ελλειπτική και έτσι μέρος της φωτεινής δέσμης διαπερνάει τον αναλυτή.

Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ένα πολωτικό οπτικό μικροσκόπιο Zeiss Axioskop 40 του Εργαστηρίου Ε', του Τμήματος Φυσικής σε συνδυασμό με μια συσκευή θέρμανσης Linkam (THMS 600) με δυνατότητα θέρμανσης/ψύξης στο εύρος θερμοκρασιών από 77 έως 873 K (με ρυθμό $0.01 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Τα αποτελέσματα έχουν τη δυνατότητα να προβάλλονται στην οθόνη του υπολογιστή μέσω μιας ψηφιακής κάμερας με δυνατότητα λήψης γρήγορων στιγμιότυπων (έως 2 ms) και να καταγράφονται με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Το υπό μελέτη δείγμα, πιέστηκε ανάμεσα από δύο γυαλάκι σε μία υψηλή θερμοκρασία (κατεργάσιμο). Επίσης ανάμεσα από τα γυαλάκια τοποθετήθηκαν και κομμάτια τεφλόν πάχους 100 μm . Η παραπάνω διαδικασία εξασφαλίζει την ομοιομορφία του πάχους του δείγματος (Σχήμα 5.25γ).



Σχήμα 5.25. (α) Πολωτικό οπτικό μικροσκόπιο του Εργαστηρίου Ε', του Τμήματος Φυσικής, (β) Σχηματική αναπαράσταση θέσεων των φακών και πολωτών. (γ) προετοιμασία του δείγματος και (δ) εικόνες POM για τους ηλεκτρολύτες (PHOS-g-PEO) με συγκέντρωση άλατος $[EO]:[Li^+] = 4:1$ (αριστερά) και $12:1$ (μέση), καθώς και για τον ηλεκτρολύτη PS-b-(PHOS-g-PEO) με συγκέντρωση άλατος $4:1$. Η γραμμή της κλίμακας αντιστοιχεί σε 100 μm. Από την αναφορά [27].

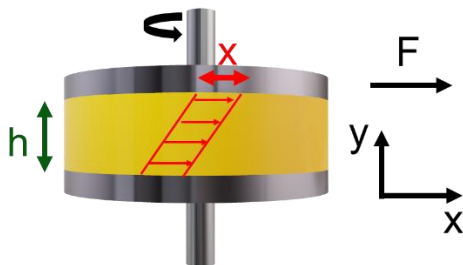
5.6 Ρεολογία

Η εύρεση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη ηλεκτρολυτών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της ρεολογίας. Ο όρος ρεολογία προέρχεται από τις

ελληνικές λέξεις “ροή” και “λόγος” και δηλώνει τη μελέτη της ροής. Ωστόσο, η τεχνική δεν βασίζεται μόνο στη μελέτη υγρών αλλά και στη μελέτη στερεών και ιξωδοελαστικών υλικών. Τα ιξωδοελαστικά υλικά αποτελούν μία ενδιάμεση κατηγορία μεταξύ των ελαστικών στερεών και των (Νευτώνειων) υγρών. Η ρεολογία μας δίνει τη δυνατότητα μέτρησης του μέτρου διάτμησης (G^*) και του ιξώδους (η^*). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου διάτμησης αποτελεί μία μέθοδο εντοπισμού των μεταβάσεων φάσεων. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις μεταβολές στις ιξωδοελαστικές ιδιότητες του υλικού πριν και μετά τη μετάβαση (η κάθε φάση (μορφολογία) εμφανίζει διαφορετικά ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά). Οι ισόθερμες μετρήσεις του μέτρου διάτμησης συναρτήσει της συχνότητας, παρέχουν πληροφορία ως προς τη ρεολογική συμπεριφορά του ηλεκτρολύτη (ελαστικό στερεό, ιξωδοελαστικό, υγρό). Αρχικά, θα αναφέρω κάποια εισαγωγικά στοιχεία για τη θεωρία γραμμικής ιξωδοελαστικότητας και στη συνέχεια θα αναφερθώ στα χαρακτηριστικά της πειραματικής διάταξης και στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στο πειραματικό μέρος.

5.6.1 Θεωρία γραμμικής ιξωδοελαστικότητας

Για την περιγραφή της απόκρισης ενός υλικού στη διατμητική παραμόρφωση, χρησιμοποιείται μία γεωμετρία παράλληλων πλακών ενδιάμεσα της οποίας τοποθετείται το υπό μελέτη σύστημα (Σχήμα 5.26). Η πάνω πλάκα είναι ελεύθερη να κινηθεί ώστε να προκαλέσει την επιθυμητή παραμόρφωση, ενώ η κάτω πλάκα παραμένει ακίνητη. Η περιστροφή της πάνω πλάκας κατά τη διεύθυνση x προκαλεί μία εξωτερική δύναμη, η οποία παίρνει τη μορφή της διατμητικής τάσης. Η τελευταία ορίζεται ως ο λόγος της ασκούμενης δύναμης προς τη διατομή της επιφάνειας του υλικού, A :



Σχήμα 5.26. Σχηματική αναπαράσταση της διατμητικής παραμόρφωσης σε ένα υλικό πάχους h . Η πάνω πλάκα κατά απόσταση x , ασκώντας δύναμη, F , στην επιφάνεια, A , του υλικού.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (5.60)$$

Ως αποτέλεσμα αυτής της δύναμης το πάνω στρώμα θα μετατοπιστεί κατά μία απόσταση x , ενώ το κάτω στρώμα παραμένει ακίνητο. Συνεπώς, το υλικό υπόκειται σε μία διατμητική παραμόρφωση, το μέγεθος της οποίας δίνεται από τη σχέση:

$$\gamma = \frac{x}{h} \quad (5.61)$$

Όπου, x , είναι η μετατόπιση της πλάκας και h είναι το πάχος του υλικού. Σύμφωνα με το νόμο ελαστικότητας του Hooke, για ένα ελαστικό στερεό και για μικρές παραμορφώσεις, η σταθερά αναλογίας μεταξύ της διατμητικής τάσης και της παραμόρφωσης είναι το διατμητικό μέτρο ελαστικότητας, G :

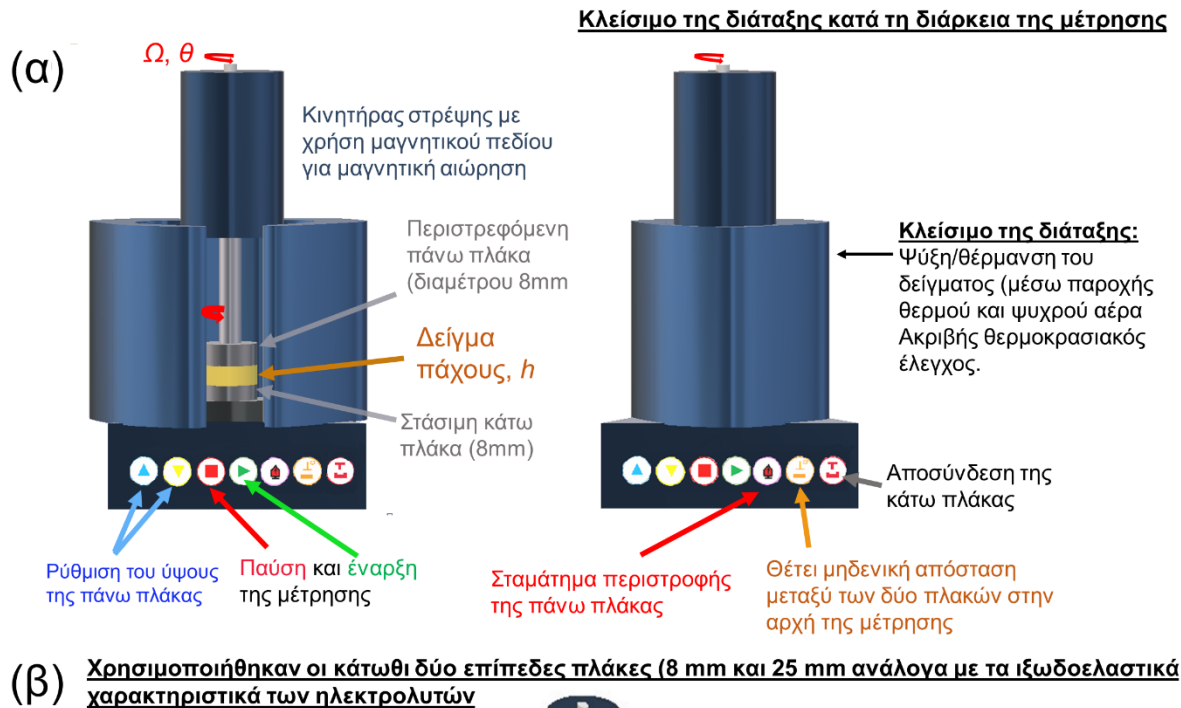
$$G = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (5.62)$$

Σε ένα ιξώδες υγρό, η διατμητική τάση συνεχίζει να αυξάνει την περίοδο της εφαρμοζόμενης τάσης. Έτσι δημιουργείται μία βαθμίδα (dy/dt), η οποία ονομάζεται ρυθμός παραμόρφωσης. Η σταθερά αναλογίας μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού παραμόρφωσης είναι το διατμητικό ή δυναμικό ιξώδες:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (5.63)$$

5.6.2 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα έγιναν με ένα AR-G2 ρεομετρικό σύστημα της TA Instruments στο Ε' Εργαστήριο του τμήματος Φυσικής. Η σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο Σχήμα 5.27. Για τις μετρήσεις των ηλεκτρολυτών χρησιμοποιήθηκε γεωμετρία παράλληλων πλακών διαμέτρου κυρίως 8 mm, εξαιτίας του υψηλού ιξώδους των συστημάτων. Σε υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιήθηκε και η γεωμετρία των 25 mm για τα συστήματα με χαμηλό ιξώδες. Ο κινητήρας του ρεομέτρου στρέφει την πάνω πλάκα, χρησιμοποιώντας μαγνητικό πεδίο. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγονται οι τριβές της πλάκας, που θα επηρέαζαν την στρέψη της. Η γεωμετρία των παράλληλων πλακών με το δείγμα ανάμεσα τους (Σχήμα 5.27) υπόκειται σε ακριβή θερμοκρασιακό έλεγχο (με τη χρήση ενός αισθητήρα θερμοκρασίας).



Σχήμα 5.27. (α) Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης της ρεολογίας. (β) Η αναπαράσταση των δύο πλακών που χρησιμοποιήθηκαν, ανάλογα με τα ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά.

5.6.3 Αρχή λειτουργίας

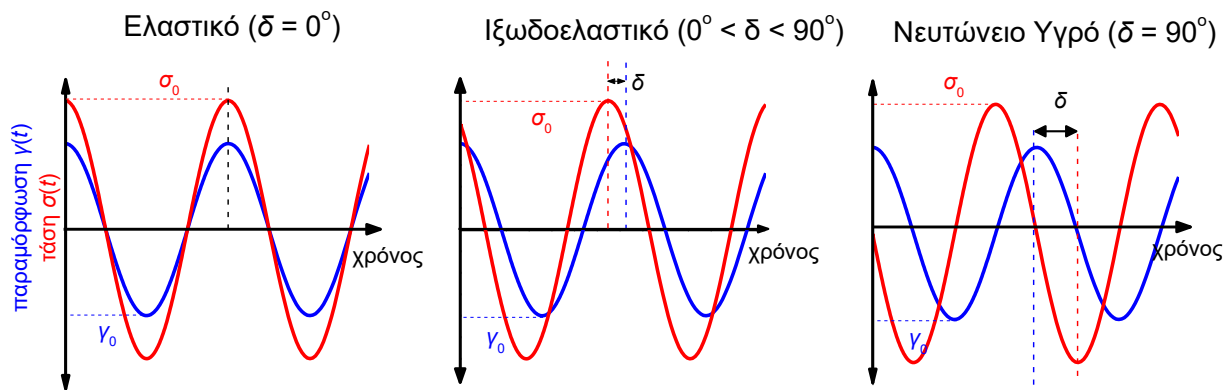
Υπάρχουν δύο είδη ρεομέτρων: (α) ελεγχόμενης τάσης με μεταβλητή παραμόρφωση και (β) ελεγχόμενης παραμόρφωσης για μεταβλητή τάση. Το ρεόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου (α) αλλά με χρήση ενός σταθεροποιητικού εσωτερικού βρόχου επανελέγχου και της παραμόρφωσης. Η αρχή λειτουργίας του ρεόμετρου βασίζεται στην άσκηση ελεγχόμενης διατμητικής τάσης, σ , με αποτέλεσμα να προκαλείται παραμόρφωση, γ . Με τον τρόπο αυτό, υπολογίζεται το μέτρο διάτμησης σύμφωνα με την Εξ 5.62. Στη συγκεκριμένη διάταξη η

παραμόρφωση είναι ανάλογη της γωνίας, θ , και της παραμόρφωσης, γ , από τον άξονα. Στο ταλαντωτικό τρόπο λειτουργίας του ρεομετρικού συστήματος η γωνία, θ , και επομένως όλα τα εξαρτώμενα από αυτή μεγέθη, μεταβάλλονται ημιτονοειδώς με το χρόνο (Σχήμα 5.28).

Επομένως ισχύουν οι σχέσεις:

$$\left. \begin{aligned} \theta &= \theta_0 \sin(\omega t) \\ \gamma &= \frac{\theta_0 r}{h} \sin(\omega t) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (5.64)$$

$$\text{και} \quad \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (5.65)$$



Σχήμα 5.28. Εξάρτηση από το χρόνο των κυματομορφών της παραμόρφωσης (μπλε γραμμή), από την Εξ. 5.64 και της τάσης (κόκκινη γραμμή) από την Εξ. 5.65.

Και με γενίκευση:

$$\begin{aligned} \gamma^* &= \gamma_0 \exp(i\omega t) \\ \sigma^* &= \sigma_0 \exp(i\omega t + \delta) \end{aligned} \quad (5.66)$$

όπου, δ , είναι η διαφορά φάσης τάσης-παραμόρφωσης.

Το μέτρο διάτμησης, $G^*(\omega)$, που προκύπτει, είναι μιγαδικό:

$$G^* = G' + iG'' \xrightarrow{\text{Εξ.}} G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (5.67)$$

$$|G^*| = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} = \frac{M K_\sigma}{\theta K_\gamma} = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (5.68)$$

Στην Εξ. 5.68, θ , είναι η γωνία περιστροφής, K_σ και K_γ , είναι η σταθερά τάσης και παραμόρφωσης, αντίστοιχα. Οι σταθερές αυτές εξαρτώνται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης. Για παράλληλες πλάκες: $K_\sigma = 2/\pi r^3$ και $K_\gamma = r/h$. Με τη χρήση της ταυτότητας, $e^{i\delta} = \cos \delta + i \sin \delta$, στην Εξ. 5.67, προκύπτει ότι:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (5.69)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (5.70)$$

Το, G' , είναι το μέτρο ελαστικότητας του υλικού που βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση. Εκφράζει το ποσό της ενέργειας που αποθηκεύεται ανά κύκλο παραμόρφωσης. Αντίθετα, το μέτρο απωλειών είναι εκτός φάσης με την παραμόρφωση και εκφράζει την απώλεια ενέργειας (μέτρο απωλειών), στον αντίστοιχο κύκλο. Ο βαθμός της ιξωδοελαστικότητας περιγράφεται από το λόγο των δύο μέτρων διάτμησης:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (5.71)$$

Από τα ρεολογικά αποτελέσματα μπορεί επίσης να υπολογιστεί το δυναμικό ιξώδες, $\eta^*(\omega)$:

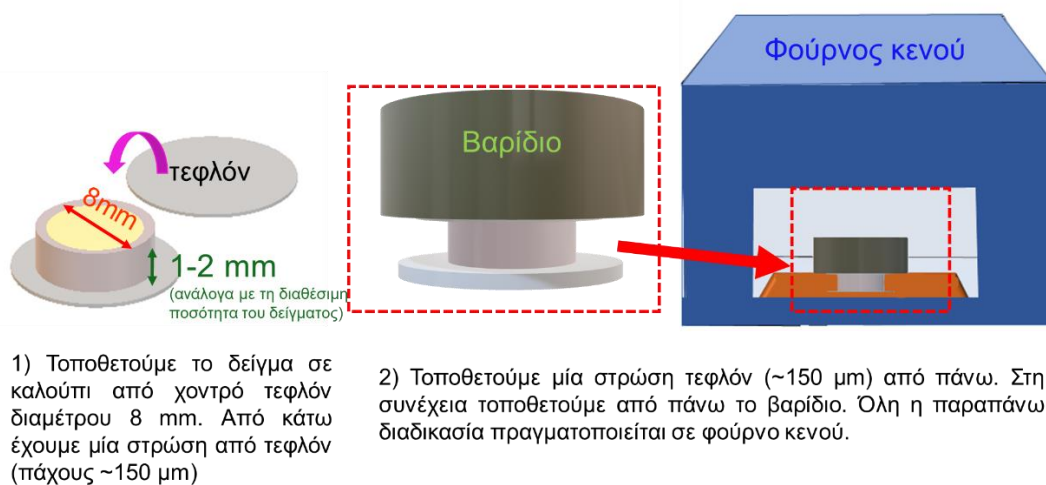
$$\eta^* = \eta' + i\eta'' = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} \begin{cases} \eta' = \frac{G''}{\omega} \\ \eta'' = \frac{G'}{\omega} \end{cases} \quad (5.72)$$

$$|\eta| = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} = \frac{M K_\sigma}{\Omega K_\gamma} \quad (5.73)$$

Για ένα ιδανικό ελαστικό το, $|G^*(\omega)|$, είναι ανεξάρτητο του, ω , και, $G'' = \eta' = 0$, ενώ για ένα ιδανικό (Νευτωνικό) ρευστό, το ιξώδες, $|\eta^*(\omega)|$, είναι σταθερό και $G' = \eta'' = 0$. Σε ένα ιξωδοελαστικό υλικό το μέτρο διάτμησης και το ιξώδες είναι μιγαδικά. Για να ισχύουν οι πιο πάνω εξισώσεις ο ρυθμός διάτμησης, $\dot{\gamma}$, πρέπει να είναι μικρός, για την αποφυγή μη γραμμικών φαινομένων.

5.6.4 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για των προσδιορισμό των θερμοκρασιών των μεταβάσεων και των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των κρυσταλλικών φάσεων συνοψίζεται στον Πίνακα 5.2. Εξαιτίας του υψηλού ιξώδους των συμπολυμερών, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, ήταν αδύνατη η προετοιμασία του δείγματος απευθείας στις πλάκες του ρεομέτρου. Γι' αυτό, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε έτοιμη μορφή φιλμ πάχους από 1 έως 2 mm στην ακίνητη πλάκα του ρεομέτρου. Για να πάρουν τα δείγματα ομοιόμορφη μορφή φιλμ με διάμετρο 8 mm, πραγματοποιήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στο Σχήμα 5.29. Εδώ, η διαδικασία πραγματοποιήθηκε μέσα στον φούρνο κενού σε υψηλή θερμοκρασία (υπό κενό), όπου το δείγμα είναι κατεργάσιμο. Πριν την τοποθέτηση του φιλμ στην κάτω πλάκα του ρεομέτρου είχαμε ρυθμίσει τη θερμοκρασία της διάταξης σε κάποια θερμοκρασία (πάνω από τη θερμοκρασία τήξης έτσι ώστε τα δείγματα να είναι σε μορφή κατεργάσιμη). Στη συνέχεια, κατεβάσαμε με αργό ρυθμό την πάνω πλάκα του ρεομέτρου (ανά 5-10 μm), μέχρι να ακουμπήσει πλήρως την επιφάνεια του δείγματος και να γεμίσει όλη η περιοχή ανάμεσα από τις πλάκες του ρεομέτρου. Η πειραματική διαδικασία, που ακολουθήθηκε στις ρεολογικές μετρήσεις των ηλεκτρολυτών περιγράφεται συνοπτικά στον Πίνακα 5.3.

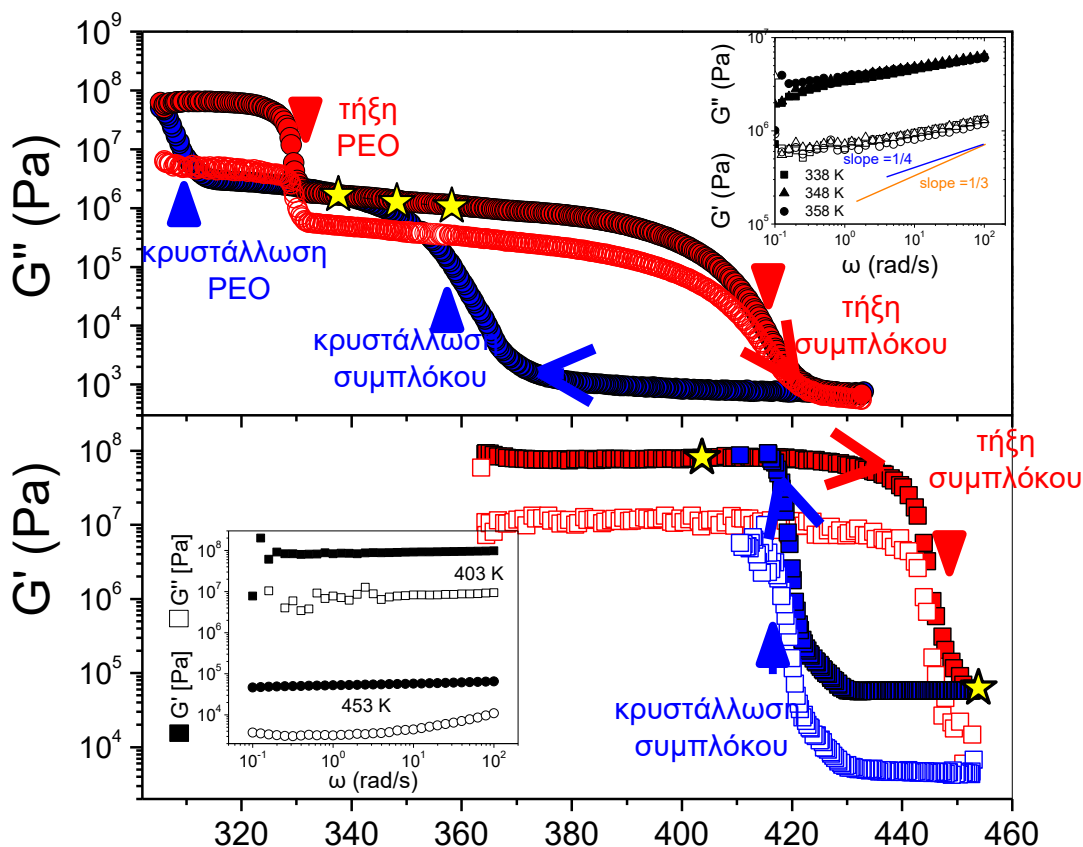


Σχήμα 5.29. Προετοιμασία του δείγματος σε μορφή φιλμ με ομοιόμορφο πάχος (1-2 mm) για τις μετρήσεις της ρεολογίας.

Πίνακας 5.3. Συνοπτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Πειραματική διαδικασία	Περιγραφή
Προετοιμασία δείγματος	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Τοποθέτηση του δείγματος στην ακίνητη κάτω πλάκα ➤ Κατέβασμα της πάνω πλάκας με βήματα (5-10 μm), μέχρι να έρθει σε επαφή με το φιλμ. ➤ Κατέβασμα της πάνω πλάκας με μικρά βήματα (1-2 μm), μέχρι να ανέβει η κάθετη δύναμη που ασκείται στο δείγμα.
DSS: ισόθερμη ($T > T_m^{\text{ηλεκτρολύτη}}$) μεταβολή του μέτρου διάτμησης συναρτήσει του ποσοστού της παραμόρφωσης για μία σταθερή γωνιακή συχνότητα.	Προσδιορισμός του ορίου της γραμμικής περιοχής μέσω της μεταβολής του μέτρου διάτμησης συναρτήσει του ποσοστού της παραμόρφωσης.
DFS: ισόθερμη ($T > T_m^{\text{ηλεκτρολύτη}}$) μεταβολή των G' , και G'' , με τη γωνιακή συχνότητα, για ένα σταθερό ποσοστό παραμόρφωσης.	Εύρεση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων της τηγμένης φάσης.
DTR: θερμοκρασιακή μεταβολή των G' , και G'' , για σταθερή γωνιακή συχνότητα και σταθερό ποσοστό παραμόρφωσης	Εύρεση των μεταβάσεων φάσεων κατά την ψύξη.
DSS: ισόθερμη ($T < T_c^{\text{ηλεκτρολύτη}}$) μεταβολή του μέτρου διάτμησης συναρτήσει του ποσοστού της παραμόρφωσης για μία σταθερή γωνιακή συχνότητα.	Προσδιορισμός του ορίου της γραμμικής περιοχής στην κρυσταλλική περιοχή.
DFS: ισόθερμη ($T < T_c^{\text{ηλεκτρολύτη}}$) μεταβολή των G' και G'' με τη γωνιακή συχνότητα, για ένα σταθερό ποσοστό παραμόρφωσης.	Εύρεση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων της κρυσταλλικής φάσης.
DTR: θερμοκρασιακή μεταβολή των G' και G'' για σταθερή γωνιακή συχνότητα και σταθερό ποσοστό παραμόρφωσης	Προσδιορισμός των μεταβάσεων φάσεων κατά τη θέρμανση.
DFS: ισόθερμη μεταβολή του μέτρου διάτμησης συναρτήσει του ποσοστού της παραμόρφωσης για μία σταθερή γωνιακή συχνότητα, για κάθε οργανωμένη φάση.	Προσδιορισμός των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων όλων των κρυσταλλικών φάσεων, σε περίπτωση που υπάρχουν πάνω από μία.

Δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα προσδιορισμού των μεταβάσεων φάσεων και των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων δίνονται στο Σχήμα 5.30. Συγκεκριμένα, απεικονίζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των μέτρων G' και G'' για δύο ηλεκτρολύτες: PHOS-g-PEO με συγκέντρωση άλατος $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 8:1$ και PS-*b*-(PHOS-g-PEO) με συγκέντρωση άλατος $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 4:1$.

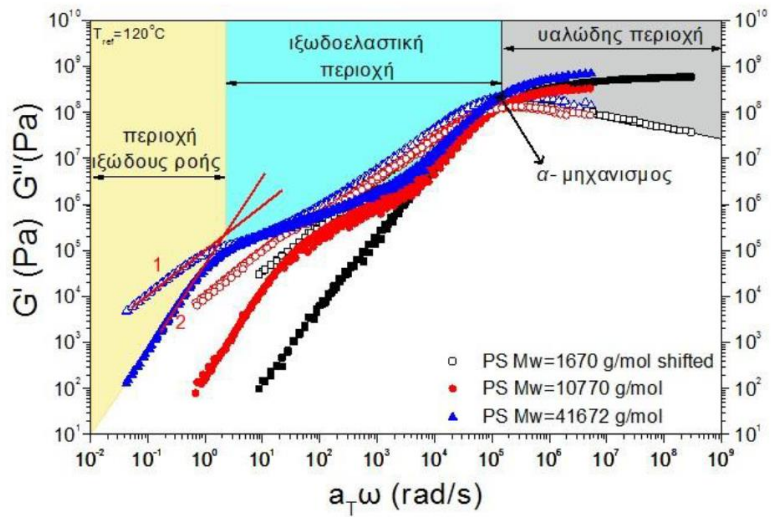


Σχήμα 5.30. (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των, G' και, G'' , για τον ηλεκτρολύτη PHOS-g-PEO με συγκέντρωση άλατος $[EO]:[Li^+] = 8:1$, σε μία σταθερή γωνιακή συχνότητα 10 rad/s ποσοστό παραμόρφωσης 0.1% και με ρυθμό $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Στο ένθετο απεικονίζεται η ισόθερμη μεταβολή των, G' , και, G'' , συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας, σε τρεις θερμοκρασίες πάνω στο πλατό του συμπλόκου. (β) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των, G' , και, G'' , για τον ηλεκτρολύτη PS-b-(PHOS-g-PEO) με συγκέντρωση άλατος $[EO]:[Li^+] = 4:1$, σε μία σταθερή γωνιακή συχνότητα $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ και με ρυθμό $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Τα κίτρινα αστέρια δηλώνουν τις θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν οι ισόχρονες μετρήσεις που απεικονίζονται στο αντίστοιχο ένθετο. Από την αναφορά [27].

Παρατηρούμε ότι κατά την κρυστάλλωση (τήξη) των κρυσταλλικών δομών τα μέτρα διάτμησης μειώνονται (αυξάνονται) απότομα. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου. Αυτό πραγματοποιήθηκε μέσω της μέτρησης των μέτρων, G' , και, G'' , συναρτήσει της γωνιακή συχνότητας, σε θερμοκρασίες πάνω στο πλατό του συμπλόκου (Σχήμα 5.30-ένθετο). Στην περίπτωση του συμπολυμερούς με τη στοιχειομετρική συγκέντρωση, παρατηρούμε ότι τα μέτρα, G' , και, G'' , είναι ανεξάρτητα από τη συχνότητα και ισχύει, $|G'| \gg |G''|$. Το

χαρακτηριστικό αυτό αποτελεί ένδειξη ελαστικής συμπεριφοράς. Αντίθετα, στον ηλεκτρολύτη PHOS-g-PEO με συγκέντρωση άλατος $[EO]:[Li^+] = 8:1$, παρατηρείται εξάρτηση των μέτρων, G' , και G'' , από τη γωνιακή συχνότητα. Συνεπώς, ο ηλεκτρολύτης αυτός εμφανίζει ιξωδοελαστική συμπεριφορά στην περιοχή του συμπλόκου. Στον ίδιο ηλεκτρολύτη, στη περιοχή της κρυστάλλωσης του PEO, δεν μπόρεσαν να πραγματοποιηθούν ισόχρονες μετρήσεις. Αυτό οφείλεται στα πολύ υψηλά μέτρα ελαστικότητας. Η παραμονή του υλικού σε μία τέτοια χαμηλή θερμοκρασία έστω και για μικρό χρονικό διάστημα, έχει σαν αποτέλεσμα να χάσει επαφή το δείγμα με την πάνω πλάκα (εξαιτίας της μεγάλης κάθετης δύναμης). Γι' αυτό το λόγο είναι εξαιρετικά δύσκολη η μέτρηση των, G' και G'' , συναρτήσεων της γωνιακής συχνότητας, στην κρυσταλλική περιοχή του PEO. Παρόλα αυτά, οι τιμές των μέτρων ελαστικότητας, αποδεικνύουν όμως μία ελαστική απόκριση του υλικού στις θερμοκρασίες αυτές.

Στο Σχήμα 5.31 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα εξάρτησης των, G' , και G'' , από τη γωνιακή συχνότητα για άμορφα πολυμερή – πολυστυρένια με διαφορετικά μοριακά βάρη. Οι καμπύλες προέρχονται από οριζόντια μετατόπιση των πειραματικών αποτελεσμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Μπορεί κανείς να διακρίνει τρεις περιοχές: (α) υαλώδης περιοχή σε υψηλές συχνότητες όπου, $|G^*| \geq 10^9 Pa$ και $G' > G''$ (δηλαδή το υλικό πλησιάζει τη συμπεριφορά ελαστικού στερεού) (β) σε ενδιάμεσες συχνότητες υπάρχει μία περιοχή σταθερού $G' \sim 10^6 Pa$ όπου το υλικό έχει ιξωδοελαστική συμπεριφορά και (γ) σε πολύ χαμηλές συχνότητες όπου, $G' < G''$ και $G' \sim \omega^2$ και $G'' \sim \omega^1$ και το υλικό εμφανίζει ιξώδη ροή. Η μορφή του $G^*(\omega)$ στην περιοχή ροής εξηγείται ως εξής: Θεωρώντας ότι στο πεδίο χρόνων το $G(t)$ έχει εκθετική μορφή, $G(t) = G_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ (ανάλογο με τη συνάρτηση Debye του $\varepsilon^*(\omega)$) και μετασχηματίζεται στο πεδίο των συχνοτήτων μέσω της σχέσης $G^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty G(t)e^{-i\omega t} dt$. Αποδεικνύεται ότι $G' = G_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$, $G'' = G_0 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$. Δηλαδή για, $\omega \tau \ll 1$ (συχνότητες μικρότερες από το τ^{-1} , του πιο αργού μηχανισμού), ισχύει $G' \sim \omega^2$ και $G'' \sim \omega^1$.^{28,29}



Σχήμα 5.31. Πραγματικό G' (κλειστά σημεία) και φανταστικό G'' (ανοιχτά σημεία) μέρος του μέτρου διάτμησης για πολυστυρένιο (PS) με διαφορετικά μοριακά βάρη. Διακρίνονται τρεις περιοχές: (δεξιά) υαλώδης, (μέση) ιξωδοελαστική και (αριστερά) περιοχή ιξώδους ροής. Ο άξονας των συχνοτήτων έχει μετατοπισθεί με παράγοντα, $a_T(T)$, ως προς τον α -μηχανισμό. Από την αναφορά [30].

5.7 Αναφορές

1. Kremer, F.; Schönhals, A. "Broadband Dielectric Spectroscopy", Springer, Berlin, **2002**.
2. Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. L. "Molecular Dynamics of Glassforming systems: Effects of Pressure", Springer-Verlag, Berlin, **2011**.
3. McCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover, New York, **1991**.
4. Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *58*, 1486.
5. Polymerdatabase.com
6. Refractiveindex.info
7. O' Brien, R. N.; Quon, D. Refractive Index of some alcohols and Saturetd Hydrocarbons at 6328A. *J. Chem. Eng. Data*, **1968**, *13*(4), 517.
8. (a): Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1939** *58*, 911. (b): Kirkwood, J. G. *Ann. NY Acad. Sci.* **1940**, *40*, 315. (c): Kirkwood, J. G. *Trans. Faraday Soc.* **1946**, *42A*, 7. (d): Fröhlich, H. "Theory of Dielectrics", Oxford University Press, London, **1958**.
9. (a) Kohlrausch, R. *Pogg. Ann. Phys.* **1847**, *12*, 393. (b) Williams, G.; Watts, D. C. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 80. (c) Williams, G.; Watts, D. C.; Dev, S. B.; North, A. M. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 1323.
10. Genzel, L.; Kremer, F.; Poslitsch, A.; Bechthold, G. *Biopolymers* **1983**, *22*, 1715.
11. Dyre, J. C. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 2456.
12. Voronel, A.; Veliyulin, E.; Machavariani, V, Sh.; Kisliuk, A.; Quitmann, D. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2630.
13. Dyre, J. C.; Schröder, T. B. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 873.
14. Dyre, J. C. The Random Free-Energy Barrier Model for ac Conduction in Disordered Solids. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 2456-2468.
15. Schröder, T. B.; Dyre, J. C. ac Hopping Conduction at Extreme Disorder Takes Place on the Percolation Cluster. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 025901.
16. Steeman, P. A. M.; Tumhout, J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 5421.
17. Wunderlich, B.; Jin, Y.; Boller, A. Mathematical description of differential scanning calorimetry based on periodic temperature modulation. *Thermochimica Acta* **1994**, *238*, 277-293.
18. Simon, S. Temperature-modulated differential scanning calorimetry: theory and application. *Thermochimica Acta* **2001**, *374*, 55-71.
19. Donth, E.; Korus, J.; Hempel, E.; Beiner, M. Comparison of DSC heating rate and HCS frequency at the glass transition. *Thermochimica Acta* **1997**, *304*, 239-249.
20. Reading, M.; Luget, A.; Wilson, R. Modulated Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta* **1994**, *238*, 295-307.
21. Schawe, J. E. K.; Hutter, T.; Heitz, C.; Alig, I.; Lellinger, D. Stochastic temperature modulation: A new technique intemperature-modulated DSC. *Thermochimica Acta* **2006**, *446*, 147-155.
22. Hensel, A.; Debbertin, J.; Schawe, J.E.K.; Boller, A.; Schick, C. Temperature-Modulated Calorimetry and Dielectric Spectroscopy in the Glass Transition Region of Polymers. *J. Thermal Anal.*, **1996**, *46*, 935-954.
23. Gmelin. E. Classical temperature-modulated calorimetry: A review. *Thermochimica Acta.* **1997**, *304/305*, 1-26.

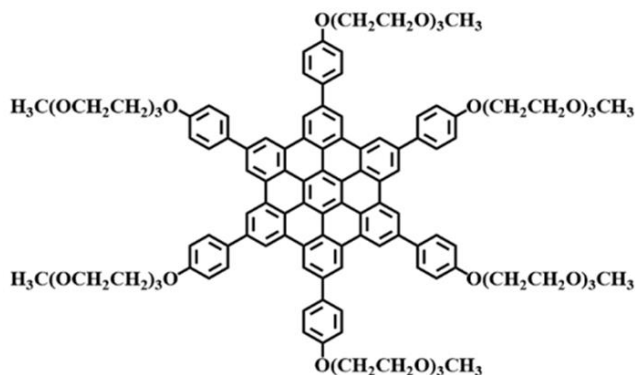
24. Pipertzis, A.; Hess, A.; Weis, P.; Papamokos, G.; Kaloian, K.; Wu, S.; Floudas, G. Multiple Segmental Processes in Polymers with cis and trans Stereoregular Configurations. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 11-15.
25. Pipertzis, A.; Hossain, M. D.; Monteiro, M. J.; Floudas, G. Segmental Dynamics in Multicyclic Polystyrenes. *Macromolecules* **2018**, *51* (4), 1488-1497.
26. Donth, E. The Size of Cooperatively Rearranging Regions at the Glass Transition. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, *53*, 325–330.
27. Pipertzis, A.; Zardalidis, G.; Wunderlich, K.; Klapper, M.; Müllen, K.; Floudas, G. Ionic Conduction in Poly(ethylene glycol)-Functionalized Hexa-peri-hexabenzocoronene Amphiphiles. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1981–1990.
28. Macosko, C. W. *In Rheology: Principles, Measurements and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
29. Doi, M.; Edwards, S. F. *In the Theory of Polymer Dynamics*; Oxford University Press Inc., New York, **1986**.
30. Grogoriadis, C. *P.h.D. Thesis, Ioannina*, **2014**.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Ιοντική αγωγιμότητα σε αμφίφιλα συστήματα ΔΥΚ του τύπου εξα-περιβενζο-κορονένιο με υποκαταστάτες τριαιθυλενογλυκόλης

6.1 Εισαγωγή

Ένας από τους στόχους της παρούσης διδακτορικής διατριβής είναι η σχεδίαση/μελέτη μορίων που να συνδυάζουν ταυτόχρονα ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα στην κλίμακα του νανομέτρου. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4, για να συνδυάσουμε ταυτόχρονα υψηλή ιοντική αγωγιμότητα με 1-D μεταφορά φορέων ηλεκτρονίων, σχεδιάσαμε ηλεκτρολύτες που βασίζονται σε ΔΥΚ τύπου εξα-βενζο-κορονένιο (HBC). Συγκεκριμένα, συντέθηκαν αμφίφιλα συστήματα, τα οποία αποτελούνται από τους δισκόμορφους πυρήνες τύπου HBC με υποκαταστάτες έξι αλυσίδες τριαιθυλενογλυκόλης (TEG), συμμετρικά συνδεδεμένες στο δισκόμορφο πυρήνα.¹ Η χημική δομή των υπό μελέτη συστημάτων απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1α. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε από την Δρ. K. Wunderlich και τον καθ. K. Müllen, στο Ινστιτούτο Max-Planck για πολυμερή υλικά. Οι ΔΥΚ τύπου HBC παρέχουν την απαιτούμενη μηχανική σταθερότητα και διευκολύνουν τη 1D μεταφορά φορέων ηλεκτρονίου, ενώ η φάση του TEG εμπλουτισμένη με κάποιο άλας λιθίου, παρέχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (Σχήμα 4.5). Τα συστήματα εμπλουτίστηκαν με άλας LiCF₃SO₃ σε τρεις συγκεντρώσεις άλατος [EO]:[Li⁺]=12:1, 8:1 και 3:1 και μελετήθηκαν ως προς τις θερμικές ιδιότητες, την αυτο-οργάνωση, τη μηχανική σταθερότητα και την ιοντική αγωγιμότητα. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της ασύμμετρης υποκατάστασης στη δομή και την ιοντική αγωγιμότητα.

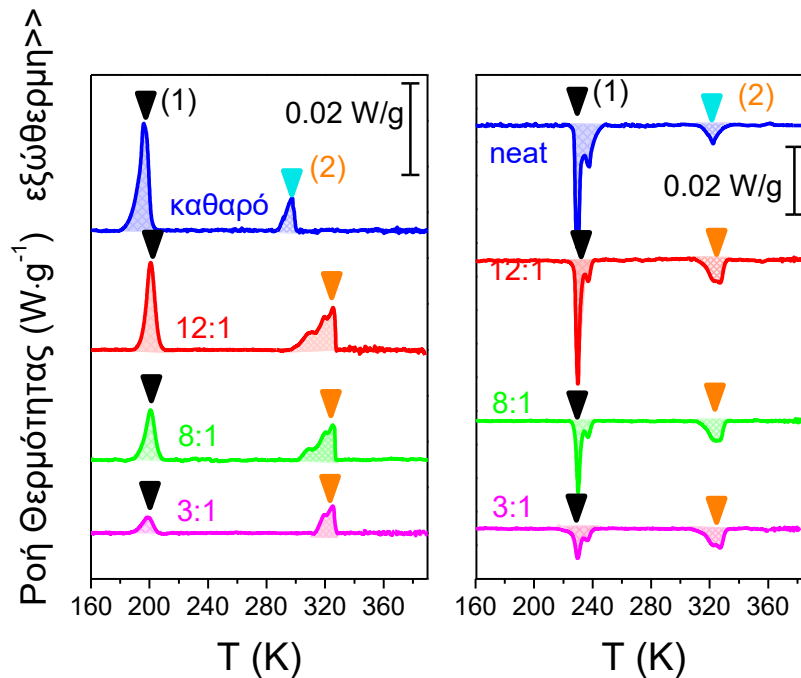


Σχήμα 6.1. Χημική δομή του καθαρού συστήματος HBC-TEG₆. Από την αναφορά [1].

6.2 Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά

Αρχικά, για να σχηματιστεί μία πρώτη εικόνα σχετικά με τις πιθανές φάσεις ισορροπίας, μελετήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες, με την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης. Στο Σχήμα 6.2 φαίνονται τα θερμογραφήματα του καθαρού συστήματος HBC-TEG₆ καθώς και των εμπλουτισμένων με LiCF₃SO₃ συστημάτων κατά την ψύξη (αριστερά) και την ακόλουθη θέρμανση (δεξιά). Στο καθαρό σύστημα, παρατηρήσαμε δύο μεταβάσεις πρώτης τάξης: μία σε χαμηλές θερμοκρασίες και μία σε υψηλές θερμοκρασίες. Κατά την ψύξη, εμφανίστηκαν δύο εξώθερμες κορυφές σε θερμοκρασία ~ 300 K και ~ 200 K, αντίστοιχα. Κατά τη θέρμανση, υπήρξε υστέρηση και η ενδόθερμη κορυφή των χαμηλών θερμοκρασιών παρατηρήθηκε σε θερμοκρασία ~ 230 K, ενώ η ενδόθερμη κορυφή των υψηλών θερμοκρασιών εμφανίστηκε τώρα σε θερμοκρασία ~ 323 K. Η πρώτη τάξης μετάβαση φάσεων των χαμηλών θερμοκρασιών οφείλεται, σε μεταβολή από την κρυσταλλική (Cr) στην υγροκρυσταλλική (LC) φάση. Ενώ, η πρώτη τάξης μετάβαση των υψηλών θερμοκρασιών οφείλεται στην αλλαγή της μοναδιαίας κυψελίδας από ρομβοεδρική σε εξαγωνική εντός της υγροκρυσταλλικής κατάστασης (όπως θα δούμε και πιο κάτω στα αποτελέσματα των πειραμάτων WAXS).

Στη συνέχεια, μελετήσαμε τις θερμικές ιδιότητες στα εμπλουτισμένα με LiCF₃SO₃ συστήματα HBC-TEG₆, με συγκεντρώσεις άλατος [EO]:[Li⁺]=12:1, 8:1 και 3:1. Παρατηρήσαμε ότι η χαμηλής θερμοκρασίας πρώτης τάξης μετάβαση παρέμεινε ανεπηρέαστη. Ωστόσο, υπήρχαν διαφορές στην υψηλής θερμοκρασίας μετάβαση, η οποία, κατά την ψύξη, εμφανίστηκε 20 K υψηλότερα από ότι στο καθαρό σύστημα (~ 320 K). Όπως θα δούμε και πιο κάτω, η μετάβαση αυτή δεν σχετίζεται με την αλλαγή στη μοναδιαία κυψελίδα, αλλά σχετίζεται με το σχηματισμό και την τήξη μίας ιοντικής υπερδομής. Ο σχηματισμός αυτής της υπερδομής των ιόντων επιβεβαιώθηκε τόσο από τα πειράματα WAXS όσο και από τη ρεολογία. Η υπερδομή παίζει σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση της εξαγωνικής κιονικής υγροκρυσταλλικής φάσης.



Σχήμα 6.2.: Θερμογραφήματα του καθαρού συστήματος HBC-TEG₆ (μπλε) και του εμπλουτισμένου με LiCF₃SO₃ συστήματος HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ με διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος: [EO]:[Li⁺]=12:1 (κόκκινο), 8:1 (πράσινο), 3:1 (ρόζ). Τα πειραματικά δεδομένα αναφέρονται στο δεύτερο κύκλο ψύξης (αριστερά) και τον ακόλουθο δεύτερο κύκλο θέρμανσης (δεξιά) με ρυθμό 5 K·min⁻¹. Τα κάθετα βέλη δείχνουν τις θερμοκρασίες μετάβασης από την κρυσταλλική στην υγροκρυσταλλική φάση (μαύρο χρώμα), τη μετάβαση που οφείλεται στην αλλαγή της μοναδιαίας κυψελίδας (κίτρινο χρώμα και τη μετάβαση που οφείλεται στο σχηματισμό/τήξη της ιοντικής υπερδομής (πορτοκαλί χρώμα), αντίστοιχα. Τα δεδομένα μετατοπίστηκαν κατακόρυφα για σαφήνεια. Από την αναφορά [1].

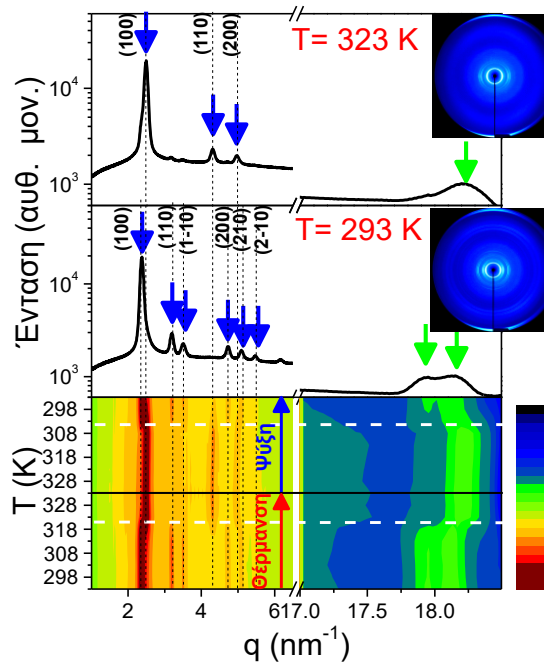
6.3 Αυτο-οργάνωση του HBC-TEG₆ απουσία άλατος

Πληροφορίες σχετικά με την μορφολογία των υπό μελέτη συστημάτων μπορούν να εξαχθούν με τη βοήθεια πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς εξετάζει ταυτόχρονα τις ενδο-μοριακές και τις δια-μοριακές συσχετίσεις. Στο Σχήμα 6.3 απεικονίζονται τα διαγράμματα WAXS και οι 2D εικόνες WAXS, σε δύο θερμοκρασίες. Επίσης, δείχνεται και η διδιάστατη απεικόνιση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του μέτρου του ανύσματος σκέδασης, q (Σχήμα 6.3 (κάτω)). Σε θερμοκρασία 293 K, παρατηρήθηκε μία σειρά ισημερινών ανακλάσεων που αντιστοιχούν στις (100), (110), (1-10), (200), (210) και (2-10) ανακλάσεις μίας ρομβοεδρικής μοναδιαίας κυψελίδας με δια-μοριακές αποστάσεις, d_{hkl} , των πλεγματικών επιπέδων που δίνονται από την εξίσωση:

$$\frac{1}{d_{hk}} = \sqrt{\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \gamma + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \gamma - \cos \gamma)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \gamma + 2 \cos^3 \gamma)}} \quad (6.1)$$

Με τις παραμέτρους πλέγματος να ισούνται με $a = b = 2.66$ nm και $\gamma = 85.2^\circ$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι ισημερινές ανακλάσεις είχαν λόγους $1:3^{1/2}:4^{1/2}$, σε σχέση με την πρώτη (κύρια) κορυφή και αντιστοιχούν στις (100), (110) και (200) ανακλάσεις μίας εξαγωνικής μοναδιαίας κυψελίδας. Σε αυτή την περίπτωση, οι αποστάσεις, d_{hkl} , σχετίζονται με την παράμετρο του πλέγματος a ($= 2.92$ nm) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{1}{d_{hk}} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\sqrt{h^2 + hk + k^2}}{a}} \quad (6.2)$$



Σχήμα 6.3. Διαγράμματα WAXS για το καθαρό σύστημα HBC-TEG₆ σε δύο θερμοκρασίες: 323 K (πάνω) και 293 K (μέση), κατά τη θέρμανση. Τα μπλε και πράσινα βέλη δείχνουν τις κύριες ανακλάσεις στον ισημερινό και μεσημβρινό άξονα, αντίστοιχα. Οι διακεκομμένες γραμμές δίνουν τις θέσεις και τους (hkl) δείκτες των ανακλάσεων Bragg από ένα εξαγωνικό (πάνω) και από ένα ρομβοεδρικό (μέση) πλέγμα. (Δεξιά) Οι αντίστοιχες διδιάστατες εικόνες περίθλασης ακτίνων-X, από εφελκυσμένες ίνες HBC-TEG₆, απεικονίζονται στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. (Κάτω) Διδιάστατη απεικόνιση φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X κατά τη θέρμανση και την ακόλουθη ψύξη. Οι οριζόντιες άσπρες διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις θερμοκρασίες μεταβολής της μοναδιαίας κυψελίδας. Από την αναφορά [1].

Επιπλέον, οι θερμοκρασίες μετάβασης από την ρομβοεδρική στην εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα (σημειώνονται με τις διακεκομμένες οριζόντιες γραμμές στη διδιάστατη απεικόνιση της περίθλασης ακτίνων-Χ του σχήματος 6.3) ήταν σε συμφωνία με τις αντίστοιχες από τη ΔΘΣ. Εντός της κιονικής διάταξης των ΔΥΚ παρατηρήθηκε ανισοτροπία στις μοριακές αλληλεπιδράσεις: εμφανίζονται μέγιστα περίθλασης από αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ των κίωνων και $\pi^*-\pi^*$ αλληλεπιδράσεις εντός των κίωνων. Αυτή η μοριακή ανισοτροπία οδηγεί και σε ανισότροπες θερμοδυναμικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα στη θερμική διαστολή, η οποία τώρα είναι συνάρτηση της διεύθυνσης.²

Στο Σχήμα 6.4, παρουσιάζεται η εξάρτηση της απόστασης $d_{\text{δια-μοριακή}}$ (της παραμέτρου a) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, που η μοναδιαία κυψελίδα είναι ρομβοεδρική, η απόσταση δίνεται από:

$$d_{\text{δια-μοριακή}} = \frac{d_{10} \sin \gamma}{\sqrt{1 - 3 \cos^2 \gamma + 2 \cos^3 \gamma}} \quad (6.3)$$

όπου, $\gamma = 85.2^\circ$. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου η μοναδιαία κυψελίδα είναι εξαγωνική, η απόσταση δίνεται από:

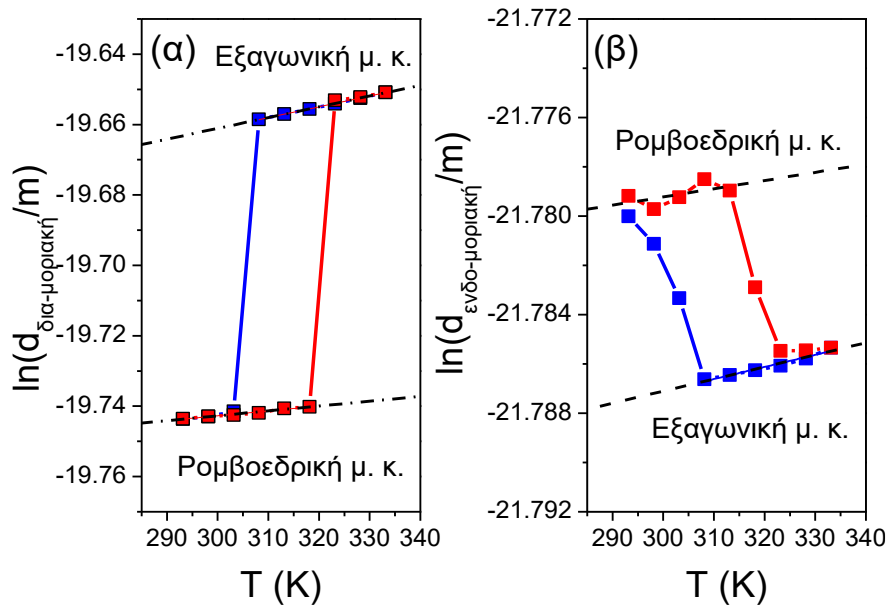
$$d_{\text{δια-μοριακή}} = \sqrt{\frac{4}{3}} d_{10} \quad (6.4)$$

Παρατηρήσαμε ότι, η δια-μοριακή απόσταση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και αυτό οδηγεί σε ένα θετικό συντελεστή θερμικής διαστολής ($\alpha_{\text{δια-μοριακή}} = \left(\frac{\partial \ln d_{\text{δια-μοριακή}}}{\partial T} \right)_P$). Συγκεκριμένα, οι τιμές του συντελεστή θερμικής διαστολής που σχετίζονται με τις δια-κιονικές συσχετίσεις εντός της εξαγωνικής και ρομβοεδρικής μοναδιαίας κυψελίδας ήταν, αντίστοιχα:

$$\alpha_{\text{δια-μοριακή}}^R = \left(\frac{\partial \ln d_{\text{δια-μοριακή}}}{\partial T} \right)_P = 1.377 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad (6.5)$$

$$\alpha_{\text{δια-μοριακή}}^H = \left(\frac{\partial \ln d_{\text{δια-μοριακή}}}{\partial T} \right)_P = 3.063 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad (6.6)$$

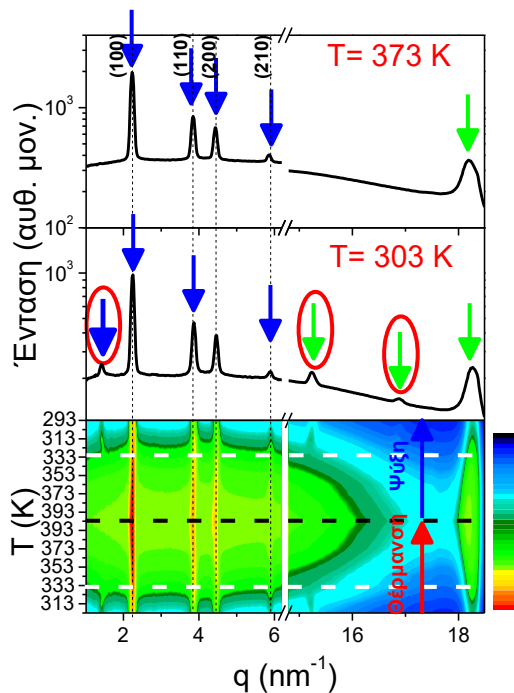
Όσον αφορά τις ενδο-κιονικές αποστάσεις, βρήκαμε μία ασθενέστερη εξάρτηση του συντελεστή θερμικής διαστολής με $\alpha^R_{\text{ενδο-μοριακή}} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ και $\alpha^H_{\text{ενδο-μοριακή}} = 4.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, σε συμφωνία με το μικρότερο συντελεστή θερμικής διαστολής που βρέθηκε στον γραφίτη ($\sim 2.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).²



Σχήμα 6.4. Θερμοκρασιακή εξάρτηση των (α) δια-μοριακών και (β) ενδο-μοριακών αποστάσεων του καθαρού HBC-TEG₆. Τα μπλε σημεία (μπλε γραμμή) και τα κόκκινα σημεία (κόκκινη γραμμή) αναφέρονται στα πειραματικά δεδομένα, κατά τη ψύξη και θέρμανση, αντίστοιχα. Οι διακεκομμένες μαύρες γραμμές αναπαριστούν γραμμικές προσομοιώσεις των δεδομένων από τις οποίες προκύπτει ο συντελεστής θερμικής διαστολής.

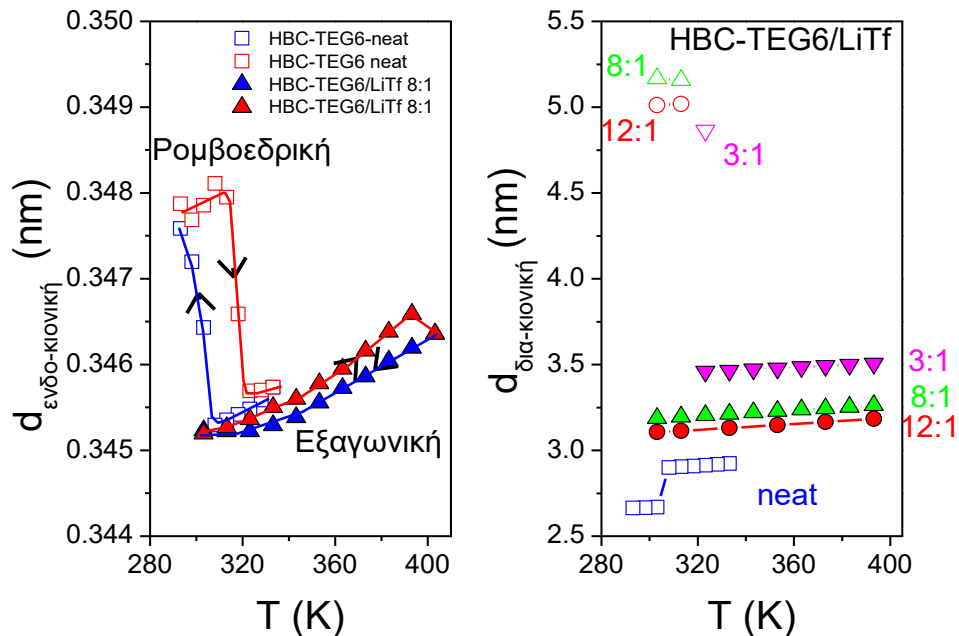
6.4 Αυτο-οργάνωση του συστήματος HBC-TEG₆ παρουσία άλατος

Ένα σημαντικό ερώτημα που πρέπει να διερευνηθεί είναι ως προς τις αλλαγές που επιφέρει στην αυτο-οργάνωση του συστήματος η προσθήκη του άλατος LiCF₃SO₃. Έτσι, το επόμενο βήμα ήταν η πραγματοποίηση πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες σε ένα σύστημα εμπλουτισμένο με άλας λιθίου (με συγκέντρωση ιόντων λιθίου [EO]:[Li⁺]=8:1). Δείξαμε, ότι η προσθήκη του άλατος λιθίου μεταβάλλει την αυτο-οργάνωση του συστήματος (Σχήματα 6.5 και 6.6).



Σχήμα 6.5. Διαγράμματα WAXS του ηλεκτρολύτη HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺]=8:1, για δύο θερμοκρασίες: 373 K (πάνω) και 303 K (μέση), κατά τη θέρμανση. Τα μπλε και πράσινα βέλη δείχνουν τις κύριες ανακλάσεις στον ισημερινό και μεσημβρινό άξονα, αντίστοιχα. Οι διακεκομμένες γραμμές δίνουν τις θέσεις και τους (hkl) δείκτες των ανακλάσεων Bragg από ένα εξαγωνικό πλέγμα. (Κάτω) Διδιάστατη απεικόνιση φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X, συναρτήσεως της θερμοκρασίας και του ανύσματος σκέδασης, q , κατά τη θέρμανση και την ακόλουθη ψύξη. Οι οριζόντιες διακεκομμένες γραμμές δηλώνουν τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης/τήξης της ιοντικής υπερδομής. Από την αναφορά [1].

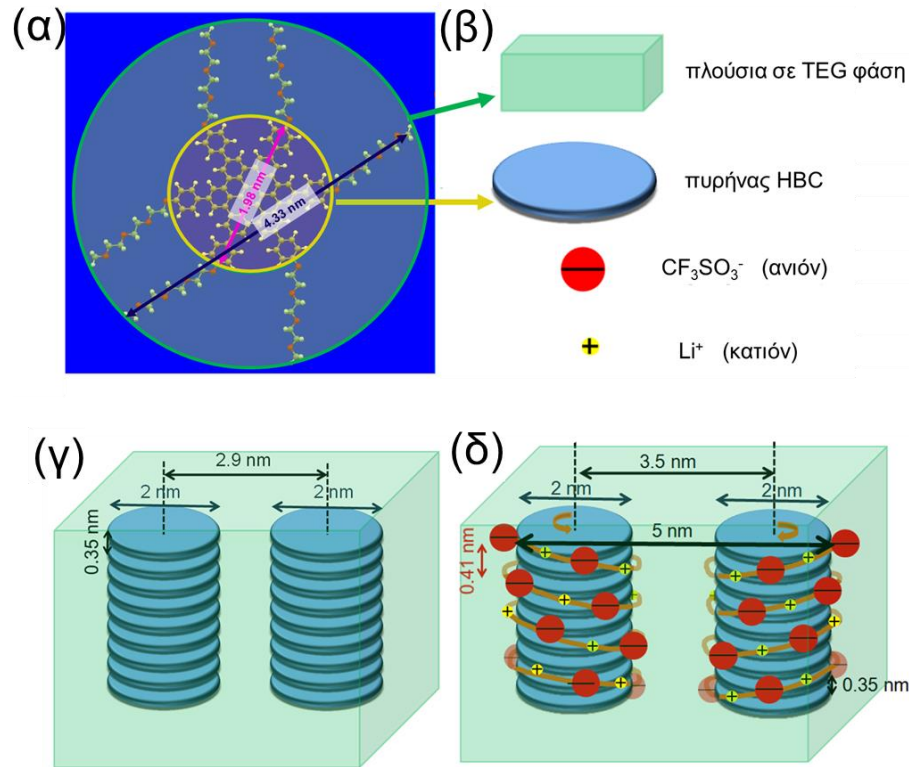
Τα διαγράμματα WAXS τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζουν μία σειρά ανακλάσεων κατά τον ισημερινό άξονα που αντιστοιχούν στις (100), (110) και (200) ανακλάσεις από μία εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα. Επιπλέον, μία ασθενής ισημερινή ανάκλαση και δύο ακόμη μεσημβρινές ανακλάσεις παρατηρήθηκαν και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($T = 303$ K, στο Σχήμα 6.6). Συνεπώς, δείξαμε ότι η προσθήκη του άλατος επιφέρει δύο σημαντικές αλλαγές στην αυτο-οργάνωση: (α) σταθεροποιεί την υψηλής θερμοκρασίας εξαγωνική δομή που βρέθηκε στο καθαρό σύστημα και (β) προκαλεί μία αντιστρεπτή μετάβαση σε θερμοκρασίες γύρω στους 333 K, η οποία σχετίζεται με μία ιοντική υπερδομή (βλέπε παρακάτω).



Σχήμα 6.6. (Αριστερά) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των ενδο-μοριακών αποστάσεων για το καθαρό σύστημα HBC-TEG₆ (τετράγωνα) και το εμπλουτισμένο με άλας σύστημα HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺] = 8:1 (τρίγωνα). Τα κόκκινα και μπλε σύμβολα δηλώνουν δεδομένα που αναφέρονται στη θέρμανση και ψύξη, αντίστοιχα. (Δεξιά) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των δια-μοριακών αποστάσεων για το καθαρό σύστημα HBC-TEG₆ (μπλε τετράγωνα), και τους ηλεκτρολύτες HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ για τρεις συγκεντρώσεις άλατος: [EO]:[Li⁺] = 12:1 (κόκκινοι κύκλοι), 8:1 (πράσινα πάνω τρίγωνα) και 3:1 (ματζέντα κάτω-τρίγωνα) κατά την ψύξη. Από την αναφορά [1].

Σημαντικές πληροφορίες, εξαγάγαμε και από τη μελέτη της θερμοκρασιακής εξάρτησης των ενδο- και δια-μοριακών αποστάσεων (Σχήμα 6.6). Παρατηρήσαμε ότι η προσθήκη του άλατος επιφέρει μία σημαντική αύξηση στις δια-κιονικές αποστάσεις, ενώ αντίθετα επιφέρει μόνο μία μικρή αλλαγή στην ενδο-κιονική απόσταση. Εντός του εξαγωνικού πλέγματος, οι δια-κιονικές αποστάσεις αυξήθηκαν από 2.9 nm στο καθαρό σύστημα σε ~ 3.5 nm στον ηλεκτρολύτη με την υψηλότερη συγκέντρωση άλατος. Το χαρακτηριστικό αυτό μας οδήγησε στο συμπέρασμα, ότι τα ιόντα κινούνται αποκλειστικά εντός του δια-κιονικού χώρου (στη φάση του TEG), κάτι το οποίο είναι προαπαιτούμενο για ένα καλό ιοντικό αγωγό. Επιπλέον, προτείναμε το σχηματισμό μίας ιοντικής υπερδομής, η οποία συνδέεται/σχετίζεται με την ασθενή ισημερινή ανάκλαση (που αντιστοιχεί σε απόσταση ~ 5 nm) και τις δύο ασθενείς μεσημβρινές ανακλάσεις (που αντιστοιχούν σε αποστάσεις 0.41 nm και 0.37 nm). Εφόσον, οι χωρικές συσχετίσεις των ιόντων υπερβαίνουν

τη δια-κιονική απόσταση, προτείναμε μία ιοντική υπερδομή που περιβάλλει τους κίονες σε μορφή έλικας με αποστάσεις ~ 5 nm και 0.41 nm μεταξύ και κατά μήκος των κίωνων, αντίστοιχα. Η προτεινόμενη ιοντική υπερδομή απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 6.7.



Σχήμα 6.7. (α) Απεικόνιση του μορίου, στην οποία αναγράφονται κάποιες τυπικές αποστάσεις σε nm (μέσω του προγράμματος Hyperchem 8.0.4 Pro Windows). (β) Επεξήγηση των σχημάτων και των συμβόλων. Σχηματική απεικόνιση της νανοδομής των συστημάτων (γ) του καθαρού HBC-TEG₆ και (δ) του HBC-TEG₆ με συγκέντρωση άλατος $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 3:1$. Από την αναφορά [1].

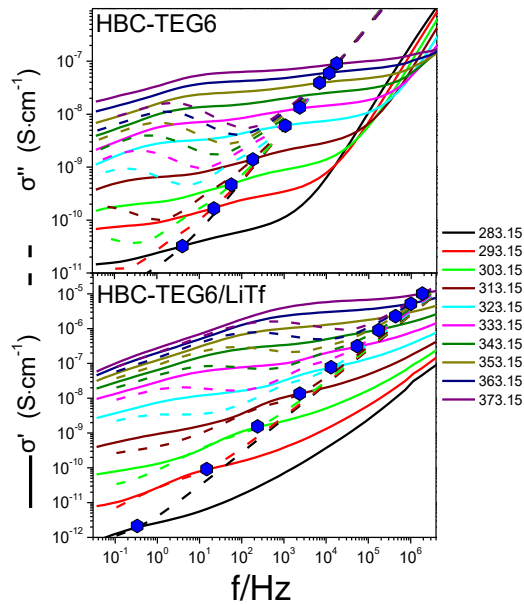
Ωστόσο, η έλλειψη επαρκών ανακλάσεων δεν επέτρεπε την πιο λεπτομερή περιγραφή των δομικών χαρακτηριστικών της ιοντικής υπερδομής. Παρόλα αυτά, προτείναμε ότι τα ιόντα είναι χωρικά συσχετισμένα σε μία υπερδομή που περιβάλλει τους κίονες του HBC και επιπλέον σταθεροποιεί το εξαγωγικό πλέγμα των υψηλότερων θερμοκρασιών. Στη συνέχεια, διερευνήσαμε πως η ύπαρξη της ιοντικής υπερδομής επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα.

6.5 Ιοντική Αγωγιμότητα

Η αύξηση της απόστασης μεταξύ των κίωνων που προκαλεί η προσθήκη του άλατος LiCF₃SO₃ αναμέναμε να έχει σημαντικές επιπτώσεις στην ιοντική αγωγιμότητα, καθώς, τα ιόντα κινούνται στην περιοχή μεταξύ των κίωνων (“μαλακή φάση” του TEG). Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, η ιοντική αγωγιμότητα είναι ανάλογη της ευκινησίας αλλά και της συγκέντρωσης των ιόντων (Εξ. 1.7). Απουσία αλληλεπιδράσεων, αναμένουμε το σύστημα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση άλατος να εμφανίζει και τη μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα.

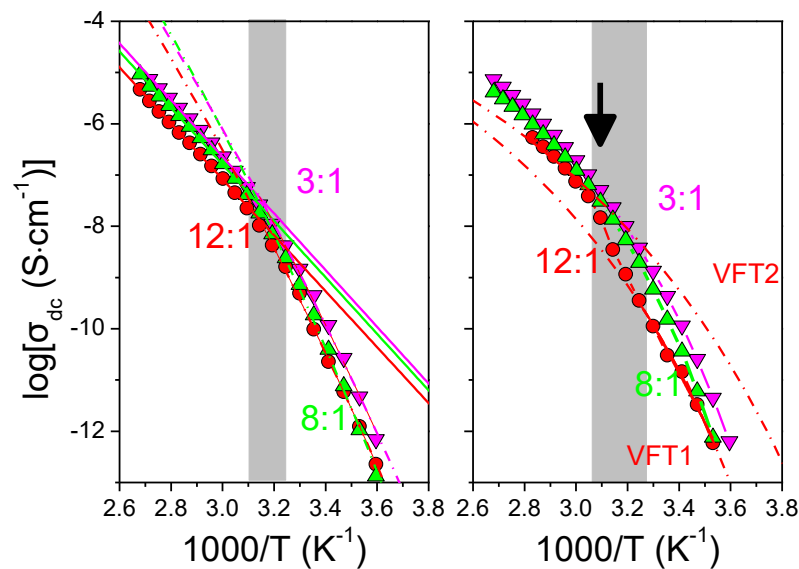
Η ιοντική αγωγιμότητα προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της πειραματικής τεχνικής της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας. Στο Σχήμα 6.8 απεικονίζονται κάποιες αντιπροσωπευτικές καμπύλες της αγωγιμότητας για το καθαρό σύστημα και το εμπλουτισμένο με άλας σύστημα με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺]=8:1. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 5, στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων του πραγματικού μέρους της μιγαδικής αγωγιμότητας, σ' , εμφανίζεται ένα πλατό, το οποίο σχετίζεται με την dc-αγωγιμότητα. Συγκεκριμένα, για την ανάλυση των μετρήσεων της dc-αγωγιμότητας για τα σύνθετα συστήματα των ΔΥΚ (HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃) αρχικά μετρήσαμε την dc-αγωγιμότητα από το πλατό στο σ' (για τις θερμοκρασίες που το πλατό ήταν ανεξάρτητο της συχνότητας). Στη συνέχεια, για να έχουμε περισσότερα πειραματικά δεδομένα, χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές από την τομή του πραγματικού με το φανταστικό μέρος της μιγαδικής αγωγιμότητας. Το σημείο τομής παρέχει μία ένδειξη ως προς το σημείο στο οποίο αρχίζει να εμφανίζεται η dc-ιοντική αγωγιμότητα ($\sigma_x \approx 2\sigma_{dc}$).

Όσον αφορά τη σύγκριση των δύο συστημάτων, παρατηρήσαμε ότι, στις υψηλές θερμοκρασίες, το καθαρό σύστημα εμφανίζει περίπου 2 τάξεις μεγέθους μικρότερη αγωγιμότητα. Η σχετικά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα του καθαρού συστήματος αντανακλά την παρουσία κάποιων ιοντικών προσμίξεων (impurities), και αυτό παρά τις προσπάθειες να καθαριστούν τα ιόντα με νερό (κατά τη διαδικασία της σύνθεσης). Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, οι αγωγιμότητες των δύο συστημάτων είναι παραπλήσιες. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό της ιοντικής υπερδομής, που εμποδίζει την κίνηση των ιόντων στο εμπλουτισμένο με άλας σύστημα.



Σχήμα 6.8. Εξάρτηση από τη συχνότητα του πραγματικού, σ' (συνεχείς γραμμές), και του φανταστικού, σ'' (διακεκομμένες γραμμές), μέρους της αγωγιμότητας για τα συστήματα HBC-TEG₆ απουσία άλατος (πάνω) και με συγκέντρωση άλατος $[EO]:[Li^+]=8:1$ (κάτω) σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι μπλε κύκλοι υποδεικνύουν το σημείο τομής του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της αγωγιμότητας.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας για τα εμπλουτισμένα με άλας συστήματα, κατά την ψύξη και την ακόλουθη θέρμανση, απεικονίζεται στο Σχήμα 6.9.

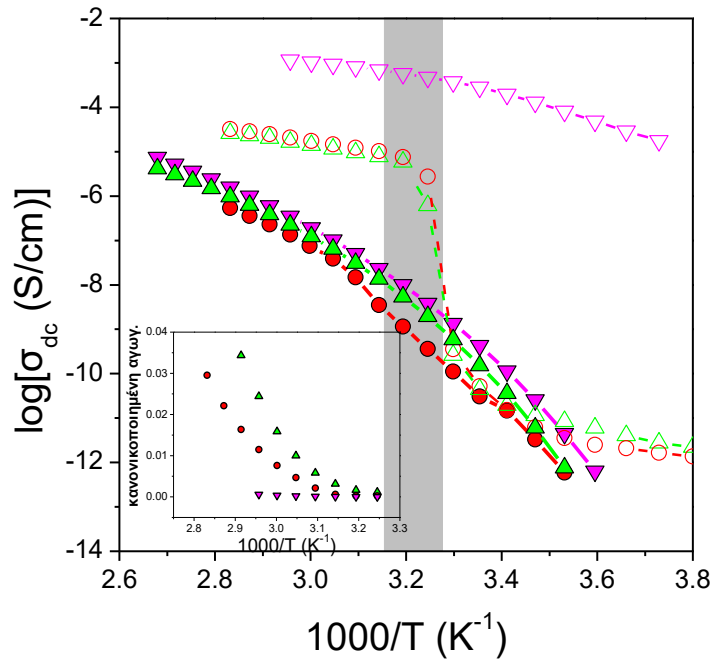


Σχήμα 6.9. Ιοντική dc-αγωγιμότητα των εμπλουτισμένων με άλας ηλεκτρολυτών HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ με συγκεντρώσεις άλατος $[EO]:[Li^+]=12:1$, $8:1$ και $3:1$ κατά την ψύξη (αριστερά) και την ακόλουθη θέρμανση (δεξιά). Οι γκρι περιοχές υποδεικνύουν τη θερμοκρασιακή περιοχή της μετάβασης. Το μαύρο βέλος δηλώνει την τήξη της ιοντικής

υπερδομής. Οι συνεχείς και διακεκομμένες γραμμές είναι προσομοιώσεις των εξισώσεων Arrhenius και VFT, αντίστοιχα. Από την αναφορά [1].

Κατά την ψύξη και για θερμοκρασίες κάτω (πάνω) από το σχηματισμό της ιοντικής υπερδομής, η $\sigma'_{dc}(T)$ εμφάνιζε VFT (Arrhenius) θερμοκρασιακή εξάρτηση. Αντίθετα, κατά τη θέρμανση, παρατηρήθηκαν δύο VFT θερμοκρασιακές εξαρτήσεις: μία για θερμοκρασίες κάτω από την τήξη της ιοντικής υπερδομής και μία για θερμοκρασίες πάνω από την τήξη της ιοντικής υπερδομής. Επιπλέον, στα συστήματα με συγκεντρώσεις άλατος [EO]:[Li⁺] = 12:1 και 8:1, εμφανίστηκε μία ασυνέχεια στην αύξηση της $\sigma'_{dc}(T)$ κατά περίπου μία τάξη μεγέθους. Αυτή η απότομη αύξηση αποδόθηκε στην τήξη της ιοντικής υπερδομής, η οποία αποδεικνύεται ότι έχει καθοριστικό ρόλο στην εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας. Μπορούμε να πούμε ότι υπάρχει κάποια αντιστοιχία της ιοντικής υπερδομής με το σύμπλοκο που σχηματίζεται στον αρχέτυπο πολυμερικό ηλεκτρολύτη (Κεφ. 1.6).³⁻⁶ Και στις δύο περιπτώσεις, ο σχηματισμός κρυσταλλικών δομών μειώνει την ευκινησία των ιόντων και συνεπώς και την ιοντική dc-αγωγιμότητα. Σε μία πρόσφατη μελέτη,⁷ αποδείχθηκε μία αλλαγή στην ιοντική αγωγιμότητα υγροκρυσταλλικών αμμωνιακών αλάτων, με τη μορφή περυγίου. Σε αυτή την περίπτωση, η μεταβολή στην ιοντική αγωγιμότητα οφειλόταν στην αλλαγή της φάσης από εξαγωνική σε ορθογώνια κιονική φάση.

Εκτός από την παρουσία της ιοντικής υπερδομής, η οργάνωση των πυρήνων HBC σε κίονες είναι ένας επιπλέον παράγοντας που εμποδίζει την κίνηση των ιόντων. Για να διερευνήσουμε την επίδραση των κιονικών δομών στην ιοντική αγωγιμότητα, συγκρίναμε τις dc-αγωγιμότητες των ομοπολυμερών TEG/LiCF₃SO₃, με αυτές των συμπολυμερών HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃, στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις άλατος (Σχήμα 6.10). Η κανονικοποιημένη dc-αγωγιμότητα των HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ συστημάτων ως προς το ποσοστό του TEG/LiCF₃SO₃ υπολογίστηκε με βάση την Εξ. 2.4. Το κλάσμα όγκου της αγωγίμης φάσης, υπολογίστηκε μέσω: $f_{TEG_6/LiTf} = \left[1 + \left(\frac{1}{w_{TEG_6/LiTf}} - 1 \right) \frac{\rho_{TEG_6/LiTf}}{\rho_{HBC}} \right]^{-1}$, όπου η πυκνότητα είναι, $\rho_{TEG_6/LiTf} = \frac{w_{TEG_6}\rho_{TEG} + w_{LiTf}\rho_{LiTf}}{w_{TEG_6/LiTf}}$. Εδώ, $\rho_{TEG} = 0.986 \text{ g/cm}^3$ [8], $\rho_{HBC} = 1.116 \text{ g/cm}^3$ [9] και $\rho_{LiTf} = 2.135 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [5,10].



Σχήμα 6.10. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής dc -αγωγιμότητας των ηλεκτρολυτών του τύπου HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ με συγκεντρώσεις άλατος [EO]:[Li⁺] = 12:1, 8:1 και 3:1 (γεμάτα σύμβολα) σε σύγκριση με τους αντίστοιχους ομοπολυμερείς ηλεκτρολύτες TEG/LiCF₃SO₃ (ανοιχτά σύμβολα) κατά τη θέρμανση. (Ενθετο) Κανονικοποιημένη αγωγιμότητα ορισμένη σύμφωνα με την Εξ. 2.4. Οι κόκκινοι κύκλοι, τα πράσινα πάνω-τρίγωνα και τα ροζ κόκκινα τρίγωνα αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις άλατος [EO]:[Li⁺] = 12:1, 8:1 και 3:1, αντίστοιχα. Από την αναφορά [1].

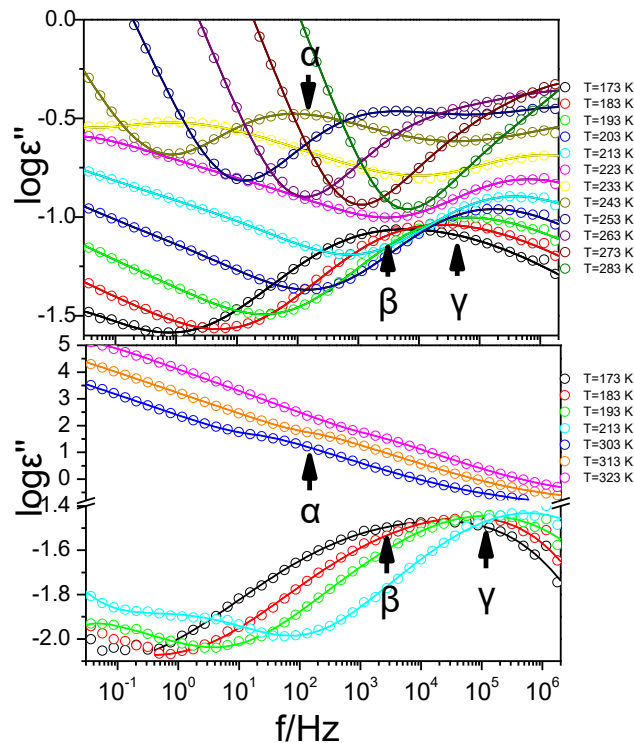
Παρατηρήσαμε ότι η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών του τύπου HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ είναι μειωμένη κατά 1-2 τάξεις μεγέθους σε σύγκριση με τους ομοπολυμερείς ηλεκτρολύτες TEG₆/LiCF₃SO₃. Συνεπώς, οι κιονικές δομές, που σχηματίζουν οι δισκόμορφοι πυρήνες HBC, διαταράσσουν τη διαμόρφωση των TEG αλυσίδων και αυξάνουν το ιξώδες κατά τη κίνηση του ιόντος. Η ασυνέχεια που παρατηρείται στη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας των ομοπολυμερών TEG ηλεκτρολυτών με τις πιο αραιές συγκεντρώσεις άλατος, οφείλεται στην κρυστάλλωση/τήξη της φάσης του TEG. Στον ηλεκτρολύτη με τη στοιχειομετρική συγκέντρωση άλατος, η μόνη κρυσταλλική φάση είναι το σύμπλοκο, που κρυσταλλώνεται/τήκεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Συνοψίζοντας, βρήκαμε ότι οι δύο παράγοντες που μειώνουν την ιοντική αγωγιμότητα στα εμπλουτισμένα με άλας HBC-TEG₆ συστήματα είναι: (α) οι κιονικές δομές που

σχηματίζουν οι δισκόμορφοι πυρήνες του τύπου HBC, και (β) η ιοντική υπερδομή. Προφανώς, και τα δύο δομικά χαρακτηριστικά οδηγούν σε ένα υψηλότερο ενεργό ιξώδες για την κίνηση των ιόντων (όπως θα δούμε πιο κάτω με βάση τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες). Παρόλα αυτά, οι κιονικές δομές είναι απαραίτητο συστατικό τόσο για την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, όσο και για τη μηχανική σταθερότητα (βλ. παρακάτω). Στη συνέχεια, προτείνουμε τρόπους για την αποδόμηση της ιοντικής υπερδομής.

6.6 Τοπική δυναμική

Εκτός από την κίνηση των ιόντων, η $\Delta\Phi$ παρέχει πληροφορίες και για τις μοριακές κινήσεις. Στο Σχήμα 6.11 εμφανίζονται οι καμπύλες απωλειών για το καθαρό σύστημα και για το σύστημα με συγκέντρωση άλατος $[EO]:[Li^+]=8:1$. Στην περίπτωση του καθαρού συστήματος, εμφανίζονται τρεις διηλεκτρικοί ενεργοί μηχανισμοί: ο γ - και ο β - μηχανισμός σε χαμηλές θερμοκρασίες και ο α -μηχανισμός σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για το εμπλουτισμένο με άλας σύστημα (συγκέντρωση άλατος $[EO]:[Li^+]=8:1$), εμφανίζονται πάλι οι ίδιοι διηλεκτρικοί μηχανισμοί με τη μόνη διαφορά ότι ο α -μοριακός μηχανισμός έχει αντικατασταθεί από έναν ιοντικό μηχανισμό (εξαιτίας της σύζευξης της τμηματικής δυναμικής με την κίνηση των ιόντων).

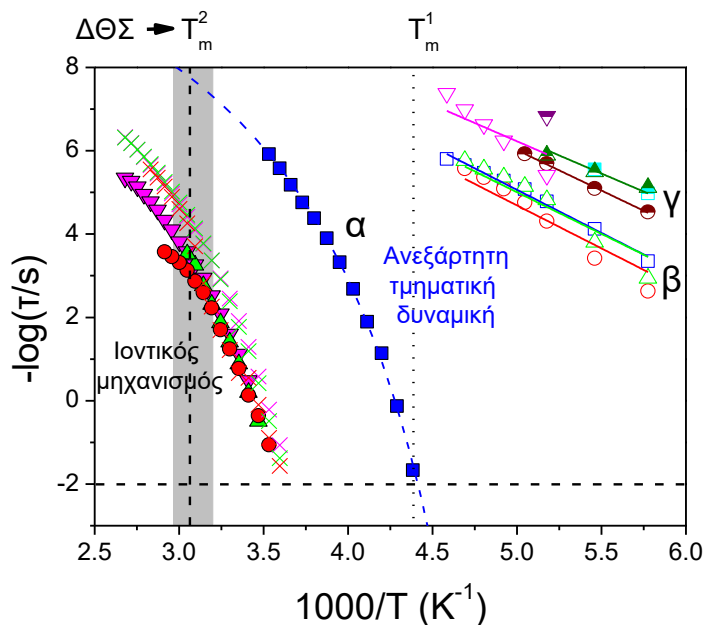


Σχήμα 6.11. Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών (πάνω) για το καθαρό σύστημα του τύπου HBC-TEG₆ και (κάτω) για το σύστημα με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺]=8:1 σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Οι γραμμές αναπαριστούν προσομοιώσεις του αθροίσματος των συναρτήσεων HN και της συνεισφοράς της αγωγιμότητας σε χαμηλότερες συχνότητες. Οι διαφορετικοί διηλεκτρικοί μηχανισμοί συμβολίζονται με α, β, γ. Από την αναφορά [1].

Στο Σχήμα 6.12 απεικονίζονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι ηρέμησης των παρατηρούμενων μηχανισμών. Στην περίπτωση του καθαρού συστήματος, ο α-μηχανισμός εμφανίζει μια VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση ενώ οι β- και γ- μηχανισμοί παρουσιάζουν Arrhenius θερμοκρασιακή εξάρτηση, με παραμέτρους που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Σε $T < T_g$, τα υπό μελέτη εμπλουτισμένα συστήματα εμφανίζουν όμοια τοπική δυναμική (β and γ), η οποία σχετίζεται με τα δίπολα των οξυγόνων του αιθυλενίου σε αντιστοιχία με το καθαρό σύστημα. Ωστόσο, δείξαμε ότι ο εμπλουτισμός με το άλας LiCF₃SO₃ επηρεάζει δραστικά τον α-μηχανισμό. Συγκεκριμένα, τα εμπλουτισμένα με άλας συστήματα εμφανίζουν διακριτά αργότερη τμηματική δυναμική, υποδηλώνοντας σύζευξη της κίνησης των ιόντων με την τμηματικό α-μηχανισμό του συστήματος.

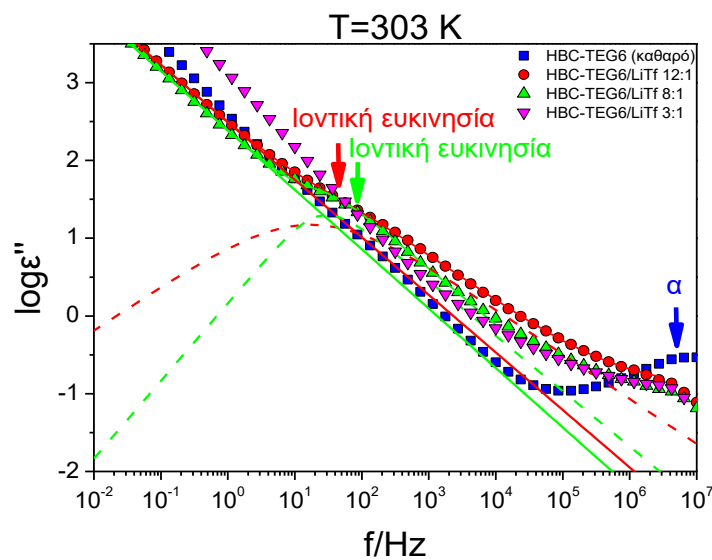
Πίνακας 6.1. Χαρακτηριστικές παράμετροι των συναρτήσεων VFT και Arrhenius για το καθαρό σύστημα του τύπου HBC-TEG₆ και για τα εμπλουτισμένα με LiCF₃SO₃ συστήματα.

Σύστημα	Μηχανισμός	VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση			
		$-\log(\tau_0/s)$	B (K)	T_0 (K)	T_g (K)
HBC-TEG ₆	α	-12 (σταθερό)	1400 ± 20	183.2 ± 0.7	227 ± 1
Arrhenius θερμοκρασιακή εξάρτηση					
		$-\log(\tau_0/s)$	E (kJ·mol ⁻¹)		
HBC-TEG ₆	β	15.4 ± 0.4	39.6 ± 0.1		
HBC-TEG ₆ /LiCF ₃ SO ₃ 12:1	β	15 (σταθερό)	39.5 ± 0.1		
HBC-TEG ₆ /LiCF ₃ SO ₃ 12:1	γ	15.7 ± 0.2	37.1 ± 0.1		
HBC-TEG ₆ /LiCF ₃ SO ₃ 8:1	β	15 (σταθερό)	38.3 ± 0.1		
HBC-TEG ₆ /LiCF ₃ SO ₃ 8:1	γ	15 (σταθερό)	33.2 ± 0.1		
HBC-TEG ₆ /LiCF ₃ SO ₃ 3:1	β	15 (σταθερό)	33.6 ± 0.1		



Σχήμα 6.12. Θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων ηρέμησης του α -μηχανισμού (γεμάτα σύμβολα), του β -μηχανισμού (ανοιχτά σύμβολα) και του γ -μηχανισμού (μισο-γεμάτα σύμβολα) για τα συστήματα HBC-TEG₆ (τετράγωνα), HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ 12:1 (κύκλοι), HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ 8:1 (πάνω-τρίγωνα) και HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ 3:1 (κάτω-τρίγωνα). Οι διακεκομμένες και συνεχείς γραμμές αναπαριστούν προσομοιώσεις των εξισώσεων VFT και Arrhenius, αντίστοιχα. Οι κατακόρυφες γραμμές δείχνουν τις θερμοκρασίες τήξης όπως προέκυψαν από τη $\Delta\Theta\Sigma$.

Αυτό δείχνεται και στο Σχήμα 6.13 όπου οι χρόνοι ηρέμησης για τον α -μηχανισμό συγκρίνονται με τους χαρακτηριστικούς χρόνους που σχετίζονται με το μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας. Παρατηρούμε, ότι και οι δύο μηχανισμοί εμφανίζουν VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση. Η σύζευξη μεταξύ των δύο μηχανισμών, υποδηλώνει ότι η κίνηση των ιόντων εντός της ιοντικής υπερδομής και του επαναπροσανατολισμού των δίσκων είναι συντονισμένες.¹¹⁻¹³. Αυτός ο ισχυρά συνεργατικός μηχανισμός επίσης αντανακλάται και στην ευρεία κατανομή των χρόνων ηρέμησης των εμπλουτισμένων συστημάτων (Σχήμα 6.13).

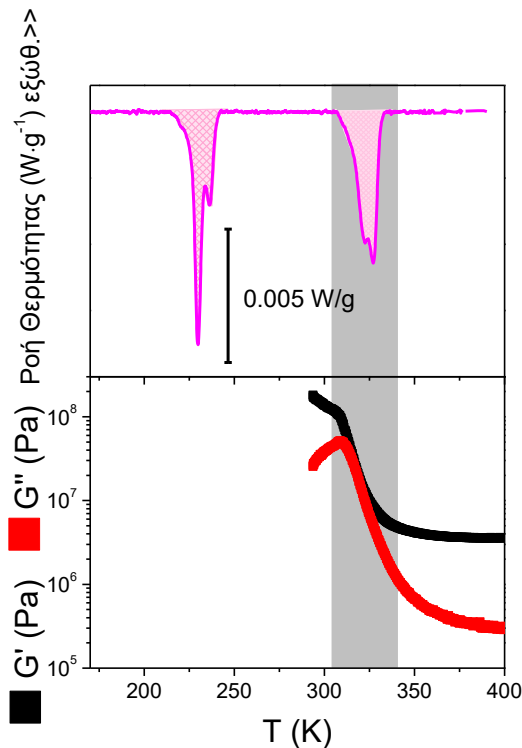


Σχήμα 6.13. Σύγκριση του μοριακού α -μηχανισμού για το καθαρό σύστημα HBC-TEG₆ (μπλε τετράγωνα) με τον ιοντικό μηχανισμό εξαιτίας της ευκινησίας των ιόντων για τους ηλεκτρολύτες HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ με συγκέντρωση άλατος 12:1 (κόκκινοι κύκλοι), 8:1 (πράσινα πάνω-τρίγωνα) και 3:1 (ρόζ κάτω τρίγωνα) σε θερμοκρασία 303 K. Οι κόκκινες και πράσινες διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν προσομοιώσεις της συνάρτησης HN για τον ιοντικό μηχανισμό των υπό μελέτη ηλεκτρολυτών με συγκεντρώσεις άλατος [EO]:[Li⁺]=12:1 και 8:1, αντίστοιχα.

6.7 Ξωδοελαστικές ιδιότητες

Η εφαρμογή των υπό διερεύνηση συστημάτων σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, ως ΣΠΗ, απαιτεί εκτός της υψηλής αγωγιμότητας και υψηλό μέτρο ελαστικότητας.¹³ Επίσης, ένα σημαντικό ερώτημα είναι το πως η ύπαρξη της ιοντικής υπερδομής επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες. Έτσι, το επόμενο βήμα ήταν να μελετήσουμε τις ξωδοελαστικές ιδιότητες στην περιοχή

θερμοκρασιών κοντά στη μετάβαση που σχετίζεται με την ιοντική υπερδομή. Γι' αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκαν ρεολογικές μετρήσεις στο σύστημα με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺]=3:1. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν ισόχρονες μετρήσεις των μέτρων αποθήκευσης (G') και απωλειών (G''). Οι ισόχρονες μετρήσεις επιβεβαίωσαν την ύπαρξη της ιοντικής υπερδομής, καθώς παρατηρήθηκε μία απότομη μείωση του μέτρου ελαστικότητας (κατά δύο τάξεις μεγέθους) κατά την τήξη της κρυσταλλικής υπερδομής (Σχήμα 6.14).

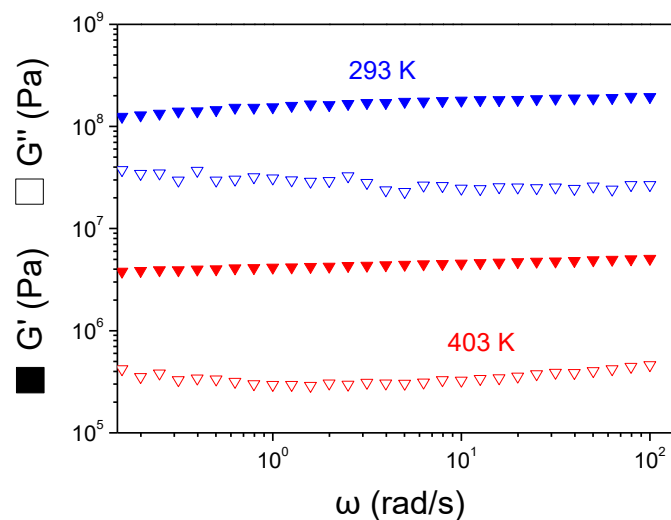


Σχήμα 6.14. (Πάνω) Θερμογράφημα του HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺]=3:1. (Κάτω) Θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης, G' , (μαύρα σύμβολα) και του μέτρου απωλειών, G'' , (κόκκινα σύμβολα) σε μία γωνιακή συχνότητα $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ με ρυθμό $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Σε θερμοκρασίες μικρότερες από την τήξη της ιοντικής υπερδομής το μέτρο ελαστικότητας είναι αρκετά υψηλό, της τάξης του 10^8 Pa . Επιπλέον, παρατηρήσαμε ότι σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή της μέτρησης ισχύει ότι το, $G' > G''$, γεγονός που δηλώνει ελαστική ή ημι-ελαστική συμπεριφορά. Σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία τήξης της ιοντικής υπερδομής (συγκεκριμένα σε $T = 403 \text{ K}$) τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών λαμβάνουν τιμές $4 \times 10^6 \text{ Pa}$ και $3 \times 10^5 \text{ Pa}$, αντίστοιχα.

Για να εξεταστούν με περισσότερη λεπτομέρεια οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες στην περιοχή γύρω από την τήξη της ιοντικής υπερδομής, πραγματοποιήθηκαν ισόθερμες μετρήσεις συναρτήσεως της συχνότητας σε δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες: $T = 293 \text{ K}$

και $T = 403 \text{ K}$, που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες κάτω και πάνω από τη θερμοκρασία τήξης της κρυσταλλικής δομής, αντίστοιχα. Σε αυτές τις μετρήσεις, το ποσοστό του πλάτους παραμόρφωσης ήταν 0.005% και 0.03%, αντίστοιχα, που αντιστοιχεί στη γραμμική ιξωδοελαστική απόκριση. Και στις δύο θερμοκρασίες τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών εμφανίζουν ασθενή εξάρτηση από τη συχνότητα. Συνεπώς, το σύστημα έχει ιξωδοελαστική συμπεριφορά και στις δύο θερμοκρασίες. Το γεγονός ότι ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες ($T = 403 \text{ K}$), το σύστημα εμφανίζει ιξωδοελαστική συμπεριφορά είναι εξαιρετικά σημαντικό για πιθανή εφαρμογή ως ΣΠΗ (σε μπαταρίες ιόντων λιθίου).



Σχήμα 6.15. Εξάρτηση από τη συχνότητα του μέτρου αποθήκευσης (γεμάτα σύμβολα) και απωλειών (άδεια σύμβολα) στους 293 K, (θερμοκρασία όπου η ιοντική υπερδομή είναι κρυσταλλωμένη) και στους 403 K (θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης της ιοντικής υπερδομής).

Συμπερασματικά, το εμπλουτισμένο με άλας HBC-TEG₆ σύστημα εμφανίζει μεγάλο μέτρο αποθήκευσης ($G' > 3 \times 10^6 \text{ Pa}$) σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, το μέτρο αποθήκευσης σε θερμοκρασία δωματίου είναι, $G' \sim 10^8 \text{ Pa}$, εξαιτίας της ιοντικής υπερδομής η οποία σταθεροποιεί τη δομή/μορφολογία των κιώνων. Όπως προαναφέραμε στη θεωρία (Κεφ. 1.4), το μεγάλο μέτρο ελαστικότητας σε συνδυασμό με την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα είναι απαιτούμενα για εφαρμογές ως ΣΠΗ. Οι ηλεκτρολύτες του τύπου HBC-TEG₆/LiCF₃SO₃ συνδυάζουν τη μηχανική σταθερότητα με την αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα. Παρόλα αυτά, ένα ιδανικό σύστημα θα

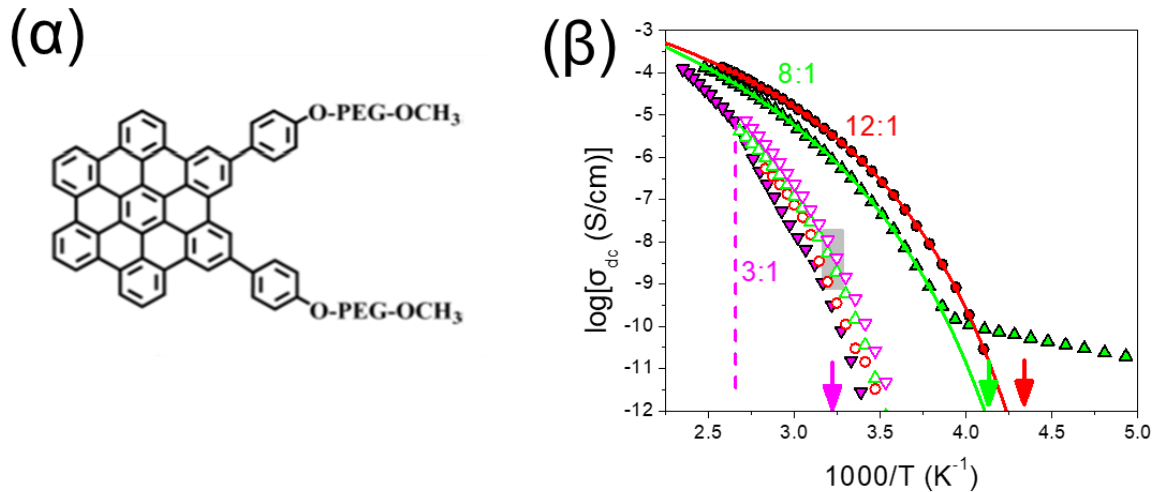
είχε ακόμη μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα ($\sigma_{dc} > 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$), σε θερμοκρασία δωματίου. Αναζητώντας τρόπους αύξησης της ιοντικής αγωγιμότητας μελετήσαμε την επίδραση της ασύμμετρης υποκατάστασης των δίσκων HBC στην ιοντική αγωγιμότητα.

6.8 Επίδραση της ασύμμετρης PEG υποκατάστασης των δίσκων

Στη συνέχεια μελετήσαμε την ιοντική αγωγιμότητα σε συστήματα τα οποία αποτελούνται από τον ίδιο πυρήνα HBC με υποκαταστάτες δύο αλυσίδες PEG. Η χημική δομή του συστήματος απεικονίζεται στο Σχήμα 6.16. Οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα που θα αναφερθούν σε αυτό το υποκεφάλαιο έχουν πραγματοποιηθεί από τον Δρ. Γ. Ζαρδαλίδη (Διδακτορικό 2015) και χρησιμοποιήθηκαν για σύγκριση με τα δικά μας αποτελέσματα.

Σε αυτό το σύστημα χρησιμοποιήθηκε PEG με μοριακό βάρος $750 g \cdot mol^{-1}$. Βρήκαμε ότι η ασύμμετρη υποκατάσταση δύο αλυσίδων PEG στον δισκόμορφο πυρήνα HBC σπάει τη συμμετρία της ιοντικής υπερδομής. Αυτό επιβεβαιώθηκε, μέσω της ύπαρξης μόνο μίας θερμοκρασίας υάλου, στα εμπλουτισμένα με άλας συστήματα (πλήρως άμορφα συστήματα). Μόνο στο σύστημα με την υψηλότερη συγκέντρωση παρατηρήθηκε μία ασθενής κρυσταλλική φάση όμοια με αυτή του συμπλόκου (όχι με αυτή της ιοντικής υπερδομής).

Η επίδραση της ασύμμετρης υποκατάστασης στην ιοντική αγωγιμότητα απεικονίζεται στο Σχήμα 6.16β. Παρατηρήσαμε ότι το σύστημα με την πιο αραιή συγκέντρωση εμφανίζει περίπου 1 - 2 τάξεις μεγέθους υψηλότερη dc-αγωγιμότητα σε σύγκριση με το αντίστοιχο συμμετρικό σύστημα. Επιπλέον, τα ασύμμετρα συστήματα εμφάνιζαν μία ομαλή VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, που σχετίζεται με την άμορφη φύση των συστημάτων (εκτός από το σύστημα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση άλατος). Συνεπώς, αποδείξαμε, ότι η ασύμμετρη υποκατάσταση, (α) καταστέλλει το σχηματισμό της ιοντικής υπερδομής και (β) αυξάνει την ιοντική αγωγιμότητα των δίσκων HBC.



Σχήμα 6.16. (α) Χημική δομή των δισκόμορφων πυρήνων HBC που περιέχουν δύο αλυσίδες PEG ως υποκαταστάτες. (β) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας των ασύμμετρα υποκατεστημένων (γεμάτα σύμβολα) και των συμμετρικά υποκατεστημένων (άδεια σύμβολα) πυρήνων HBC, που εμπλουτίστηκαν με συγκεντρώσεις άλατος $[EO]:[Li^+] = 12:1$ (κόκκινοι κύκλοι), $8:1$ (πράσινα πάνω-τρίγωνα) και $3:1$ (ροζ κάτω-τρίγωνα). Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν προσομοιώσεις της VFT εξίσωσης γραμμένης για την αγωγιμότητα (Εξ. 1.12). Τα βέλη δείχνουν τη θερμοκρασία υάλου. Η κάθετη διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά την ασθενή κρυσταλλική δομή που παρατηρήθηκε στο ασύμμετρο σύστημα με συγκέντρωση άλατος $[EO]:[Li^+] = 3:1$. Η γκρι περιοχή δείχνει τη θερμοκρασιακή περιοχή της μετάβασης της ιοντικής υπερδομής που σχηματίζεται στα συμμετρικά συστήματα.

6.9 Συμπεράσματα

Τα αμφίφιλα συστήματα, που βασίζονται σε ΔΥΚ τύπου HBC, μπορούν να συνδυάσουν ταυτόχρονα υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, μηχανική σταθερότητα και 1-D ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.¹⁴⁻¹⁶ Για πρώτη φορά μέχρι σήμερα, χρησιμοποιήθηκαν ΔΥΚ τύπου HBC σε υποψήφιους ηλεκτρολύτες για συσκευές ενεργειακής αποθήκευσης. Η αυτο-οργάνωση των δισκόμορφων πυρήνων HBC σε κιονικές δομές, εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης των $\pi^*-\pi^*$ μοριακών τροχιακών, προσφέρει μηχανική σταθερότητα και διευκολύνει την 1-D μεταφορά φορέων ηλεκτρονίου. Επιπλέον, οι ευκίνητες υδρόφιλλες αλυσίδες που περιβάλλουν τον δισκόμορφο πυρήνα προσδίδουν στο σύστημα υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Με βάση τα παραπάνω, σχεδιάσαμε μία σειρά ΔΥΚ τύπου HBC, που περιβάλλονται συμμετρικά από έξι αλυσίδες TEG. Για να αποκτήσουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, τα υπό μελέτη συστήματα, εμπλουτίστηκαν με $LiCF_3SO_3$. Η μελέτη των θερμικών και δομικών ιδιοτήτων για το καθαρό σύστημα αποκάλυψε δύο μεταβάσεις πρώτης τάξης: μία σε χαμηλές και μία σε

υψηλές θερμοκρασίες. Η πρώτη αποδόθηκε στη μετάβαση από τη κρυσταλλική (Cr) στην υγροκρυσταλλική (LC) φάση, ενώ η τελευταία στην αλλαγή της μοναδιαίας κυψελίδας από ρομβοεδρική σε εξαγωνική. Η μελέτη των δομικών ιδιοτήτων αποκάλυψε νανοφασικά διαχωρισμένες περιοχές αποτελούμενες από HBC πυρήνες (οργανωμένους σε κίονες), οι οποίοι περιβάλλονταν από αλυσίδες PEG. Η προσθήκη του άλατος λιθίου έδειξε ότι επηρεάζει σημαντικά τις θερμικές και δομικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, σταθεροποιεί την εξαγωνική υγροκρυσταλλική φάση του καθαρού συστήματος. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μία αντιστρεπτή μετάβαση πρώτης τάξης σε υψηλότερες θερμοκρασίες που σχετίζεται με το σχηματισμό μίας ιοντικής υπερδομής, η οποία ήταν εμφανής σε όλες τις πειραματικές τεχνικές. Η ανάλυση των δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων έδειξε ότι τα ιόντα λιθίου κινούνται αποκλειστικά στη φάση του PEG, περιβάλλοντας τους HBC κίονες, και ακολουθώντας τους πυρήνες στην περιστροφική τους κίνηση. Τα ιόντα συσχετίζονται χωρικά, οδηγώντας στο σχηματισμό της ιοντικής υπερδομής, η οποία επηρεάζει τόσο το μέτρο ελαστικότητας όσο και την ιοντική αγωγιμότητα. Συγκεκριμένα, η παρουσία των κιονικών δομών και της ιοντικής υπερδομής αυξάνει τη μηχανική σταθερότητα. Οι ηλεκτρολύτες τώρα συμπεριφέρονται ως ιξωδοελαστικά στερεά με ένα υψηλό μέτρο διάτμησης ($G' \sim 10^8$ Pa) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο, η παρουσία των κιονικών δομών των πυρήνων HBC, παρά τη μηχανική σταθερότητα, ελαττώνει την ιοντική αγωγιμότητα κατά 1-2 τάξεις μεγέθους. Επιπλέον, η παρουσία της ιοντικής υπερδομής μειώνει επιπλέον την ιοντική αγωγιμότητα κατά μία τάξη μεγέθους περίπου. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την τήξη της ιοντικής υπερδομής, η ιοντική αγωγιμότητα είναι της τάξης του $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Αναζητώντας τρόπους (αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας), μελετήθηκε η ασύμμετρη υποκατάσταση των HBC πυρήνων με δύο αλυσίδες PEG. Παρατηρήσαμε, ότι η ασύμμετρη υποκατάσταση των PEG αλυσίδων σπάει τη συμμετρία της ιοντικής υπερδομής και αυξάνει την ιοντική αγωγιμότητα κατά μία τάξη μεγέθους ενώ διατηρεί ένα υψηλό μέτρο ελαστικότητας ($G' \sim 5 \times 10^6$ Pa) και μία ιξωδοελαστική απόκριση. Συνεπώς, η υποκατάσταση των HBC πυρήνων με PEG αλυσίδες μπορεί να οδηγήσει συνδυαστικά σε υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και μηχανική σταθερότητα, απαιτούμενες προϋποθέσεις για την εφαρμογή των υπό μελέτη συστημάτων, ως ΣΠΗ σε συσκευές ενεργειακής αποθήκευσης. Μετρήσεις της ηλεκτρονιακής ευκινησίας έδειξαν ότι η κίνηση των ηλεκτρονίων είναι ευαίσθητη στην ύπαρξη ατελειών, εξαιτίας της 1-D

γεωμετρίας ($\mu \sim 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Στο μέλλον, ο συνδυασμός υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας με υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα θα μπορούσε να οδηγήσει σε νέα συστήματα με εφαρμογή σε μπαταρίες ιόντων λιθίου (και γενικότερα σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας), όσο και σε φωτοβολταϊκά, οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου και άλλες ηλεκτρονικές διατάξεις.

6.10 Αναφορές

1. Pipertzis, A.; Zardalidis, G.; Wunderlich, K.; Klapper, M.; Müllen, K.; Floudas, G. Ionic Conduction in Poly(ethylene glycol)-Functionalized Hexa-peri-hexabenzocoronene Amphiphiles. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1981–1990.
2. Grigoriadis, C.; Haase, N.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G. Negative Thermal Expansion in Discotic Liquid Crystals of Nanographenes. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1403–1406.
3. Zardalidis, G.; Ioannou, E.; Pispas, S.; Floudas, G. Relating Structure, Viscoelasticity and local Mobility to Conductivity in PEO/LiCF₃SO₃ Electrolytes. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2705–2714.
4. Zardalidis, G.; Gatsouli, K.; Pispas, S.; Mezger, M.; Floudas, G. Ionic Conductivity, Self-Assembly, and Viscoelasticity in Poly(styrene-*b*-ethylene oxide) Electrolytes Doped with LiCF₃SO₃. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7164–7171.
5. Zardalidis, G.; Ioannou, E. F.; Gatsouli, D. K.; Pispas, S.; Kamitsos, E. I.; Floudas, G. Ionic Conductivity and Self-assembly in Poly(isoprene-*b*-ethylene oxide) Electrolytes doped with LiCF₃SO₃ and EMITf. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1473–1482.
6. Zardalidis, G.; Pipertzis, A.; Mountrichas, G.; Pispas, S.; Mezger, M.; Floudas, G. Effect of Polymer Architecture on the Ionic Conductivity. Densely Grafted Poly(ethylene oxide) Brushes Doped with LiTf. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2679–2687.
7. Soberats, B.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Zeng, X.; Ohno, H.; Ungar, G.; Kato, T. Ionic Switch Induced by a Rectangular-Hexagonal Phase Transition in Benzenammonium Columnar Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13212–13215.
8. en.wikipedia.org/wiki/Triethylene_glycol_dimethyl_ether
9. Drozd-Rzoska, A.; Rzoska, S. J.; Imre, A. R. J. Non-Cryst. Solids **2007**, *353*, 3915–3923.
10. Bolte, M.; Lerner, H.-W. *Acta Crystallogr.* **2001**, *E57*, m231–m232.
11. Elmahdy, M. M.; Floudas, G.; Mondeshki, M.; Spiess, H. W.; Dou, X.; Müllen, K. Origin of the Complex Molecular Dynamics in Functionalized Discotic Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 107801.
12. Hansen, M. R.; Feng, X.; Macho, V.; Müllen, K.; Spiess, H. W.; Floudas, G. Fast and Slow Dynamics in a Discotic Liquid Crystal with Regions of Columnar Order and Disorder. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 257801.
13. Haase, N.; Grigoriadis, C.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G. Effect of Dipole Functionalization on the Thermodynamics and Dynamics of Discotic Liquid Crystals. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5807.
14. Monroe, C.; Newman, J. The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A396–A404.
15. van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Fechtenkötter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Müllen, K. Record Charge Carrier Mobility in a Room-Temperature Discotic Liquid-Crystalline Derivative of Hexabenzocoronene. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469–1472.
16. Duran, H.; Hartmann-Azanza, B.; Steinhart, M.; Gehrig, D.; Laquai, F.; Feng, X.; Müllen, K.; Butt, H.-J.; Floudas, G. Arrays of Aligned Supramolecular Wires by Macroscopic Orientation of Columnar-Discotic Mesophases. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9359.
17. Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Mondeshki, M.; Piris, J.; Schnell, I.; Müllen, K. Relation between Supramolecular Order and Charge Carrier Mobility of Branched Alkyl Hexa-peri-hexabenzocoronenes. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3634–3640.

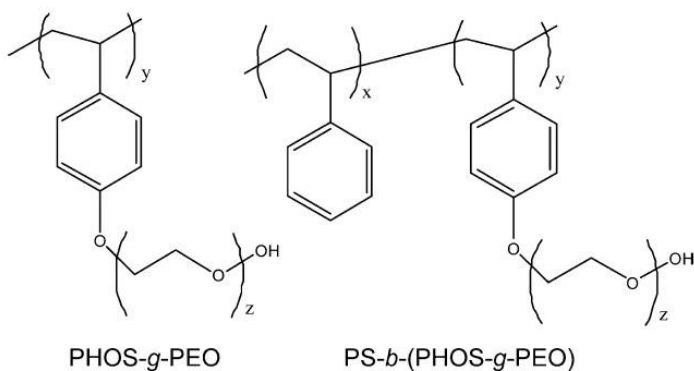
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Επίδραση της πυκνά εμβολιασμένης μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στην ιοντική αγωγιμότητα

7.1 Εισαγωγή

Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα (βλ. Κεφάλαιο 2), ένας ιδανικός ΣΠΗ που βασίζεται σε συμπολυμερή θα πρέπει να συνδυάζει μικρές αλυσίδες PEO με υψηλή τμηματική ευκινησία με μειωμένη τάση για κρυστάλλωση τόσο του PEO όσο και του συμπλόκου. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά μπορούν να επιτευχθούν με τροποποίηση της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής.¹⁻³

Αναζητώντας την καταλληλότερη αρχιτεκτονική του πολυμερούς για τη μεταφορά ιόντων Li, χρησιμοποιήθηκαν μικρές αλυσίδες PEO πυκνά εμβολιασμένες σε μία κύρια αλυσίδα αποτελούμενη από PS.⁴ Η σύνθεση των υπό μελέτη συμπολυμερών με την εμβολιασμένη αρχιτεκτονική πραγματοποιήθηκε από τον Δρ. Γ. Μούντριχα στο εργαστήριο του Δρ. Σ. Πίσπα (Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών). Το Σχήμα 7.1 δίνει τις χημικές δομές των εμβολιασμένων πολυ(υδροξυ-στυρένιο) (PHOS) αλυσίδων με τις αλυσίδες του PEO (PHOS-g-PEO) (αριστερά) και των αντίστοιχων συμπολυμερών με πολυστυρένιο (PS) (PS-b-(PHOS-g-PEO)). Τα μοριακά χαρακτηριστικά των υπό μελέτη συμπολυμερών συνοψίζονται στον Πίνακα 7.1. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ένα ομοπολυμερές PEO με μοριακό βάρος $M_w=1.4 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $D=1.06$, για σύγκριση.⁴



Σχήμα 7.1. Η χημική δομή των εμβολιασμένων PEO αλυσίδων σε μία κύρια αλυσίδα από πολυ(υδροξυ-στυρένιο) (PHOS) (αριστερά) και το συμπολυμερές του με πολυστυρένιο (PS) (δεξιά). Από την αναφορά [4].

Πίνακας 7.1. Μοριακά χαρακτηριστικά των υπό διερεύνηση συμπολυμερών. Από την αναφορά [4].

Δείγμα	M_w , εμβολ. ^α (g·mol ⁻¹) × 10 ⁶	M_w , κυρ. αλυσίδα ^α (g·mol ⁻¹) × 10 ⁴	N διακλαδώσει ς του PEO	M_w , συστ. PEO (g·mol ⁻¹) × 10 ⁴	D ^β	PEO ^γ (wt%)
PHOS ₈₂ -g- PEO ₃₂₂	1.17	0.99	82	1.42	1.18	99
PS ₂₅₆ -b- (PHOS ₁₇₉ - g-PEO ₃₂₀)	2.57	4.83	179	1.41	1.14	98

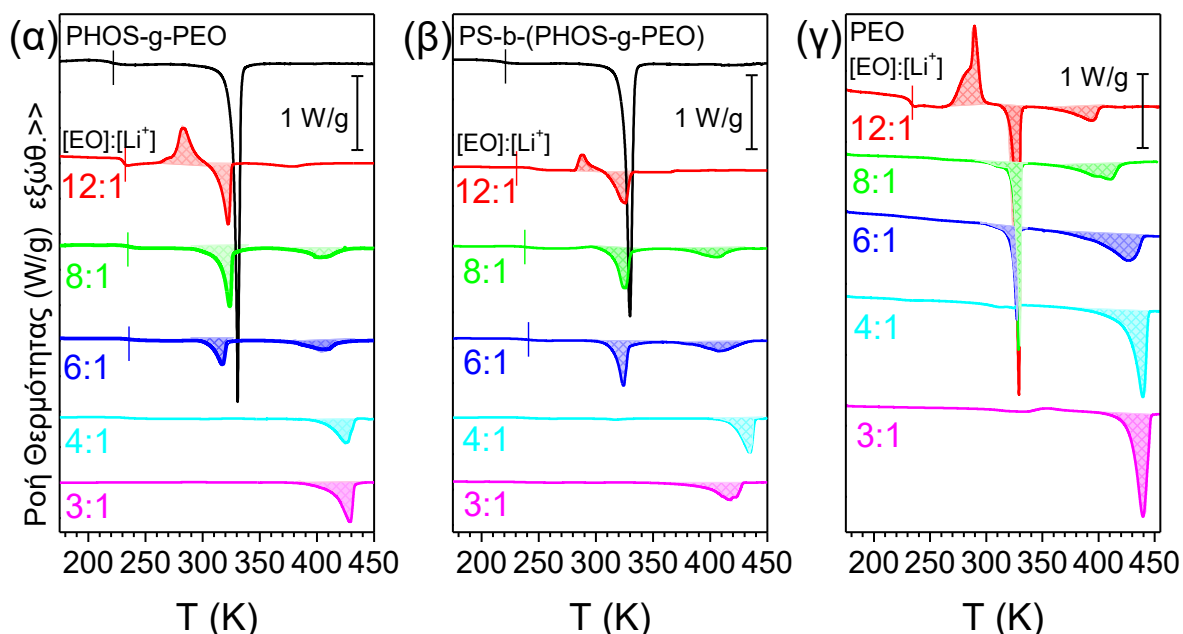
^ααπό σκέδαση φωτός σε THF. ^βαπό SEC σε THF. ^γαπό H^1 -NMR (και τα γνωστά χαρακτηριστικά της κύριας αλυσίδας).

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, αυτή η ιδιαίτερη αρχιτεκτονική, με το μεγάλο αριθμό ελεύθερων άκρων αναμένεται να ενισχύσει την ευκινησία των ιόντων και να αυξήσει τη μηχανική σταθερότητα (μέσω της κύριας αλυσίδας του PS). Επιπλέον, οι περιορισμοί που παρέχουν οι πυκνά εμβολιασμένες αλυσίδες του PEO αναμένεται να ελαττώσουν το βαθμό κρυστάλλωσης τόσο του PEO όσο και του συμπλόκου. Σε αυτό το Κεφάλαιο μελετάμε την επίδραση της εμβολιασμένης μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στην ιοντική αγωγιμότητα, στη μικροσκοπική και μακροσκοπική δομή των ηλεκτρολυτών καθώς και στις ιξωδοελαστικές ιδιότητες.

7.2 Θερμικές ιδιότητες

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των (PHOS-g-PEO) και των αντίστοιχων συμπολυμερών (PS-b-(PHOS-g-PEO)) ηλεκτρολυτών μελετήθηκαν μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (ΔΘΣ). Τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά των υπό διερεύνηση συστημάτων ήταν όμοια με αυτά των αντίστοιχων ομοπολυμερών ηλεκτρολυτών του PEO⁵ (Σχήμα 7.2). (Οι μετρήσεις των θερμικών ιδιοτήτων καθώς και της ιοντικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν από τον Δρ. Γ. Ζαρδαλίδη.)

Το καθαρό PHOS-g-PEO έχει τα θερμικά χαρακτηριστικά του PEO με μία θερμοκρασία υάλου ~ 218 K ακολουθούμενη από την τήξη του κρυσταλλικού PEO σε θερμοκρασία ~ 331 K. Η θερμοκρασία υάλου του PS δεν είναι εμφανής, πιθανότατα εξαιτίας του μικρού του ποσοστού.



Σχήμα 7.2. Θερμογραφήματα $\Delta\theta\Sigma$ των (α) PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃, (β) PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃, και (γ) PEO/LiCF₃SO₃ ηλεκτρολυτών. Όλες οι μετρήσεις αντιστοιχούν στον δεύτερο κύκλο θέρμανσης με ρυθμό 10 K·min⁻¹. Οι γραμμές δείχνουν τη θερμοκρασία υάλου του PEO. Από την αναφορά [4].

Οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες του τύπου PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃, με χαμηλή συγκέντρωση άλατος ([EO]:[Li⁺] = 12:1) εμφανίζουν μία θερμοκρασία υάλου σε θερμοκρασία ~ 229 K ακολουθούμενη από μία ψυχρή – κρυστάλλωση του PEO και τον ταυτόχρονο σχηματισμό του συμπλόκου. Στη συνέχεια, ακολουθεί η τήξη του κρυσταλλικού PEO ($T_m^{\text{PEO}} = 322$ K) και μία ευρεία κορυφή τήξης του συμπλόκου ($T_m^{\text{συμπλόκου}} = 379$ K). Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη τήξη του συμπλόκου είναι 6 φορές μικρότερη από του αντίστοιχου ομοπολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEO/LiCF₃SO₃) στην αντίστοιχη συγκέντρωση. Στους ηλεκτρολύτες με συγκεντρώσεις άλατος [EO]:[Li⁺] = 8:1 και 6:1, εμφανίζεται η θερμοκρασία υάλου σε χαμηλές θερμοκρασίες, η οποία ακολουθείται από την τήξη του κρυσταλλικού PEO και από μία ευρεία και πιο ασθενή κορυφή τήξης του συμπλόκου. Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη του συμπλόκου είναι 2 (4) φορές μικρότερη από του αντίστοιχου ηλεκτρολύτη PEO/LiCF₃SO₃ με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺] = 8:1 (6:1).⁴ Για τους εμβολιασμένους ηλεκτρολύτες με υψηλότερες συγκεντρώσεις άλατος, 4:1 και 3:1, παρατηρήσαμε μόνο την τήξη του συμπλόκου με τη

μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη να είναι περίπου 3 φορές χαμηλότερη από ότι των αντίστοιχων PEO/LiCF₃SO₃ ηλεκτρολυτών. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήσαμε μειωμένο βαθμό κρυστάλλωσης τόσο των κρυστάλλων του PEO όσο και του συμπλόκου, ως αποτέλεσμα της πυκνά εμβολιασμένης αρχιτεκτονικής των αλυσίδων. Ο βαθμός κρυστάλλωσης του PEO υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη σχέση $X_c = \Delta H / (w_{PEO} \Delta H_{PEO}^0)$, όπου w_{PEO} είναι το κλάσμα βάρους του PEO ($\Delta H_{PEO}^0 = 196 \text{ J/g}$). Τα θερμοδυναμικά δεδομένα για τους εμβολιασμένους ηλεκτρολύτες του τύπου PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃, συνοψίζονται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2. Θερμοκρασία τήξης των κρυστάλλων του PEO και του συμπλόκου καθώς και η αντίστοιχη αλλαγή στην ενθαλπία και τον βαθμό κρυστάλλωσης του PEO για τους εμβολιασμένους PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ ηλεκτρολύτες.

PHOS-g- PEO/LiCF ₃ SO ₃	T_g (K)	T'_m ^{PEO} (K)	ΔH_{cr} ^{PEO} (J·g ⁻¹)	X_c ^{PEO}	T'_m ^{συμπλόκου} (K)	ΔH ^{συμπλόκου} (J·g ⁻¹)
Καθαρό	218	331	154.2	0.79		
12:1	229	322	44.0	0.29	379	4.5
8:1	236	324	39.0	0.29	402	24.0
6:1	235	318	20.0	0.16	407	21.0
4:1	231	-	-	-	425	35.0
3:1					429	47.0

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των “συμπολυμερών-εμβολιασμένων” ηλεκτρολυτών του τύπου PS-*b*-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ είναι παρόμοιες με αυτές των εμβολιασμένων ηλεκτρολυτών του τύπου PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ και των αντίστοιχων αρχέτυπων ηλεκτρολυτών. Σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρήθηκε μία μείωση του βαθμού κρυστάλλωσης του PEO και του συμπλόκου. Για την συγκέντρωση [EO]:[Li⁺] = 12:1, η ενθαλπία τήξης του συμπλόκου είναι περίπου 8 φορές χαμηλότερη από την αντίστοιχη του αρχέτυπου ηλεκτρολύτη. Για τις εναπομείνουσες συγκεντρώσεις η ενθαλπία τήξης του συμπλόκου ήταν περίπου τρεις φορές χαμηλότερη από την αντίστοιχη των ομοπολυμερών ηλεκτρολυτών. Οι θερμοκρασίες υάλου, οι θερμοκρασίες τήξης του PEO και του συμπλόκου όπως επίσης και η μεταβολή της ενθαλπίας συνοψίζονται στον πίνακα 7.3. Συμπερασματικά, η ειδική μοριακή αρχιτεκτονική των πυκνά εμβολιασμένων αλυσίδων του

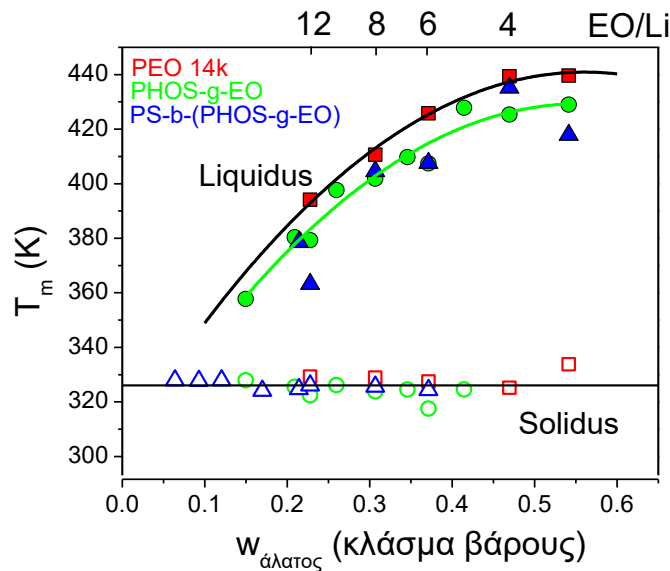
PEO πάνω σε μία κύρια αλυσίδα PS, μειώνει σημαντικά το βαθμό κρυστάλλωσης τόσο του PEO όσο και του συμπλόκου.

Πίνακας 7.3. Θερμοκρασία τήξης των κρυστάλλων του PEO και του συμπλόκου κρυστάλλου, η αντίστοιχη μεταβολή της ενθαλπίας και ο βαθμός κρυστάλλωσης του PEO για τους εμβολιασμένους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες του τύπου PS-*b*-PHOS-*g*-PEO/LiCF₃SO₃.

PS- <i>b</i> -(PHOS- <i>g</i> -PEO)/LiCF ₃ SO ₃	T_g (K)	T'_m ^{PEO} (K)	ΔH_{Cr} ^{PEO} (J·g ⁻¹)	X_c ^{PEO}	T'_m ^{σύμπλοκο} (K)	ΔH ^{σύμπλοκο} (J·g ⁻¹)
καθαρό	216	330	151.0	0.78	-	-
12:1	232/245	326	36.0	0.24	363	3.8
8:1	238	326	37.3	0.28	405	18.6
6:1	241	324	32.0	0.26	408	26.3
4:1	238	317	1.0	0.01	435	36.6
3:1	-	-	-	-	288	39.7

Το διάγραμμα φάσεων των ηλεκτρολυτών του τύπου PHOS-*g*-PEO/LiCF₃SO₃ και PS-*b*-(PHOS-*g*-PEO)/LiCF₃SO₃ απεικονίζεται στο Σχήμα 7.3 για συγκεντρώσεις άλατος από [EO]:[Li⁺] = 50:1 έως 3:1, σε σύγκριση με το αρχέτυπο σύστημα. Το διάγραμμα μπορεί να περιγραφεί με βάση τρεις διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές, σε αντιστοιχία με το διάγραμμα του αρχέτυπου συστήματος (Σχήμα 1.7). Σε θερμοκρασίες κάτω από την τήξη του κρυσταλλικού PEO (δηλαδή, γραμμή “solidus”), οι ηλεκτρολύτες αποτελούνται από μία κρυσταλλική φάση του PEO (εκτός από την στοιχειομετρική συγκέντρωση), ένα κρυσταλλικό σύμπλοκο του τύπου (PEO)₃LiCF₃SO₃⁶, και μία άμορφη φάση. Σε θερμοκρασίες πάνω από την τήξη του κρυσταλλικού PEO αλλά κάτω από την τήξη του συμπλόκου (δηλαδή, γραμμή “liquidus”) και οι δύο ηλεκτρολύτες αποτελούνται από μία άμορφη φάση και ένα κρυσταλλικό σύμπλοκο το οποίο σταδιακά τήκεται προς την άμορφη φάση και εξαφανίζεται στη γραμμή “liquidus”. Παρά τη κοινή αντίληψη, σε θερμοκρασίες μικρότερες από τη γραμμή “liquidus”, τα συστήματα δεν είναι πλήρως άμορφα, καθώς τα ανιόντα διατηρούν κάποιο επίπεδο οργάνωσης (βλέπε παρακάτω σε σχέση με τις μηχανικές ιδιότητες). Σε σύγκριση με τους ηλεκτρολύτες του τύπου PEO/LiCF₃SO₃, παρατηρήσαμε

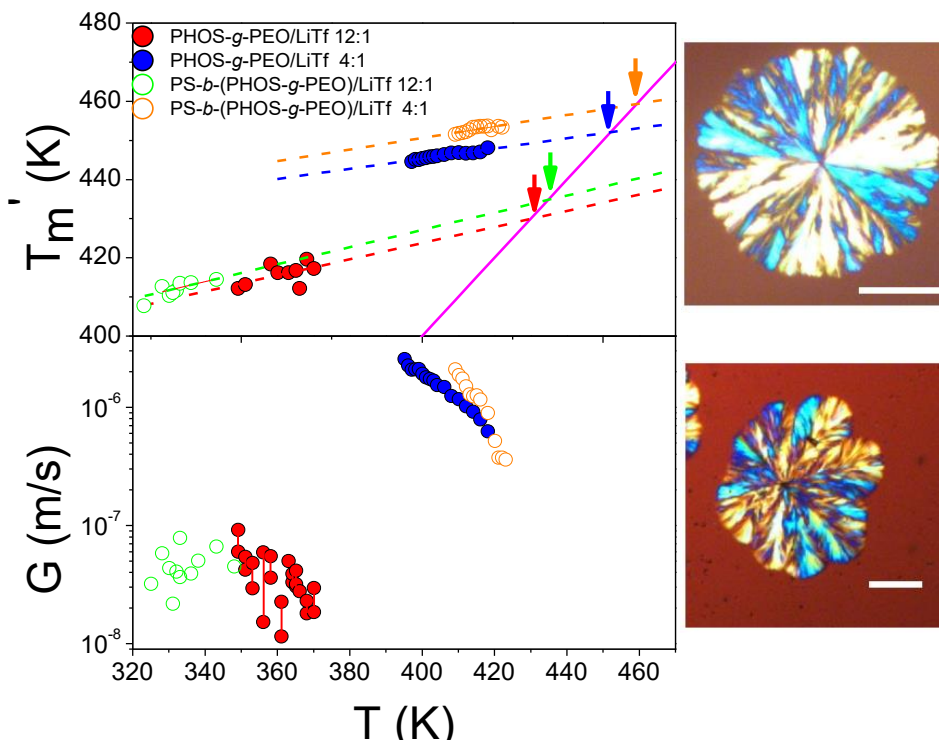
ότι η θερμοκρασία τήξης του PEO ήταν αμετάβλητη (στους 326 K). Αντίθετα, οι θερμοκρασίες τήξης του συμπλόκου ήταν μειωμένες.



Σχήμα 7.3. Θερμοκρασίες τήξης του συμπλόκου (γεμάτα σύμβολα) και των κρυστάλλων του PEO (άδεια σύμβολα) για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες του τύπου: PEO/LiCF₃SO₃ (κόκκινα σύμβολα), PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ (πράσινα σύμβολα), και PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ (μπλε σύμβολα). Η γραμμή «liquidus» (θερμοκρασίες τήξης του κρυσταλλικού συμπλόκου) και η γραμμή «solidus» (θερμοκρασίες τήξης των κρυστάλλων του PEO) επίσης απεικονίζονται. Από την αναφορά [4].

Για να κατανοήσουμε καλύτερα το σχηματισμό του συμπλόκου στους υπό διερεύνηση ηλεκτρολύτες με την εμβολιασμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική ερευνήσαμε την αυτο-οργάνωση τους στο επίπεδο της υπερδομής των σφαιρόλιθων. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση Πολωτικής Οπτικής Μικροσκοπίας (ΠΟΜ). Κάποιες χαρακτηριστικές εικόνες ΠΟΜ απεικονίζονται στο Σχήμα 7.4.

Για συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺]= 4:1, η υπερδομή που σχηματιζόταν, προσομοίαζε σε σφαιρόλιθο, ενώ στις περισσότερο αραιές συγκεντρώσεις, ([EO]:[Li⁺]= 12:1) υπήρχαν αποκλίσεις από το σχήμα των σφαιρόλιθων. Αυτό υπονοεί μεταβλητούς ρυθμούς ανάπτυξης στις διαφορετικές κατευθύνσεις. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν τα κινητικά φαινόμενα της δημιουργίας της υπερδομής, και υπολογίσθηκαν οι ρυθμοί ανάπτυξης κάτω από ισόθερμες συνθήκες για διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης.



Σχήμα 7.4. (Αριστερά) “Φαινόμενες” θερμοκρασίες τήξης (πάνω) και ρυθμοί ανάπτυξης των σφαιρόλιθων (κάτω) εξαιτίας του σχηματισμού του συμπλόκου σαν συνάρτηση της τελικής θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Τα γεμάτα σύμβολα αντιστοιχούν στους “εμβολιασμένους” ηλεκτρολύτες και τα άδεια σύμβολα αντιστοιχούν στους “συμπολυμερείς-εμβολιασμένους” ηλεκτρολύτες με συγκεντρώσεις άλατος $[EO]:[Li] = 12:1$ (κόκκινα σύμβολα) και $4:1$ (πράσινα σύμβολα). Τα βέλη δείχνουν την (προέκταση προσαρμογής δεδομένων) των θερμοκρασιών τήξης σε “ισορροπία”. (Δεξιά) Εικόνες POM, που πάρθηκαν κάτω από ισόχρονες συνθήκες στους 404 K για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ 4:1 (πάνω) και στους 365 K για τους PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ 12:1 (κάτω). Οι γραμμές της κλίμακας αντιστοιχούν στα $100\ \mu\text{m}$.

Στο Σχήμα 7.4 απεικονίζονται οι “φαινόμενες” θερμοκρασίες τήξης και οι ρυθμοί ανάπτυξης των σφαιρόλιθων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για συγκεντρώσεις άλατος $[EO]:[Li^+] = 12:1$ και $4:1$. Οι θερμοκρασίες τήξης “ισορροπίας” (οι οποίες προέκυψαν από προέκταση της προσαρμογής των δεδομένων) είναι 430 και 452 K για τον ηλεκτρολύτη PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ με τη χαμηλή και υψηλή συγκέντρωση άλατος, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ ηλεκτρολυτών, αυτές οι θερμοκρασίες είναι 435 και 459 K , αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η

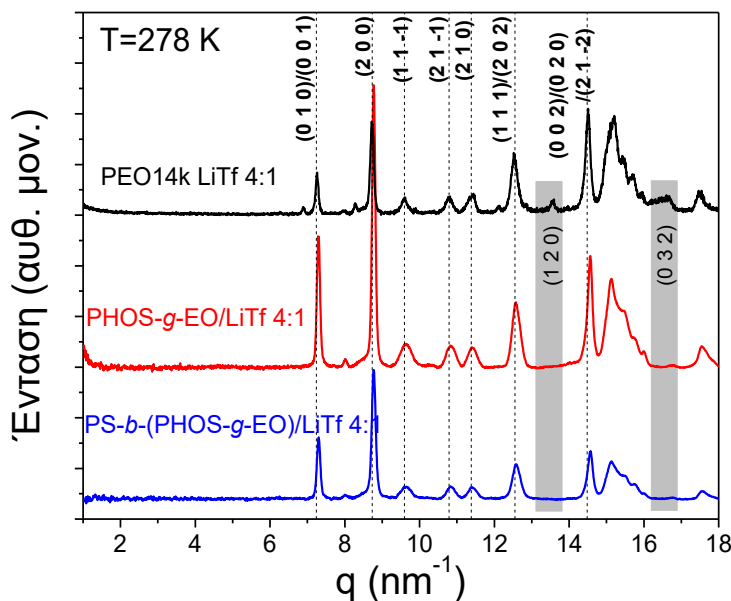
θερμοκρασία τήξης ισορροπίας ήταν υψηλότερη για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις άλατος, όπως αναμενόταν από τα αποτελέσματα της ΔΘΣ.

Οι ρυθμοί ανάπτυξης των σφαιρόλιθων στην υψηλή συγκέντρωση άλατος ([EO]:[Li⁺]=4:1) είναι σημαντικά μεγαλύτεροι με ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, όπως αναμενόταν από το αρχέτυπο σύστημα PEO/LiCF₃SO₃.⁵ Ωστόσο, οι ρυθμοί ανάπτυξης στον ηλεκτρολύτη με τη χαμηλή συγκέντρωση άλατος ([EO]:[Li⁺] = 12:1) δεν εμφανίζουν κάποια εξάρτηση από τη τελική θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, παρατηρήθηκαν διαφορετικές υπερδομές στην ίδια θερμοκρασία. Γι' αυτό το λόγο, για την κάθε υπερδομή μετρήθηκαν διαφορετικοί ρυθμοί ανάπτυξης (κόκκινα σύμβολα που συνδέονται με μία κάθετη κόκκινη γραμμή). Τα αποτελέσματα αυτά οφείλονται στις εξαιρετικά μειωμένες τιμές της κρυσταλλικότητας για το σύμπλοκο ειδικά στη συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺] = 12:1 (πίνακες 7.2 και 7.3). Όπως θα συζητήσουμε και πιο κάτω με βάση τις πιο εντοπισμένες δομές, η μειωμένη τάση για σχηματισμό συμπλόκου επηρεάζει σημαντικά την κίνηση του ιόντος.

7.3 Δομικά χαρακτηριστικά

Για την διερεύνηση των δομικών χαρακτηριστικών στη κλίμακα μήκους της μοναδιαίας κυψελίδας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (WAXS). Στο Σχήμα 6.5, συγκρίνονται οι κύριες ανακλάσεις των ηλεκτρολυτών PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ και των PS-*b*-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ με αυτές του αρχέτυπου ηλεκτρολύτη, για σταθερή συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺]=4:1. Στη συγκέντρωση αυτή και σε θερμοκρασία 278 K, το σύμπλοκο είναι η μόνη οργανωμένη δομή. Παρατηρήσαμε ότι οι ανακλάσεις των υπό μελέτη ηλεκτρολυτών με την εμβολιασμένη αρχιτεκτονική συμπίπτουν με αυτές του ομοπολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEO/LiCF₃SO₃). Συνεπώς, η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου είναι ανεπηρέαστη από τις ειδικές μακρομοριακές αρχιτεκτονικές και υιοθετεί τη γνωστή κρυσταλλική δομή του PEO₃LiCF₃SO₃. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου έχει αναλυθεί στο Κεφάλαιο 1.6. Συγκεκριμένα, το σύμπλοκο σχηματίζει μία μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα με παραμέτρους πλέγματος $a = 1.6768$ nm, $b = 0.8613$ nm, $c = 1.007$ nm, and $\beta = 121.02^\circ$. Η πλήρης καταστολή της κρυστάλλωσης του PEO, στη στοιχειομετρική σύσταση αποδείχθηκε και από την ασθενή

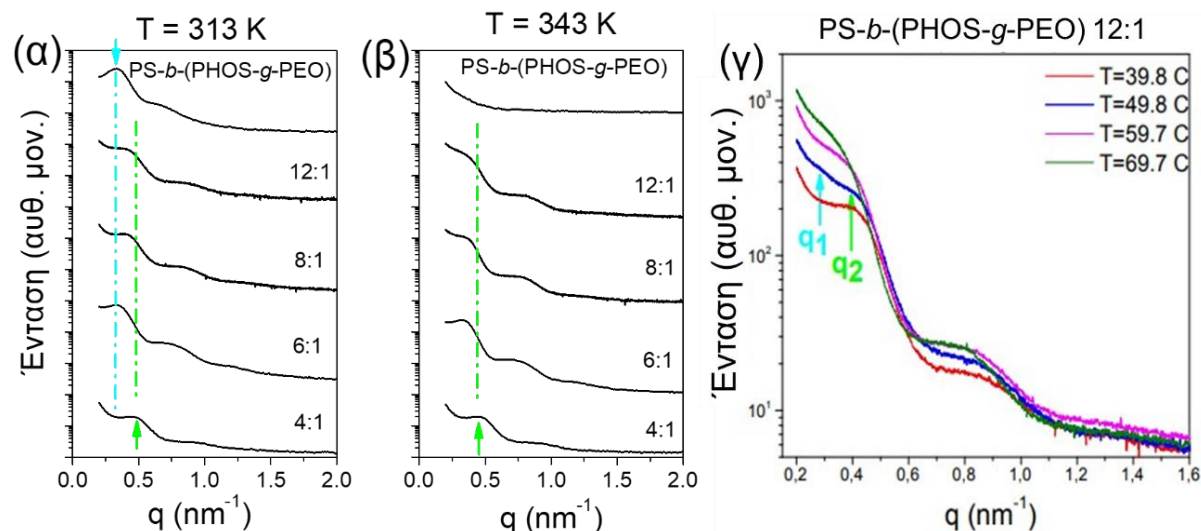
ένταση των ανακλάσεων (120) και (032) που σχετίζονται με τη μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα του PEO.



Σχήμα 7.5. Διαγράμματα WAXS των πολυμερικών ηλεκτρολυτών του τύπου: PEO/LiCF₃SO₃ (μαύρη γραμμή), PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ (κόκκινη γραμμή) και PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ (μπλε γραμμή) με συγκέντρωση [EO]:[Li⁺] = 4:1, σε θερμοκρασία 278 K. Οι διακεκομμένες γραμμές δίνουν τη θέση και τους δείκτες (hkl) των ανακλάσεων Bragg του συμπλόκου (PEO₃LiCF₃SO₃).⁶ Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές δίνουν τις θέσεις των πιο έντονων ανακλάσεων από τη μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού PEO. Από την αναφορά [4].

Για να διερευνήσουμε το περιβάλλον στο οποίο γίνεται η μεταφορά των Li⁺, ερευνήθηκε η νανοδομή με περίθλαση ακτίνων-X σε μικρές γωνίες (SAXS). Σε θερμοκρασία 313 K, το καθαρό σύστημα PS-b-(PHOS-g-PEO) εμφανίζει μία ευρεία κορυφή με το μέγιστο να είναι σε $q \sim 0.33 \text{ nm}^{-1}$. Σε αυτή τη θερμοκρασία, το PEO είναι κρυσταλλωμένο και η κορυφή αντανakλά το ημι-κρυσταλλικό PEO με μέσες αποστάσεις συσχέτισης των φυλλοειδών δομών, $d_1 \sim 19 \text{ nm}$. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη θερμοκρασία τήξης των κρυστάλλων του PEO, αυτή η κορυφή έχει αντικατασταθεί από μία ευρεία κορυφή που σχετίζεται με την σκέδαση του συμπολυμερούς στη φάση της αταξίας (DIS), με τη χαρακτηριστική ευρεία κορυφή “correlation hole”.⁷ Η κορυφή προκύπτει από συσχέτιση μεταξύ των κέντρων βάρους των αλυσίδων των δύο πολυμερών. Για τη στοιχειομετρική συγκέντρωση ([EO]:[Li⁺]=4:1) παρατηρήθηκε μία κορυφή στη θέση $q \sim$

0.46 nm^{-1} . Σε αυτή τη συγκέντρωση η μόνη κρυσταλλική δομή ήταν αυτή του συμπλόκου, η οποία έχει πάχος συσχέτισης, $d_2 \sim 15 \text{ nm}$. Για τις πιο αραιές συγκεντρώσεις άλατος ($[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 12:1, 8:1, \text{ και } 6:1$), τα δομικά χαρακτηριστικά ήταν περισσότερο πολύπλοκα. Σε θερμοκρασία 313 K , τα φάσματα SAXS εμφανίζουν πλατιές (ευρείες) κορυφές. Σε αυτές τις συγκεντρώσεις, υπάρχουν τόσο οι κρύσταλλοι του συμπλόκου όσο και του PEO, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των προηγούμενων τεχνικών ($\Delta\Theta\Sigma$, ΠΟΜ και WAXS). Συγκεκριμένα, για τη συγκέντρωση $12:1$ σε θερμοκρασία 323 K , το διάγραμμα έδειξε δύο ανεξάρτητες κορυφές που αντιστοιχούν στις δύο υπάρχουσες κρυσταλλικές δομές (του PEO και του συμπλόκου). Οι δύο ανεξάρτητες κορυφές SAXS αντανακλούν αποστάσεις συσχέτισης μεταξύ των κρυστάλλων του PEO ($d_1 \sim 19 \text{ nm}$) και μεταξύ των κρυστάλλων του συμπλόκου ($d_2 \sim 15 \text{ nm}$).

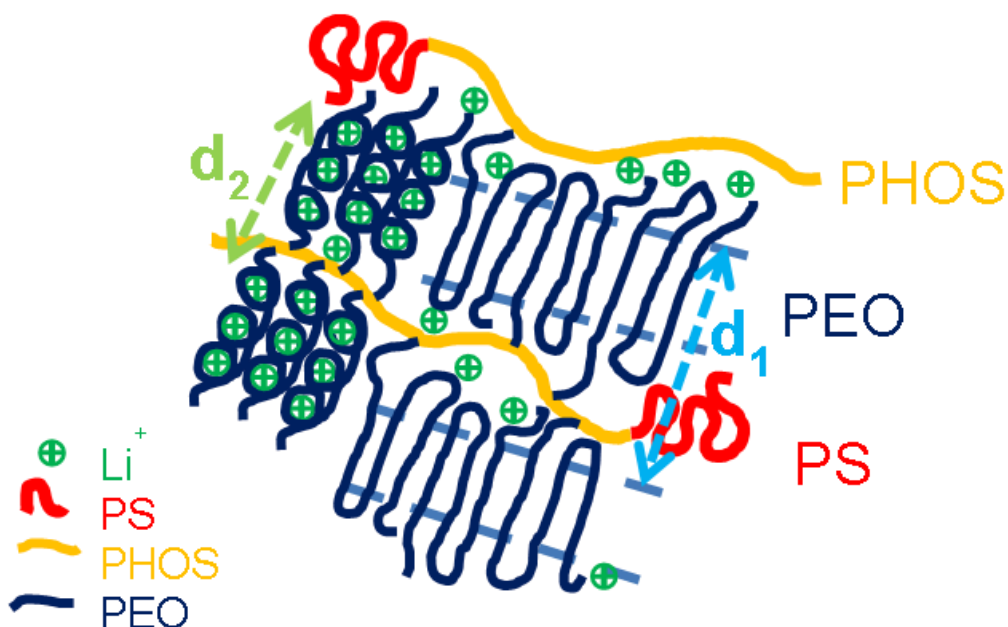


Σχήμα 7.6. (α), (β) Διαγράμματα SAXS του καθαρού PS-b-(PHOS-g-PEO) (πάνω) και του ηλεκτρολύτη του με LiCF_3SO_3 , σε δύο θερμοκρασίες κάτω και πάνω από την θερμοκρασία τήξης του PEO: 313 K (αριστερά) και 343 K (δεξιά). (γ) Διαγράμματα SAXS του ηλεκτρολύτη $\text{PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF}_3\text{SO}_3$ με συγκέντρωση άλατος $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 12:1$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τα βέλη και οι γραμμές δίνουν τις θέσεις κορυφής του κρυσταλλικού PEO (μπλε) και του συμπλόκου (πράσινο), αντίστοιχα. Από την αναφορά [4].

Σε θερμοκρασία 343 K , οι κρύσταλλοι του PEO έχουν τηχθεί και εμφανίζεται μόνο μία κορυφή που αντιστοιχεί στο σύμπλοκο.

Στο Σχήμα 7.7, συνοψίζονται σχηματικά, η δομή του συμπλόκου και του ημικρυσταλλικού PEO στην κλίμακα μήκους της μοναδιαίας κυψελίδας και στην κλίμακα

μήκους της φυλλοειδούς μορφολογίας. Τα αποτελέσματα από SAXS/WAXS έδειξαν την ύπαρξη μιας άμορφης φάσης του PEO με αλυσίδες εκτεταμένες από την κύρια αλυσίδα PHOS. Ενσωματωμένες μέσα σε αυτή την άμορφη μήτρα ήταν οι κρυσταλλικές περιοχές του PEO και του συμπλόκου, όπως επίσης και άμορφες περιοχές PS αναμειγμένες με αλυσίδες PHOS-g-PEO. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, εξαιτίας του μικρού κλάσματος όγκου, το τελευταίο δεν σχημάτιζε μία ξεχωριστή φάση. Στην ιοντική αγωγιμότητα συνεισφέρουν μόνο τα ιόντα Li^+ , που βρίσκονται στην άμορφη περιοχή του PEO (κοντά στα άκρα της αλυσίδας του PEO) και μακριά από τους κρυστάλλους του PEO,

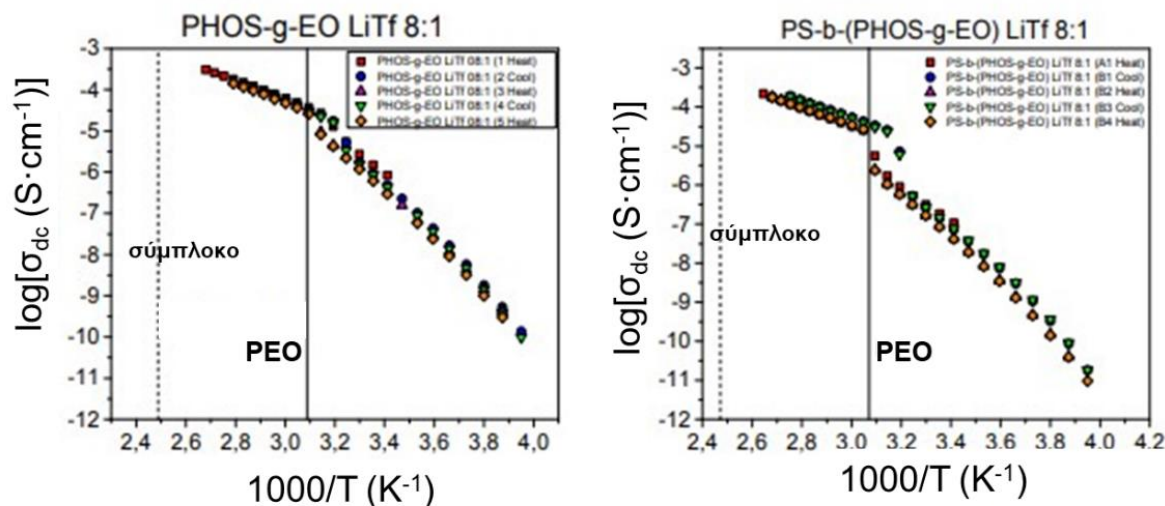


Σχήμα 7.7. Σχηματική απεικόνιση της δομής των πολυηλεκτρολυτών $\text{PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF}_3\text{SO}_3$ με το κρυσταλλικό σύμπλοκο (αριστερά) και τις κρυσταλλικές περιοχές του PEO (δεξιά). Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την περιοχή του κρυσταλλικού PEO. Τα βέλη δείχνουν τις χαρακτηριστικές αποστάσεις συσχέτισης μεταξύ των κρυστάλλων του PEO (d_1) και μεταξύ των κρυστάλλων του συμπλόκου (d_2). Από την αναφορά [4].

7.4 Ιοντική Αγωγιμότητα

Η γνώση της δομής σε διαφορετικές κλίμακες μήκους επιτρέπει τη διερεύνηση της επίδρασης της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στην ιοντική αγωγιμότητα. Οι μετρήσεις της ιοντικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν σε δύο κύκλους ψύξης/θέρμανσης. Τα αποτελέσματα από τους κύκλους ψύξης/θέρμανσης για το $\text{PHOS-g-PEO/LiCF}_3\text{SO}_3$ και το $\text{PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF}_3\text{SO}_3$ με συγκέντρωση άλατος $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]=8:1$ δείχνονται στο

Σχήμα 7.8. Οι τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας εμφανίζουν τη συνήθη υστέρηση που σχετίζεται με την κρυστάλλωση/τήξη του PEO.



Σχήμα 7.8. Αντιπροσωπευτικές μετρήσεις της dc-αγωγιμότητας για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες: PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ (αριστερά) και PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ (δεξιά) με συγκέντρωση [EO]:[Li⁺] = 8:1. Τυπικά, δύο κύκλοι ψύξης και τρεις κύκλοι θέρμανσης πραγματοποιήθηκαν γι' αυτό το δείγμα. Οι συνεχείς και διακεκομμένες κάθετες γραμμές δίνουν τις θερμοκρασίες τήξης του PEO και του συμπλόκου, αντίστοιχα. Σημειώνεται η υστέρηση στις θερμοκρασίες τήξης/κρυστάλλωσης του PEO. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριό μας από το Δρ. Γ. Ζαρδαλίδη. Από την αναφορά [4].

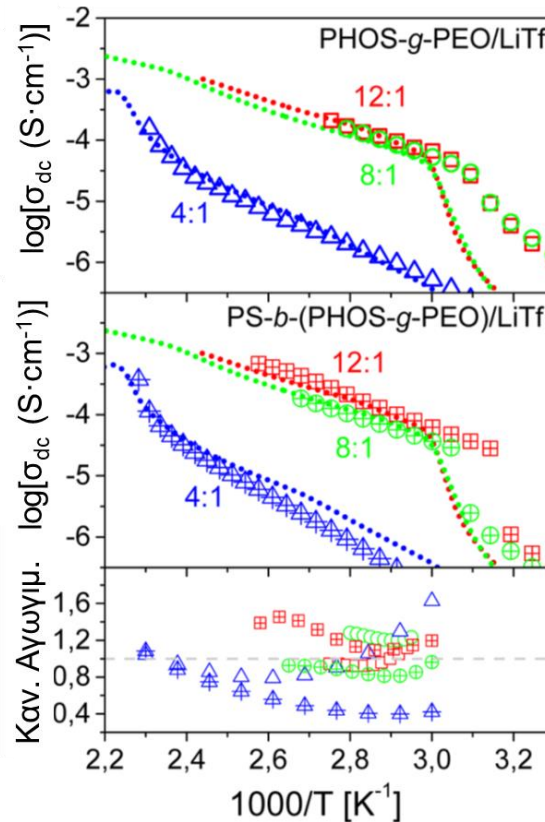
Οι τιμές της ιοντικής dc-αγωγιμότητας για τους ηλεκτρολύτες PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ και PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ συγκρίνονται στο Σχήμα 7.9 για διαφορετικές θερμοκρασίες και για όλες τις συγκεντρώσεις άλατος. Επίσης υπολογίσαμε και την κανονικοποιημένη αγωγιμότητα σύμφωνα με τη σχέση:^{8,9}

$$\sigma_n = \frac{\sigma_{\text{εμβολιασμένων ηλεκτρ.}}}{f_{\text{EO-Li}} \sigma_{\text{PEO-Li}}} \quad (7.1)$$

όπου, $f_{\text{EO-Li}}$, είναι το κλάσμα όγκου της αγωγίμης φάσης και $\sigma_{\text{PEO-Li}}$, η αγωγιμότητα της αγωγίμης φάσης (του αρχέτυπου ηλεκτρολύτη, PEO/LiCF₃SO₃).

Παρατηρήσαμε ότι οι εμβολιασμένοι ηλεκτρολύτες του τύπου PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ εμφανίζουν ίσες ή ακόμη και υψηλότερες τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας, σε σύγκριση με τους αντίστοιχους ηλεκτρολύτες του αρχέτυπου συστήματος. Βρήκαμε μία

παρόμοια εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας με αυτή που παρατηρήθηκε στους ομοπολυμερείς ηλεκτρολύτες (PEO/LiCF₃SO₃). Συγκεκριμένα, παρατηρήσαμε ότι η ιοντική αγωγιμότητα αυξάνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης του άλατος. Αυτό οφείλεται στη μείωση της κρυσταλλικότητας του συμπλόκου. Στη στοιχειομετρική συγκέντρωση η αγωγιμότητα βρέθηκε να είναι μειωμένη εξαιτίας του γεγονότος ότι ένα μεγάλο κλάσμα των ιόντων λιθίου ήταν προσκολλημένα στο κρυσταλλικό σύμπλοκο, έχοντας πολύ χαμηλή ευκινησία. Επιπλέον, η θερμοκρασιακή εξάρτηση όλων των αγωγιμοτήτων (Σχήμα 7.9) δεν ήταν ούτε Arrhenius ούτε VFT (εξαιτίας των δομικών αλλαγών) σε αντιστοιχία με το αρχέτυπο σύστημα. Αυτά τα αποτελέσματα μας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός της μεταφοράς του ιόντος είναι παρόμοιος με αυτόν του αρχέτυπου συστήματος.⁵



Σχήμα 7.9. Ιοντική dc-αγωγιμότητα για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες του τύπου: (πάνω) PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ (άδεια σύμβολα) και (μέση) PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ (άδεια διασταυρωμένα σύμβολα) σε σύγκριση με τους αντίστοιχους αρχέτυπους ηλεκτρολύτες⁵, PEO/LiCF₃SO₃ (διακεκομμένες γραμμές). (κάτω) Κανονικοποιημένη αγωγιμότητα σύμφωνα με την Εξ. 2.4. Τα κόκκινα τετράγωνα, οι πράσινοι κύκλοι και τα μπλε τρίγωνα αντιστοιχούν σε συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺] = 12:1, 8:1 και 4:1, αντίστοιχα. Από την αναφορά [4].

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα και για θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία τήξης των κρυστάλλων του PEO. Στη θερμοκρασιακή αυτή περιοχή, οι μετρημένες dc-αγωγιμότητες είναι σημαντικά υψηλότερες από αυτές των ηλεκτρολυτών PEO/LiCF₃SO₃. Ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα, εξαιτίας του μειωμένου βαθμού κρυστάλλωσης του PEO στα υπό διερεύνηση συστήματα (Πίνακες 7.2 και 7.3). Συνεπώς, η πυκνά εμβολιασμένη αρχιτεκτονική αυξάνει σημαντικά την ευκινησία των ιόντων λιθίου, εξαιτίας της μείωσης του βαθμού κρυστάλλωσης τόσο του PEO όσο και του συμπλόκου. Αυτό επίσης επιβεβαιώθηκε από τις τιμές της κανονικοποιημένης αγωγιμότητας του Σχήματος 7.9. Η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα των PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺]=12:1 είναι περίπου μονάδα, ενώ για τη συγκέντρωση [EO]:[Li⁺]=8:1 είναι 1.2 φορές υψηλότερη από την αντίστοιχη των ομοπολυμερών ηλεκτρολυτών (PEO/LiCF₃SO₃). Από όσο γνωρίζουμε, υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας από αυτές του αρχέτυπου ηλεκτρολύτη PEO/LiCF₃SO₃ δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία χωρίς την προσθήκη ολιγομερών ή ιοντικών υγρών.

Το PS-*b*-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ σύστημα με την συμπολυμερή-εμβολιασμένη αρχιτεκτονική εμφανίζει παρόμοια ποσοτικά χαρακτηριστικά όσον αφορά την ιοντική αγωγιμότητα (Σχήμα 7.9). Όπως και πριν, η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα δίνει τη δυνατότητα εξαγωγής περισσότερων συμπερασμάτων. Για συγκέντρωση [EO]:[Li⁺]=12:1, το συμπολυμερές εμφανίζει 1.2 φορές υψηλότερη αγωγιμότητα από την αντίστοιχη του αρχέτυπου συστήματος, ενώ η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη PS-*b*-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺]=8:1 είναι μονάδα.

Οι παρατηρούμενες υψηλές ιοντικές αγωγιμότητες προέρχονται από τη συνεχή αγωγή φάση, τη μειωμένη τάση για σχηματισμό συμπλόκου και την καταστολή της κρυστάλλωσης του PEO. Όλες αυτές οι ιδιότητες προέρχονται από την ειδική μακρομοριακή αρχιτεκτονική (εμβολιασμένη). Ωστόσο, για να βρουν εφαρμογή οι υπο διερεύνηση ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, θα πρέπει να συνδυάζουν την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα με αυξημένο μέτρο ελαστικότητας. Στη συνέχεια, εξετάζουμε τις μηχανικές τους ιδιότητες.

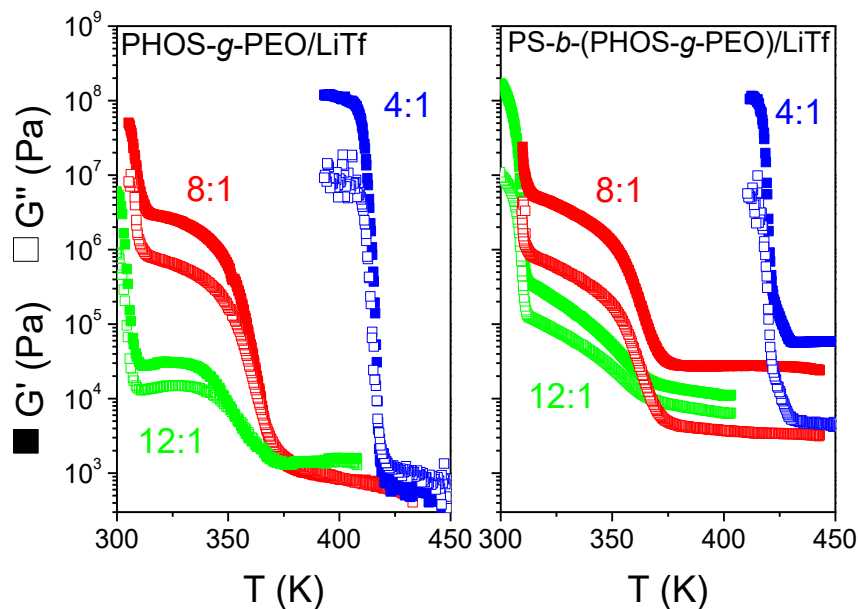
7.5 Ιξωδοελαστική Συμπεριφορά

Οι γραμμικές ιξωδοελαστικές ιδιότητες των εμβολιασμένων και συμπολυμερών-εμβολιασμένων ηλεκτρολυτών δείχνονται στα Σχήματα 7.10 και 7.11. Στο Σχήμα 7.10 απεικονίζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας, G' , και του μέτρου απωλειών, G'' , για τους ηλεκτρολύτες PHOS-*g*-PEO/LiCF₃SO₃ και PS-*b*-(PHOS-*g*-PEO)/LiCF₃SO₃ σε τρεις συγκεντρώσεις άλατος [EO]:[Li⁺] = 12:1, 8:1 και 4:1. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν κάτω από ισόχρονες συνθήκες και κατά την ψύξη.

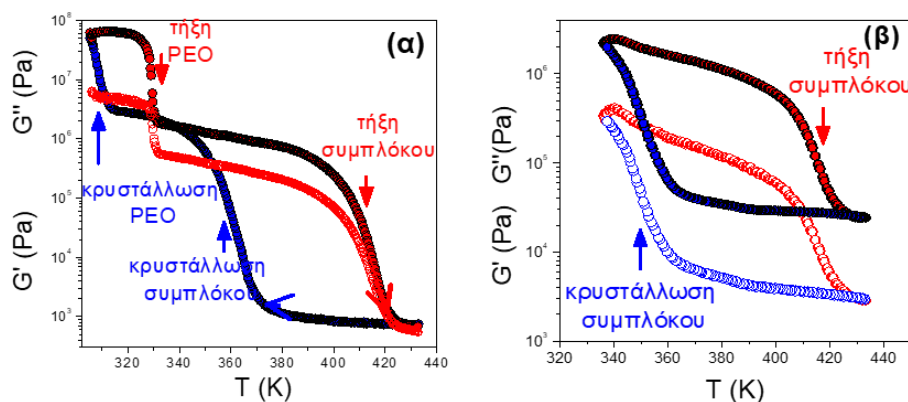
Ξεκινώντας από τους εμβολιασμένους ηλεκτρολύτες, για το σύστημα με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺]=4:1, παρατηρούμε μία απότομη αύξηση του μέτρου αποθήκευσης, από $G' \sim 10^3$ Pa σε $G' \sim 10^8$ Pa, το οποίο σχετίζεται με το σχηματισμό του συμπλόκου. Η δομή αυτή είναι και η μόνη κρυσταλλική φάση σε αυτή τη συγκέντρωση (σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των προηγούμενων τεχνικών). Στους ηλεκτρολύτες με τις πιο αραιές συγκεντρώσεις άλατος ([EO]:[Li⁺]=8:1 και [EO]:[Li⁺]=12:1) παρατηρήσαμε μία αύξηση του μέτρου ελαστικότητας σε δύο βήματα (σε $T \sim 370$ K και σε $T \sim 310$ K), υποδηλώνοντας το σχηματισμό του συμπλόκου και των κρυστάλλων του PEO, αντίστοιχα. Το μέτρο ελαστικότητας στο πλατό του συμπλόκου ήταν ιδιαίτερα διαφορετικό στις τρεις συγκεντρώσεις άλατος: από ένα μέτρο ελαστικότητας της τάξης του $\sim 10^8$ Pa για την 4:1 σύσταση σε 4×10^6 Pa για την 8:1 και σε 3×10^4 Pa για τη 12:1 σύσταση. Το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας του συμπλόκου στις πιο αραιές συγκεντρώσεις είναι σε συμφωνία με τον χαμηλότερο βαθμό κρυστάλλωσης και τους σχεδόν ανεξάρτητους από τη θερμοκρασία ρυθμούς ανάπτυξης των υπερδομών όπως αυτές προέκυψαν από πειράματα POM (Σχήμα 7.4).

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας των PS-*b*-(PHOS-*g*-PEO)/LiCF₃SO₃ ηλεκτρολυτών παρουσιάζει ομοιότητες με τους εμβολιασμένους ηλεκτρολύτες εκτός από δύο διαφορές (Σχήμα 7.10β). Πρώτον, τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών είναι σημαντικά υψηλότερα σε σύγκριση με αυτά των αντίστοιχων PHOS-*g*-PEO/LiCF₃SO₃ ηλεκτρολυτών, για θερμοκρασίες πάνω από την τήξη του συμπλόκου. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το μέτρο αποθήκευσης επηρεάζεται από τη συστάδα του PS (μεμονωμένα μόρια PS μέσα στη μήτρα του PEO – Σχήμα 7.7) παρόλο που δεν σχηματίζει μία συνεχή φάση. Το χαρακτηριστικό αυτό γίνεται εύκολα εμφανές, συγκρίνοντας τα μέτρα ελαστικότητας για τα PHOS-*g*-PEO/LiCF₃SO₃ και PS-*b*-(PHOS-*g*-

PEO)/LiCF₃SO₃ στην ίδια συγκέντρωση άλατος ([EO]:[Li⁺]=8:1) (Σχήμα 7.11). Δεύτερον, το μέτρο αποθήκευσης είναι μεγαλύτερο από το μέτρο απωλειών ($G' > G''$), για ένα ευρύ θερμοκρασιακό εύρος, εκτός από τις θερμοκρασίες κοντά στην κρυστάλλωση του PEO.

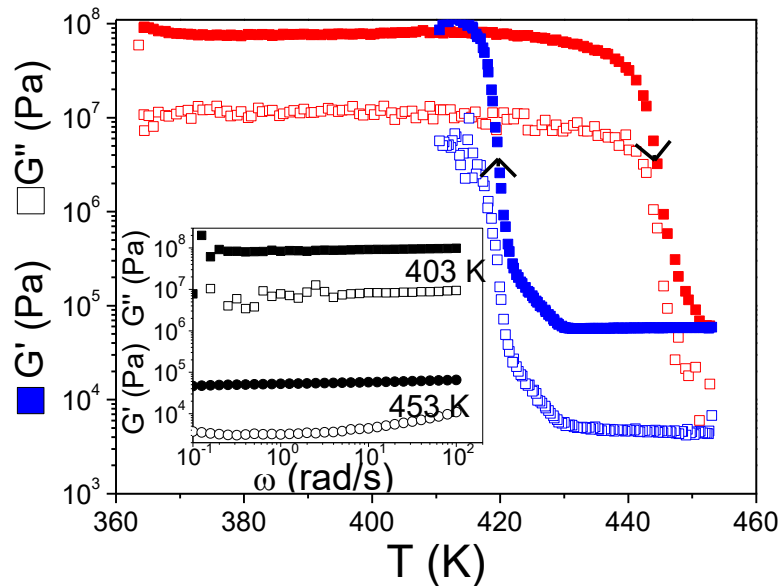


Σχήμα 7.10. Μέτρο αποθήκευσης (γεμάτα σύμβολα) και απωλειών (ανοικτά σύμβολα) κατά την ψύξη με ρυθμό $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ σε μία συχνότητα $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ για τους ηλεκτρολύτες PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ (αριστερά) και PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ (δεξιά) σε τρεις συγκεντρώσεις άλατος: [EO]:[Li⁺] = 12:1 (πράσινο), 8:1 (κόκκινο) και 4:1 (μπλε). Από την αναφορά [4].



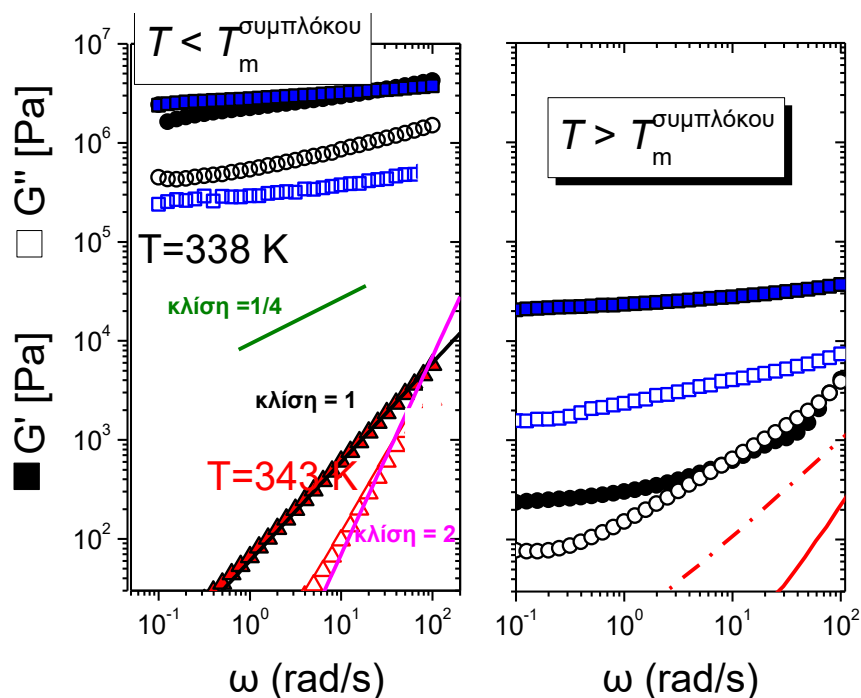
Σχήμα 7.11. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης, G' , και του μέτρου απωλειών, G'' για τους ηλεκτρολύτες (α) PHOS-g-PEO και (β) PS-b-(PHOS-g-PEO) με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺] = 8:1, σταθερή γωνιακή συχνότητα $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, σταθερό ρυθμό ψύξης/θέρμανσης $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ και σταθερό ποσοστό παραμόρφωσης 0.2% και 0.1%, αντίστοιχα.

Μεταξύ των διαφορετικών συγκεντρώσεων, το PS-*b*-(PHOS-*g*-PEO)/LiCF₃SO₃ με τη στοιχειομετρική σύσταση [EO]:[Li⁺]=4:1 είναι αυτό που εμφανίζει το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας (Σχήμα 7.12). Αυτό δεν αποτελεί έκπληξη και σχετίζεται με την υψηλή κρυσταλλικότητα του συμπλόκου (Πίνακας 7.3), καθώς και τους υψηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης που παρατηρήσαμε από τα πειράματα POM (Σχήμα 7.4). Η παρατηρούμενη υστέρηση βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ΔΘΣ και της POM. Επιπλέον, η απουσία εξάρτησης από τη συχνότητα για το μέτρο ελαστικότητας, σε θερμοκρασία 403 K, αποκαλύπτει ότι το σύμπλοκο εμφανίζει μία καθαρά ελαστική συμπεριφορά ($G' \sim \omega^0$, $G'' \sim \omega^0$ και $G' > G''$). Αντίθετα, σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη τήξη του συμπλόκου, $T = 453$ K, εμφανίζει ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Το τελευταίο σημείο θα γίνει κατανοητό στη συνέχεια, όπου συγκρίνονται οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των υπό μελέτη ηλεκτρολυτών σε θερμοκρασίες πάνω από την τήξη του συμπλόκου.



Σχήμα 7.12. Μέτρο αποθήκευσης, G' , (γεμάτα σύμβολα) και μέτρο απωλειών, G'' , (ανοικτά σύμβολα) των ηλεκτρολυτών PS-*b*-(PHOS-*g*-PEO)/LiCF₃SO₃ κατά την ψύξη (μπλε σύμβολα) και την ακόλουθη θέρμανση (κόκκινα σύμβολα) με ρυθμό $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ σε μία γωνιακή συχνότητα $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$. Ένθετο: Μέτρο αποθήκευσης (γεμάτα σύμβολα) και μέτρο απωλειών (ανοικτά σύμβολα) συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία 453 K ($T < T_m^{\text{σύμπλοκο}}$) και σε θερμοκρασία 403 K ($T > T_m^{\text{σύμπλοκο}}$) για τον ηλεκτρολύτη PS-*b*-(PHOS-*g*-PEO)/LiCF₃SO₃ με συγκέντρωση [EO]:[Li⁺] = 4:1. Από την αναφορά [4].

Στη συνέχεια, θα εξετάσουμε το σύστημα με συγκέντρωση $[EO]:[Li^+]=8:1$ επειδή συνδυάζει επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Πιο συγκεκριμένα, τόσο για τους ηλεκτρολύτες PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ όσο και για τους ηλεκτρολύτες PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ οι εξαρτήσεις των μηχανικών μέτρων από τη συχνότητα σε θερμοκρασία 338 K (μία θερμοκρασία όπου το κρυσταλλικό σύμπλοκο είναι η μόνη δομή – Σχήμα 7.13) εμφανίζουν την τυπική απόκριση ενός ιζωδοελαστικού στερεού ($G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^{1/4}$). Αυτό οφείλεται στη σύμπλεξη του PEO με τα ιόντα λιθίου. Αντίθετα, σε θερμοκρασίες πάνω από την τήξη του συμπλόκου (Σχήμα 7.13), τόσο οι “εμβολιασμένοι” όσο και οι “συμπολυμερείς-εμβολιασμένοι” ηλεκτρολύτες, αποκαλύπτουν μία ασθενέστερη ιζωδοελαστική απόκριση. Αυτό οφείλεται σε παροδικές δομές που σχηματίζει ο ηλεκτρολύτης με τις αλυσίδες του PEO, οι οποίες εξακολουθούν να υπάρχουν ακόμη και πάνω από την τήξη του συμπλόκου.



Σχήμα 7.13. Εξάρτηση από τη συχνότητα των, G' (γεμάτα σύμβολα) και G'' , (άδεια σύμβολα) για το καθαρό σύστημα PHOS-g-PEO (κόκκινα σύμβολα, γραμμές) και τους υπό μελέτη ηλεκτρολύτες: PHOS-g-PEO/LiCF₃SO₃ (μαύροι κύκλοι) και PS-b-(PHOS-g-PEO)/LiCF₃SO₃ με συγκέντρωση άλατος $[EO]:[Li^+] = 8:1$, σε μία θερμοκρασία (α) κάτω από την τήξη του συμπλόκου και (β) πάνω από την τήξη του συμπλόκου. Δείχνονται οι γραμμές με κλίσεις 2, 1, 1/4, επίσης δείχνονται.

7.6 Συμπεράσματα

Η μακρομοριακή αρχιτεκτονική επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των ΣΠΗ. Συνεπώς, η επιλογή τη κατάλληλης μακρομοριακής αρχιτεκτονικής είναι ζωτικής σημασίας για τη ρύθμιση των ιδιοτήτων των ΣΠΗ, έτσι ώστε να μπορούν να βρουν εφαρμογή σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Γι' αυτό το λόγο, μελετήσαμε την επίδραση της εμβολιασμένης μακρομοριακής αρχιτεκτονικής (με μικρές και πυκνά εμβολιασμένες αλυσίδες PEO) στις θερμικές, δομικές, μηχανικές ιδιότητες και στην ιοντική αγωγιμότητα. Για να προσδιοριστούν οι επιδράσεις της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής, τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των αρχέτυπων ηλεκτρολυτών. Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες, η εμβολιασμένη αρχιτεκτονική, οδηγεί σε σημαντικά μικρότερο βαθμό κρυστάλλωσης τόσο του PEO όσο και του συμπλόκου. Αυτό αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές απαιτήσεις για την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου. Πράγματι, η καταστολή της κρυστάλλωσης του PEO έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας κατά 1 με 2 τάξεις μεγέθους σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία τήξης του ημι-κρυσταλλικού PEO. Στην πιο σημαντική θερμοκρασιακή περιοχή (για θερμοκρασίες πάνω από την τήξη του PEO), οι ιοντικές αγωγιμότητες των «εμβολιασμένων» ηλεκτρολυτών ήταν παρόμοιες ή και υψηλότερες σε σύγκριση με τους αντίστοιχους αρχέτυπους ηλεκτρολύτες. Είναι η πρώτη φορά στη βιβλιογραφία που αναφέρονται τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας υψηλότερες από τον αρχέτυπο ηλεκτρολύτη, χωρίς την προσθήκη ολιγομερών ή IY. Ωστόσο, ο μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας παραμένει ο ίδιος με τον αρχέτυπο ηλεκτρολύτη. Όσον αφορά τις δομικές ιδιότητες παρατηρήθηκαν παρόμοια χαρακτηριστικά με τον αρχέτυπο ηλεκτρολύτη. Ένα ακόμη σημαντικό πλεονέκτημα της εμβολιασμένης μακρομοριακής αρχιτεκτονικής είναι η σημαντικά αυξημένη μηχανική σταθερότητα σε σύγκριση με το αρχέτυπο σύστημα, σε όλες τις συγκεντρώσεις άλατος. Μεταξύ των ηλεκτρολυτών που μελετήθηκαν, ο ηλεκτρολύτης, PS-*b*-(PHOS-*g*-PEO)/LiCF₃SO₃ με συγκέντρωση άλατος [EO]:[Li⁺] = 8:1, συνδυάζει ταυτόχρονα, με τον ιδανικό (βέλτιστο) τρόπο, υψηλό μέτρο ελαστικότητας ($G' \sim 2 \times 10^6$ Pa) με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ($\sigma_{dc} = 6 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) σε θερμοκρασία 343 K. Συνεπώς, η τροποποίηση της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την ταυτόχρονη αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας και του μέτρου ελαστικότητας. Στο

μέλλον, νέες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές, που οδηγούν σε καταστολή της κρυστάλλωσης τόσο του PEO όσο και του συμπλόκου χρειάζεται να σχεδιαστούν και να διερευνηθούν.

7.7 Αναφορές

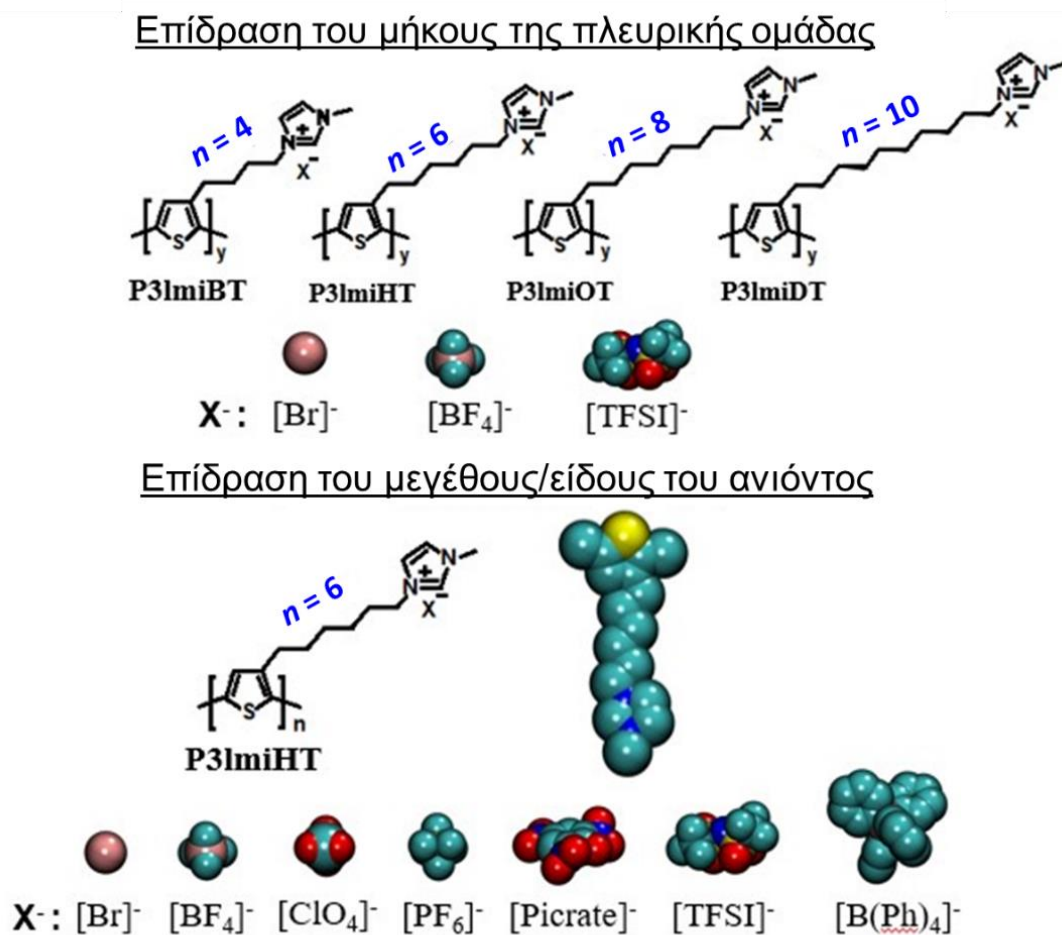
1. Cho, K. Y.; Lee, K-H.; Park, J-K. Preparation, Characterization, and Ion Conductivities of the Polymer Electrolytes Based on Poly(ethylene oxide)-g-Poly(ethylene glycol). *Polym. J.* **2000**, *32* (7), 537-542.
2. Zhang, Y.; Constantini, N.; Mierzwa, M.; Pakula, T.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K. Super Soft Elastomers as Ionic Conductors. *Polymer* **2004**, *45*, 6333–6339.
3. Bates, C. M.; Chang, A. B.; Momcilovic, M.; Jones, S. C.; Grubbs, R. H. ABA Triblock Brush Polymers: Synthesis, Self-Assembly, Conductivity and Rheological Properties. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4967–4973.
4. Zardalidis, G.; Pipertzis, A.; Mountrichas, G.; Pispas, S.; Mexger, M.; Floudas, G. Effect of Polymer Architecture on the Ionic Conductivity. Densely Grafted Poly(ethylene oxide) Brushes Doped with LiTf. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2679-2687.
5. Zardalidis, G.; Ioannou, E.; Pispas, S.; Floudas, G. Relating Structure, Viscoelasticity and Local Mobility to Conductivity in PEO/LiCF₃SO₃ Electrolytes. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2705–2714.
6. Bruce, P. G.; Campbell, S. A.; Lightfoot, P.; Mehta, M. A. Polymer Electrolytes-Structure and Electrode Processes. *Solid State Ionics* **1995**, *78*, 191–198.
7. de Gennes, P.-G. *In Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
8. Yuan, R.; Teran, A. A.; Gurevitch, I.; Mullin, S. A.; Wanakule, N. S.; Balsara, N. P. Ionic Conductivity of Low Molecular Weight Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **2013**, *46*, 914–921.
9. Sax, J.; Ottino, J. M. Modeling of Transport of Small Molecules in Polymer Blends: Application of Effective Medium Theory. *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23*, 165–176.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Ιοντική αγωγιμότητα σε ΠΙΥ με κύρια αλυσίδα πολυθειοφαινίου

8.1 Εισαγωγή – Σύνθεση

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, τα ΠΙΥ τα οποία φέρουν κύρια αλυσίδα από π-συζευγμένα πολυμερή παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς μπορούν να άγουν ταυτόχρονα και ηλεκτρόνια και ιόντα στη κλίμακα του νανομέτρου.¹⁻⁶ Στηριζόμενοι σε αυτό το σκεπτικό, σχεδιάσαμε ΠΙΥ, βασισμένα στο κατιόν του ιμιδαζολίου, αποτελούμενα από μία κύρια αλυσίδα πολυθειοφαινίων.^{7,8} Η χημική δομή των υπό διερεύνηση συστημάτων απεικονίζεται στο Σχήμα 8.1.



Σχήμα 8.1. Χημική δομή των υπό εξέταση πολυηλεκτρολυτών. Από την αναφορά [7,8]

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε από τον Δρ. M Mühlhous στο εργαστήριο του καθ. U. Scherf (πανεπιστήμιο του Bergische στο Wuppertal). Τα μοριακά χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1. Μοριακά χαρακτηριστικά των μη -ιοντικών πολυθειοφαινίων με διαφορετικά μήκη αλκυλομάδων. Από την αναφορά [7].

πολυμερές	M_n^a	M_w^a	D	P_n^c
P3BrBT	3500 ^b	4600 ^b	1.30	16.1
P3BrHT (A)	6700	7500	1.11	27.3
P3BrHT (B)	10300	11200	1.08	41.7
P3BrOT	14100	16300	1.15	51.2
P3BrDT	14900	20800	1.40	49.1

^a σε $g \cdot mol^{-1}$, προσδιορισμένα από SEC (Τετραϋδροφουράνιο)

^b προσδιορισμένα από υψηλής θερμοκρασίας SEC (135°C, 1,3,5- Τριχλωροβενζόλιο)

^c υπολογισμένο από M_n

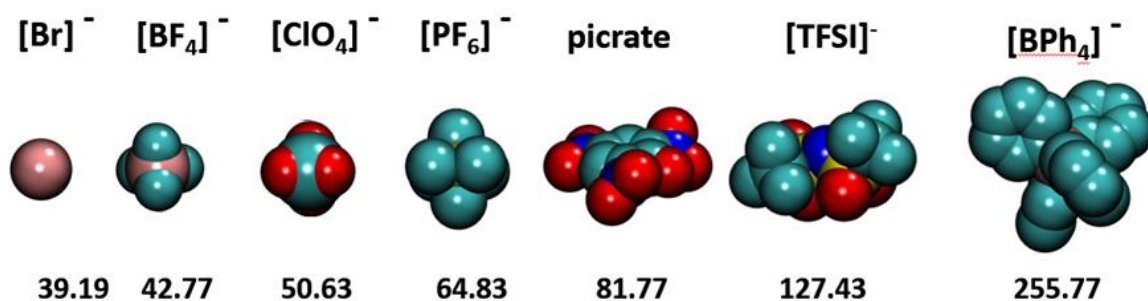
Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση του μεγέθους της πλευρικής ομάδας (από $n = 4$ έως $n = 10$ μεθυλένια) με σταθερά ανιόντα $[Br]^-$, $[BF_4]^-$ και $[TFSI]^-$ καθώς και η επίδραση του μεγέθους/είδους του ανιόντος για 7 διαφορετικά ανιόντα ($[Br]^-$, $[BF_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[picrate]^-$, $[TFSI]^-$ και $[B(Ph)_4]^-$ και σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας ($n = 6$), στις θερμικές, δομικές ιδιότητες καθώς και στην ιοντική αγωγιμότητα.⁷ Στη συνέχεια, συνδυάζοντας πειραματικά αποτελέσματα (μέσω $\Delta\Phi$ με μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης) με θεωρητικούς υπολογισμούς (DFT) προσπαθήσαμε να προσδιορίσουμε τους παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υάλου (ιοντική αγωγιμότητα) καθώς και τον ακριβή μηχανισμό κίνησης του ιόντος.⁸

Αρχικά, θα αναφέρω τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών των ενεργειών σύνδεσης με τη χρήση υψηλής θεωρίας συναρτησιοειδούς της πυκνότητας, που πραγματοποιήθηκαν από τον Δρ. Γ. Παπαμώκο. Στη συνέχεια, οι υπολογισμοί αυτοί θα μας βοηθήσουν στην κατανόηση κάποιων εκ των πειραματικών αποτελεσμάτων.

8.2 Ενέργειες σύνδεσης μέσω υπολογισμών πρώτων αρχών

Από τους θεωρητικούς υπολογισμούς με χρήση θεωρίας συναρτησιοειδούς της πυκνότητας (DFT) εξαγάγαμε πληροφορίες σχετικές με τις ενέργειες σύνδεσης μεταξύ των

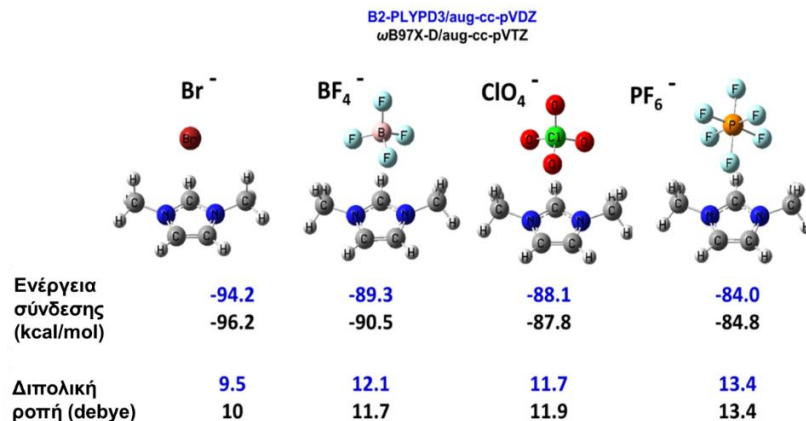
διαφορετικών ανιόντων και του κατιόντος. Αυτό όπως θα δούμε πιο κάτω, είναι πολύ χρήσιμο για την κατανόηση του μηχανισμού της ιοντικής αγωγιμότητας. Αρχικά, υπολογίστηκε ο μοριακός όγκος του κάθε ανιόντος, ο οποίος δείχνεται με αυξανόμενη σειρά στο Σχήμα 8.2 ($[\text{Br}]^- < [\text{BF}_4]^- < [\text{ClO}_4]^- < [\text{PF}_6]^- < [\text{Picrate}]^- < [\text{TFSI}]^- < [\text{BPh}_4]^-$). Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων είναι κυρίως (αλλά όχι αποκλειστικά⁹) ηλεκτροστατική. Συνεπώς, η γνώση του όγκου του ανιόντος βοηθάει να αποκτήσουμε μία πρώτη εικόνα για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb, μεταξύ των διαφορετικών ιοντικών ζευγών. Ωστόσο, οι αλληλεπιδράσεις Coulomb (ενέργειες σύνδεσης μεταξύ των ιόντων), εξαρτώνται και από άλλους παράγοντες (π.χ. διασπορά του φορτίου, συμμετρία του ιόντος), όπως θα δούμε στη συνέχεια.



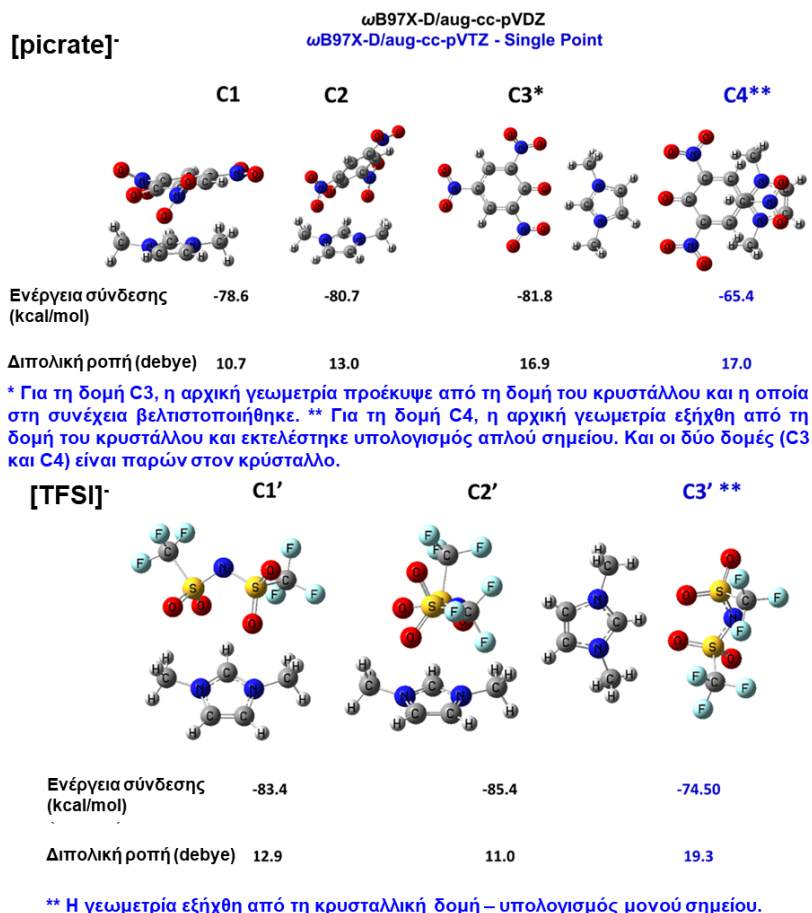
Σχήμα 8.2. Υπολογισμένοι μοριακοί όγκοι των ανιόντων, V_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Από την αναφορά [8].

Οι ενέργειες σύνδεσης των ιοντικών ζευγών με τα πιο συμμετρικά ανιόντα $[\text{dmim}][\text{Br}]^-$, $[\text{dmim}][\text{BF}_4]^-$, $[\text{dmim}][\text{ClO}_4]^-$ and $[\text{dmim}][\text{PF}_6]^-$ δίνονται στο Σχήμα 8.3. Όπως είναι φανερό, το μέγεθος του ανιόντος επηρεάζει την ενέργεια σύνδεσης, καθώς το μικρότερο ανιόν παραμένει στη γειτονιά του κατιόντος. Συνεπώς, το ιόν με τον μικρότερο όγκο ($[\text{Br}]^-$) εμφανίζει την πιο ισχυρή αλληλεπίδραση με το κατιόν. Οι θεωρητικές τιμές της απόστασης ανιόντος-κατιόντος βρίσκονται σε συμφωνία με τις πειραματικές τιμές (όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις WAXS (Πίνακας 8.4).

Οι ενέργειες σύνδεσης για τα πιο ασύμμετρα ιοντικά ζεύγη αναπαρίστανται στο Σχήμα 8.4.



Σχήμα 8.3. Εικονογραφημένη αναπαράσταση, οι ενέργειες σύνδεσης και οι διπολικές ροπές των βελτιστοποιημένων δομών των ιοντικών ζευγών $[\text{dmim}][\text{Br}]$, $[\text{dmim}][\text{BF}_4]$, $[\text{dmim}][\text{ClO}_4]$ and $[\text{dmim}][\text{PF}_6]$. Από την αναφορά [8].

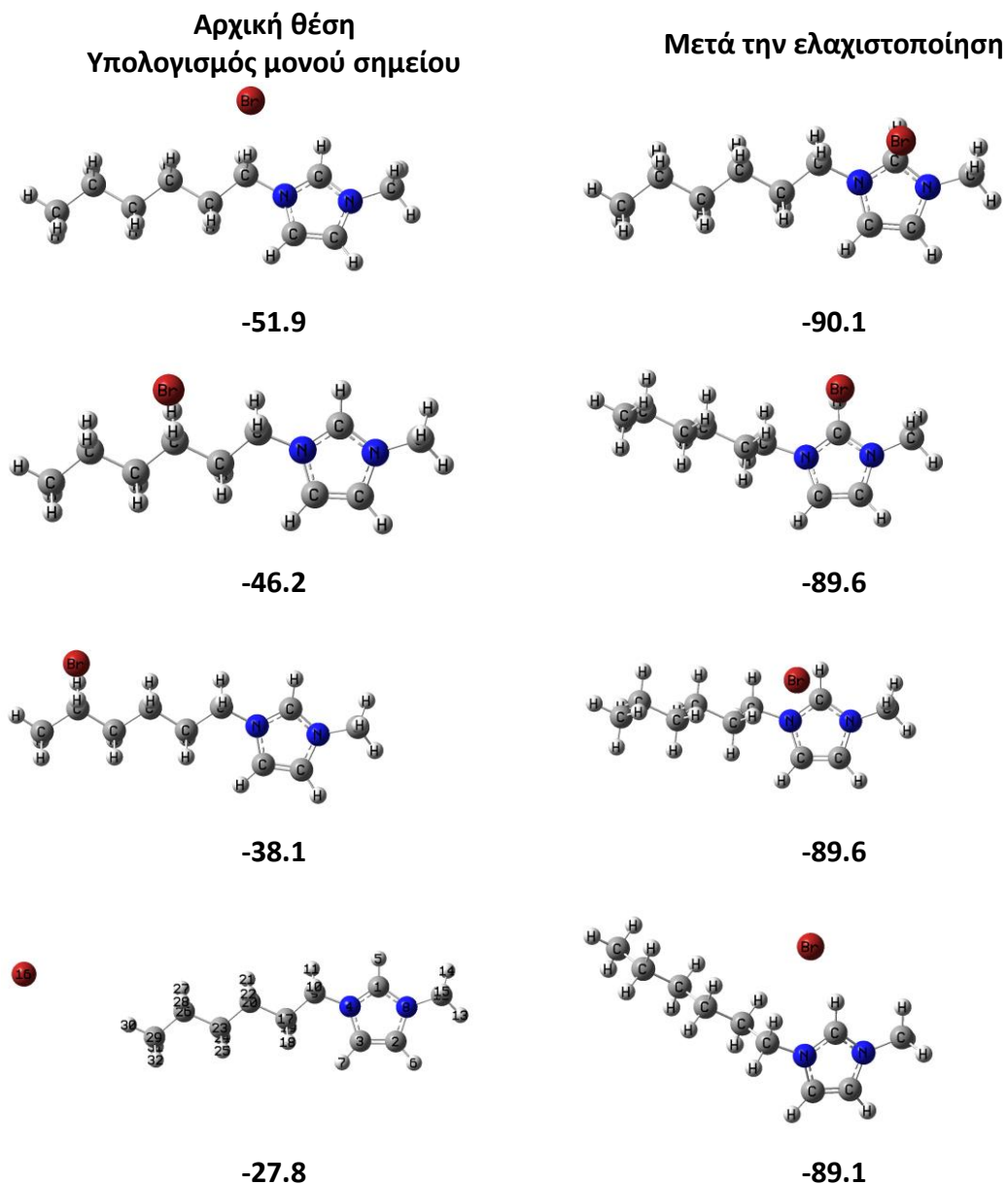


Σχήμα 8.4. Η εικονική αναπαράσταση, οι ενέργειες σύνδεσης και οι διπολικές ροπές των βελτιστοποιημένων δομών των ιοντικών ζευγών $[\text{dmim}][\text{picrate}]$ και $[\text{dmim}][\text{TFSI}]$. Από την αναφορά [8].

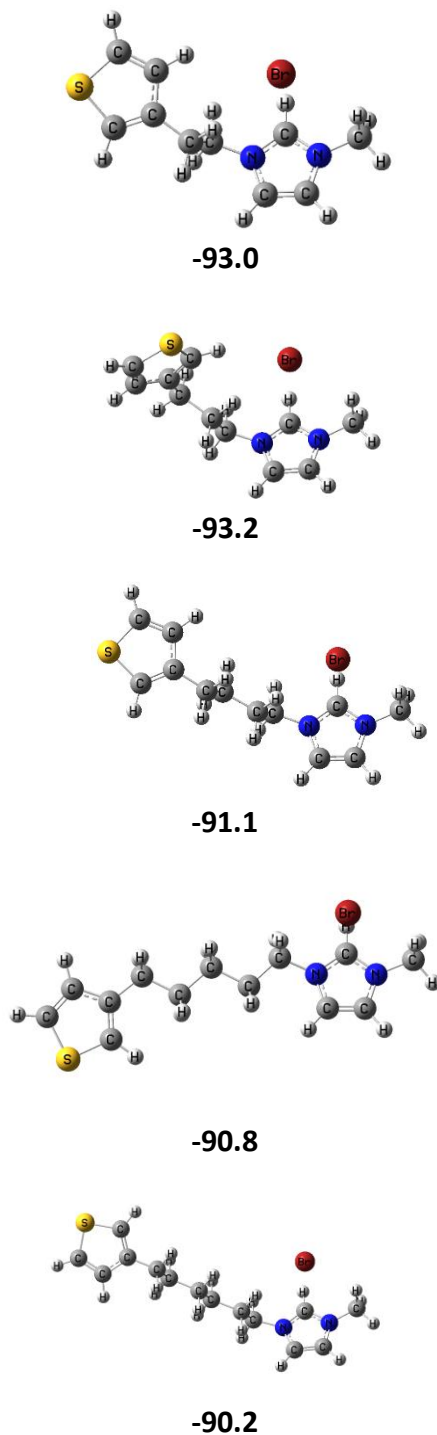
Για το ιοντικό ζεύγος [dmim][Picrate]⁻, η διαμόρφωση με τη χαμηλότερη ενέργεια είναι η **C3** μεταξύ των βελτιστοποιημένων διαμορφώσεων (C1, C2 και C3). Μεταξύ της **C3** και **C4**, η αρχική (η τελευταία) έχει την υψηλότερη (χαμηλότερη) ενέργεια σύνδεσης. Ωστόσο, και οι δύο διαμορφώσεις υπάρχουν στον κρύσταλλο (η **C4** δεν μπορεί να θεωρηθεί ως η μόνη διαμόρφωση).¹⁰ Στην περίπτωση, του ιοντικού ζεύγους [dmim][TFSI]⁻, δείξαμε ότι η **C3'** διαμόρφωση, που προέκυψε από την κρυσταλλική δομή, είναι αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια σύνδεσης.

Παρότι, στις περιπτώσεις των ανιόντων [Picrate]⁻ και [TFSI]⁻, ο 3-D χώρος των διαμορφώσεων δεν ερευνήθηκε συστηματικά (εξαιτίας του απαγορευτικού υπολογιστικού κόστους), τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μεταξύ των διαφορετικών ανιόντων το [Picrate]⁻ και το [TFSI]⁻ εμφανίζουν την ασθενέστερη αλληλεπίδραση με το κατιόν. Στο [TFSI]⁻ συγκεκριμένα, η διασπορά/έκταση του φορτίου κατά μήκος των δεσμών S-N-S, και οι στερεοχημικές επιδράσεις παρέχουν επιπλέον προστασία στο φορτίο.¹¹

Στο επόμενο στάδιο, μελετήθηκε η επίδραση της υποκατάστασης της πλευρικής αλυσίδας στο δακτύλιο του ιμιδαζολίου, στην ενέργεια σύνδεσης. Η αρχική θέση του ιόντος [Br]⁻ επιλέχθηκε να είναι μακριά από το δακτύλιο του ιμιδαζολίου και κοντά στο επιλεγμένο μεθυλένιο της πλευρικής αλυσίδας με μήκος $n = 6$. Οι αρχικές θέσεις, τα αποτελέσματα των υπολογισμών μονού σημείου και οι βελτιστοποιημένες δομές από τους θεωρητικούς υπολογισμούς απεικονίζονται στο Σχήμα 8.5.



Σχήμα 8.5. Επίδραση της θέσης του ανιόντος σε μία πλευρική αλυσίδα που περιέχει έξι μεθυλένια στην ενέργεια σύνδεσης ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) [υπολογισμοί μονού σημείου και βελτιστοποιημένες δομές με επίπεδο θεωρίας και βάση (DFT- ω B97X-D/6-31+g(d,p)]]. Από την αναφορά [8].



Σχήμα 8.6. Επίδραση της τοποθέτησης του ανιόντος στην ενέργεια σύνδεσης ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) με βάση το μήκος της πλευρικής ομάδας – αριθμός (n) των μεθυλενίων – και την παρουσία του δακτυλίου του πολυθειοφαινείου. [βελτιστοποιημένες δομές με επίπεδο θεωρίας και βάση $\text{DFT-}\omega\text{B97X-D/6-31+g(d,p)}$]. Από την αναφορά [8].

Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της απόστασης (μεταξύ κατιόντος -ανιόντος) μειώνει την ενέργεια σύνδεσης σε λιγότερο από το ένα τρίτο της μέγιστης αλληλεπίδρασης (όπως δείχνεται από υπολογισμούς μονού σημείου). Ωστόσο, η ακόλουθη ελαχιστοποίηση, οδηγεί το ανιόν στη θέση μέγιστης αλληλεπίδρασης με το κατιόν. Επίσης, βρέθηκε ότι η πλευρική ομάδα μπορεί να αλληλοεπιδράσει με το ανιόν του $[\text{Br}]^-$, (εξαιτίας των μικρών διαφορών στις ενέργειες σύνδεσης).

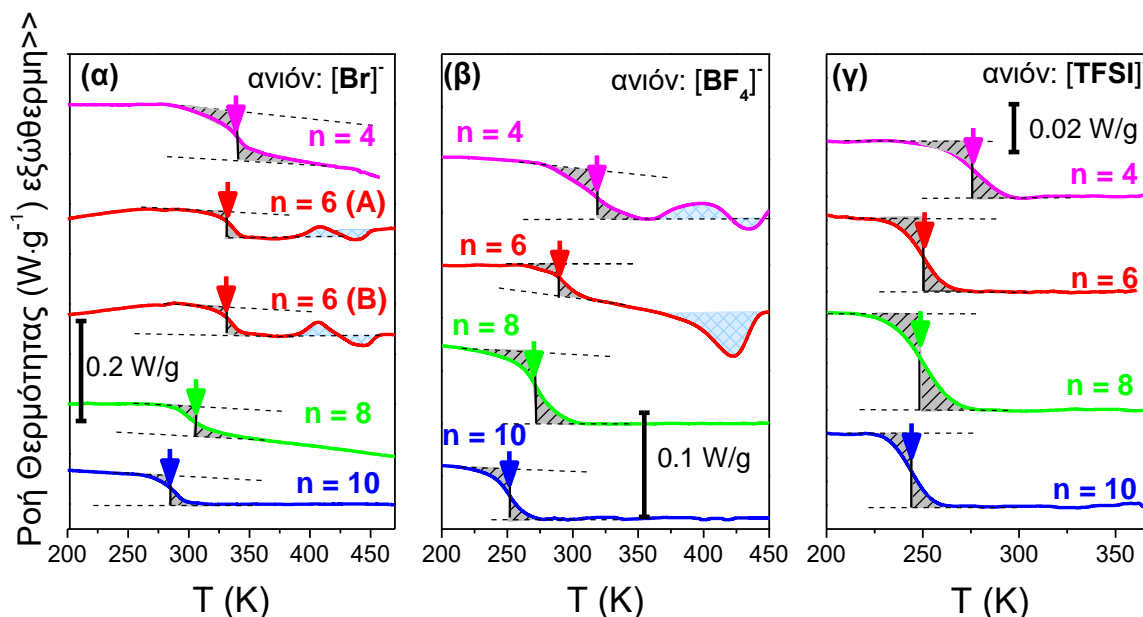
Σε ένα ακόλουθο τρίτο στάδιο, μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας του διακτύλιου από θειοφαινίου με ένα μεταβαλλόμενο μήκος της πλευρικής ομάδας ($n = 2 - 6$) στην ενέργεια σύνδεσης για το ιοντικό ζεύγος $[\text{dmim}][\text{Br}]^-$. Βρέθηκε, ότι για τα μικρά μήκη της πλευρικής ομάδας ($n = 2, 3$) ο δακτύλιος του θειοφαινίου μπορεί να συνεισφέρει στην αλληλεπίδραση και να σταθεροποιήσει το ανιόν πλησίον του ιμιδαζολικού διακτύλιου. Ως αποτέλεσμα, παρατηρήσαμε αύξηση της ενέργειας σύνδεσης κατά περίπου $\sim 3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Η επιπρόσθετη σταθεροποίηση του $[\text{Br}]^-$ από το δακτύλιο του θειοφαινίου έχει σημαντική επίδραση τόσο στην ενέργεια σύνδεσης όσο και στην ευκινησία της πλευρικής ομάδας, όπως θα συζητηθεί παρακάτω.

Συνοψίζοντας, οι DFT υπολογισμοί έδειξαν ότι μεταξύ των διαφορετικών ανιόντων, αυτά που εμφανίζουν την ασθενέστερη αλληλεπίδραση με τον ιμιδαζολικό διακτύλιο είναι τα ανιόντα $[\text{Picrate}]^-$ και $[\text{TFSI}]^-$. Για το ανιόν $[\text{TFSI}]^-$, τόσο ο μεγάλος όγκος του ανιόντος όπως επίσης και η διασπορά του φορτίου κατά μήκος των δεσμών S-N-S, συντελούν στη μείωση της ενέργειας αλληλεπίδρασης. Για τα περισσότερα συμμετρικά ανιόντα, η ενέργεια σύνδεσης βρέθηκε να είναι ευθέως ανάλογη του όγκου του ανιόντος. Επιπλέον, παρατηρήσαμε ότι ο δακτύλιος του θειοφαινίου σταθεροποιεί το ανιόν πλησίον του ιμιδαζολικού δακτύλιου και αυτή η επίδραση είναι πιο έντονη για τα μικρότερα μήκη των πλευρικών ομάδων.

8.3 Επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας

8.3.1 Θερμικές ιδιότητες

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση από το αυξανόμενο μήκος της πλευρικής ομάδας για τρία σταθερά ανιόντα ($[\text{Br}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ και $[\text{TFSI}]^-$) στις θερμικές ιδιότητες μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης. Τα αντίστοιχα θερμογράφηματα κατά τον δεύτερο κύκλο θέρμανσης απεικονίζονται στο Σχήμα 8.7.



Σχήμα 8.7. Θερμογραφήματα $\Delta\Theta\Sigma$ για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες βασιζόμενους σε ΠΙΥ με κύρια αλυσίδα από πολυθειοφαινίου με διαφορετικά μήκη των πλευρικών ομάδων ($n = 4, 6, 8$ and 10) και σταθερό ανιόν: (α) $[\text{Br}]^-$, (β) $[\text{BF}_4]^-$ και (γ) $[\text{TFSI}]^-$. Οι μετρήσεις αναφέρονται στο δεύτερο κύκλο θέρμανσης με ρυθμό $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Τα θερμογραφήματα είναι μετατοπισμένα κατακόρυφα. Τα βέλη υποδεικνύουν τη θερμοκρασία υάλου. Από τις αναφορές [7,8].

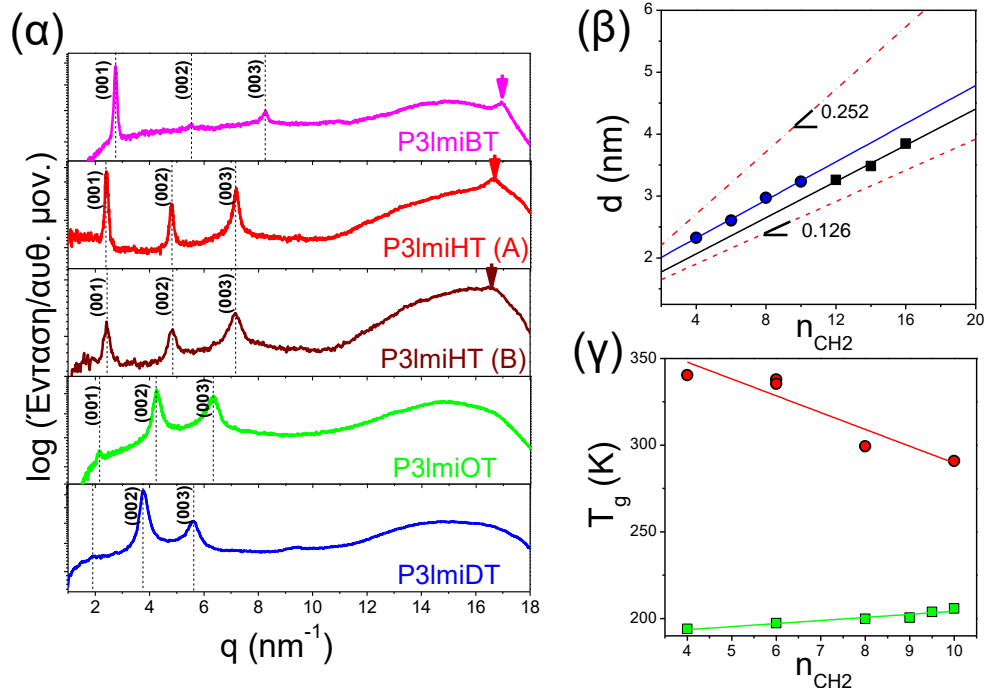
Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών με σταθερό ανιόν το $[\text{Br}]^-$, τα θερμογραφήματα δείχνουν μία σημαντική μείωση της θερμοκρασίας υάλου, T_g , από 335 K για το $\text{P3ImiBT}/[\text{Br}]^-$ ($n = 4$) σε 283 K για το $\text{P3ImiDT}/[\text{Br}]^-$ ($n = 10$). Αντίστοιχα και για τα ΠΙΥ με σταθερά ανιόντα $[\text{BF}_4]^-$ ($[\text{TFSI}]^-$, υπάρχει μία σημαντική μείωση της θερμοκρασίας υάλου, T_g , από 315 K (282 K) για $n = 4$ μεθυλένια σε 255 K (245 K) για $n = 10$ μεθυλένια στην πλευρική ομάδα. Το φαινόμενο της μείωσης της θερμοκρασίας υάλου με την αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας, είναι γνωστό ως φαινόμενο “εσωτερικής πλαστικοποίησης”. Αυτή η επίδραση έχει μελετηθεί διεξοδικά σε προηγούμενες εργασίες σε μία σειρά από πολυ(n -αλκυλο μεθακρυλικούς μεθυλεστέρες).^{12,13} Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση του μοριακού βάρους στις θερμικές ιδιότητες για δύο ηλεκτρολύτες με μήκος της πλευρικής ομάδας ίσο με, $n = 6$, και με ανιόν το $[\text{Br}]^-$ ($\text{P3ImiHT}/[\text{Br}]^-$ (συμβολίζονται με (A) και (B), Πίνακας 1.1). Παρατηρήσαμε ότι οι ηλεκτρολύτες διαφορετικού μοριακού βάρους εμφανίζουν παρόμοια θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά. Ένα ακόμη αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό, είναι οι πρώτης τάξης μεταβάσεις (κρυστάλλωση, κρυστάλλωση κατά την

ψύξη και τήξη) που παρατηρήθηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες για τους ηλεκτρολύτες με ανιόντα $[\text{Br}]^-$ και $[\text{BF}_4]^-$ και μήκος της πλευρικής ομάδας ίσο με 4 και 6 μεθυλένια. Το χαρακτηριστικό αυτό υποδηλώνει αργά κινητικά φαινόμενα που σχετίζονται με την οργάνωση του συστήματος.

8.3.2 Αυτο-οργάνωση

Στη συνέχεια διερευνήσαμε την επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας στην αυτο-οργάνωση και τη μορφολογία των υπό εξέταση ηλεκτρολυτών μέσω της Περίθλασης ακτίνων-Χ σε ευρείες γωνίες. Η επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας στην αυτο-οργάνωση, για τους πολυηλεκτρολύτες με σταθερό ανιόν ($[\text{Br}]^-$), απεικονίζεται στο Σχήμα 8.8α. Παρατηρήθηκαν, ανακλάσεις Bragg με λόγους 1:2:3, που αντιστοιχούν σε φυλλοειδή μορφολογία. Η φυλλοειδής - σμηκτική μορφολογία αποτελείται από νανοφασικά διαχωρισμένες περιοχές των κύριων αλυσίδων από τις πλευρικές ομάδες (Σχήμα 8.5), σε αναλογία με τους πολυ(*n*-αλκυλο μεθεκρυλικούς μεθυλεστέρες).¹² Το πάχος της φυλλοειδούς μορφολογίας αυξήθηκε από 2.28 nm για το P3ImiBT/ $[\text{Br}]^-$ σε 3.37 nm για το P3ImiDT/ $[\text{Br}]^-$ (Σχήμα 8.8β). Ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα σύμφωνα με την βιβλιογραφία, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3. Επιπλέον, αυτό το αποτέλεσμα βρίσκεται σε συμφωνία με την περίπτωση των αντίστοιχων καθαρών ΙΥ που φέρουν το ίδιο ανιόν του $[\text{Br}]^-$ (Σχήμα 8.8β). Ωστόσο, παρατηρήθηκε μία αντίθετη εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου από τον αριθμό των μεθυλενίων της πλευρικής ομάδας στα ΠΠΥ σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ΙΥ.¹⁴ Στα πρώτα, η μειούμενη θερμοκρασία υάλου αντανακλά την αυξανόμενη ευκινησία της κύριας αλυσίδας μέσω του φαινομένου της εσωτερικής πλαστικοποίησης, ενώ στα τελευταία η αυξανόμενη θερμοκρασία υάλου αντανακλά την επίδραση των άκρων της αλυσίδας όπως και στα ολιγομερή.

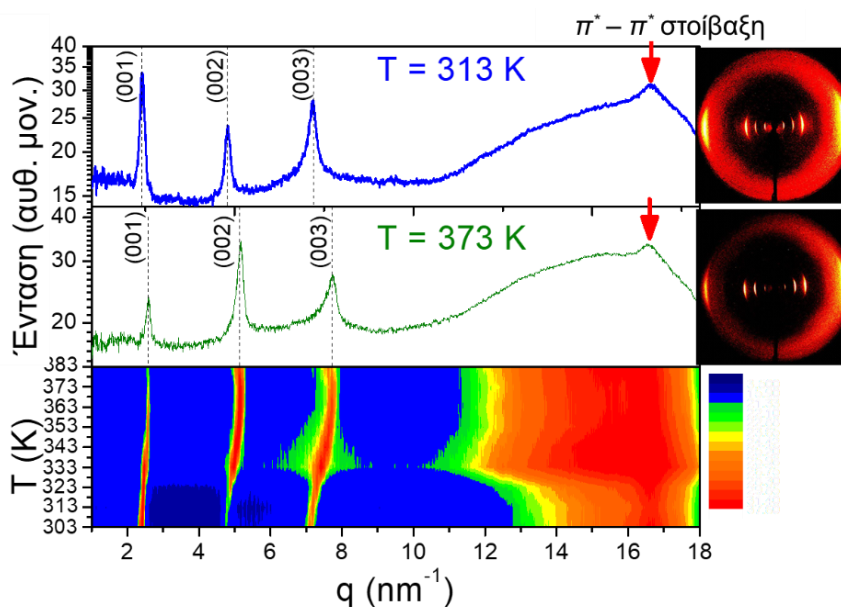
Με ενδιαφέρον, παρατηρήσαμε ότι η ένταση της ανάκλασης (001) είναι ελαττωμένη σε σχέση με τις ανακλάσεις (002) και (003). Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στη συνεισφορά των ιοντικών ομάδων. Επιπλέον, σε υψηλότερες τιμές του ανύσματος σκέδασης, υπάρχει μία ανάκλαση στην κορυφή ενός ευρέως “υποβάθρου”. Η ανάκλαση προέρχεται από την αλληλεπικάλυψη των $\pi^*-\pi^*$ μοριακών τροχιακών των θειοφαινίων (χαρακτηριστική απόσταση ~ 0.35 nm) ενώ το ευρύ υπόβαθρο αντανακλά τις συσχετίσεις μεταξύ των διαφορετικών πλευρικών αλκυλομάδων.



Σχήμα 8.8. (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ σε ευρείες γωνίες για το P3ImiBT (ροζ γραμμή), P3ImiHT (A) (κόκκινη γραμμή), P3ImiHT (B) (σκούρα κόκκινη γραμμή), P3ImiOT (πράσινη γραμμή) και P3ImiDT (μπλε γραμμή) σε θερμοκρασία 313 K. Οι διακεκομμένες γραμμές δίνουν τις θέσεις και τους (hkl) δείκτες από τις ανακλάσεις Bragg που αντιστοιχούν στη φυλλοειδή μορφολογία. Τα βέλη υποδηλώνουν τη θέση της π^* - π^* στοίβαξης. (β) Το πάχος της φυλλοειδούς μορφολογίας συναρτήσεως του αριθμού των μεθυλενίων της πλευρικής ομάδας για τα υπό εξέταση ΠΙΥ (κύκλοι) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα καθαρά ΙΥ, τα οποία φέρουν το ίδιο ανιόν ([Br-]) (τετράγωνα). Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν γραμμικές προσομοιώσεις των δεδομένων. Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν γραμμές με κλίσεις 0.252 και 0.126, όπως υποδηλώνεται. (γ) Η θερμοκρασία γάλου σαν συνάρτηση του αριθμού των μεθυλενίων της πλευρικής ομάδας για τα ΠΙΥ (κύκλοι) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ΙΥ¹⁴ (τετράγωνα) που φέρουν το ίδιο ανιόν ([Br-]). Οι γραμμές είναι οδηγοί για το μάτι. Από την αναφορά [7].

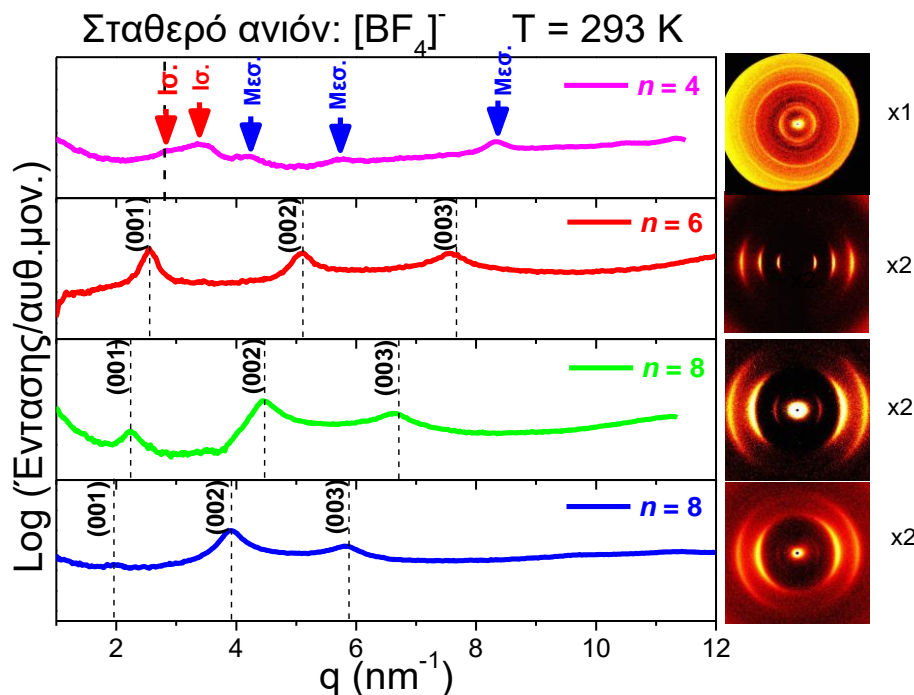
Εξαιρετικά ενδιαφέροντα ήταν η μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Παρατηρήσαμε ότι η θέρμανση του ηλεκτρολύτη P3ImiHT/[Br] (Σχήμα 8.9) έχει ως αποτέλεσμα ανακλάσεις διαφορετικής έντασης για τη φυλλοειδή μορφολογία. Αυτό σχετίζεται με τη μεταβολή της αντίθεσης του συστήματος για τις ακτίνες-Χ. Οι αντίστοιχες 2-D παραστάσεις, περιέχουν επιπλέον πληροφορίες ως προς τον προσανατολισμό της κύριας αλυσίδας σε σχέση με τον άξονα της ίνας. Αρχικά, σημειώνουμε ότι οι ανακλάσεις από τη φυλλοειδή νανοδομή και από την π^* - π^* στοίβαξη των κύριων αλυσίδων εμφανίζονται στον ισημερινό. Εφόσον, ο άξονας της ίνας

τοποθετήθηκε κατακόρυφα και η δέσμη των ακτίνων-X κάθετα στην ίνα, αποκαλύπτεται ότι οι αλυσίδες του πολυμερούς είναι προσανατολισμένες κατά μήκος του άξονα της ίνας. Επιπλέον, το διδιάστατο γράφημα της έντασης, το οποίο πάρθηκε κατά τη διάρκεια της πρώτης θέρμανσης της ίνας, αποκαλύπτει μία μειούμενη απόσταση κύριας-κύριας αλυσίδας με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό το αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι η ίνα βρίσκεται εκτός ισορροπίας (προέρχεται από τη γρήγορη ψύξη από την θερμοκρασία εξώθησης στους 323 K).



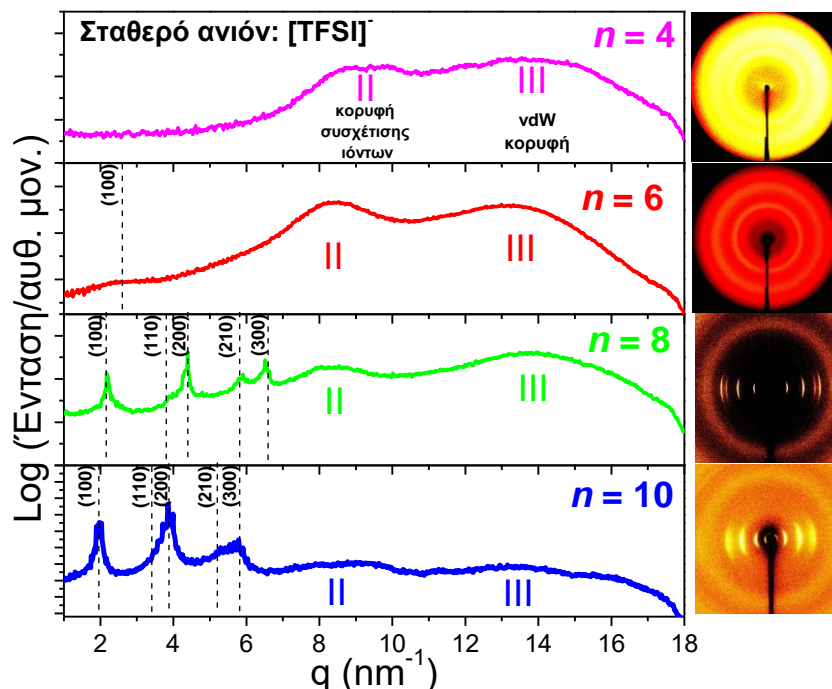
Σχήμα 8.9. Διαγράμματα WAXS για τον ηλεκτρολύτη του τύπου $P3ImiHT/[Br]^-$ (Α) σε θερμοκρασίες: 313 K (πάνω) και 373 K (μέση), κατά τη θέρμανση. Οι διακεκομμένες γραμμές δίνουν τις θέσεις και τους (hkl) δείκτες από τις ανακλάσεις Bragg που αντιστοιχούν στη φυλλοειδή μορφολογία. Δεξιά, απεικονίζονται οι διδιάστατες εικόνες WAXS από προσανατολισμένες ίνες στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. (Κάτω) Διδιάστατο γράφημα έντασης WAXS κατά τη θέρμανση. Από την αναφορά [7].

Το Σχήμα 8.10 αναφέρεται στην επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας στην αυτο-οργάνωση για σταθερό ανιόν ($[BF_4^-]$).



Σχήμα 8.10. Διαγράμματα WAXS για τους πολυηλεκτρολύτες βασιζόμενους σε κατιονικά πολυθειοφαινία με σταθερό ανιόν $[\text{BF}_4]^-$ και διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας; $n = 4$ (ματζέντα γραμμή), $n = 6$ (κόκκινη γραμμή), $n = 8$ (πράσινη γραμμή) και $n = 10$ (μπλε γραμμή) σε θερμοκρασία 293 K. Οι διακεκομμένες γραμμές δίνουν τις θέσεις και τους δείκτες (hkl) από τις ανακλάσεις Bragg που αντιστοιχούν σε μία φυλλοειδή μορφολογία. Τα βέλη δείχνουν τις θέσεις των μεσημβρινών (μπλε κάθετα βέλη) και ισημερινών (κόκκινα κάθετα βέλη) ανακλάσεων του ηλεκτρολύτη P3ImiBT/ $[\text{BF}_4]^-$. Δεξιά, απεικονίζονται οι διδιάστατες εικόνες WAXS, των αντίστοιχων ηλεκτρολυτών, από προσανατολισμένες ίνες. Από την αναφορά [8].

Παρατηρήσαμε ότι οι ηλεκτρολύτες με σταθερό ανιόν το $[\text{BF}_4]^-$ εμφανίζουν ασθενώς οργανωμένα στρώματα (σαν σμηκτικά) σε αντίθεση με τα εξαιρετικά οργανωμένα στρώματα στην περίπτωση του σταθερού ανιόντος $[\text{Br}]^-$. Πρώτης και υψηλότερης τάξης ανακλάσεις Bragg με λόγους 1:2:3 που αντιστοιχούν σε μία φυλλοειδή μορφολογία ήταν εμφανείς για όλους τους πολυηλεκτρολύτες P3ImiXT/ $[\text{BF}_4]^-$ εκτός από τον ηλεκτρολύτη P3ImiBT/ $[\text{BF}_4]^-$ (με $n = 4$ μεθυλένια στην πλευρική ομάδα). Ο πολυηλεκτρολύτης αυτός οργανώνεται σε μία διαφορετική μοναδιαία κυψελίδα, η οποία χαρακτηρίζεται από δύο ισημερινές και τρεις μεσημβρινές ανακλάσεις. Το πάχος της νανοδομής αυξάνεται από 1.8 nm σε 2.3 nm πηγαίνοντας από $n = 4$ μεθυλένια σε $n = 10$ μεθυλένια στην πλευρική ομάδα, όμοια με την περίπτωση που έχουμε σταθερό ανιόν το $[\text{Br}]^-$.



Σχήμα 8.11. Διαγράμματα WAXS για ΠΙΥ με σταθερό ανιόν το $[TFSI]^-$ και διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας; $n = 4$ (ματζέντα γραμμή), $n = 6$ (κόκκινη γραμμή), $n = 8$ (πράσινη γραμμή) και $n = 10$ (μπλε γραμμή) σε θερμοκρασία 293 K. Οι διακεκομμένες γραμμές δίνουν τις θέσεις και τους δείκτες (hkl) από τις ανακλάσεις Bragg που αντιστοιχούν σε μία εξαγωνική μορφολογία. Οι κορυφές II και III αντιστοιχούν στη κορυφή συσχέτισης των ιόντων και στη vdW κορυφή, αντίστοιχα^{15,16}. Δεξιά, απεικονίζονται οι διδιάστατες εικόνες WAXS από προσανατολισμένες ίνες για τους αντίστοιχους ηλεκτρολύτες. Από την αναφορά [8].

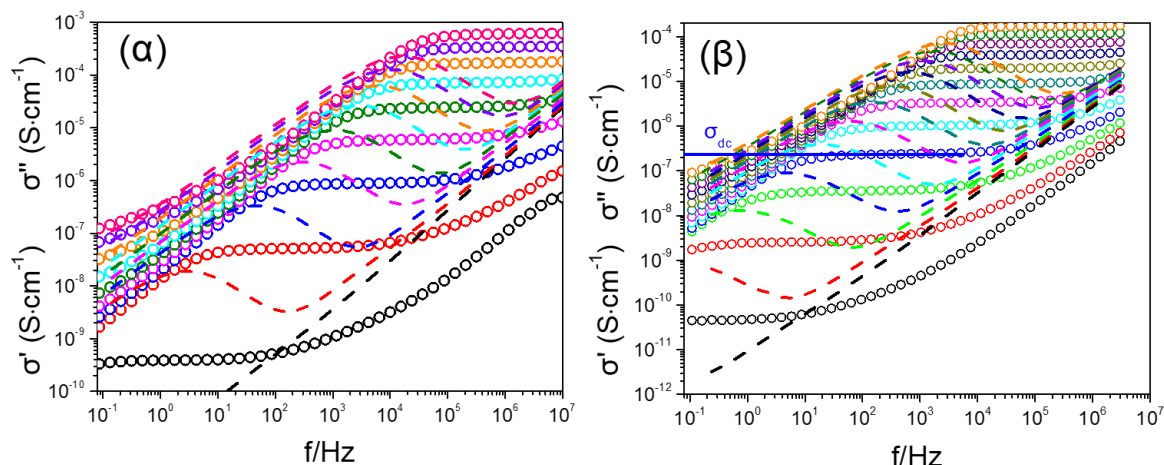
Στη συνέχεια μελετήσαμε τα δομικά χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτών με σταθερό ανιόν το $[TFSI]^-$ (Σχήμα 8.11). Υπενθυμίζουμε εδώ το ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο $[TFSI]^-$ με βάση τους υπολογισμούς της ενέργειας σύνδεσης. Τα WAXS διαγράμματα για τα ΠΙΥ/ $[TFSI]^-$ και με $n = 8$ και 10 μεθυλένια στην πλευρική ομάδα δείχνουν μία ομάδα από ισημερινές ανακλάσεις με λόγους $1: 3^{1/2}: 4^{1/2}: 7^{1/2}: 9^{1/2}$, που αντιστοιχούν στις (100), (110), (200), (210) και (300) ανακλάσεις μίας εξαγωνικής μοναδιαίας κυψελίδας (Σχήμα 8.11). Για την εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα, το πάχος της νανοδομής, d_I , υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$d_I = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{2\pi}{q_I}} \quad (8.1)$$

Παρατηρούμε ότι αυξάνεται από 2.9 nm για τον P3ImiHT/[TFSI]⁻ σε 3.75 nm για τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη του τύπου P3ImiDT/[TFSI]⁻. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι το μεγάλο ανιόν [TFSI]⁻ μπορεί να ενσωματωθεί σε ένα εξαγωνικό πλέγμα (hpc), εξαιτίας πιθανότατα του περισσότερου διαθέσιμου χώρου που υπάρχει σε αυτή τη μορφολογία. Από την άλλη πλευρά, οι άλλοι δύο πολυηλεκτρολύτες με 4 και 6 μεθυλένια στην πλευρική ομάδα παραμένουν στην άμορφη φάση. Επιπλέον, παρατηρήσαμε δύο ευρείες ανακλάσεις σε υψηλότερα q ($q_{II} \sim 9 \text{ nm}^{-1}$ και $q_{III} \sim 13 \text{ nm}^{-1}$). Η πρώτη, αντιστοιχεί στην συσχέτιση ιόντων ιδίου φορτίου (κατιόντος – κατιόντος και ανιόντος – ανιόντος), όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3.^{15,16} Η δεύτερη, αντιστοιχεί στην vdW κορυφή (αποστάσεις περίπου 4-5 Å), και σχετίζεται με τις van der Waals (vdW) αλληλεπιδράσεις των ατόμων. Ως εκ τούτου, οι ηλεκτρολύτες που φέρουν τα ανιόντα [Br]⁻ και [BF₄]⁻ εμφανίζουν κυρίως φυλλοειδή μορφολογία (ή σημκτικά στρώματα) και οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες που φέρουν το ανιόν [TFSI]⁻ εμφανίζουν κυρίως εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα (Σχήμα 8.17). Στη συνέχεια, συγκρίναμε τα δομικά χαρακτηριστικά για σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας ($n = 6$) και διαφορετικά ανιόντα, όπως αναλύεται διεξοδικά στο Κεφάλαιο 8.3.2. Μία επακόλουθη ερώτηση είναι πως αυτά τα δομικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν την ιοντική αγωγιμότητα;

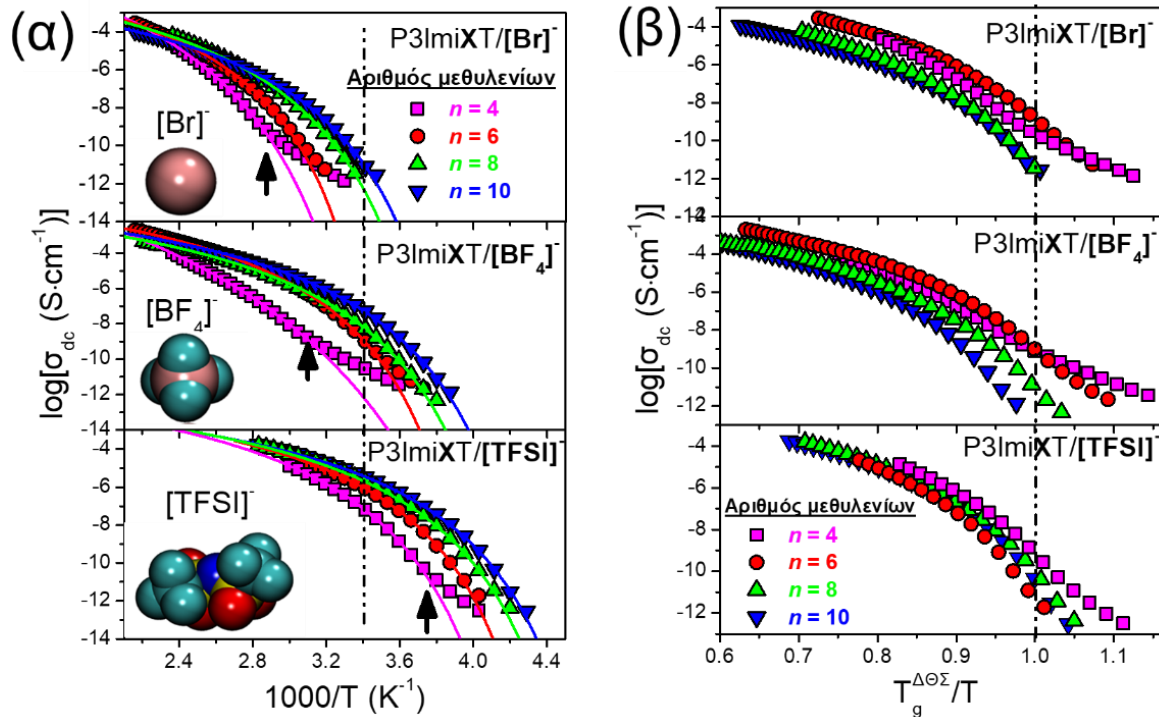
8.3.3 Ιοντική αγωγιμότητα

Το επόμενο βήμα ήταν η μελέτη της επίδρασης του μήκους της πλευρικής ομάδας στην dc-αγωγιμότητα. Στο Σχήμα 8.12(α) φαίνεται το πραγματικό και φανταστικό μέρος της μιγαδικής συνάρτησης της αγωγιμότητας, $\sigma^*(\omega)$, ως συνάρτηση της συχνότητας για τον ηλεκτρολύτη P3ImiHT/[Br]⁻ για ένα εύρος θερμοκρασιών. Όπως έχουμε περιγράψει, η τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας έχει προκύψει από το πλατό του, $\sigma'(\omega)$, στην ενδιάμεση περιοχή των συχνοτήτων.



Σχήμα 8.12. Πραγματικό, σ' (σύμβολα), και φανταστικό, σ'' (διακεκομμένες γραμμές) μέρος της αγωγιμότητας για τους ηλεκτρολύτες βασιζόμενους σε ΠΠΥ: (α) P3lmiDT/[BF₄]⁻ (στο θερμοκρασιακό εύρος από 273 K σε 433 K, με βήματα 20 K, κατά τη θέρμανση) και (β) P3lmiDT/[TFSI]⁻ (στο θερμοκρασιακό εύρος από 243 K έως 353 K, κατά τη θέρμανση).

Η γραφική παράσταση των τιμών της dc-αγωγιμότητας για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες με διαφορετικό μήκος της πλευρικής ομάδας και σταθερά ανιόντα: [Br]⁻, [BF₄]⁻ και [TFSI]⁻ σαν συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας απεικονίζεται στο Σχήμα 8.13. Για σταθερό ανιόν και διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας, οι dc-αγωγιμότητες μπορούν να διαφέρουν κατά αρκετές τάξεις μεγέθους (πάνω από τρεις δεκάδες). Αυτό αποδίδεται στις αρκετά διαφορετικές θερμοκρασίες υάλου, εξαιτίας του φαινομένου της εσωτερικής πλαστικοποίησης. Επιπλέον, στους ηλεκτρολύτες με τα μικρότερα μήκη της πλευρικής ομάδας, ο δακτύλιος του θειοφαινίου αλληλεπιδρά ισχυρότερα με το ευκίνητο ανιόν, όπως προέκυψε από τους DFT υπολογισμούς. Αυτή η επιπρόσθετη αλληλεπίδραση μεταξύ της κύριας αλυσίδας και του ανιόντος μειώνει την ευκινησία του. Ως αποτέλεσμα η ιοντική αγωγιμότητα μειώνεται πηγαίνοντας από τα μεγαλύτερα στα πιο μικρά μήκη της πλευρικής ομάδας.



Σχήμα 8.13. (α) Dc-αγωγιμότητα των πολυμερικών ηλεκτρολυτών βασιζόμενων σε πολυθειοφαινεία με διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας και σταθερά ανιόντα: (πάνω) $[\text{Br}^-]$, (μέση) $[\text{BF}_4^-]$ και (κάτω) $[\text{TFSI}^-]$, κατά τη θέρμανση. Οι συνεχείς γραμμές είναι προσομοιώσεις της VFT εξίσωσης για την αγωγιμότητα (Εξ. 8.2). Τα βέλη δείχνουν τη θερμοκρασία αποσύζευξης για τους αντίστοιχους P3lmiBT πολυηλεκτρολύτες. (β) Η dc-αγωγιμότητα σαν συνάρτηση της ανοιγμένης θερμοκρασίας για διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας και σταθερό ανιόν: $[\text{Br}^-]$ (πάνω), $[\text{BF}_4^-]$ (μέση) και $[\text{TFSI}^-]$ (κάτω), κατά τη θέρμανση. Χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές της θερμοκρασίας υάλου από τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης. Από τις αναφορές [7,8].

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας, $\sigma_{dc}(T)$, ακολουθεί την VFT εξίσωση γραμμένη για την αγωγιμότητα, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (8.2)$$

Εδώ σ_0 , είναι η dc-αγωγιμότητα στο όριο των πολύ υψηλών θερμοκρασιών, B , είναι μία παράμετρος ενεργοποίησης και T_0 , είναι η ιδανική θερμοκρασία υάλου. Οι παράμετροι της VFT εξίσωσης συνοψίζονται στον Πίνακα 8.2.

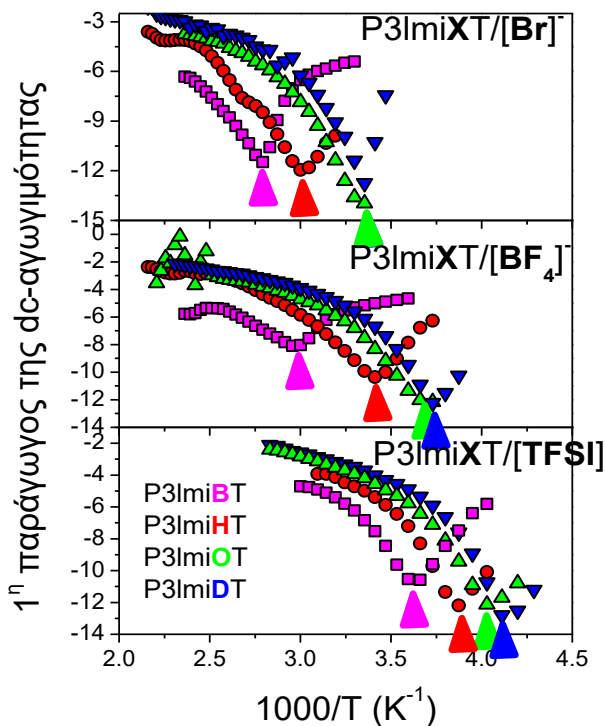
Πίνακας 8.2. Παράμετροι της εξίσωσης Vogel - Fulcher - Tammann (VFT) για την dc-αγωγιμότητα για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες βασιζόμενους σε ΠΠΥ με κύρια αλυσίδα από πολυθειοφαινίου και με διαφορετικά μήκη των πλευρικών ομάδων για τρία σταθερά ανιόντα.

	$-\log[\sigma^{\#}/(S \cdot \text{cm}^{-1})]$	B (K)	T_0 (K)
[Br]⁻			
P3ImiBT	1.13 ± 0.03	2230 ± 20	255.9 ± 0.5
P3ImiHT (A)	0.29 ± 0.09	1570 ± 50	260 ± 2
P3ImiHT (B)	0.48 ± 0.07	1430 ± 40	262 ± 2
P3ImiOT	0.77 ± 0.03	1490 ± 20	237.6 ± 0.5
P3ImiDT	1.45 ± 0.04	1330 ± 20	232.6 ± 0.9
[BF₄]⁻			
P3ImiBT	2.10 ± 0.2	3200 ± 100	197 ± 4
P3ImiHT	0.40 ± 0.03	1250 ± 20	230.8 ± 0.9
P3ImiOT	0.91 ± 0.05	1290 ± 30	217 ± 1
P3ImiDT	0.86 ± 0.03	1220 ± 10	211.0 ± 0.6
[TFSI]⁻			
P3ImiBT	0.68 ± 0.05	1110 ± 20	219.2 ± 0.6
P3ImiHT	0.85 ± 0.06	990 ± 20	210.8 ± 0.7
P3ImiOT	0.87 ± 0.02	1032 ± 8	201.0 ± 0.3
P3ImiDT	0.89 ± 0.04	1040 ± 20	194.6 ± 0.6

Ωστόσο, με τη μείωση της θερμοκρασίας, παρατηρήθηκαν αποκλίσεις από τη VFT συμπεριφορά. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, αυτή η αλλαγή στη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας αποδίδεται στην αποσύζευξη της κίνησης του ανιόντος από την τμηματική δυναμική του πολυμερούς.¹⁷⁻²⁰ Σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από τη θερμοκρασία υάλου, οι κινήσεις των ιόντων είναι συζευγμένες με την τμηματική δυναμική του πολυμερούς. Ωστόσο, με τη μείωση της θερμοκρασίας, σε κάποια συστήματα η κίνηση του ανιόντος δεν ακολουθεί την επιβράδυνση της τμηματικής δυναμικής και παραμένει “γρήγορη”. Ένα τρόπος υπολογισμού της θερμοκρασίας αποσύζευξης, $T_{\sigma 0}$, είναι μέσω της πρώτης παραγώγου στο διάγραμμα της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ιοντικής αγωγιμότητας, όπως προτείνεται σε μία προηγούμενη εργασία (Κεφ. 3.7).²¹ Στην εξάρτηση αυτή, το σημείο που εμφανίζεται το ελάχιστο, αντιστοιχεί στη θερμοκρασία αποσύζευξης (Σχήμα 8.14). Ένας δεύτερος τρόπος είναι μέσω του υπολογισμού της ιοντικής dc-αγωγιμότητας στη θερμοκρασία υάλου, μέσω της εξίσωσης Nernst-Einstein:

$$\sigma_{DC} = \frac{ne^2}{k_B T} \left(\frac{d_{II}}{2} \right)^2 \quad (8.3)$$

Εδώ, $n = \frac{1.6N_A}{M_w}$, είναι η αριθμητική πυκνότητα των ευκίνητων ανιόντων, όπου $M_w = M_w^{\text{μονομερές}} + M_w^{\text{ανιόντος}}$ είναι το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης ομάδας, $d_{\Pi}/2$ είναι η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ιόντων αντίθετου φορτίου, $\tau = 100$ s είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος ηρέμησης στη θερμοκρασία υάλου και, k_B , είναι η σταθερά Boltzmann. Στη θερμοκρασία υάλου, η $\sigma_{dc}(T_g) \sim 10^{-14}$ S·cm⁻¹, όπως αναμένεται για πυκνά ιοντικά συστήματα. Οι τιμές της θερμοκρασίας αποσύζευξης (από την πρώτη παράγωγο της ιοντικής αγωγιμότητας), οι υπολογισμένες τιμές της θερμοκρασίας αποσύζευξης (από την εξίσωση Nernst-Einstein) και οι τιμές της θερμοκρασίας υάλου (από τη $\Delta\Theta\Sigma$) συγκρίνονται στον Πίνακα 8.3. Οι τιμές της θερμοκρασίας υάλου από τη $\Delta\Theta\Sigma$ είναι πολύ κοντά με τις τιμές αποσύζευξης που εξάγονται από τους άλλους δύο τρόπους υπολογισμού. Οι μέγιστες διαφορές (περίπου 15 K) παρατηρούνται για τους P3ImiBT ηλεκτρολύτες με ανιόντα [Br]⁻ και [BF₄]⁻. Οι διαφορές είναι πολύ μικρές και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν οι μετρημένες τιμές της θερμοκρασίας υάλου από τη $\Delta\Theta\Sigma$ σε όλα τα ακόλουθα διαγράμματα.



Σχήμα 8.14. Πρώτη παράγωγος της ιοντικής dc-αγωγιμότητας για τους πολυηλεκτρολύτες βασιζόμενους σε ΠΙΥ με διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας: $n = 4$ (ματζέ-ντα τρίγωνα), $n = 6$ (κόκκινοι κύκλοι), $n = 8$ (πράσινα πάνω-τρίγωνα) και $n = 10$ (μπλε κάτω-τρίγωνα) και σταθερά ανιόντα: (πάνω) [Br]⁻, (μέση) [BF₄]⁻ και (κάτω) [TFSI]⁻, κατά τη θέρμανση. Τα αντίστοιχα βέλη υποδηλώνουν τη θερμοκρασία της μετάβασης, $T_{\sigma 0}$. Από την αναφορά [8].

Πίνακας 8.3. Οι τιμές της θερμοκρασίας υάλου για τους υπό μελέτη ηλεκτρολύτες με διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας και σταθερά ανιόντα: $[Br]^-$, $[BF_4]^-$ και $[TFSI]^-$, που εξήχθησαν από: μετρήσεις $\Delta\theta\Sigma$, την εξίσωση Nernst-Einstein σε $\sigma \sim 10^{-14} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ και την προσέγγιση της πρώτης παραγώγου. Από την αναφορά [8].

P3lmiXT	T_g (K) ($\Delta\theta\Sigma$)	T (K) ($\Delta\Phi$) Από την εξίσωση Nernst-Einstein σε $\sigma_{dc} \sim 10^{-14} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$	T_0 (K) ($\Delta\Phi$) Θερμοκρασία αποσύζευξης μέσω της πρώτης παραγώγου της αγωγιμότητας
P3lmiXT/[Br]⁻			
$n = 4$	341 ± 1	322 ± 1	358 ± 2
$n = 6$	336 ± 1	311 ± 1	333 ± 3
$n = 8$	298 ± 1	288 ± 1	298 (τελευταίο σημείο)
$n = 10$	290 ± 1	281 ± 1	298 ± 2
P3lmiXT/[BF₄]⁻			
$n = 4$	318 ± 1	286 ± 1	336 ± 5
$n = 6$	293 ± 1	271 ± 1	293 ± 3
$n = 8$	272 ± 1	262 ± 1	268 ± 7
$n = 10$	252 ± 1	253 ± 1	268 ± 2
P3lmiXT/[TFSI]⁻			
$n = 4$	276 ± 1	256 ± 1	276 ± 5
$n = 6$	251 ± 1	245 ± 1	259 ± 2
$n = 8$	250 ± 1	237 ± 1	248 ± 2
$n = 10$	243 ± 1	232 ± 1	242 ± 2

Για ένα δεδομένο ανιόν, η αποσύζευξη είναι πιο έντονη (εμφανής) στους ηλεκτρολύτες με τις υψηλότερες θερμοκρασίες υάλου, που έχουν το μικρότερο μήκος της πλευρικής ομάδας ($n = 4$), σε σύγκριση με τους πολυηλεκτρολύτες με τα μεγαλύτερα μήκη της πλευρικής ομάδας ($n = 10$). Η ιοντική dc-αγωγιμότητα, στη θερμοκρασία υάλου, μειώνεται από $\sigma_{dc} \sim 10^{-9}$ ($\sigma_{dc} \sim 10^{-12}$) $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ σε $\sigma_{dc} \sim 10^{-14}$ ($\sigma_{dc} \sim 10^{-14}$) $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ με αύξηση του n από 4 σε 10 μεθυλένια για τους πολυηλεκτρολύτες που φέρουν το ανιόν $[BF_4]^-$ ($[TFSI]^-$). Αυτό επιβεβαιώνεται και μέσω του υπολογισμού του συντελεστή αποσύζευξης (βλ. Κεφάλαιο 3). Ο συντελεστής αποσύζευξης^{20,22} μεταβάλλεται από 5.4 (6.2, 4.8) έως 3.6 (1.5, 1.5) με την αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας από $n = 4$ σε $n = 10$ μεθυλένια για τον ηλεκτρολύτη με σταθερό ανιόν $[Br]^-$ ($[BF_4]^-$, $[TFSI]^-$).

Εξαιρετικά σημαντική, είναι η σύγκριση των ιοντικών dc-αγωγιμοτήτων σε μία αναπαράσταση όπου η θερμοκρασία είναι κανονικοποιημένη ως προς τη θερμοκρασία

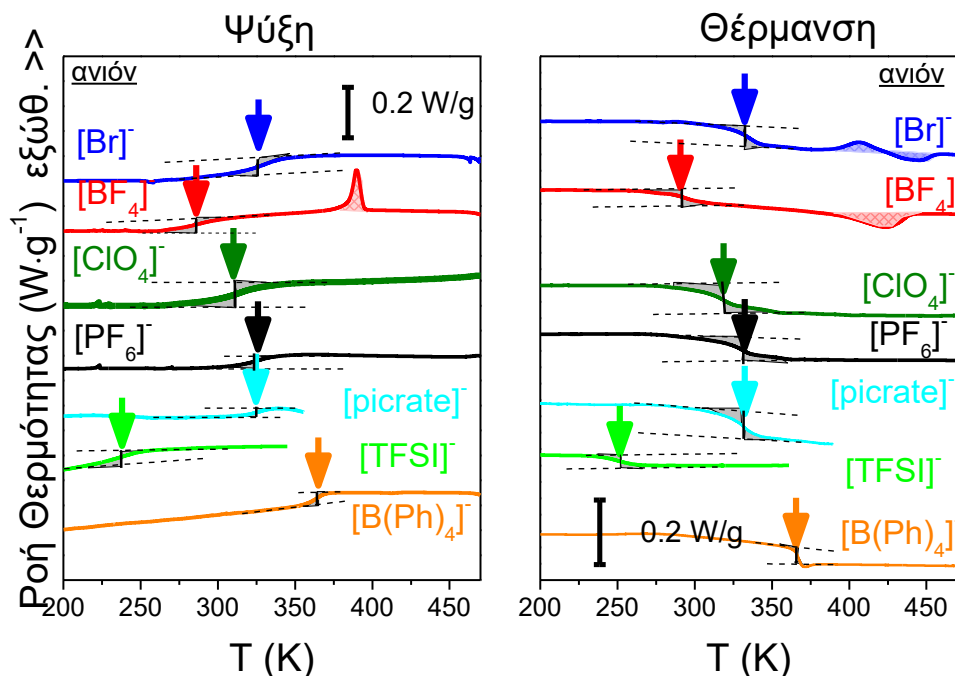
υάλου (Σχήμα 8.13β). Παρατηρήσαμε ότι υπό ανηγμένη θερμοκρασία, οι dc-αγωγιμότητες διαφέρουν κατά περίπου 1 - 2 τάξεις μεγέθους. Συγκεκριμένα, η αγωγιμότητα αυξάνεται με τη μείωση του μήκους της πλευρικής ομάδας. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η τιμή της θερμοκρασίας υάλου είναι η βασική παράμετρος που καθορίζει τις τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας. Αναζητώντας τρόπους για να αυξήσουμε περαιτέρω την ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου, η ερώτηση που προκύπτει είναι: από τι καθορίζεται η θερμοκρασία υάλου στους υπό διερεύνηση πολυμερικούς ηλεκτρολύτες; Γι' αυτό το λόγο, στη συνέχεια, προσπαθήσαμε να προσδιορίσουμε τους παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υάλου (βλ. Κεφάλαιο 8.5).

8.4 Επίδραση του μεγέθους του ανιόντος

Στη συνέχεια, μελετήσαμε την επίδραση του μεγέθους του ανιόντος στη θερμοδυναμική, στην αυτο-οργάνωση/μορφολογία και στην dc-αγωγιμότητα των πολυμερικών ηλεκτρολυτών βασιζόμενων σε πολυθειοφαινία με σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας. Έχοντας σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας ($n = 6$, P3ImiHT) μελετήθηκαν 7 διαφορετικά ανιόντα ($[Br]^-$, $[BF_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[picrate]^-$, $[TFSI]^-$ και $[B(Ph)_4]^-$) με την ιοντική ακτίνα να κυμαίνεται από 0.19 nm έως 0.44 nm. Επίσης, για σταθερά μήκη της πλευρικής ομάδας (4, 8 και 10 μεθυλένια), διερευνήθηκαν 3 διαφορετικά ανιόντα: $[Br]^-$, $[BF_4]^-$ και $[TFSI]^-$.

8.4.1 Θερμικές ιδιότητες

Αρχικά, μελετήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες μέσω της ΔΘΣ. Τα θερμογραφήματα κατά την ψύξη και την ακόλουθη θέρμανση απεικονίζονται στο Σχήμα 8.15. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν αρκετά διαφορετικές θερμοκρασίες υάλου οι οποίες διαφέρουν έως 114 K. Αξιοσημείωτα, η χαμηλότερη θερμοκρασία υάλου ($T_g = 253$ K) παρατηρείται για το ανιόν $[TFSI]^-$, ενώ η υψηλότερη θερμοκρασία υάλου για το ανιόν $[B(Ph)_4]^-$ ($T_g = 367$ K).

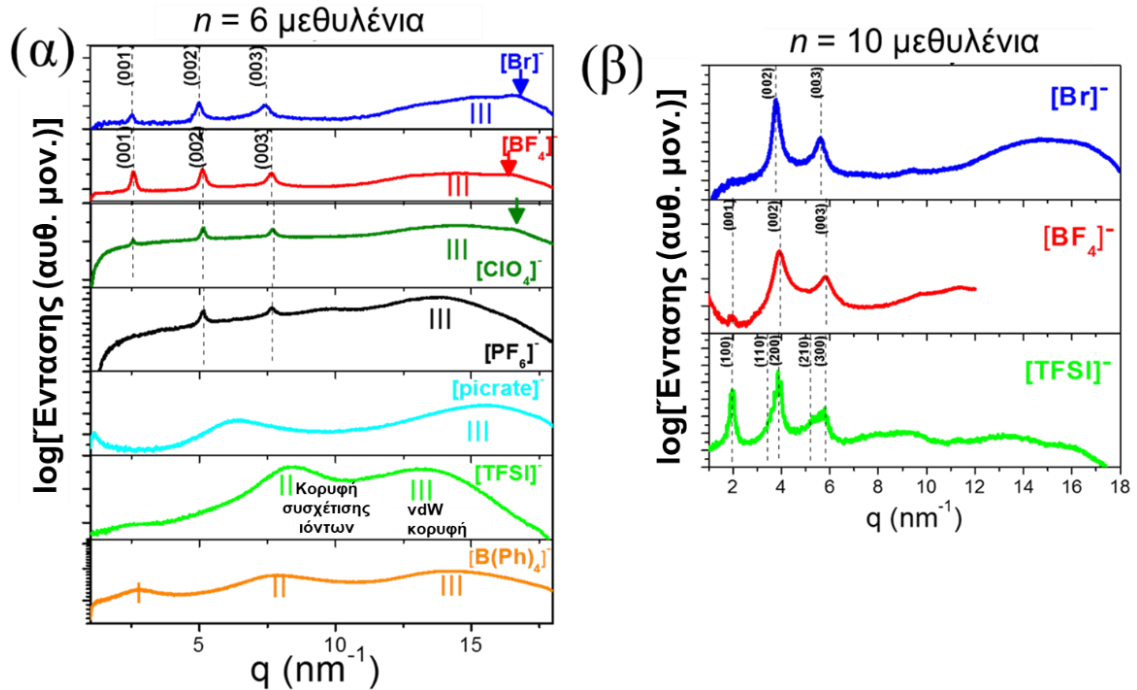


Σχήμα 8.15. Καμπύλες $\Delta\theta\Sigma$ για τους ηλεκτρολύτες του τύπου P3ImiHT ($n = 6$) με διαφορετικά ανιόντα. Τα θερμοδιαγράμματα απευθύνονται στο δεύτερο κύκλο ψύξης (αριστερά) και την ακόλουθη θέρμανση (δεξιά) με ρυθμό $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Τα θερμοδιαγράμματα έχουν μετατοπισθεί κάθετα για ευκρίνεια. Τα κάθετα βέλη δείχνουν τη θερμοκρασία υάλου από τη $\Delta\theta\Sigma$.

8.4.2 Αυτο-οργάνωση

Η επίδραση του μεγέθους/είδους του ανιόντος στην αυτο-οργάνωση για σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας μελετήθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (Σχήμα 8.16). Διαπιστώθηκε, ότι το είδος του ανιόντος επηρεάζει δραστικά την αυτο-οργάνωση των ηλεκτρολυτών. Οι P3ImiHT ($n = 6$ μεθυλένια) πολυηλεκτρολύτες που φέρουν τα ανιόντα $[\text{Br}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$ και $[\text{PF}_6]^-$ ενσωματώνονται σε σμηκτικά στρώματα (σχηματίζουν φυλλοειδή μορφολογία) με παρόμοιο πάχος ($d \sim 2.45 \text{ nm}$). Επίσης, ο ηλεκτρολύτης που φέρει το ανιόν $[\text{TFSI}]^-$ οργανώνεται σε εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα για μήκος της πλευρικής ομάδας ίσο με 8 και 10 μεθυλένια (Σχήματα 8.6 και 8.16β). Αντίθετα, οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες με τα μεγαλύτερα ανιόντα ($[\text{picrate}]^-$, $[\text{B(Ph)}_4]^-$) παραμένουν άμορφοι. Επιπλέον, άμορφοι είναι και ηλεκτρολύτες με τα μικρότερα μήκη της πλευρικής ομάδας ($n = 4, 6$ μεθυλένια) για το ίδιο ανιόν $[\text{TFSI}]^-$. Αυτό αποδεικνύεται από τις πλατιές κορυφές στις καμπύλες WAXS χαρακτηριστικό άμορφων πολυμερών. Για παράδειγμα, η

κορυφή σε χαμηλότερα, q (δηλώνεται ως I στο Σχήμα 8.16), είναι γνωστή ως η low-van der Waals κορυφή. Αυτή η κορυφή αντανακλά τη μέση απόσταση μεταξύ γειτονικών αλυσίδων με ένα ισοδύναμο πάχος Bragg περίπου 2.3 nm. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η κορυφή σε υψηλότερα, q (III, με ισοδύναμο πάχος Bragg περίπου 0.4-0.5 nm), καθώς και η ενδιάμεση κορυφή, αντιστοιχούν στις van der Waals (vdW) επαφές των ατόμων και στην απόσταση κατιόντος-κατιόντος και ανιόντος-ανιόντος.



Σχήμα 8.16. Διαγράμματα WAXS για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες με μήκος πλευρικής ομάδας (α) $n = 6$ και (β) $n = 10$ που φέρουν διαφορετικά μεγέθη ανιόντων: $[Br]^-$ (μπλε), $[BF_4]^-$ (κόκκινο), $[ClO_4]^-$ (σκούρο πράσινο), $[PF_6]^-$ (μαύρο), $[picrate]^-$ (κυανό), $[TFSI]^-$ (πράσινο) και $[B(Ph)_4]^-$ (πορτοκαλί), σε θερμοκρασία 353 K. Οι διακεκομμένες γραμμές δίνουν τις θέσεις και τους (hkl) δείκτες από τις ανακλάσεις Bragg που αντιστοιχούν σε φυλλοειδή ή εξαγωνική μορφολογία. Τα βέλη δηλώνουν τη θέση της $\pi^*-\pi^*$ στοίβαξης.

Η σύγκριση των μετρημένων και των υπολογισμένων αποστάσεων από τις βελτιστοποιημένες δομές των DFT υπολογισμών δείχνονται στον Πίνακα 8.4. Αν λάβουμε υπόψη το εύρος της κορυφής από τα πειράματα περίθλασης υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ των δύο τεχνικών.

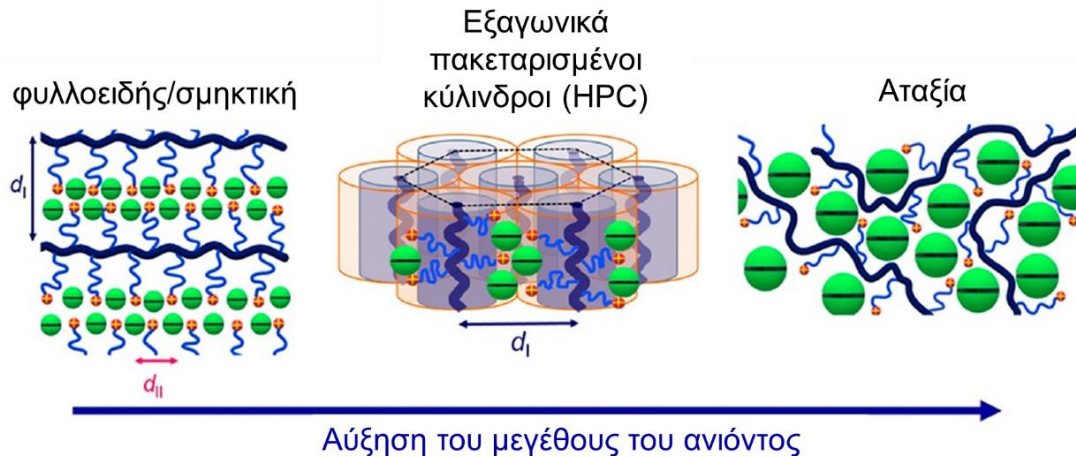
Πίνακας 8.4. Η ακτίνα του ανιόντος υπολογισμένη από τους μοριακούς όγκους (DFT), η απόσταση μεταξύ κατιόντος-ανιόντος ($d_{\Pi/2}$) για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες του τύπου P3lmiHT ($n = 6$) με διαφορετικά ανιόντα τόσο από τους (DFT) υπολογισμούς όσο και από τα WAXS αποτελέσματα (από την κορυφή συσχέτισης ιόντων ίδιου φορτίου). Από την αναφορά [8].

P3lmiHT/[X] ⁻ ($n = 6$)	$d_{\text{κατιόντος-ανιόντος}}$ (Å) (DFT υπολογισμοί)	$d_{\Pi/2}$ (Å) (WAXS)
[Br] ⁻	2.84	3.5 ± 0.5
[BF ₄] ⁻	3.04	3.0 ± 0.5
[ClO ₄] ⁻	3.14	-
[PF ₆] ⁻	3.47	3.2 ± 0.5
[Picrate] ⁻	4.33 (C1), 2.16 (C2), 1.86 (C3)	4.8 ± 0.5
[TFSI] ⁻	4.41 (C1), 3.40 (C2)	3.7 ± 0.5
[B(Ph) ₄] ⁻	-	3.9 ± 0.5

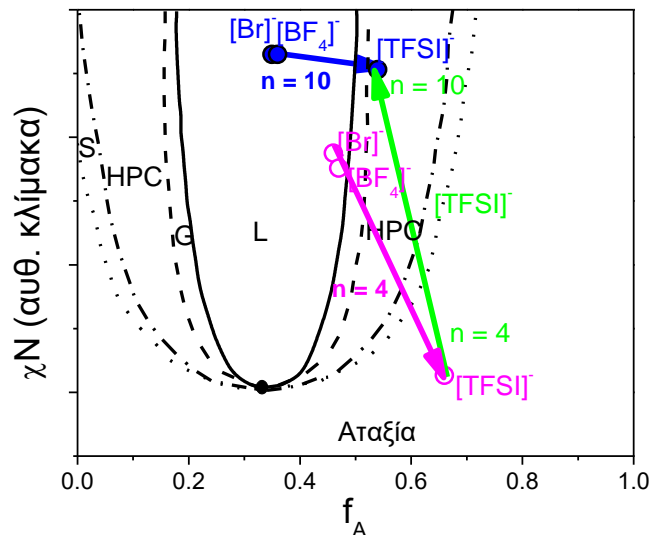
Η αναπαράσταση του Σχήματος 8.17 απεικονίζει πως αλλάζουν τα δομικά χαρακτηριστικά με την αύξηση του μεγέθους του ανιόντος. Συνοψίζοντας, οι πολυηλεκτρολύτες που φέρουν τα μικρότερα ανιόντα (όπως [Br]⁻ και [BF₄]⁻) δίνουν κυρίως φυλλοειδή ή στρωματοειδή (δηλαδή σμηκτική) μορφολογία. Αντίθετα, οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες που φέρουν το ανιόν [TFSI]⁻ δίνουν κυρίως εξαγωνικό πλέγμα πυκνής διάταξης, ενώ οι πολυηλεκτρολύτες που φέρουν μεγαλύτερα ανιόντα ([Picrate]⁻ and [B(Ph)₄]⁻) είναι άμορφοι. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα μεγαλύτερα ανιόντα αποσταθεροποιούν τις οργανωμένες δομές.

Η επίδραση του μεγέθους του ανιόντος στη μορφολογία μπορεί να συζητηθεί και σε σχέση με ένα ισοδύναμο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ενός συμπολυμερούς A-B.²³ Υποθέτοντας ότι το A τμήμα είναι το «ιοντικό μέρος» και το B τμήμα είναι το ουδέτερο μέρος του πολυηλεκτρολύτη, κατασκευάσαμε ένα υποθετικό διάγραμμα φάσεων στο Σχήμα 8.18. Το κλάσμα όγκου του ιοντικού μέρους υπολογίστηκε από την εξίσωση: $f_{\text{ιοντικό}} = V_{\text{ιοντικό}} / (V_{\text{ιοντικό}} + V_{\text{ουδέτερο}})$, όπου $V_{\text{ιοντικό}} = M_{\text{W}}^{\text{ιοντικό}} / (\rho_{\text{ιοντικό}} N_{\text{A}})$ και, $\rho_{\text{ιοντικό}} = 1.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ και $\rho_{\text{ουδέτερο}} = 1.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.²⁴ Το μετατοπισμένο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων αναπαριστά τις σημαντικές αλλαγές της μορφολογίας που παρατηρούνται στους ηλεκτρολύτες. Συγκεκριμένα, για σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας ($n = 10$), η αύξηση του κλάσματος όγκου του ιοντικού τμήματος (μέσω της αύξησης του μεγέθους του ανιόντος από [Br]⁻ σε [TFSI]⁻) αλλάζει τη μορφολογία από φυλλοειδή σε εξαγωνική πυκνής διάταξης.

Αντίστοιχα, για τα μικρότερα μήκη της πλευρικής ομάδας ($n = 4$), η μορφολογία του ηλεκτρολύτη αλλάζει από φυλλοειδή (σημηκτική) σε άμορφη. Για σταθερό ανιόν ($[TFSI]^-$, η μείωση του κλάσματος όγκου του ιοντικού τμήματος (μέσω της αύξησης του μήκους της πλευρικής ομάδας) έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της μορφολογίας του ηλεκτρολύτη από άμορφη σε εξαγωγική πυκνής διάταξης.

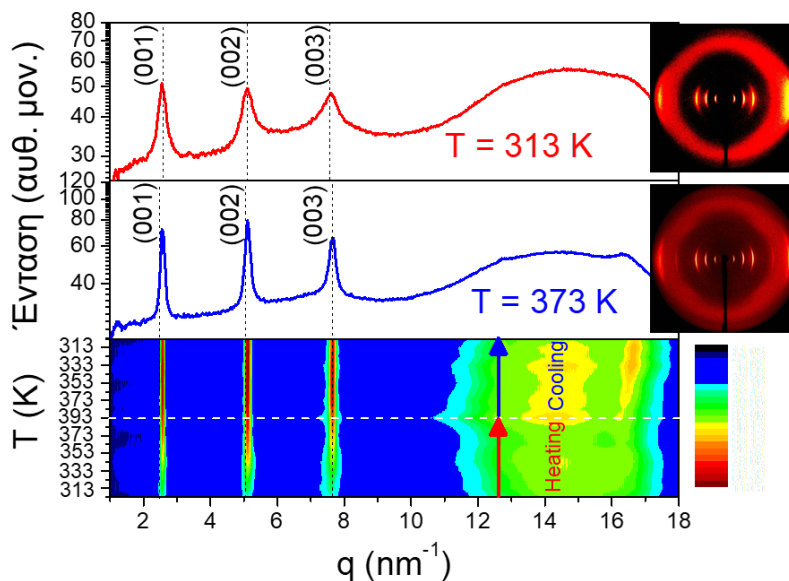


Σχήμα 8.17. Σχηματική αναπαράσταση της (α) φυλλοειδούς και (β) εξαγωγικής μοναδιαίας κοψελίδας. Επίσης απεικονίζονται το πάχος της νανοδομής, d_I , και η απόσταση συσχέτισης μεταξύ των ιόντων ίδιου φορτίου (d_{II}). Από την αναφορά [8].



Σχήμα 8.18. Υποθετικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ενός (A-B) συμπολυμερούς αποτελούμενου από ένα ιοντικό τμήμα (A) και ένα μη-ιοντικό τμήμα (B) που αντιστοιχούν στους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες με σταθερά μήκη της πλευρικής ομάδας ίσα με $n = 4$ μεθυλένια (ματζέντα σύμβολα) και $n = 10$ μεθυλένια (μπλε σύμβολα) και για τους πολυηλεκτρολύτες με σταθερό ανιόν το $[TFSI]^-$ και διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας (πράσινα σύμβολα). Από την αναφορά [8].

Επιπλέον, μελετήθηκε και η θερμοκρασιακή εξάρτηση των δομικών χαρακτηριστικών για τον ηλεκτρολύτη με μήκος της πλευρικής ομάδας, $n = 6$, και σταθερό ανιόν ($[BF_4]^-$). Όπως αναμενόταν, όλες οι ανακλάσεις ήταν προσανατολισμένες στον ισημερινό άξονα, και συνεπώς οι αλυσίδες του πολυμερούς ήταν προσανατολισμένες κατά μήκος του άξονα της ίνας. Παρατηρήσαμε ότι οι συσχετίσεις κύριας-κύριας αλυσίδας αυξάνουν, κατά τη θέρμανση. Επιπλέον, παρατηρήθηκε, μείωση του εύρους της ανάκλασης πρώτης τάξης (με ένα εύρος στο μισό του μεγίστου, Δq) σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποκαλύπτοντας μία αύξηση στο μήκος συσχέτισης ($\zeta = 2\pi/\Delta q$, από 22 nm στους 313 K σε 44 nm στους 373 K) και μία αύξηση της οργάνωσης των σημκτικών στρωμάτων.



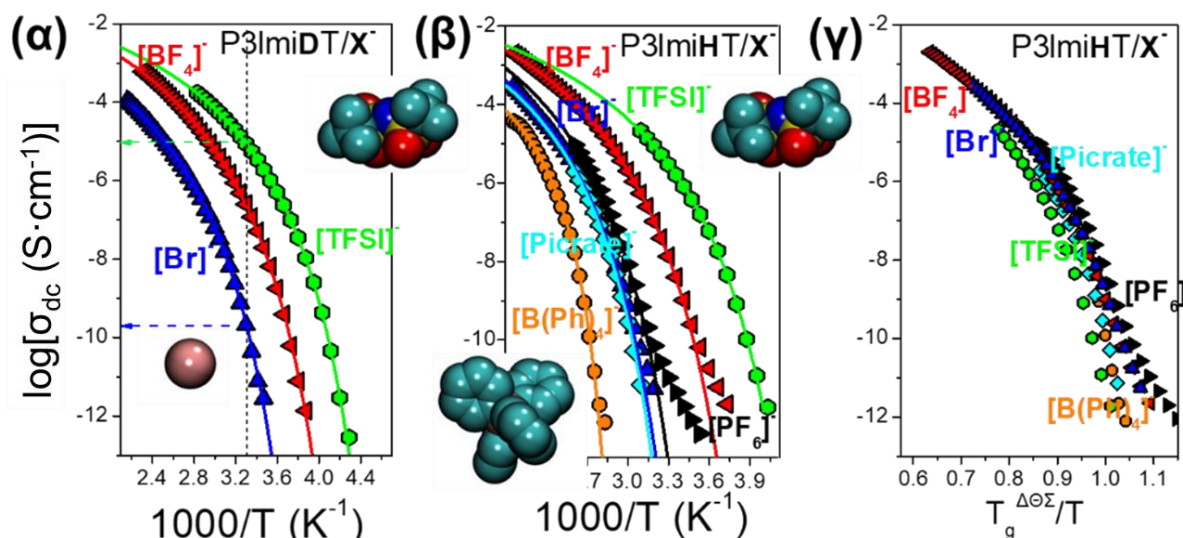
Σχήμα 8.19. Διαγράμματα WAXS για τον ηλεκτρολύτη του τύπου P3ImiHT με ανιόν $[BF_4]^-$ σε δύο θερμοκρασίες: 313 K (πάνω) και 373 K (μέση), κατά τη θέρμανση. Οι διακεκομμένες γραμμές δίνουν τη θέση και τους (hkl) δείκτες από τις ανακλάσεις Bragg που αντιστοιχούν στη φυλλοειδή μορφολογία. Επίσης, δείχνονται οι διδιάστατες εικόνες WAXS από προσανατολισμένη ίνα στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. (Κάτω) Διδιάστατο γράφημα έντασης WAXS κατά τη θέρμανση και την ακόλουθη ψύξη. Από την αναφορά [7].

Ως επόμενο βήμα, μελετήσαμε πως αυτοί οι διαφορετικοί δομικοί παράγοντες επηρεάζουν την ιοντική αγωγιμότητα.

8.4.3 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας

Οι τιμές της dc-αγωγιμότητας για τους πολυηλεκτρολύτες με σταθερά μήκη της πλευρικής ομάδας ($n = 6, 10$) και διαφορετικά ανιόντα απεικονίζονται στο Σχήμα 8.20, σαν συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Για σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας ίσο με $n = 10$ μεθυλένια, η dc-αγωγιμότητα αυξάνεται κατά 5 τάξεις μεγέθους ελαττώνοντας το μέγεθος του ανιόντος (από $[\text{Br}]^-$ στο $[\text{TFSI}]^-$). Αντίθετα, οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες που φέρουν τα μεγαλύτερα ανιόντα ($[\text{Picrate}]^-$ and $[\text{B(Ph)}_4]^-$) εμφανίζουν χαμηλότερες αγωγιμότητες, εξαιτίας των υψηλότερων θερμοκρασιών υάλου (Σχήμα 8.20β). Συνεπώς, τα μεγαλύτερα ιόντα δεν μπορούν να ενσωματωθούν εντός του «φορτισμένου στρώματος» (στρώμα όπου κινούνται τα ιόντα) και κινούνται πιο κοντά στην κύρια αλυσίδα. Ως αποτέλεσμα, περιορίζουν την ευκινησία της κύριας αλυσίδας. Σε θερμοκρασία δωματίου, ο πολυηλεκτρολύτης που φέρει το ανιόν $[\text{TFSI}]^-$, και έχει τη χαμηλότερη θερμοκρασία υάλου, εμφανίζει την υψηλότερη dc-αγωγιμότητα. Οι εξαρτήσεις $\sigma_{\text{dc}}(T)$ προσομοιώθηκαν από την τροποποιημένη VFT εξίσωση και οι παράμετροι που προέκυψαν συνοψίζονται στον Πίνακα 8.5. Αξίζει να σημειωθεί ότι προκύπτουν αγωγιμότητες έως και $3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ για τον πολυηλεκτρολύτη P3ImiHT/ $[\text{BF}_4]^-$ σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασία δωματίου, η μέγιστη τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας που βρέθηκε ήταν, $\sigma \sim 1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, για τον ηλεκτρολύτη με, $n = 10$, στην πλευρική ομάδα για $[\text{TFSI}]^-$ (Σχήμα 8.20β).

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η θερμοκρασία υάλου είναι και σε αυτή την περίπτωση, ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει την τιμή της ιοντικής dc-αγωγιμότητας (Σχήμα 8.20γ). Συνεπώς, για να αυξήσουμε περαιτέρω την ιοντική αγωγιμότητα θα πρέπει να γνωρίζουμε τους παράγοντες, που καθορίζουν τη θερμοκρασία υάλου. Εύλογα λοιπόν γεννάται το ερώτημα: τι καθορίζει την τιμή της θερμοκρασίας υάλου στους υπό διερεύνηση πολυηλεκτρολύτες; Αυτό το ερώτημα θα απαντηθεί στην αμέσως επόμενη υποενότητα του κεφαλαίου.



Σχήμα 8.20. (α) Dc-αγωγιμότητα των πολυμερικών ηλεκτρολυτών (P3ImiDT) με $n = 10$ μεθυλένια στην πλευρική ομάδα και τρία διαφορετικά ανιόντα: $[Br]^-$ (μπλε πάνω-τρίγωνα), $[BF_4]^-$ (κόκκινα αριστερά-τρίγωνα) και $[TFSI]^-$ (πράσινα εξάγωνα). (β) Dc-αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών P3ImiHT με $n = 6$ και διαφορετικά ανιόντα: $[Br]^-$ (μπλε πάνω-τρίγωνα), $[BF_4]^-$ (κόκκινα αριστερά-τρίγωνα), $[PF_6]^-$ (μαύρα δεξιά-τρίγωνα), $[Picrate]^-$ (κυαν ρόμβοι), $[TFSI]^-$ (πράσινα εξάγωνα) και $[B(Ph)_4]^-$ (πορτοκαλί κύκλοι) κατά τη θέρμανση (αριστερά). Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν προσομοιώσεις της VFT εξίσωσης για την αγωγιμότητα. (γ) Η κανονικοποιημένη προς τη θερμοκρασία υάλου αναπαράσταση της ιοντικής dc-αγωγιμότητας για τους ηλεκτρολύτες του τύπου P3ImiHT/ $[BF_4]^-$. Από τις αναφορές [7,8].

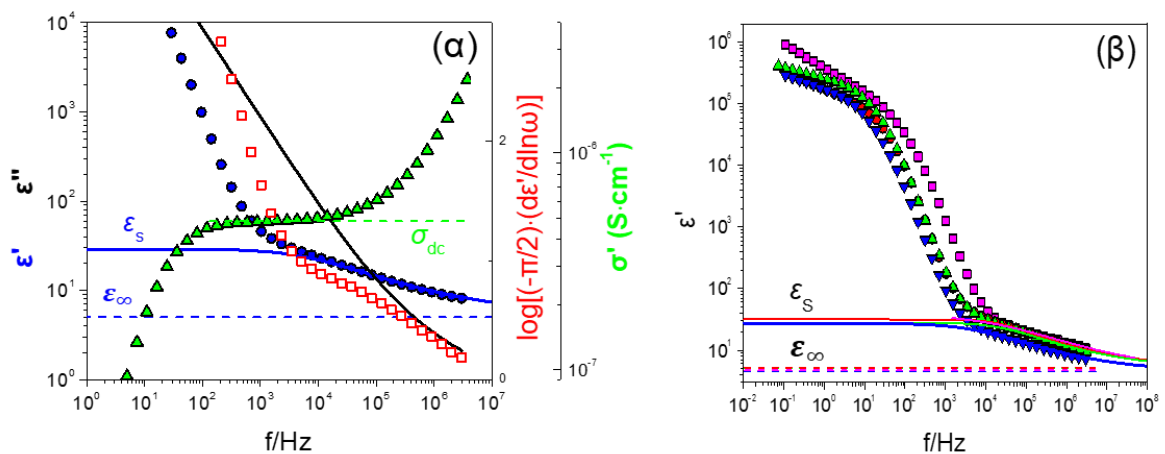
Πίνακας 8.5. Vogel – Fulcher – Tamman (VFT) παράμετροι της dc-αγωγιμότητας για τους πολυηλεκτρολύτες βασιζόμενους σε πολυθειοφαινεία με σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας ($n = 6$) που φέρουν διαφορετικά ανιόντα.

P3ImiHT/ $[X]^-$	$-\log(\sigma^{\#}_0/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}))$	B (K)	T_0 (K)
Br^- (A)	0.29 ± 0.09	1570 ± 50	260 ± 2
Br^- (B)	0.48 ± 0.07	1430 ± 40	262 ± 2
BF_4^-	0.40 ± 0.03	1250 ± 20	230.8 ± 0.9
PF_6^-	0.44 ± 0.03	1330 ± 10	257.9 ± 0.5
$[Picrate]^-$	0.83 ± 0.07	1270 ± 20	269.6 ± 0.7
$[TFSI]^-$	0.85 ± 0.06	990 ± 20	210.8 ± 0.7
$[B(Ph)_4]^-$	1.83 ± 0.08	810 ± 30	324 ± 1

8.5 Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν τη θερμοκρασία υάλου?

Στα συμβατικά πολυμερή, η θερμοκρασία υάλου αντανακλά τόσο περιστροφές γύρω από τους δεσμούς της κύριας αλυσίδας (ενδο – μοριακής προέλευσης) όπως επίσης επιδράσεις

πακεταρίσματος (δια – μοριακής προέλευσης). Η σχετική συνεισφορά των δια –μοριακών σε σχέση με τις ενδο – μοριακές αλληλεπιδράσεις εξαρτάται από τον όγκο της επαναλαμβανόμενης ομάδας και από το τοπικό πακετάρισμα.²⁵ Εξαιτίας, της ιοντικής φύσης των πολυμερικών ηλεκτρολυτών, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb, επηρεάζουν σημαντικά τη δυναμική. Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος (Κεφάλαιο 3.8), σε συμφωνία με την προηγούμενη μελέτη²⁵, πρόσφατες εργασίες²⁶⁻²⁸ διερεύνησαν την εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου από τον όγκο της επαναλαμβανόμενης ομάδας, V_m , σε ΠΠΥ. Στην παρούσα εργασία, μελετήσαμε την εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου λαμβάνοντας υπόψη MONO τις αλληλεπιδράσεις Coulomb. Το Σχήμα 8.22 απεικονίζει τη θερμοκρασία υάλου σαν συνάρτηση της ενέργειας Coulomb ($\sim 1/(d_{II}/2)\epsilon_s$), στην κλίμακα μήκους συσχέτισης των ιόντων. Εδώ, $d_{II}/2$, είναι η απόσταση μεταξύ κατιόντος και ανιόντος και, ϵ_s , είναι η μετρούμενη τιμή της στατικής διηλεκτρικής διαπερατότητας (Σχήμα 8.21).



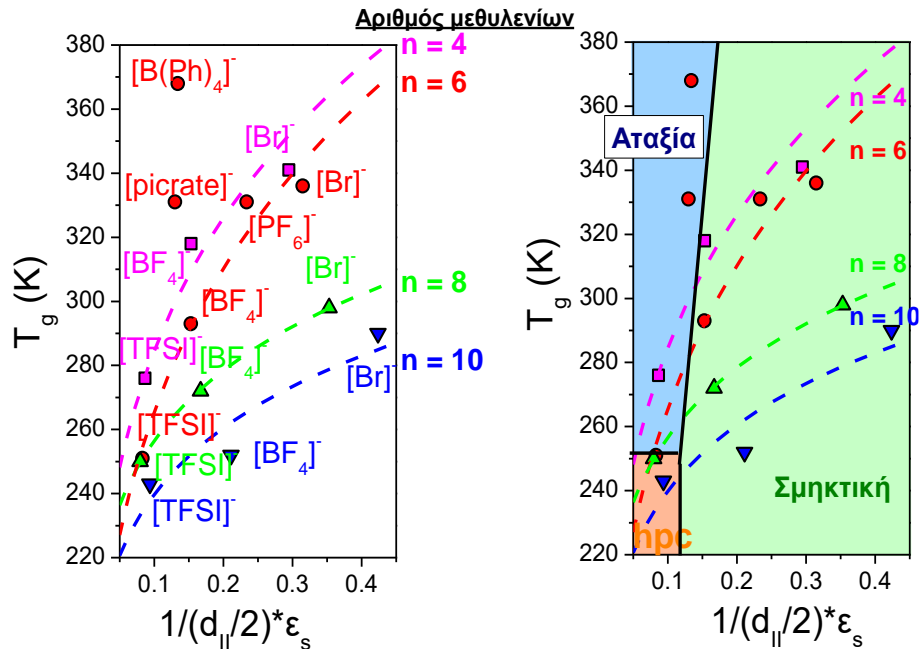
Σχήμα 8.21. (α) Εξάρτηση από τη συχνότητα του πραγματικού, ϵ' (μπλε σύμβολα), του φανταστικού, ϵ'' (μαύρη γραμμή), μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, ϵ^* , της παράγωγου του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης (κόκκινα σύμβολα) και του πραγματικού μέρους, σ' , της αγωγιμότητας για τον ηλεκτρολύτη με ανιόν $[TFSI]^-$ και μήκος της πλευρικής ομάδας, $n = 8$. Η συνεχής μπλε γραμμή αναπαριστά την προσομοίωση της εξίσωσης Havriliak-Negami για το ϵ' . Επίσης δείχνονται οι τιμές της στατικής διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ_s , του ($\epsilon_\infty \sim n^2$), και της dc-αγωγιμότητας, σ_{dc} . (β) Εξάρτηση του, ϵ' , από τη συχνότητα για τους ηλεκτρολύτες με σταθερό ανιόν το $[TFSI]^-$ και διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας: $n = 4$ (ροζ τετράγωνα), $n = 6$ (κόκκινοι κύκλοι), $n = 8$ (πράσινα πάνω-τρίγωνα) και $n = 10$ (μπλε κάτω-τρίγωνα).

Οι αποστάσεις κατιόντος-ανιόντος, καθώς και η τιμή της στατικής διηλεκτρικής διαπερατότητας σε μία σταθερή θερμοκρασία και σε μία ανοιγμένη θερμοκρασία δίνονται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 8.6. Το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης ομάδας μαζί με το ανιόν, η συγκέντρωση των αγώγιμων φορέων ($n = \rho \cdot N_A / M_w$), χρησιμοποιώντας πυκνότητα ($\rho = 1.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), οι αποστάσεις μεταξύ ανιόντος-κατιόντος (από τις μετρήσεις WAXS) και η τιμή της στατικής διηλεκτρικής διαπερατότητας σε θερμοκρασία 333 K και σε μία ανοιγμένη θερμοκρασία ($T_g/T = 0.85$).

Μήκος της πλευρικής ομάδας	$M_w \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1})$ (Μονομερές + ανιόν)	$n \text{ (nm}^{-3})$	$d_{11}/2 \text{ (Å)}$	ϵ_s $T = 333 \text{ K}$	ϵ_s $T_g^{\Delta\Theta S}/T = 0.85$
Διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας και σταθερό ανιόν το $[\text{Br}]^-$					
$n = 4$	300.23	3.01	2.9 ± 0.5	12.7	19.1
$n = 6$	328.29	2.75	3.5 ± 0.5	10.0	11.4
$n = 8$	356.34	2.53	3.0 ± 0.5	10.5	10.4
$n = 10$	384.39	2.35	3.3 ± 0.5	7.6	7.1
Διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας και σταθερό ανιόν το $[\text{BF}_4]^-$					
$n = 4$	307.13	2.94	3.0 ± 0.5	25.0	28.3
$n = 6$	335.19	2.70	3.1 ± 0.5	21.0	22.4
$n = 8$	363.24	2.49	3.5 ± 0.5	17.2	20.8
$n = 10$	391.29	2.31	3.2 ± 0.5	15.7	15.3
Διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας και σταθερό ανιόν το $[\text{TFSI}]^-$					
$n = 4$	500.48	1.80	4.1 ± 0.5	34.3	38.4
$n = 6$	528.54	1.71	3.2 ± 0.5	32.6	31.7
$n = 8$	556.59	1.62	4.3 ± 0.5	29.8	30.2
$n = 10$	584.64	1.55	4.1 ± 0.5	27.0	33.0
Επιπλέον ανιόντα για σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας ίσο με $n = 6$					
$[\text{PF}_6]^-$	392.34	2.30	3.2 ± 0.5	14.7	18.1
$[\text{Picrate}]^-$	528.54	2.10	4.8 ± 0.5	13.3	20.0
$[\text{B(Ph)}_4]^-$	562.57	1.61	3.9 ± 0.5	26.0	26.6

Παρατηρούμε ότι για ένα σταθερό ανιόν, η θερμοκρασία υάλου μειώνεται με την αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας, εξαιτίας του φαινομένου της εσωτερικής πλαστικοποίησης. Επιπλέον, για σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας, η ενέργεια σύνδεσης μεταξύ του ιοντικού ζεύγους (υπολογισμένη από τους DFT υπολογισμούς) ελαττώνεται, καθώς μειώνεται το μέγεθος του ανιόντος (από το $[\text{Br}]^-$ στο $[\text{BF}_4]^-$ και στο $[\text{TFSI}]^-$). Συνεπώς, προτείνουμε ότι ένας δεύτερος παράγοντας που καθορίζει τη θερμοκρασία υάλου (και επακολούθως και την ιοντική dc-αγωγιμότητα) είναι οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος σε μία κλίμακα μήκους περίπου ίση με την απόσταση κατιόντος-ανιόντος.



Σχήμα 8.22. (αριστερά) Η θερμοκρασία υάλου από τη $\Delta\Theta\Sigma$ ως συνάρτηση των αλληλεπιδράσεων Coulomb στην κλίμακα μήκους συσχέτισης κατιόντος – ανιόντος για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες με διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας: $n = 4$ (ματζέντα τετράγωνα), $n = 6$ (κόκκινοι κύκλοι), $n = 8$ (πράσινα πάνω-τρίγωνα) και $n = 10$ (μπλε κάτω τρίγωνα) και διαφορετικά ανιόντα. (Δεξιά) Οι περιοχές των διαφορετικών μορφολογιών όπως αυτές προέκυψαν από τα πειράματα WAXS. Από την αναφορά [8].

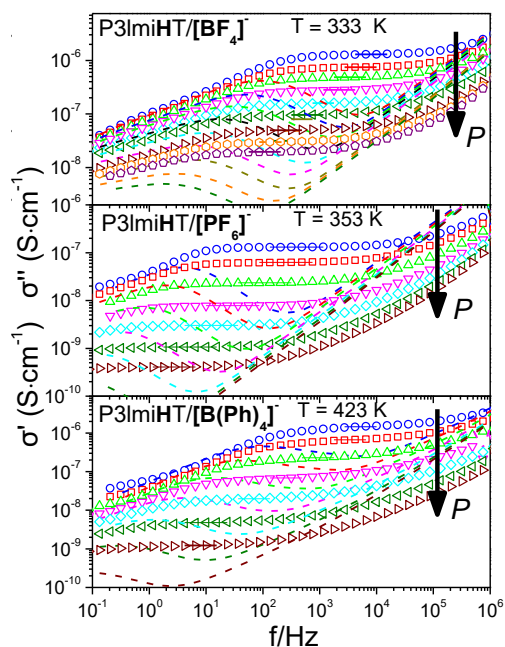
Ανεξάρτητα από το μήκος της πλευρικής ομάδας, οι ηλεκτρολύτες που φέρουν το ανιόν $[\text{TFSI}]^-$ έχουν ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις Coulomb, σε συμφωνία με τις χαμηλότερες ενέργειες σύνδεσης από τους DFT υπολογισμούς. Συνεπώς, το ανιόν $[\text{TFSI}]^-$ είναι λιγότερο συζευγμένο με το κατιόν και την τμηματική δυναμική. Ως αποτέλεσμα είναι περισσότερο ευκίνητο, αυξάνοντας την ιοντική αγωγιμότητα. Αντίθετα, τα μικρότερα ανιόντα (π.χ. $[\text{Br}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$) εμφανίζουν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις Coulomb και είναι περισσότερο συζευγμένα με το κατιόν, σε συμφωνία με τους DFT υπολογισμούς. Συνεπώς, τα μικρότερα ανιόντα είναι λιγότερο ευκίνητα (υψηλότερο T_g), και ως αποτέλεσμα εμφανίζουν μικρότερη ιοντική dc-αγωγιμότητα. Αυτή η παρατήρηση μας οδήγησε στο ακόλουθο ερώτημα: Μπορούμε να αυξήσουμε και άλλο το μέγεθος του ανιόντος έτσι ώστε να μειώσουμε επιπλέον τις αλληλεπιδράσεις Coulomb ή υπάρχει κάποιο όριο στο μέγεθος του ανιόντος; Η απάντηση σε αυτή την ερώτηση δίνεται από τα δύο μεγαλύτερα ανιόντα ($[\text{Picrate}]^-$ και $[\text{B(Ph)}_4]^-$). Αυτά δίνουν άμορφες δομές, όπως επιβεβαιώθηκε από τις μετρήσεις WAXS. Προφανώς, υπάρχει κάποιο όριο στο μέγεθος του ανιόντος, πάνω από το

οποίο τα μεγαλύτερα ανιόντα δεν μπορούν να ενσωματωθούν σε μία σηκτική η εξαγωνική δομή πυκνής διάταξης (hpc). Τα μεγαλύτερα ανιόντα “μπλοκάρουν” τον επαναπροσανατολισμό της κύριας αλυσίδας και γεμίζουν τον «ελεύθερο» όγκο, αυξάνοντας τη θερμοκρασία υάλου.

Ένα ακόμη σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η σχέση της θερμοκρασίας υάλου με τη μορφολογία. Προέκυψε ότι οι μικρότερες τιμές της θερμοκρασίας υάλου σχετίζονται με τις hpc ή σηκτικές μορφολογίες, όπου τα ανιόντα παραμένουν μακριά από την κύρια πολυμερική αλυσίδα.

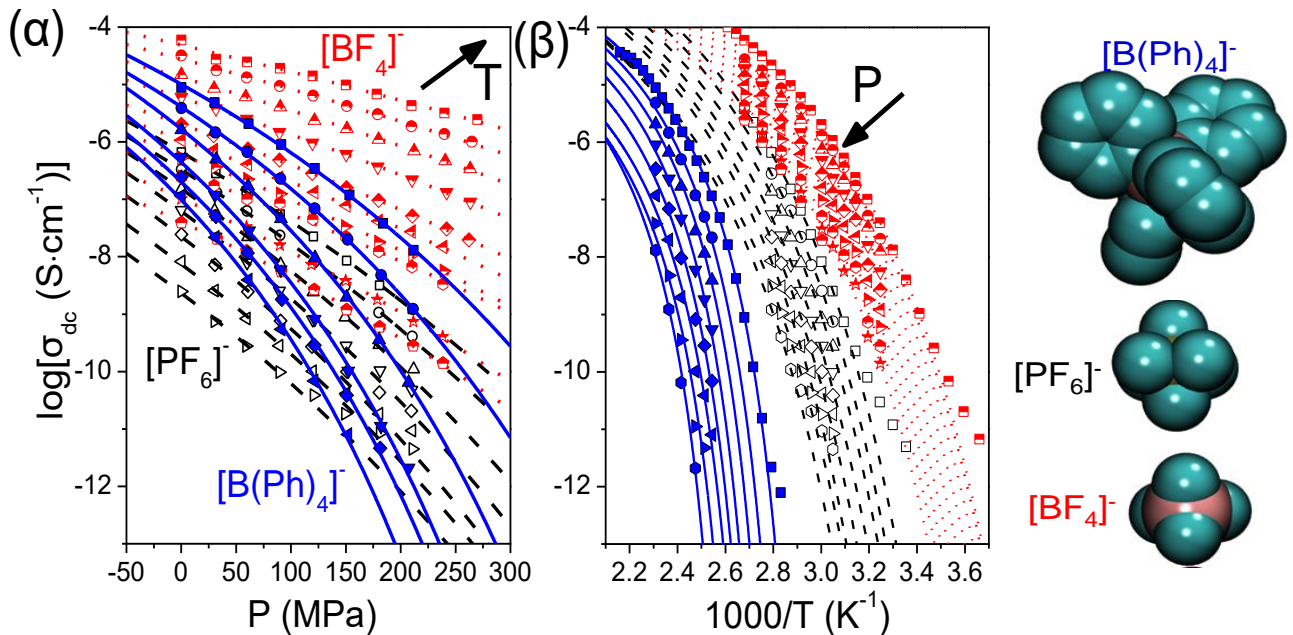
8.6 Μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας

Όπως αναφέραμε στο Κεφάλαιο 3, η πιο αξιόπιστη τεχνική για τον προσδιορισμό του μηχανισμού της κίνησης του ιόντος, είναι η μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας μέσω της $\Delta\Phi$. Συνεπώς, η ιοντική αγωγιμότητα τριών ηλεκτρολύτων: P3ImiHT ($n = 6$), με τρία διαφορετικά ανιόντα ($[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ and $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$) ερευνήθηκε, υπό εξωτερική συμπίεση. Μελετήθηκαν το πραγματικό (σ') και το φανταστικό (σ'') μέρος της σύνθετης αγωγιμότητας υπό ισόθερμες συνθήκες με μεταβολή της εξωτερικής πίεσης από 30 MPa έως 270 MPa (Σχήμα 8.23). Όπως ήταν αναμενόμενο, η αύξηση της εξωτερικής πίεσης αυξάνει το ιξώδες του μέσου, μειώνοντας την ευκινησία των αγωγίμων ανιόντων και συνεπώς και την ιοντική αγωγιμότητα.



Σχήμα 8.23 Το πραγματικό (σύμβολα) και το φανταστικό (διακεκομμένες γραμμές) μέρος της σύνθετης αγωγιμότητας για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες P3ImiHT με διαφορετικά ανιόντα: $[\text{BF}_4]^-$ (πάνω), $[\text{PF}_6]^-$ (μέση) και $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ (κάτω) σε διαφορετικές πιέσεις, κατά τη θέρμανση. Η πίεση αυξάνεται κατά την κατεύθυνση του βέλους: $P = 30 \text{ MPa}$ (κύκλοι), $P = 60 \text{ MPa}$ (σφαίρες), $P = 90 \text{ MPa}$ (πάνω-τρίγωνα), $P = 120 \text{ MPa}$ (κάτω-τρίγωνα), $P = 150 \text{ MPa}$ (ρόμβοι), $P = 180 \text{ MPa}$ (αριστερά-τρίγωνα), $P = 210 \text{ MPa}$ (δεξιά-τρίγωνα), $P = 240 \text{ MPa}$ (εξάγωνα) and $P = 270 \text{ MPa}$ (πεντάγωνα). Από την αναφορά [8].

Το Σχήμα 8.24 απεικονίζει το αποτέλεσμα της εξάρτησης της αγωγιμότητας από την πίεση - και την θερμοκρασία - κάτω από «ισόθερμες» και «ισοβαρείς» συνθήκες για τους ηλεκτρολύτες με 6 μεθυλένια στην πλευρική ομάδα (P31miHT) και για τρία σταθερά ανιόντα.



Σχήμα 8.24. (α) Εξάρτηση από την πίεση της dc-αγωγιμότητας για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες του τύπου P31miHT με ανιόντα: $[\text{BF}_4]^-$ (κόκκινα σύμβολα), $[\text{PF}_6]^-$ (μαύρα σύμβολα) και $[\text{B(Ph)}_4]^-$ (μπλε σύμβολα) στο θερμοκρασιακό εύρος (P31miHT/ $[\text{BF}_4]^-$; από 308 έως 373 K, P31miHT/ $[\text{PF}_6]^-$; από 328 έως 358 K και P31miHT/ $[\text{B(Ph)}_4]^-$; από 393 έως 433 K. Οι συνεχείς, διακεκομμένες και με τελείες γραμμές είναι προσομοιώσεις της Εξ. 8.4 για τους ηλεκτρολύτες του τύπου P31miHT με $[\text{B(Ph)}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ and $[\text{BF}_4]^-$ ανιόντα, αντίστοιχα. (β) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της dc-αγωγιμότητας κάτω από “ισοβαρείς” συνθήκες. Η πίεση αυξάνεται κατά την κατεύθυνση του βέλους: $P = 0.1 \text{ MPa}$ (τετράγωνα), $P = 30 \text{ MPa}$ (κύκλοι), $P = 60 \text{ MPa}$ (πάνω-τρίγωνα), $P = 90 \text{ MPa}$ (κάτω-τρίγωνα), $P = 120 \text{ MPa}$ (ρόμβοι), $P = 150 \text{ MPa}$ (αριστερά-τρίγωνα), $P = 180 \text{ MPa}$ (δεξιά-τρίγωνα), $P = 210 \text{ MPa}$ (εξάγωνα), $P = 240 \text{ MPa}$ (αστέρια) and $P = 270 \text{ MPa}$ (πεντάγωνα). Οι συνεχείς, διακεκομμένες και με τελείες γραμμές είναι προσομοιώσεις της Εξ. 8.5 για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες του τύπου: P31miHT/ $[\text{B(Ph)}_4]^-$, P31miHT/ $[\text{PF}_6]^-$ και P31miHT/ $[\text{BF}_4]^-$, αντίστοιχα. Από την αναφορά [8].

Η εξάρτηση της dc-αγωγιμότητας από την πίεση ακολουθεί τη VFT εξίσωση για την πίεση σύμφωνα με:^{29,30}

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left(\frac{D_p P_0}{P_0 - P}\right) \quad (8.4)$$

εδώ, σ_0 , είναι η dc-αγωγιμότητα σε ατμοσφαιρική πίεση ($P = 0.1$ MPa) σε μία σταθερή θερμοκρασία, D_P , είναι μία αδιάστατη παράμετρος και P_0 είναι η πίεση που αντιστοιχεί στον «ιδανικό» υάλου. Παρατηρήσαμε ότι ο όγκος του ανιόντος είναι ο κύριος παράγοντας που καθορίζει την εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από την πίεση (Σχήμα 8.24). Αυτό οφείλεται στο ότι η εφαρμογή της πίεσης μειώνει τα διαθέσιμα μονοπάτια για τη κίνηση του ιόντος και συνεπώς η επίδραση αυτή είναι ισχυρότερη στα μεγαλύτερα ανιόντα.

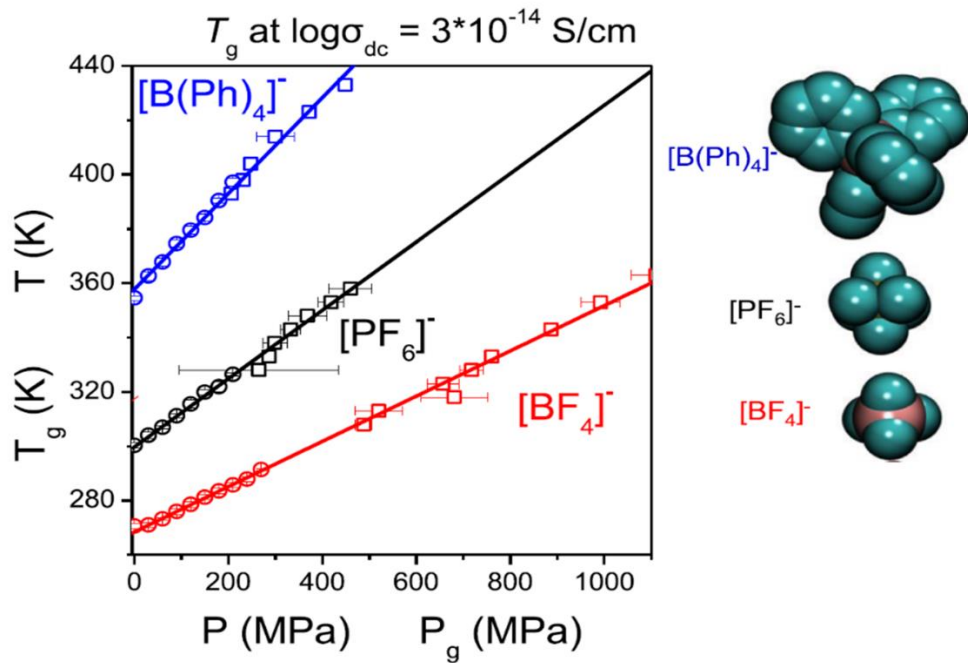
Από την άλλη πλευρά, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της dc-αγωγιμότητας ακολουθεί τη συνήθη VFT εξίσωση:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{D_T T_0}{T - T_0}\right) \quad (8.5)$$

εδώ, σ_0 , είναι η dc-αγωγιμότητα στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών, D_T είναι μία αδιάστατη παράμετρος και T_0 είναι η “ιδανική” θερμοκρασία υάλου. Οι υπό διερεύνηση πολυηλεκτρολύτες εμφανίζουν διαφορετικές κλίσεις (steepness) της θερμοκρασιακής εξάρτησης της dc-αγωγιμότητας. Η παράμετρος ευθραυστότητας, “fragility” ή αλλιώς ο συντελεστής κλίσης (steepness index), m , ορίζεται ως, $\partial \log \tau / \partial (T_g/T)|_{T=T_g}$, και είναι ισοδύναμος με την κλίση στο διάγραμμα του $\log \tau$ συναρτήσει του T_g/T . Ο συντελεστής κλίσης μπορεί επίσης να υπολογισθεί ως $BT_g/2.303(T_g - T_0)^2$ και παίρνει τις τιμές 47.1 (41.9), 48.2 (41.4) και 70.7 (59.6) για τους πολυηλεκτρολύτες P3ImiHT με ανιόντα $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ και $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$, αντίστοιχα σε πίεση $P = 0.1$ MPa ($P = 210$ MPa).

Το σημείο αποσύζευξης είναι περισσότερο εμφανές στην περίπτωση του πολυμερικού ηλεκτρολύτη P3ImiHT/ $[\text{PF}_6]^-$. Παρατηρούμε ότι η αποσύζευξη της κίνησης του ιόντος συμβαίνει περίπου στην ίδια τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας ($\sim 10^{-10}$ S·cm⁻¹), με την αύξηση της πίεσης και/ή με τη μείωση της θερμοκρασίας (Σχήμα 8.24). Η σταθερή τιμή της dc-αγωγιμότητας στο σημείο αποσύζευξης, ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και της πίεσης, είναι συμβατή με το διαθέσιμο ελεύθερο όγκο που ελέγχει την αποσύζευξη. Συγκεκριμένα, προτείνει ότι η αποσύζευξη αντιστοιχεί σε ένα σταθερό τμηματικό χρόνο, κάτω από τον οποίο τα ανιόντα παραμένουν ευκίνητα. Η θερμοκρασία υάλου ορίσθηκε σύμφωνα με την εξίσωση Nernst-Einstein (Εξ. 8.3) και αντιστοιχεί σε αγωγιμότητα, $\sigma_{dc}(T_g) \sim 3 \times 10^{-14}$ S·cm⁻¹.

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου από την πίεση αναπαρίσταται στο Σχήμα 8.25. Τα συμβατικά πολυμερή εμφανίζουν μία μη-γραμμική εξάρτηση.



Σχήμα 8.25. Εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου (T_g) (κύκλοι) από την πίεση και της πίεσης υάλου (P_g) (τετράγωνα) από τη θερμοκρασία, για τους υπό μελέτη ηλεκτρολύτες $P31miHT/[BF_4]^-$ (κόκκινα σύμβολα), $P31miHT$ (μαύρα σύμβολα) και $P31miHT/[B(Ph)_4]^-$ (μπλε σύμβολα). Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν γραμμικές προσομοιώσεις. Από την αναφορά [8].

σύμφωνα με την εμπειρική εξίσωση:²⁹

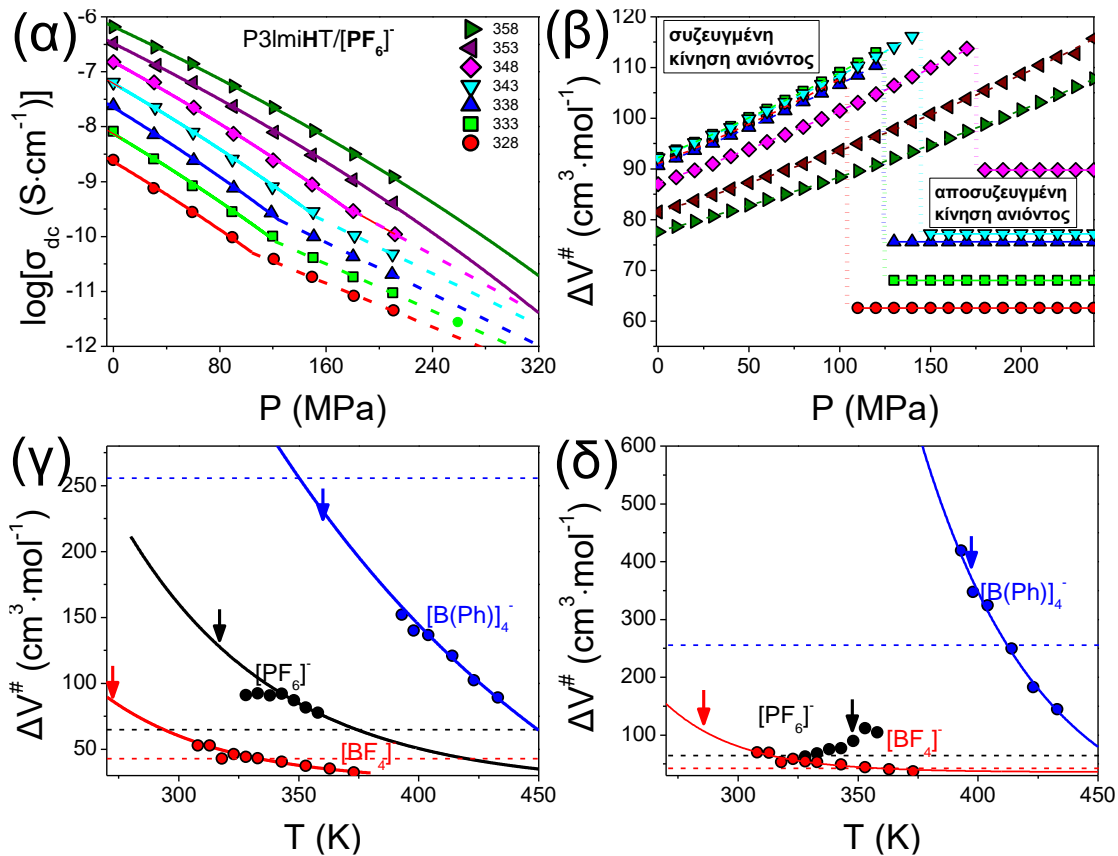
$$T_g(P) = T_g(0) \left(1 + \frac{\nu}{\mu} P\right)^{1/\nu} \quad (8.6)$$

εδώ, $T_g(0)$, είναι η θερμοκρασία υάλου σε ατμοσφαιρική πίεση και ν , μ είναι χαρακτηριστικές παράμετροι του συστήματος. Σε αντίθεση με τα συμβατικά πολυμερή, οι υπό διερεύνηση πολυηλεκτρολύτες εμφανίζουν μία γραμμική $T_g(P)$ εξάρτηση. Επιπλέον, ο συντελεστής πίεσης στο T_g , στο όριο της ατμοσφαιρικής πίεσης, $dT_g/dP|_{P \rightarrow 0}$, ισούται με 83 $K \cdot GPa^{-1}$, 126 $K \cdot GPa^{-1}$, 176 $K \cdot GPa^{-1}$ για τους πολυηλεκτρολύτες που φέρουν τα ανιόντα $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$ και $[B(Ph)_4]^-$, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές βρίσκονται σε συμφωνία με την τιμή των 90 $K \cdot GPa^{-1}$, όπως προέκυψε σε προηγούμενη εργασία σχετική με ΠΙΥ βασιζόμενα στο

κατιόν του ιμιδαζολίου ([PBuVIIm][NTf₂]).³¹ Οι τιμές αυτές είναι από τις χαμηλότερες που έχουν αναφερθεί συγκρινόμενες με τα συμβατικά πολυμερή.²⁹

Στη συνέχεια, χρησιμοποιήσαμε την ευαισθησία της ιοντικής αγωγιμότητας από την πίεση (Σχήμα 8.24) για να υπολογίσουμε το “φαινόμενο” όγκο ενεργοποίησης, $\Delta V^\#$, σύμφωνα με την Εξ. 3.3. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, ο φαινόμενος όγκος ενεργοποίησης εκφράζει τη διαφορά στους μοριακούς όγκους των ενεργοποιημένων και μη-ενεργοποιημένων οντοτήτων. Επιπλέον, έχει δειχθεί³²⁻³⁸ ότι το, $\Delta V^\#$, αντανακλά τον μοριακό όγκο που απαιτείται για μία τοπική κίνηση. Η εξάρτηση της dc-αγωγιμότητας από την πίεση και το συσχετιζόμενο “φαινόμενο” όγκο ενεργοποίησης για τον πολυηλεκτρολύτη με το ανιόν [PF₆]⁻ μπορούν να συζητηθούν με βάση το Σχήμα 8.26α,β. Παρατηρούμε ότι στην πίεση αποσύζευξης, P_d , ο φαινόμενος όγκος ενεργοποίησης εμφανίζει μία απότομη μείωση (ασυνέχεια).

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των “φαινόμενων” όγκων ενεργοποίησης για τους ηλεκτρολύτες του τύπου P3ImiHT με τρία διαφορετικά ανιόντα αναπαρίστανται στο Σχήμα 8.26(γ) και στο Σχήμα 8.26(δ) σε ατμοσφαιρική πίεση και σε μία υψηλότερη πίεση ($P = 220$ MPa), αντίστοιχα. Για $P < P_d$, ο “φαινόμενος” όγκος ενεργοποίησης αυξάνει με την πίεση, ενώ σε $P > P_d$, ο “φαινόμενος” όγκος ενεργοποίησης, $\Delta V^\#$, παραμένει χαμηλός και πρακτικά ανεξάρτητος της πίεσης. Επιπλέον, το, $\Delta V^\#$, σε υψηλότερες πιέσεις ($P = 220$ MPa) είναι παρόμοιο με τον μοριακό όγκο του ανιόντος (Σχήμα 8.26(δ)). Με βάση τα παραπάνω, προτείνουμε ότι το ανιόν είναι συζευγμένο με την τμηματική κίνηση σε χαμηλότερες πιέσεις, όπου το, $\Delta V^\#$, είναι λίγο μεγαλύτερο από το μοριακό όγκο των ανιόντων, ενώ υπάρχει αποσύζευξη σε υψηλές πιέσεις, όπου ο “φαινόμενος” όγκος ενεργοποίησης προσεγγίζει το μοριακό όγκο.



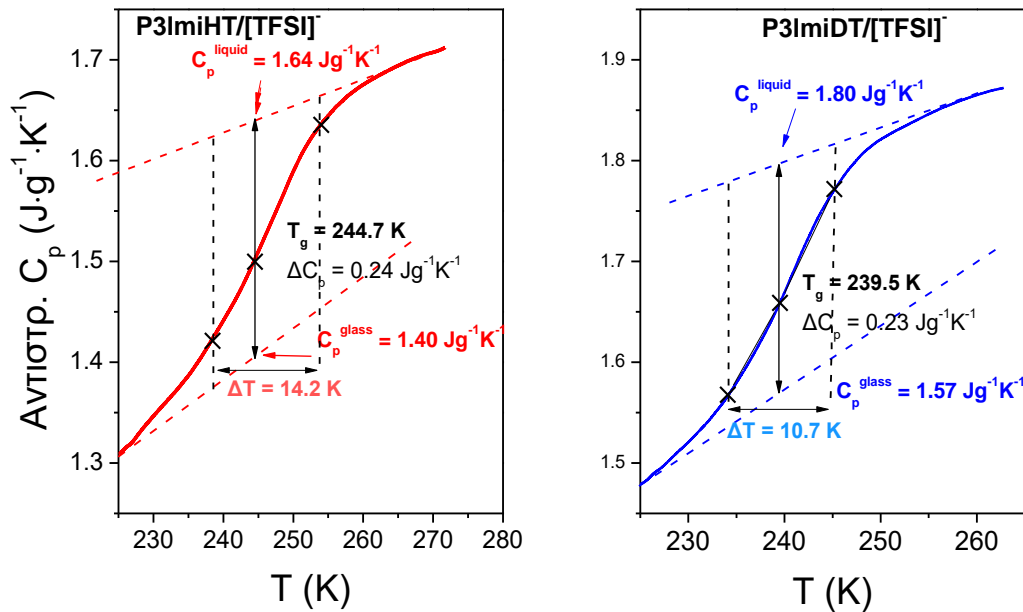
Σχήμα 8.26. (α) Εξάρτηση από την πίεση της dc -αγωγιμότητας για τον πολυηλεκτρολύτη $P3ImiHT/[PF_6]^-$ στο θερμοκρασιακό εύρος από 328 έως 358 K με βήμα 5 K, κατά την ψύξη. (β) “Φαινόμενο” όγκος ενεργοποίησης ως συνάρτηση της πίεσης στις ίδιες θερμοκρασίες. Οι διακεκομμένες και συνεχείς γραμμές είναι προσομοιώσεις της VFT εξίσωσης (Εξ. 8.1) και της Arrhenius, αντίστοιχα. (γ, δ) “Φαινόμενο” όγκος ενεργοποίησης σε πίεση $P = 0.1$ MPa (γ) και $P = 220$ MPa (δ). Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν μοριακούς όγκους που αντιστοιχούν στα ανιόντα: $[BF_4]^-$ (κόκκινη γραμμή), $[PF_6]^-$ (μαύρη γραμμή) και $[B(Ph)_4]^-$ (μπλε γραμμή). Τα βέλη δείχνουν τις αντίστοιχες θερμοκρασίες υάλου σε πίεση (γ) $P = 0.1$ MPa και (δ) $P = 220$ MPa. Από την αναφορά [8].

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, από το “φαινόμενο” όγκο ενεργοποίησης μπορούμε να υπολογίσουμε μία χαρακτηριστική κλίμακα μήκους (Εξ. 3.4), που σχετίζεται με το μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της υπολογισμένης κλίμακας μήκους απεικονίζεται στο Σχήμα 8.28. Σε αυτό το σχήμα απεικονίζονται όλες οι κλίμακες μήκους που σχετίζονται με τους υπό διερεύνηση πολυηλεκτρολύτες. Πιο συγκεκριμένα, απεικονίζεται το χαρακτηριστικό μήκος της νανοδομής (d_I), η απόσταση κατιόντος – κατιόντος και ανιόντος - ανιόντος (d_{II}), η απόσταση vdW και η απόσταση που αντιστοιχεί στη $\pi^*-\pi^*$ στοίβαξη. Όλες οι παραπάνω αποστάσεις

προέρχονται από μετρήσεις ακτίνων – X. Επίσης, απεικονίζεται το μήκος Bjerrum ($\lambda_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T$) υπολογισμένο από τη διηλεκτρική διαπερατότητα, το μέγεθος των ιόντων (υπολογισμένο από DFT υπολογισμούς) και τέλος το χαρακτηριστικό μήκος συσχέτισης της υαλώδους «μετάβασης» υπολογισμένο από το μοντέλο του Donth³⁹ σύμφωνα με την εξίσωση: (όπως αναφέρθηκε και στο Κεφ. 5)

$$N_\alpha = \frac{\xi_\alpha^3 \rho N_A}{M} = \frac{RT_g^2 \Delta(1/C_V)}{M \delta T^2} \approx \frac{RT^2 \Delta(1/C_p)}{\rho N_A M \delta T^2} \quad (8.7)$$

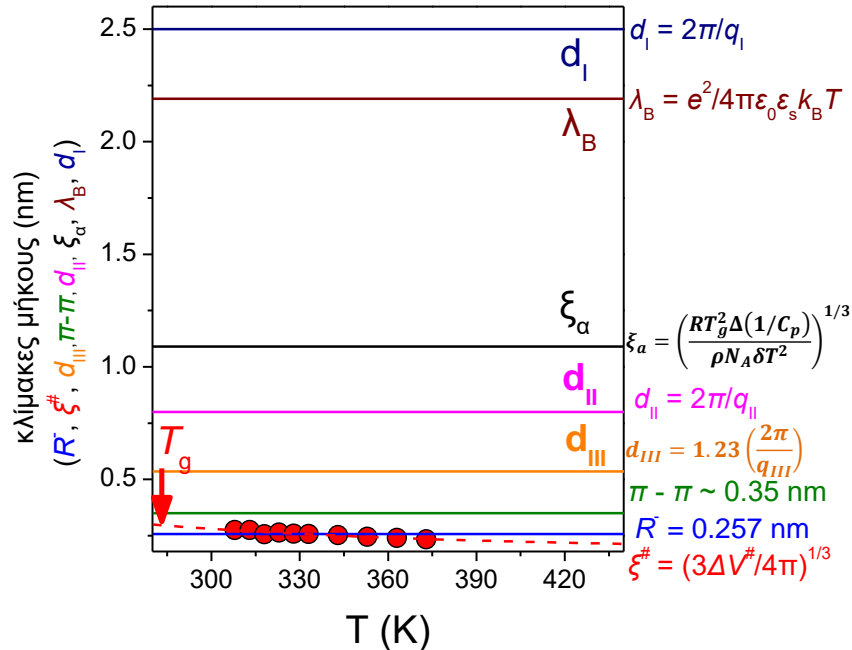
όπου, R , είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων, N_A , είναι ο αριθμός Avogadro, M , είναι το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης ομάδας, ρ , είναι η υπολογισμένη πυκνότητα από την αναφορά [24], $\Delta(1/C_p) = 1/C_p^{\text{υάλου}} - 1/C_p^{\text{υγρού}}$ που υπολογίζεται στο T_g και, $\delta T = \Delta T/2.5$, είναι η θερμοκρασιακή διακύμανση στο εύρος ΔT της θερμοκρασίας υάλου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 8.27 (και στο Σχήμα 5.21).



Σχήμα 8.27. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντιστρεπτής συνιστώσας της θερμοχωρητικότητας για δύο πολυηλεκτρολύτες (αριστερά) P3ImiHT/[TFSI]⁻ και (δεξιά) P3ImiDT/[TFSI]⁻.

Παρατηρούμε ότι η κλίμακα μήκους που σχετίζεται με την dc-αγωγιμότητα ($\zeta^\#$) είναι το μέγεθος του ανιόντος ($\zeta^\# \sim R^-$) σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ένα μεγαλύτερο μέγεθος

της τάξης του R^+R^- , σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μεταξύ των άλλων μεγεθών η μονή κλίμακα μήκους, που προσεγγίζει την πειραματική κλίμακα, είναι η απόσταση συσχέτισης μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος, ($\xi^{\#} \sim d_{II}/2$). Συνεπώς, η ιοντική αγωγιμότητα προκύπτει μέσω τοπικών αλμάτων του ανιόντος σε κλίμακες μήκους που κυμαίνονται από R^+R^- (ή $d_{II}/2$) έως R^- .



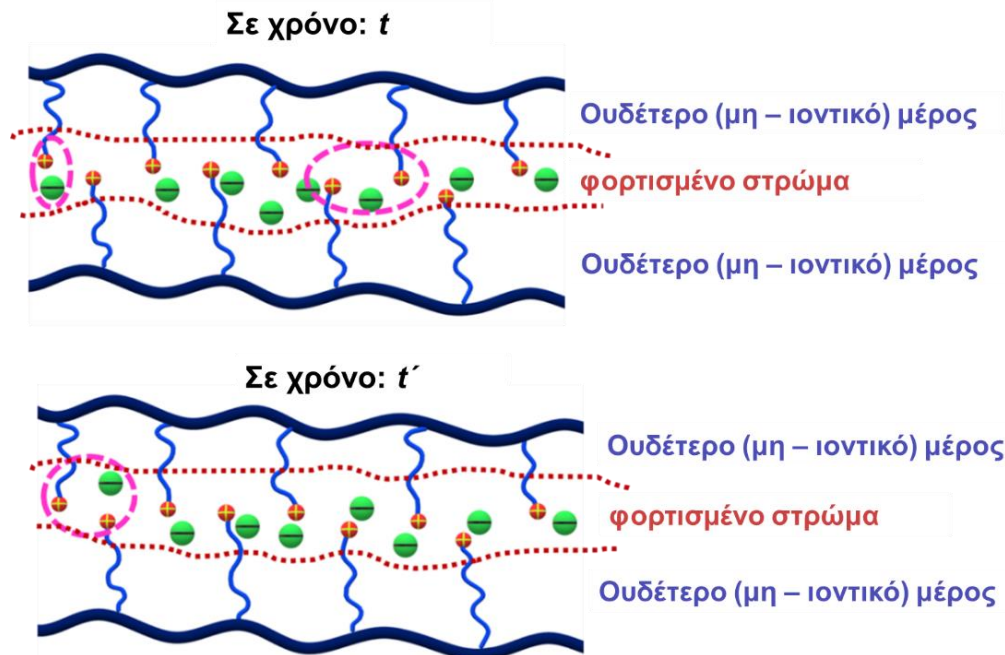
Σχήμα 8.28. Οι υπό εξέταση κλίμακες μήκους: R^- (μπλε γραμμή), $\pi^*-\pi^*$ στοίβαξη (σκούρα πράσινη γραμμή), συσχετισμός ιόντων ίδιου φορτίου – d_{II} (ροζ γραμμή), η vdW απόσταση (πορτοκαλί γραμμή), μήκος συσχέτισης της θερμοκρασίας υάλου υπολογισμένο από το μοντέλο Donth (μαύρη γραμμή), μήκος Bjerrum (σκούρα κόκκινη γραμμή) και το πάχος της νανοδομής – d_I (σκούρα μπλε γραμμή), σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, για τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη P3miHT/[BF₄]⁻. Από την αναφορά [8].

Βασίζόμενοι, στα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα προτείναμε ένα απλό μοντέλο κίνησης του ιόντος στους πολυηλεκτρολύτες, το οποίο ονομάσαμε μοντέλο "σύμπλεξης και άλματος" (stick and jump) για λόγους που θα διευκρινιστούν πιο κάτω. Το μοντέλο θα πρέπει να εξηγεί την αυξανόμενη θερμοκρασία υάλου (T_g) για τα μικρότερα ανιόντα και την αυξανόμενη αγωγιμότητα για τα ανιόντα με ενδιάμεσους μοριακούς όγκους (όπως το [TFSI]⁻). Το μοντέλο θα πρέπει επίσης να λαμβάνει υπόψη ότι η σχετική κλίμακα μήκους για την ιοντική αγωγιμότητα είναι της τάξης της απόστασης μεταξύ κατιόντος -

ανιόντος ($d_{II}/2$). Μία σχηματική απεικόνιση του μοντέλου "σύμπλεξης και άλματος" αναπαρίσταται στο Σχήμα 8.29. Απεικονίζεται ένα φορτισμένο στρώμα τοποθετημένο μεταξύ των κύριων αλυσίδων καθώς και κάποια τοπικά άλατα των ανιόντων. Τα ανιόντα προσεγγίζουν και συμπλέκονται με το κατιόν για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα ενώ σε μεταγενέστερους χρόνους αποσυσχετίζονται και πηδούν σε μία άλλη τοπική (γειτονική) θέση που βρίσκεται σε απόσταση $\sim d_{II}/2$. Για να υπολογίσουμε το μέσο χρόνο, τ_b , που δύο φορτία βρίσκονται στην «κατάσταση συσχέτισης» πριν από έναν επιτυχή διαχωρισμό, χρησιμοποιούμε την εκθετική εξάρτηση:

$$\tau_b = \tau_a \exp\left(\frac{E_{\text{σύνδεσης}}}{k_B T}\right) \quad (8.8)$$

που προτάθηκε νωρίτερα (Rubinstein⁴⁰) από μία θεωρία κλίμακας (scaling theory) για να περιγράψει το μηχανισμό "αυτό-διάχυσης" σε δίκτυα πολυμερών με αντιστρεπτά συσχετισμένα ("stickers") μόρια.⁴⁰ Στην Εξ. 8.8, τ_a είναι ο χρόνος, που χρειάζεται το κατιόν για να διαχυθεί σε μία απόσταση $d_{II}/2$, απουσία αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων, και, $E_{\text{σύνδεσης}}$, είναι η ενέργεια σύνδεσης των ιόντων. Τα μικρότερα και πιο συμμετρικά ανιόντα (όπως $[\text{Br}^-]$) έχουν υψηλές ενέργειες σύνδεσης με το κατιόν και παραμένουν σε μία "κολλημένη" κατάσταση για μεγαλύτερους χρόνους. Ως αποτέλεσμα, η κίνηση της κύριας αλυσίδας είναι πιο περιορισμένη και η θερμοκρασία υάλου αυξάνεται. Ωστόσο, η ιοντική αγωγιμότητα παραμένει χαμηλή παρά το γεγονός ότι η ιοντική διάχυση ευνοείται από το μικρό μέγεθος του ανιόντος. Αντίθετα, τα μεγαλύτερα ανιόντα (όπως το $[\text{TFSI}]^-$ ή το $[\text{Picrate}]^-$) έχουν μειωμένες ενέργειες σύνδεσης, ως αποτέλεσμα του μεγάλου μοριακού όγκου και της διασποράς του φορτίου και παραμένουν «κολλημένα» για μικρότερους χρόνους. Αυτό πρακτικά απελευθερώνει τη δυναμική της κύριας αλυσίδας, που τώρα εμφανίζει χαμηλότερη θερμοκρασία υάλου. Παρόλο που τα μεγαλύτερα ανιόντα εμφανίζουν πιο αργή διάχυση, η συνολική ιοντική αγωγιμότητα είναι υψηλή εξαιτίας του αυξανόμενου αριθμού των ευκίνητων ιόντων.



Σχήμα 8.29. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της κίνησης του ιόντος. Την χρονική στιγμή t , το ανιόν είναι συμπλεγμένο (“κολλημένο”) με το κατιόν για συγκεκριμένους τα χρόνους. Σε χρόνο t' , το ανιόν αποσυσχετίζεται από το κατιόν και πηδά σε μία απόσταση $d_H/2$ εντός του φορτισμένου στρώματος αυξάνοντας την dc -αγωγιμότητα. Από την αναφορά [8].

Μία πιο ποσοτική περιγραφή των χρόνων που τα δύο ιόντα παραμένουν “κολλημένα” απαιτεί υπολογισμό της ενέργειας σύνδεσης σε εσωτερική επιδιάλυτωση (intrinsic solvation) λαμβάνοντας υπόψη την διηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου. Με μία πρώτη προσέγγιση, προσδιορίσαμε αυτή την επίδραση διαιρώντας την ενέργεια σύνδεσης, $E_{\text{σύνδεσης}}$, με τη διηλεκτρική διαπερατότητα. Η στατική διηλεκτρική διαπερατότητα προσδιορίστηκε σύμφωνα με το Σχήμα 8.21 και βρέθηκε να αυξάνεται πηγαίνοντας από το $[\text{Br}]^-$ στο $[\text{TFSI}]^-$. Τυπικά, οι τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας στον ηλεκτρολύτη με 6 μεθυλένια στην πλευρική ομάδα και με το ανιόν $[\text{TFSI}]^-$ (P3ImiHT) κυμαίνονται από 30-40, οδηγώντας σε $\tau_b \sim 20\tau_a$. Αυτός ο χρόνος είναι σημαντικά μικρότερος από ότι στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη P3ImiHT/ $[\text{Br}]^-$.

Το απλοποιημένο μοντέλο που προτείναμε στην παρούσα εργασία φέρει κάποιες ομοιότητες με τον προτεινόμενο μηχανισμό κίνησης του ιόντος στους ηλεκτρολύτες βασιζόμενους σε ΠΙΥ του τύπου πολυ(1-βουτυλο-3-βινυλο ιμιδαζολίου) με εξαφθοροφωσφορικό ανιόν, μέσω ατομιστικών προσομοιώσεων (Κεφ. 3, Ganesan⁴¹). Μία

διαφορά σε σχέση με την παρούσα εργασία, είναι ότι στην αναφορά [41] το ανιόν συσχετίζεται με τέσσερα κατιόντα από δύο διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες.

Συνοψίζοντας, η ιοντική αγωγιμότητα στους υπό διερεύνηση πολυμερικούς ηλεκτρολύτες προκύπτει από την εξισορρόπηση μεταξύ της ιοντικής σύμπλεξης και της ιοντικής διάχυσης. Η ιοντική σύμπλεξη ελέγχεται από το μέγεθος του ιόντος, από τη μετατόπιση φορτίου και τη διηλεκτρική διαπερατότητα. Βρήκαμε ότι τα μεγαλύτερα ιόντα εμφανίζουν ασθενέστερη σύμπλεξη. Από την άλλη πλευρά, η ιοντική διάχυση ευνοείται από το μικρό μέγεθος του ιόντος, την παρουσία «ιοντικών καναλιών» (με προτιμητέες μορφολογίες την εξαγωνική πυκνής διάταξης/σημκτική) και την αποσύζευξη από την δυναμική της κύριας αλυσίδας. Στη συνέχεια, η ιοντική σύμπλεξη επηρεάζει τη τμηματική δυναμική της κύριας αλυσίδας και τη συσχετιζόμενη θερμοκρασία υάλου. Το απλό μοντέλο "σύμπλεξης και άλματος", που προτάθηκε εδώ, μπορεί να εξηγήσει τόσο τις αλλαγές στην ευκινησία της κύριας αλυσίδας (T_g) όσο και την αυξανόμενη αγωγιμότητα για ιόντα με ενδιάμεσο μέγεθος.

8.7 Συμπεράσματα

Σε αντίθεση, με τους παραδοσιακούς ηλεκτρολύτες που βασίζονται στο PEO, ο μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας σε ΠΠΥ παρέμεινε άγνωστος. Για να διερευνήσουμε τους παράγοντες που επηρεάζουν την ιοντική αγωγιμότητα, καθώς και τον ακριβή μηχανισμό της ιοντικής κίνησης, σχεδιάσαμε μία σειρά ΠΠΥ με κύρια αλυσίδα από πολυθειοφαινίου, που φέρουν το κατιόν του ιμιδαζολίου στην πλευρική ομάδα. Τα ΠΠΥ με κύρια αλυσίδα από πολυθειοφαινίου είναι εξαιρετικής σημασίας, καθώς παρέχουν τη δυνατότητα ταυτόχρονης αγωγής ιόντων και ηλεκτρονίων στην κλίμακα του νανομέτρου. Επιπλέον, η κύρια αλυσίδα από π -συσζευγμένα πολυμερή, αναμένεται να αυξήσει την τάση για σημκτική οργάνωση του ηλεκτρολύτη. Αρχικά, μελετήσαμε την επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας, καθώς και την επίδραση του είδους/μεγέθους του ανιόντος στις θερμικές ιδιότητες, στην αυτο-οργάνωση και στην ιοντική αγωγιμότητα. Όσον αφορά τις δομικές ιδιότητες, η αύξηση του όγκου του ανιόντος επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία των ηλεκτρολυτών. Δείξαμε ότι τα μικρότερα ανιόντα ($[Br]^-$, $[BF_4]^-$) εμφανίζουν κυρίως φυλλοειδή μορφολογία, ενώ το μεγαλύτερο ανιόν $[TFSI]^-$ οδηγεί σε εξαγωνικό πλέγμα πυκνής διάταξης. Παρόλα αυτά περαιτέρω αύξηση του μεγέθους του ανιόντος ($[Picrate]^-$ and $[B(Ph)_4]^-$), οδηγεί σε

αποσταθεροποίηση της σηκτικής/εξαγωνικής μορφολογίας (αταξία – άμορφη φάση). Όσον αφορά την ιοντική αγωγιμότητα, παρατηρήσαμε ότι σε θερμοκρασία δωματίου μεταβάλλεται κατά περίπου 4 τάξεις μεγέθους (6 τάξεις μεγέθους) με τη μεταβολή του μήκους της πλευρικής ομάδας (μεγέθους του ανιόντος). Δείξαμε ότι αυτές οι μεταβολές στην ιοντική αγωγιμότητα οφείλονται κυρίως στις διαφορετικές θερμοκρασίες υάλου, που εμφανίζουν οι ηλεκτρολύτες. Αναζητώντας τρόπους αύξησης της ιοντικής αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου προσδιορίσαμε τους παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υάλου (και συνεπώς και την ιοντική αγωγιμότητα). Προέκυψε, ότι η αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας, μειώνει τη θερμοκρασία υάλου, εξαιτίας του φαινομένου της εσωτερικής πλαστικοποίησης. Για σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας, η ενέργεια σύνδεσης (αλληλεπιδράσεις Coulomb) μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος επηρεάζουν σημαντικά την τιμή της θερμοκρασία υάλου. Ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων Coulomb, στην κλίμακα μήκους συσχέτισης κατιόντος-ανιόντος ($\sim 1/(d_{\Pi}/2)\epsilon_s$), έδειξε ότι τα μεγαλύτερα ανιόντα εμφανίζουν ασθενέστερη αλληλεπίδραση με το κατιόν του ιμιδαζολίου. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν σε συμφωνία με τις ενέργειες σύνδεσης που προέκυψαν (από το Δρ. Γ. Παπαμώκο) μέσω DFT υπολογισμών. Σύμφωνα με τα DFT αποτελέσματα, μεταξύ των διαφορετικών ανιόντων που μελετήθηκαν, το [Picrate]⁻ και το [TFSI]⁻ εμφανίζουν τις χαμηλότερες ενέργειες σύνδεσης. Για το ανιόν [TFSI]⁻, αυτό είναι ένα σύνθετο αποτέλεσμα, που προέρχεται από το μεγάλο μέγεθος του ανιόντος, τη διασπορά του φορτίου κατά μήκος των δεσμών S-N-S καθώς και τις στερεοχημικές επιδράσεις. Επιπλέον, τα μεγαλύτερα ανιόντα μπλοκάρουν τον επαναπροσανατολισμό της κύριας αλυσίδας και γεμίζουν τον ελεύθερο διαθέσιμο όγκο, αυξάνοντας επιπλέον τη θερμοκρασία υάλου.

Μετά τον προσδιορισμό των παραγόντων που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υάλου (και κατ' επέκταση την ιοντική αγωγιμότητα) διερευνήσαμε τον ακριβή μηχανισμό της κίνησης του ιόντος στα ΠΠΥ. Ο μηχανισμός της ιοντικής κίνησης προέκυψε από μετρήσεις της ιοντικής αγωγιμότητας συναρτήσει της πίεσης. Υπολογίσαμε το “φαινόμενο” όγκο ενεργοποίησης, $\Delta V^{\#}$ και στη συνέχεια, προσδιορίστηκε η χαρακτηριστική κλίμακα μήκους $\zeta^{\#} \sim (\Delta V^{\#})^{1/3}$, που σχετίζεται με την ιοντική dc-αγωγιμότητα. Διαπιστώσαμε ότι αυτή η κλίμακα μήκους κυμαίνεται από την απόσταση μεταξύ του κατιόντος –ανιόντος ($\zeta^{\#} \sim d_{\Pi}/2$) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έως το μέγεθος ενός ανιόντος ($\zeta^{\#} \sim R$) σε υψηλότερες

θερμοκρασίες. Συνεπώς, η ιοντική αγωγιμότητα είναι αποτέλεσμα τοπικών αλμάτων του ανιόντος εντός ενός εύρους $R^{\cdot} < \zeta^{\#} < d_{II}/2$.

Για να εξηγήσουμε την ταυτόχρονη επίδραση του είδους και του μεγέθους του ανιόντος στη θερμοκρασία υάλου και την dc-αγωγιμότητα, προτείναμε ένα απλό μοντέλο "σύμπλεξης και άλματος". Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, σχηματίζεται ένα φορτισμένο στρώμα μεταξύ των κύριων αλυσίδων, στο εσωτερικό του οποίου τα ανιόντα εκτελούν τοπικά άλματα σε αποστάσεις ίσες με τις αποστάσεις συσχέτισης του κατιόντος $-(d_{II}/2)$. Τα μικρότερα (μεγαλύτερα) ανιόντα παραμένουν συσχετισμένα με το κατιόν για μεγαλύτερους (μικρότερους) χρόνους ηρέμησης, εξαιτίας των υψηλότερων (χαμηλότερων) ενεργειών σύνδεσης. Αυτό αναπόφευκτα περιορίζει την ευκινησία της κύριας αλυσίδας και αυξάνει τη θερμοκρασία υάλου για τα μικρότερα ανιόντα. Συνεπώς, η ενέργεια σύνδεσης μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος είναι ο κυρίαρχος παράγοντας της ιοντικής συσχέτισης και της ιοντικής διάχυσης.

Συνοψίζοντας, δείξαμε ότι η μεγιστοποίηση της ιοντικής αγωγιμότητας σε ΠΠΥ (με ή χωρίς κύρια αλυσίδα από πολυθειοφαινίου) προκύπτει με αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας και με ανιόντα, που έχουν ενδιάμεσο μέγεθος. Τα τελευταία εμφανίζουν μειωμένη ενέργεια σύνδεσης με το κατιόν και σχετικά υψηλή διηλεκτρική διαπερατότητα. Επιπλέον, τα ανιόντα ενδιάμεσου μεγέθους, οργανώνονται σε σμηκτική (φυλλοειδή)/εξαγωνική μορφολογία, που διευκολύνουν τη δημιουργία αγωγίων μονοπατιών και οδηγούν σε αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας. Από τα υπό διερεύνηση ανιόντα και μήκη της πλευρικής ομάδας, που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία, ο ηλεκτρολύτης με το μεγαλύτερο μήκος της πλευρικής ομάδας ($n = 10$ μεθυλένια) που φέρει το ανιόν $[TFSI]^{-}$ είναι ο ηλεκτρολύτης που ικανοποιεί, κατά το βέλτιστο τρόπο, όλες τις παραπάνω απαιτήσεις.

8.8 Αναφορές

1. Riess, I. Review of the Limitations of the Hebb-Wagner Polarization Method for Measuring Partial Conductivities in Mixed Ionic Electronic Conductors. *Solid State Ionics* **1996**, *91*, 221–232.
2. Costantini, N.; Wegner, G.; Mierzwa, M.; Pakula, T. Simultaneous Ionic and Electronic Conductivity in Polymeric Materials. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1345–1354.
3. Witker, D.; Curtis, M. D. Lithium Ion and Electronic Conductivity in 3-(oligoethylene oxide) thiophene Comb-Like Polymers. *J. Power Sources* **2006**, *156*, 525–532.
4. Patel, S. N.; Javier, A. E.; Stone, G. M.; Mullin, S. A.; Balsara, N. P. Simultaneous Conduction of Electronic Charge and Lithium Ions in Block Copolymers. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1589–1600.
5. Javier, A. E.; Patel, S. N.; Stone, G. M.; Mullin, S. A.; Balsara, N. P. Simultaneous Electronic and Ionic Conduction in a Block Copolymer: Applications in Lithium Battery Electrodes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9848–9851.
6. Pipertzis, A.; Zardalidis, G.; Wunderlich, K.; Klapper, M.; Müllen, K.; Floudas, G. Ionic Conduction in Poly(ethylene glycol)-Functionalized Hexa-peri-hexabenzocoronene Amphiphiles. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1981–1990.
7. Pipertzis, A.; Mühlinghaus, M.; Mezger, M.; Scherf, U.; Floudas, G. Polymerized Ionic Liquids with Polythiophene Backbones: Self-Assembly, Thermal Properties, and Ion Conduction. *Macromolecules* **2018**, *51*, 6440–6450.
8. Pipertzis, A.; Papamokos, G.; Mühlinghaus, M.; Mezger, M.; Scherf, U.; Floudas, G. What Determines the Glass Temperature and dc-Conductivity in Imidazolium – Polymerized Ionic Liquids with a Polythiophene Backbone? *Macromolecules* **2020**, *53*, 3535–3550.
9. Zahn, S.; Uhlig, F.; Thar, J.; Soickermann, C.; Kirchner, B. Intermolecular Forces in an Ionic Liquid ([Mmim][Cl]) versus Those in a Typical Salt (NaCl). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3639–3641.
10. Panja, S. K.; Dwivedi, N.; Noothalapati, H.; Shigeto, S.; Sikder, A.; K.; Saha, A.; Sunkari, S. S.; Saha, S. Significance of weak interactions in imidazolium picrate ionic liquids: spectroscopic and theoretical studies for molecular level understanding. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18167–18177.
11. Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D., Crystal structures of imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ‘ionic liquid’ salts: the first organic salt with a cis-TFSI anion conformation. *Dalton Trans.* **2004**, *15*, 2267–2271.
12. Floudas, G.; Štěpánek, P. Structure and Dynamics of Poly(n decyl methacrylate) Below and Above the Glass Transition. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6951–6957.
13. Beiner, M.; Huth, H. Nanophase Separation and Hindered Glass Transition in Side-chain Polymers. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 595.
14. Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M. Small-Angle X-ray Scattering Studies of Liquid Crystalline 1-Alkyl-3-methylimidazolium Salts. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629–635.
15. Kashyap, H. K.; Santos, C. S.; Annapureddy, H. V. R.; Murthy, N. S.; Margulis, C. J.; Castner, E. (2012). Temperature-dependent structure of ionic liquids: X-ray scattering and simulations. *Faraday Discussions* **2012**, *154*, 133–143.

16. Hettige, J. J.; Kashyap, H. K.; Annapureddy, H. V. R.; Margulis, C. J. Anions, the Reporters of Structure in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (1), 105-118.
17. Sangoro, J. R., Iacob, C., Agapov, A. L., Wang, Y., Berdzinski, S., Rexhausen, H., Strehmel, V., Friedrich, C., Sokolov, A. P., Kremer, F. Decoupling of Ionic Conductivity from Structural Dynamics in Polymerized Ionic Liquids. *Soft Matter* **2014**, *10*, 3536-3540.
18. Fan, F., Wang, W., Holt, A. P., Feng, H., Uhrig, D., Lu, X., Hong, T., Wang, Y., Kang, N.-G., Mays, J., Sokolov, A. P. Effect of Molecular Weight on the Ion Transport Mechanism in Polymerized Ionic Liquids. *Macromolecules* **2016**, *49*, 4557-4570.
19. Wonjarowska, Z., Feng, H., Fu, Y., Cheng, S., Carroll, B., Kumar, R., Novikov, V. N., Kisliuk, A. M., Saito, T., Kang, N.-G., Mays, J. W., Sokolov, A. P., Bocharova, V. Effect of Chain Rigidity on the Decoupling of Ion Motion from Segmental Relaxation in Polymerized Ionic Liquids: Ambient and Elevated Pressure Studies. *Macromolecules* **2017**, *50*, 6710-6721.
20. Angell, C. A. Fast Ion Motion in Glassy and Amorphous Materials. *Solid State Ionics* **1983**, *9-10*, 3-16.
21. Freznel, F.; Borchert, P.; Anton, A. M.; Strehmel, V.; Kremer, F. Charge transport and glassy dynamics in polymeric ionic liquids as reflected by their inter- and intramolecular interactions. *Soft Matter*, **2019**, *15*, 1605-1618.
22. Ingram, M. D. Ionic Conductivity and Glass Structure. *Philos. Mag. B* **1989**, *60* (6), 729-740.
23. Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G.; *In Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications*; Wiley-Interscience: New York, 2002.
24. Krevelen, D. W. v.; Hoftyzer, P. J.; *In Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*; Elsevier: Amsterdam – Oxford - New York, 1976.
25. Floudas, G.; Mpoukouvalas, K.; Papadopoulos, P. The Role of Temperature and Density on the Glass-Transition Dynamics of Glass Formers. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 074905.
26. Choi, U. H., Ye, Y., Salas de la Cruz, D., Liu, W., Winey, K. I., Elabd, Y. A., Runt, J., Colby, R. H. Dielectric and Viscoelastic Responses of Imidazolium-Based Ionomers with Different Counterions and Side Chain Lengths. *Macromolecules* **2014**, *47*, 777-790.
27. Choi, U. H., Mittal, A., Price, T. L., Lee, M., Gobson, H. W., Runt, J., Colby, R. H. Molecular Volume Effects on the Dynamics of Polymerized Ionic Liquids and their Monomers. *Electrochimica Acta* **2015**, *175*, 55-61.
28. Bocharova, V., Wojnarowska, Z., Cao, P.-F., Fu, Y., Kumar, R., Li, B., Novikov, V. N., Zhao, S., Kisliuk, A., Saito, T., Mays, J. W., Sumpter, B. G., Sokolov, A. P. Influence of Chain Rigidity and Dielectric Constant on the Glass Transition Temperature in Polymerized Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 11511-11519.
29. Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. L. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems – Effects of Pressure*; Springer-Verlag: Berlin, 2010
30. Fontanella, J.J.; Wintersgill, K. C.; Smith, M. K.; Semancik, J.; Andreen, C. G. Effect of High pressure on electrical relaxation in poly(propylene oxide) and electrical conductivity in poly(propylene oxide) complexed with lithium salts. *J. Appl. Phys.* **1986**, *60* (8), 2665-2671.
31. Wojnarowska, Z.; Knapik, J.; Jacquemin, J.; Berdzinski, S.; Strehmel, V.; Sangoro, J. R.; Paluch, M. Effect of Pressure on Decoupling of Ionic Conductivity from Segmental Dynamics in Polymerized Ionic Liquids. *Macromolecules* **2015**, *48*, 8660-8666.

32. Floudas, G.; Reisinger, T. Pressure Dependence of the Local and Global Dynamics of Polyisoprene. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5201–5204.
33. Floudas, G.; Gravalides, C.; Reisinger, T.; Wegner, G. Effect of Pressure on the Segmental and Chain Dynamics of Polyisoprene. Molecular Weight Dependence. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9847–9852.
34. Mpoukouvalas, K.; Floudas, G.; Williams, G. Origin of the α , β , ($\beta\alpha$), and "Slow" Dielectric Processes in Poly(ethyl methacrylate). *Macromolecules* **2009**, *42*, 4690–4700.
35. Floudas, G.; Fytas, G.; Reisinger, T.; Wegner, G. Pressure induced Dynamic Homogeneity in an Athermal Diblock Copolymer Melt. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9129–9132.
36. Mpoukouvalas, K.; Floudas, G.; Zhang, S. H.; Runt, J. Effect of Temperature and Pressure on the Dynamic Miscibility of Hydrogen-Bonded Polymer Blends. *Macromolecules* **2005**, *38*, 552–560.
37. Mpoukouvalas, K.; Floudas, G. Effect of Pressure on the Dynamic Homogeneity in Miscible Blends of Poly(methyl methacrylate) with Polyethylene Oxide. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1552–1559.
38. Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. L. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems - Effects of Pressure*; Springer-Verlag: Berlin, 2010.
39. Donth, E. The Size of Cooperatively Rearranging Regions at the Glass Transition. *J. Non Cryst. Solids* **1982**, *53*, 325-330.
40. Stukalin, E. B., Cai, L-H., Kumar, N. A., Leibler, L., Rubinstein, M. Self-Healing of Unentangled Polymer Networks with Reversible Bonds. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7525-7541.
41. Mogurampelly, S., Keith, J. R., Ganesan, V. Mechanism Underlying Ion Transport in Polymerized Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9511-9514.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Συμπεράσματα

Η ανάγκη για μαζική παραγωγή φθηνότερων, καθαρότερων και με μεγαλύτερη αυτονομία ηλεκτροκίνητων οχημάτων καθιστά αναγκαία την περαιτέρω εξέλιξη των μπαταριών που βασίζονται σε ιόντα λιθίου. Ειδικότερα, η μελέτη Στερεών Πολυμερικών Ηλεκτρολυτών (ΣΠΗ), με χρήση σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, είναι ένα σημαντικό ερευνητικό πεδίο των τελευταίων ετών, καθώς είναι ένας από τους κυριότερους παράγοντες που θα καθορίσει την εξέλιξη της ηλεκτροκίνησης. Στην εργασία αυτή μελετήθηκε ο μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας και οι παράγοντες που την επηρεάζουν σε μία σειρά νέων πρότυπων Στερεών Πολυμερικών Ηλεκτρολυτών. Στη συνέχεια, αναφέρονται τα κυριότερα συμπεράσματα, που προέκυψαν από τη μελέτη των ΣΠΗ.

Αρχικά, για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία μελετήσαμε ΣΠΗ που βασίζονται σε ΔΥΚ τύπου HBC με υποκαταστάτες 6 αλυσίδες τριαιθυλενογλυκόλης (TEG) εμπλουτισμένες με LiCF_3SO_3 . Η αυτο-οργάνωση των δισκόμορφων πυρήνων HBC σε κιονικές δομές, εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης των $\pi^*-\pi^*$ μοριακών τροχιακών, προσφέρει μηχανική σταθερότητα στο σύστημα. Η μελέτη των θερμικών και δομικών ιδιοτήτων του συστήματος έδειξε ότι απουσία ηλεκτρολύτη οργανώνεται σε ρομβοεδρική (εξαγωνική) μοναδιαία κυψελίδα σε χαμηλότερες (υψηλότερες) θερμοκρασίες. Ο εμπλουτισμός των συμμετρικά υποκατεστημένων δίσκων HBC με LiCF_3SO_3 σταθεροποιεί την εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα, με τα ιόντα (Li^+ και CF_3SO_3^-) να κινούνται αποκλειστικά στη “μαλακή” φάση του TEG. Η ανάλυση των δομικών ιδιοτήτων έδειξε ότι υπάρχουν χωρικές συσχετίσεις των ιόντων λιθίου, που οδηγούν στο σχηματισμό μίας *ιοντικής υπερδομής*, η οποία ήταν εμφανής σε όλες τις πειραματικές τεχνικές. Η υπερδομή περιβάλλει τους κίονες (με τη μορφή “έλικας”) και τους ακολουθεί στην περιστροφική τους κίνηση. Επιπλέον, ενισχύει τη μηχανική σταθερότητα του συστήματος, αλλά ελαττώνει την ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου, κατά 1 – 2 τάξεις μεγέθους. Αναζητώντας τρόπους σπασίματος της συμμετρίας της ιοντικής υπερδομής, μελετήθηκε η ασύμμετρη υποκατάσταση των δισκόμορφων πυρήνων HBC με δύο αλυσίδες PEG. Βρέθηκε ότι η ασύμμετρη υποκατάσταση σπάει τη συμμετρία και αποσταθεροποιεί την ιοντική υπερδομή,

οδηγώντας σε πλήρως άμορφους ηλεκτρολύτες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας (από $\sigma \sim 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ σε $\sigma \sim 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), και τη διατήρηση ενός υψηλού μέτρου ελαστικότητας.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, στοχεύοντας στη μείωση της κρυσταλλικότητας των ηλεκτρολυτών, μελετήσαμε την επίδραση της “πυκνά εμβολιασμένης” αρχιτεκτονικής στην ιοντική αγωγιμότητα συσταδικών συμπολυμερών. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν ηλεκτρολύτες που αποτελούνται από “πυκνά εμβολιασμένες” αλυσίδες PEO σε μία κύρια αλυσίδα από πολυ(υδροξυ-στυρένιο) (PHOS-*g*-PEO), και η αντίστοιχη σειρά συμπολυμερών ηλεκτρολυτών με κύρια αλυσίδα από πολυστυρένιο, PS-*b*-(PHOS-*g*-PEO). Η μελέτη έδειξε μία σημαντική μείωση της κρυσταλλικότητας τόσο του PEO όσο και του συμπλόκου κρυστάλλου, με παράλληλη αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας ($\sigma_{\text{dc}} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, σε θερμοκρασία, $T = 373 \text{ K}$). Είναι η πρώτη φορά που παρατηρούνται τιμές της ιοντικής αγωγιμότητας παρόμοιες ή ακόμη και υψηλότερες σε σύγκριση με αυτές του αρχέτυπου συστήματος. Επιπλέον, η παρουσία της “σκληρής” συστάδας του πολυστυρενίου αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μηχανική σταθερότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Συμπερασματικά, η τροποποίηση της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής, οδηγεί σε ταυτόχρονη αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας και του μέτρου ελαστικότητας, καθιστώντας τη ένα σημαντικό παράγοντα στη σχεδίαση νέων ΣΠΗ.

Στο τρίτο μέρος της εργασίας, για την σε βάθος κατανόηση του μηχανισμού της ιοντικής αγωγιμότητας και του προσδιορισμού των παραγόντων που την επηρεάζουν, μελετήσαμε αγωγούς μονού ιόντος, που βασίζονται σε ΠΠΥ με κύρια αλυσίδα πολυθειοφαινίου. Συγκεκριμένα, μελετήσαμε την επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας (για τέσσερα μήκη από $n = 4$ έως $n = 10$) και την επίδραση του είδους του ανιόντος (για 7 ανιόντα: $[\text{Br}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Picrate}]^-$, $[\text{TFSI}]^-$ και $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$, με μοριακούς όγκους από $39 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ έως $256 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) στις θερμικές ιδιότητες, την αυτο-οργάνωση και την ιοντική αγωγιμότητα. Δείξαμε ότι τα μικρότερα ανιόντα ($[\text{Br}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$) εμφανίζουν κυρίως φυλλοειδή μορφολογία, ενώ το μεγαλύτερο ανιόν ($[\text{TFSI}]^-$) οδηγεί σε εξαγωνικό πλέγμα πυκνής διάταξης. Παρόλα αυτά, περαιτέρω αύξηση του μεγέθους του ανιόντος ($[\text{Picrate}]^-$ and $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$), αποσταθεροποιεί τη σημηκτική/εξαγωνική μορφολογία (αταξία – άμορφη φάση). Όσον αφορά την ιοντική αγωγιμότητα, παρατηρήσαμε ότι σε θερμοκρασία δωματίου μεταβάλλεται κατά περίπου 4 τάξεις μεγέθους (6 τάξεις μεγέθους) με τη μεταβολή

του μήκους της πλευρικής ομάδας (μεγέθους του ανιόντος). Δείξαμε ότι αυτές οι μεταβολές στην ιοντική αγωγιμότητα οφείλονται κυρίως στις διαφορετικές θερμοκρασίες υάλου, που εμφανίζουν οι ηλεκτρολύτες. Αναζητώντας τρόπους αύξησης της ιοντικής αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου προσδιορίσαμε τους παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υάλου. Διαπιστώσαμε, ότι η αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας, μειώνει τη θερμοκρασία υάλου, εξαιτίας του φαινομένου της εσωτερικής πλαστικοποίησης. Για σταθερό μήκος της πλευρικής ομάδας, η ενέργεια σύνδεσης (αλληλεπιδράσεις Coulomb) μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος επηρεάζει σημαντικά την τιμή της θερμοκρασία υάλου. Ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων Coulomb, στην κλίμακα μήκους συσχέτισης κατιόντος-ανιόντος ($\sim 1/(d_{II}/2)\epsilon_s$), έδειξε ότι τα μεγαλύτερα ανιόντα εμφανίζουν ασθενέστερη αλληλεπίδραση με το κατιόν του ιμιδαζολίου. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν σε συμφωνία με τις ενέργειες σύνδεσης που προέκυψαν μέσω DFT υπολογισμών. Σύμφωνα με τα DFT αποτελέσματα, μεταξύ των διαφορετικών ανιόντων που μελετήθηκαν, το [Picrate]⁻ και το [TFSI]⁻ εμφανίζουν τις χαμηλότερες ενέργειες σύνδεσης. Για το ανιόν [TFSI]⁻, αυτό είναι ένα σύνθετο αποτέλεσμα, που προέρχεται από το μεγάλο μέγεθός του, τη διασπορά του φορτίου κατά μήκος των δεσμών S-N-S, καθώς και τις στερεοχημικές επιδράσεις. Επιπλέον, τα μεγαλύτερα ανιόντα μπλοκάρουν τον επαναπροσανατολισμό της κύριας αλυσίδας και γεμίζουν τον ελεύθερο διαθέσιμο όγκο, αυξάνοντας επιπλέον τη θερμοκρασία υάλου.

Στη συνέχεια, διερευνήσαμε τον ακριβή μηχανισμό της κίνησης του ιόντος στα ΠΠΥ, μέσω μετρήσεων της ιοντικής αγωγιμότητας συναρτήσει της πίεσης. Υπολογίσαμε το “φαινόμενο” όγκο ενεργοποίησης, ΔV^\ddagger , και στη συνέχεια προσδιορίσαμε τη χαρακτηριστική κλίμακα μήκους $\zeta^\ddagger \sim (\Delta V^\ddagger)^{1/3}$ που σχετίζεται με την ιοντική dc-αγωγιμότητα. Διαπιστώσαμε ότι αυτή η κλίμακα μήκους κυμαίνεται από την απόσταση μεταξύ του κατιόντος –ανιόντος ($\zeta^\ddagger \sim d_{II}/2$) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έως το μέγεθος ενός ανιόντος ($\zeta^\ddagger \sim R^-$) σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συνεπώς, η ιοντική αγωγιμότητα είναι αποτέλεσμα τοπικών αλμάτων του ανιόντος εντός ενός εύρους $R^- < \zeta^\ddagger < d_{II}/2$.

Για να εξηγήσουμε την ταυτόχρονη επίδραση του είδους και του μεγέθους του ανιόντος στη θερμοκρασία υάλου και την dc-αγωγιμότητα, προτείναμε ένα απλό μοντέλο "σύμπλεξης και άλματος". Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, σχηματίζεται ένα φορτισμένο στρώμα μεταξύ των κύριων αλυσίδων, στο εσωτερικό του οποίου τα ανιόντα εκτελούν

τοπικά άλματα σε αποστάσεις ίσες με τις αποστάσεις συσχέτισης του κατιόντος – ($d_{II}/2$). Τα μικρότερα (μεγαλύτερα) ανιόντα παραμένουν συσχετισμένα με το κατιόν για μεγαλύτερους (μικρότερους) χρόνους ηρέμησης, εξαιτίας των υψηλότερων (χαμηλότερων) ενεργειών σύνδεσης. Αυτό, αναπόφευκτα, περιορίζει την ευκινησία της κύριας αλυσίδας και αυξάνει τη θερμοκρασία υάλου για τα μικρότερα ανιόντα. Συνεπώς, η ενέργεια σύνδεσης μεταξύ του κατιόντος και του ανιόντος είναι ο κυρίαρχος παράγοντας της ιοντικής συσχέτισης και της ιοντικής διάχυσης.

Συνοψίζοντας, δείξαμε ότι η μεγιστοποίηση της ιοντικής αγωγιμότητας σε ΠΙΥ (με ή χωρίς κύρια αλυσίδα από πολυθειοφαίνεια) προκύπτει με αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας και με ανιόντα, που έχουν ενδιάμεσο μέγεθος. Τα τελευταία εμφανίζουν μειωμένη ενέργεια σύνδεσης με το κατιόν, σχετικά υψηλή διηλεκτρική διαπερατότητα και οργανώνονται σε σημηκτική (φυλλοειδή)/εξαγωνική μορφολογία, που διευκολύνει τη δημιουργία αγωγίμων μονοπατιών. Από τα ανιόντα και μήκη της πλευρικής ομάδας, που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία, ο ηλεκτρολύτης με το μεγαλύτερο μήκος της πλευρικής ομάδας ($n = 10$) που φέρει το ανιόν $[TFSI]^-$ είναι ο ηλεκτρολύτης που ικανοποιεί, κατά το βέλτιστο τρόπο, όλες τις παραπάνω απαιτήσεις.

Τελειώνοντας, ένας μελλοντικός στόχος, είναι ο σχεδιασμός ηλεκτρολυτών που να εμφανίζουν ταυτόχρονα υψηλή ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Οι ηλεκτρολύτες που βασίζονται σε ΔΥΚ νανογραφενίων και ΠΙΥ με κύρια αλυσίδα πολυθειοφαινίου παρέχουν τη δυνατότητα ταυτόχρονης αγωγής ιόντων και ηλεκτρονίων στην κλίμακα του νανομέτρου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Μοντέλο πόλωσης των ηλεκτροδίων

Το μοντέλο της πόλωσης των ηλεκτροδίων είναι ένα φυσικό μοντέλο που επιτρέπει το διαχωρισμό της ιοντικής dc-αγωγιμότητας, στην αριθμητική συγκέντρωση των αγώγιμων φορέων, p , και στην ευκινησία τους, μ , καθώς όπως γνωρίζουμε η ιοντική αγωγιμότητα δίνεται από την εξίσωση: $\sigma_{DC} = ep\mu$, όπου, e , είναι το στοιχειώδες φορτίο. Πιο αναλυτικά, το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με το μπλοκάρισμα των ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο. Είναι εμφανές στις διηλεκτρικές μετρήσεις κυρίως στις χαμηλές συχνότητες, όπου προκαλείται μεγάλη αύξηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας και των διηλεκτρικών απωλειών. Η ένταση του φαινομένου εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πειράματος, όπως π.χ. το πάχος του δείγματος, την τιμή του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται και τα υλικά των ηλεκτροδίων. Σύμφωνα με το μοντέλο των Macdonald και Coelho's⁴⁻⁶, το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων μπορεί να προσομοιωθεί με ένα απλό μηχανισμό Debye με την εφαπτομένη των απωλειών να ισούται:

$$\tan \delta = \frac{\omega \tau_{EP}}{1 + \omega^2 \tau_{\sigma} \tau_{EP}} \quad (\text{A.1})$$

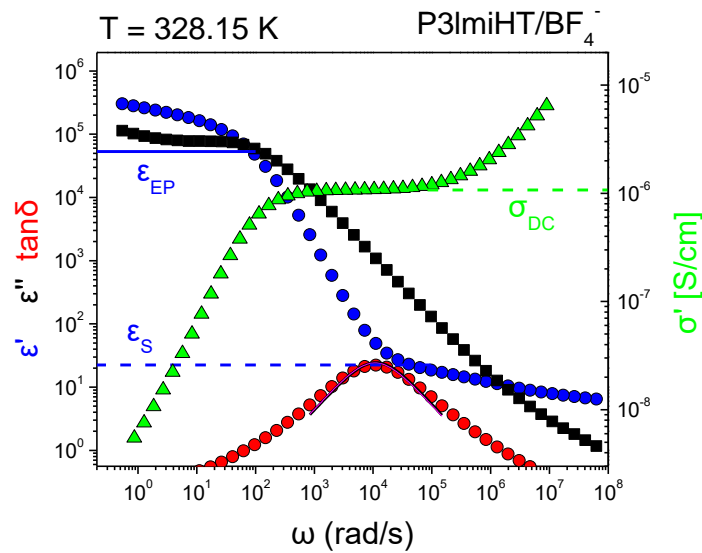
όπου τ_{σ} και τ_{EP} είναι οι χρόνοι που αντιστοιχούν στον «φυσικό» χρόνο για αγωγή και στο χρόνο της πόλωσης των ηλεκτροδίων, αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, ο φυσικός χρόνος για την αγωγιμότητα, είναι ο χρόνος που αντιστοιχεί στην αρχή της διάχυσης των ιόντων και ορίζεται ως, $\tau_{\sigma} = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\sigma_{DC}}$, όπου, ϵ_s είναι η μετρούμενη στατική διηλεκτρική σταθερά πριν τον μηχανισμό που αντιστοιχεί στην πόλωση των ηλεκτροδίων και, ϵ_0 , είναι η διαπερατότητα του κενού. Ο χρόνος της πόλωσης των ηλεκτροδίων αντιστοιχεί στον χρόνο που τα ιόντα αρχίζουν να πολώνονται στα ηλεκτρόδια και ορίζεται ως $\tau_{EP} = \frac{\epsilon_{EP} \epsilon_0}{\sigma_{DC}}$, όπου, ϵ_{EP} , είναι η υψηλή διηλεκτρική διαπερατότητα μετά την ολοκλήρωση του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων. Αυτό το μοντέλο επιτρέπει την προσομοίωση των δεδομένων της εφαπτομένης απωλειών με δύο ελεύθερες παραμέτρους: τ_{σ} , και τ_{EP} , όπως δείχνεται στο Σχήμα 9.1. Η αριθμητική συγκέντρωση των αγώγιμων ιόντων, p , και οι ευκινησίες τους, μ ,

υπολογίσθηκαν από τις κάτωθι εξισώσεις, χρησιμοποιώντας τις τιμές των τ_{EP} και τ_{σ} , που εξήχθησαν από την παραπάνω προσομοίωση των δεδομένων:

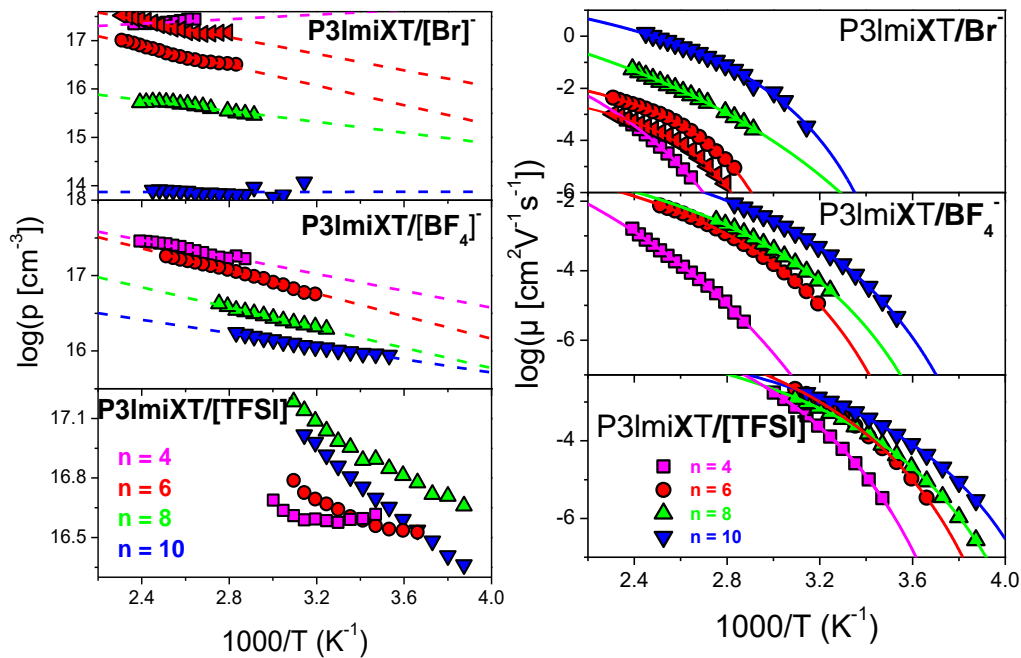
$$p = \frac{1}{\pi l_B L^2} \left(\frac{\tau_{EP}}{\tau_{\sigma}} \right)^2 \quad (A.2)$$

$$\mu = \frac{eL^2\tau_{\sigma}}{4\tau_{EP}^2 kT} \quad (A.3)$$

Όπου, $l_B = e^2/(4\pi\epsilon_s\epsilon_0 kT)$, είναι το μήκος Bjerrum, L , είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, k , είναι η σταθερά Boltzman και, T , είναι η απόλυτη θερμοκρασία.



Σχήμα Α.1. Πραγματικό (μπλε κύκλοι) και φανταστικό (μαύρα τετράγωνα) μέρος της διηλεκτρικής διαπερατότητας, πραγματικό μέρος της μιγαδικής αγωγιμότητας (πράσινα πάνω- τρίγωνα) και η εφαπτομένη απωλειών (κόκκινοι κύκλοι) σαν συνάρτηση της γωνιακής συχνότητας. Οι συνεχείς, διακεκομμένες και με τελείες γραμμές δείχνουν τα ϵ_{EP} , ϵ_s και σ_{DC} , αντίστοιχα.



Σχήμα Α.2. (α) Αριθμητική πυκνότητα και (β) ευκινησία των αγώγιμων ιόντων για πολυμερικούς ηλεκτρολύτες βασιζόμενους σε πολυθειοφαίνεια με διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας για τρία διαφορετικά σταθερά ανιόντα: (πάνω) [Br]⁻, (μέση) [BF₄]⁻ και (κάτω) [TFSI]⁻, κατά τη θέρμανση. Οι συνεχείς γραμμές είναι προσομοιώσεις της VFT εξίσωσης για την αγωγιμότητα, όπως δείχνεται.

Το Σχήμα Α.2 δείχνει τις υπολογισμένες αριθμητικές πυκνότητες των αγώγιμων ιόντων και τις ευκινησίες τους για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες που βασίζονται σε ΠΙΥ με κύρια αλυσίδα από πολυθειοφαίνιο, με διαφορετικά μήκη της πλευρικής ομάδας για τρία σταθερά ανιόντα: [Br]⁻, [BF₄]⁻ και [TFSI]⁻. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συγκέντρωσης των ευκίνητων ιόντων περιγράφεται με μία Arrhenius εξίσωση.

$$p = p_{\infty} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT}\right) \quad (\text{A.4})$$

όπου p_{∞} είναι η αριθμητική πυκνότητα των αγώγιμων ιόντων στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών και, E_{α} , είναι η ενέργεια ενεργοποίησης των αγώγιμων ιόντων. Η αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας από τέσσερα σε δέκα μεθυλένια προκαλεί μείωση κατά περίπου μία δεκάδα της αριθμητικής συγκέντρωσης των αγώγιμων ιόντων για τους ηλεκτρολύτες με σταθερά ανιόντα το [Br]⁻ και το [BF₄]⁻. Ωστόσο, μία αντίθετη επίδραση

του μήκους της πλευρικής ομάδας στην αριθμητική συγκέντρωση των αγώγιμων ιόντων παρατηρείτε για τους ηλεκτρολύτες που φέρουν το ανιόν [TFSI]⁻. Κανονικά, όπως αναμένεται για συστήματα μονής φάσης, θα περιμέναμε στο όριο των πολύ υψηλών θερμοκρασιών η αριθμητική πυκνότητα των αγώγιμων φορέων να ήταν περίπου ίση με την συνολική αριθμητική πυκνότητα των ανιόντων, ρ_0 , δηλαδή $\rho_\infty \sim \rho_0$. Απροσδόκητα, στην παρούσα εργασία ο υπολογισμένος λόγος ρ_∞ / ρ_0 είναι πολύ μικρότερος από την μονάδα. Αυτό σημαίνει είτε ότι ένα μόνο πολύ μικρό ποσοστό των ανιόντων συνεισφέρουν στην ιοντική αγωγιμότητα ακόμη και στο όριο των πολύ υψηλών θερμοκρασιών, είτε υποδεικνύει κάποια ανεπάρκεια του μοντέλου. Κατά τη γνώμη μου, με βάση τις μετρούμενες τιμές της ιοντικής dc-αγωγιμότητας και τον μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας, είναι ανέφικτο να συνεισφέρει ένα μόνο πολύ μικρό ποσοστό των ανιόντων στην ιοντική αγωγιμότητα. Γι' αυτό θεωρώ ότι υπάρχει κάποια ανεπάρκεια του μοντέλου που δεν μπορεί να προσδιορίσει με ακρίβεια τον αριθμό των αγώγιμων ιόντων.

Από την άλλη πλευρά, η ευκινησία των ιόντων που συνεισφέρουν στην ιοντική αγωγιμότητα ακολουθεί μία Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) θερμοκρασιακή εξάρτηση:

$$\mu = \mu_\infty \exp\left(-\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (\text{A.5})$$

Όπου, μ_∞ , είναι η ευκινησία στο όριο των πολύ υψηλών θερμοκρασιών, D είναι μία παράμετρος που σχετίζεται με την ευθραυστότητα (fragility), m , και, T_0 , είναι η θερμοκρασία Vogel. Για ένα σταθερό ανιόν, η ευκινησία των αγώγιμων ιόντων αυξάνεται κατά περίπου 4 δεκάδες με την αύξηση του μήκους της πλευρικής ομάδας. Με βάση το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων, συμπεραίνουμε ότι η ευκινησία των αγώγιμων ιόντων είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που επηρεάζει την θερμοκρασιακή εξάρτηση και την τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας.

Αναφορές

1. Macdonald, J. R. Theory of ac Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors, and Electrolytes. *Phys. Rev.* **1953**, 92, 4-17.
2. Klein, R. J.; Zhang, S.; Dou, S.; Jones, B. H.; Colby, R. H.; Runt, J. J. Modeling Electrode Polarization in Dielectric Spectroscopy: Ion Mobility and Mobile Ion Concentration of Single-Ion Polymer Electrolytes. *Chem. Phys.* **2006**, 124, 144903.

3. Fragiadakis, D.; Dou, S.; Colby, R. H.; Runt, J. Molecular mobility and Li⁺ conduction in polyester copolymer ionomers based on poly(ethylene oxide). *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 064907.

Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά με κριτές:

➤ σχετικές με το θέμα της διατριβής

1. Zardalidis, G.; Pipertzis, A.; Mountrichas, G.; Pispas, S.; Mezger, M.; Floudas, G. Effect of Polymer Architecture on the Ionic Conductivity. Densely Grafted Poly(ethylene oxide) Brushes Doped with LiTf. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2679-2687.
2. Pipertzis, A.; Zardalidis, G.; Wunderlich, K.; Klapper, M.; Müllen, K.; Floudas, G. Ionic Conduction in Poly(ethylene glycol)-Functionalized Hexa-peri-hexabenzocoronene Amphiphiles. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1981–1990.
3. Pipertzis, A.; Mühlinghaus, M.; Mezger, M.; Scherf, U.; Floudas, G. Polymerized Ionic Liquids with Polythiophene Backbones: Self- Assembly, Thermal Properties, and Ion Conduction. *Macromolecules* **2018**, *51*, 6440–6450.
4. Pipertzis, A.; Papamokos, G.; Mühlinghaus, M.; Mezger, M.; Scherf, U.; Floudas, G. What Determines the Glass Temperature and dc-Conductivity in Imidazolium – Polymerized Ionic Liquids with a Polythiophene Backbone? *Macromolecules* **2020**, *53*, 3535-3550.
5. Abolhasani, M. M.; Naebe, M.; Shirvanimoghaddam, K.; Fashandi, H.; Khayyam, H.; Joordens, M.; Pipertzis, A.; Anwar, S.; Berger, R.; Floudas, G.; Michels, J.; Asadi, K. Thermodynamic Approach to Tailor Porosity in Piezoelectric Polymer Fibers for Application in Nanogenerators. *Nano Energy* **2019**, *620*, 594-600.
6. Aivali, S.; Anastasopoulos, C.; Andreopoulou, A.; Pipertzis, A.; Floudas, G.; Kalitsis, J. K. A “Rigid–Flexible” Approach for Processable Perylene Diimide-Based Polymers: Influence of the Specific Architecture on the Morphological, Dielectric, Optical, and Electronic Properties. *J. Phys. Chem. B*. 2020.

➤ άλλες δημοσιεύσεις

1. Aluculesei, A.; Pipertzis, A.; Piunova, V.A.; Miyake, G.M.; Floudas, G.; Fytas, G.; Grubbs, R.H. Thermomechanical Behavior and Local Dynamics of Dendronized Block Copolymers and Constituent Homopolymers. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4142-4150.
2. Pipertzis, A.; Hess, A.; Weis, P.; Papamokos, G.; Kaloian, K.; Wu, S.; Floudas, G. Multiple Segmental Processes in Polymers with cis and trans Stereoregular Configurations. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 11-15.
3. Pipertzis, A.; Hossain, M. D.; Monteiro, M. J.; Floudas, G. Segmental Dynamics in Multicyclic Polystyrenes. *Macromolecules* **2018**, *51* (4), 1488-1497.
4. Pouloupoulou, N.; Pipertzis, A.; Kasmi, N.; Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, D. G.; Floudas, G.; Papageorgiou, G. Z. Green Polymeric Materials: On the Dynamics homogeneity and Miscibility of Fura-based Polyesters Blends. *Polymer* **2019**, *174*, 187-199.