



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΤΗΝ ΙΟΝΤΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ
ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΖΑΡΔΑΛΙΔΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

- Καθ. Γεώργιος Φλούδας (Επιβλέπων), Τμήμα Φυσικής, Πανέπ. Ιωαννίνων
- Καθ. Αυγερόπουλος Απόστολος, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανέπ. Ιωαννίνων
- Διευ. Ερευνών Πίσπας Αστέριος, Ινστ. Θεωρητικής και Φυσικής. Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών

Επταμελής Εξεταστική Επίτροπή

- Καθ. Γεώργιος Φλούδας (Επιβλέπων)
- Καθ. Αυγερόπουλος Απόστολος
- Διευ. Ερευ. Πίσπας Αστέριος
- Καθ. Δεληγιαννάκης Ιωάννης
- Καθ. Ευαγγελάκης Γεώργιος
- Καθ. Κοσμάς Μάριος
- Αν. Καθ. Παπανικολάου Νικόλαος

ΠΡΑΚΤΙΚΟ
ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ, ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Σήμερα Παρασκευή 27-3-2015, ώρα 15:00 στην αίθουσα σεμιναρίων του Τμήματος Φυσικής, κτίριο Φ2 – 3^{ος} όροφος στη Δουρούτη, πραγματοποιείται, σύμφωνα με το άρθρο 36 του Π.Δ. 1268/82, η διαδικασία της δημόσιας παρουσίασης, εξέτασης και αξιολόγησης της διδακτορικής διατριβής του υποψήφιου διδάκτορα **κ. Γεωργίου Ζαρδαλίδη**.

Την Επταμελή Εξεταστική Επιτροπή, που συγκροτήθηκε με απόφαση της Γενικής Συνέλευσης του Τμήματος Φυσικής (συν. 445/1-12-2014), αποτελούν οι:

- 1) Φλούδας Γεώργιος, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 2) Πίσπας Αστέριος, Διευθυντής Ερευνών, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών
- 3) Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 4) Δεληγιαννάκης Ιωάννης, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 5) Ευαγγελάκης Γεώργιος, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 6) Κοσμάς Μάριος, Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 7) Παπανικολάου Νικόλαος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Από τα 7 μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής είναι παρόντα τα 6 ενώ συμμετέχει με τηλεδιάσκεψη ο κ. Α. Αυγερόπουλος.

Το θέμα της διατριβής που εκπόνησε ο **κ. Γεώργιος Ζαρδαλίδης** και που παρουσίασε σήμερα είναι:

«Επίδραση της Δομής στην Ιοντική Αγωγιμότητα Πολυμερών και Συμπολυμερών»

Ο Πρόεδρος της Εξεταστικής Επιτροπής, Καθηγητής κ. **Γ. Φλούδας**, καλεί τον υποψήφιο να αναπτύξει το θέμα της διατριβής.

Ακολούθησε η ανάπτυξη και παρουσίαση του θέματος από τον υποψήφιο.

Στη συνέχεια, αφού ο υποψήφιος απαντά σε σχετικές ερωτήσεις, η Εξεταστική Επιτροπή αποσύρεται και εισέρχεται στη διαδικασία αξιολόγησης του υποψηφίου και της τελικής κρίσης της διατριβής.

Μετά από συζήτηση, η εξεταστική επιτροπή, κατέληξε στα ακόλουθα:

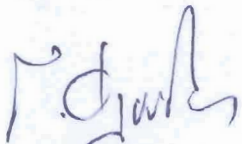
1. Διαπιστώνει ότι:

- α) Η παρουσίαση και ανάπτυξη του θέματος της διδακτορικής του διατριβής ήταν άριστη.
- β) Η επιστημονική κατάρτιση του υποψηφίου είναι πλήρης.
- γ) Η συγγραφή της διατριβής έγινε με τρόπο που δείχνει μεθοδικότητα και ενημέρωση του υποψηφίου πάνω στη βιβλιογραφία τη σχετική με το θέμα της διατριβής.

2. Κρίνει ότι:

- α) Η διατριβή είναι προϊόν μακρόχρονης κοπιώδους προσπάθειας και καταλήγει σε σημαντικά αποτελέσματα τα οποία προάγουν την επιστήμη.
- β) Από την διατριβή του υποψηφίου έχουν προκύψει έξι (6) δημοσιεύσεις σε περιοδικά με κριτές (*Macromolecules*).
- γ) Η επάρκεια του υποψηφίου στο γνωστικό αντικείμενο της διατριβής είναι πλήρης.

Με βάση τα ανωτέρω τα μέλη της Επιτροπής εγκρίνουν ομόφωνα τη διδακτορική διατριβή του **κ. Γεωργίου Ζαρδαλίδη** και εισηγούνται ανεπιφύλακτα και ομόφωνα την απονομή του τίτλου του διδάκτορα με βαθμό **ΑΡΙΣΤΑ**.



Γ. Φλούδας,
Καθηγητής
(Επιβλέπων)

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

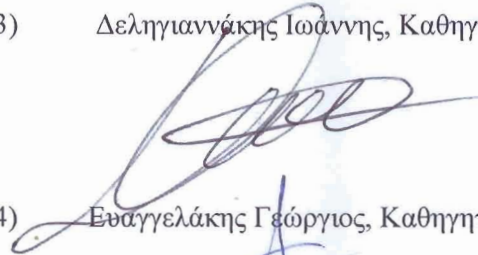
- 1) Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής



- 2) Πίσπας Αστέριος, Διευθυντής Ερευνών



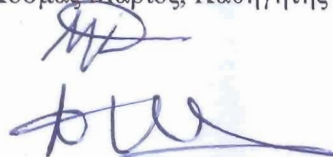
- 3) Δελιγιαννάκης Ιωάννης, Καθηγητής



- 4) Εσαγγελάκης Γεώργιος, Καθηγητής



- 5) Κοσμάς Μάριος, Καθηγητής



- 6) Παπανικολάου Νικόλαος, Αν. Καθηγητής



Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν συστήματα υγρών και στερεών ηλεκτρολυτών. Το ερώτημα που γεννάται είναι πώς οι αλληλεπιδράσεις σε μοριακό επίπεδο καθώς επίσης και η μοριακή αρχιτεκτονική (και/ή νανοδομή) επηρεάζουν την ιοντική συμπεριφορά. Αναφορικά με τα ιοντικά διαλύματα έγινε προσπάθεια να απαντηθεί το ερώτημα: Είναι δυνατή η δημιουργία πραγματικά διαχωρισμένων ιόντων σε διαλύτες μικρής πολικότητας; Ποια είναι η επίδραση στην ιοντική αγωγιμότητα; Το μεγαλύτερο όμως μέρος των μελετών επικεντρώθηκε σε στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες. Εδώ υπάρχουν αρκετά ανοιχτά ερωτήματα όπως: Ποια είναι τα βέλτιστα «υλικά» που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες και να εξυφανθούν έτσι ώστε να προκύψει ένας στερεός πολυμερικός ηλεκτρολύτης με τις απαραίτητες ιδιότητες, δηλαδή υψηλή αγωγιμότητα, μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και μεγάλο αριθμό ιοντικής μεταφοράς; Ποια τα μακροσκοπικά και μικροσκοπικά δομικά χαρακτηριστικά των συστημάτων αυτών και πώς επιδρούν στη μεταφορά των ιόντων;

Η μελέτη του ιοντικού διαχωρισμού σε διαλύτες μικρής πολικότητας έγινε σε συστήματα δένδριτικά εγκλωβισμένων μοριακών ιόντων που κάλυπταν σε διαστάσεις πάνω από μια τάξη μεγέθους. Τα μεγαλύτερα από αυτά αποτελούνταν από δένδριτικά εγκλωβισμένα μοριακά ιόντα. Συνδυάζοντας το μεγάλο ανιόν βορίου με κατιόντα στα οποία μεταβάλλεται συστηματικά το μέγεθος καταφέραμε να προσεγγίσουμε τη θεωρητική απόσταση Bjerrum. Η διαδικασία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε υπερ-ασθενή κατιόντα με πιθανές εφαρμογές στην κατάλυση. Παρά το μεγάλο βαθμό ιοντικού διαχωρισμού που επιτεύχθηκε, η επίδραση του αυξανόμενου μεγέθους του κατιόντος στην dc αγωγιμότητα είναι σχετικά μικρή. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζει την ισορροπία μεταξύ του ιοντικού διαχωρισμού - ο οποίος ευνοείται στα μεγάλα ιόντα - και της περιορισμένης δυνατότητάς τους για διάχυση.

Το βασικό μέρος των μελετών εστιάστηκε στους στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες. Ο αρχέτυπος πολυμερικός ηλεκτρολύτης PEO/ $LiCF_3SO_3$ μελετήθηκε ενδελεχώς. Παρόλο που έχει μελετηθεί εκτενώς ως προς τη δομή και μερικώς ως προς την ιοντική αγωγιμότητα, δεν υπάρχει μια συστηματική μελέτη της επίδρασης της (πολλαπλής) δομής στην ιοντική αγωγιμότητα. Έτσι ήταν απαραίτητο να δημιουργηθεί μια βάση για την κατανόηση πιο πολύπλοκων συστημάτων όπως οι ηλεκτρολύτες που βασίζονται σε συμπολυμερή. Βρέθηκαν δύο μηχανισμοί ιοντικής αγωγιμότητας. Ο πρώτος αφορά στην κρυσταλλική φάση του συμπλόκου και αποτελεί τον μοναδικό μηχανισμό ιοντικής μεταφοράς για μεγάλες συγκεντρώσεις σε άλας. Ο δεύτερος μηχανισμός λαμβάνει χώρα στην άμορφη φάση, όπου εγχέονται τα ιόντα καθώς τήκεται σταδιακά το

σύμπλοκο, και αφορά σε μικρές συγκεντρώσεις άλατος (κάτω από τη στοιχειομετρική σύσταση). Ο μηχανισμός της αγωγιμότητας προέρχεται από τοπικά ιοντικά άλατα με μήκος της τάξης του χαρακτηριστικού στατιστικού μήκους (segment) της αλυσίδας. Οι υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας εμφανίζονται στα συστήματα με σχετικά χαμηλή συγκέντρωση άλατος και σε απόλυτες τιμές πληρούν τις προϋποθέσεις για εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου ($\sigma > 10^{-4} S/cm$). Παρόλα αυτά η εύκαμπτη αλυσίδα του ομοπολυμερούς δεν πληροί τις προϋποθέσεις του μεγάλου μέτρου ελαστικότητας και επομένως της μηχανικής σταθερότητας.

Το πρόβλημα της μηχανικής σταθερότητας ξεπεράστηκε με τη χρήση ηλεκτρολυτών από δισυσταδικά συμπολυμερή όπου η μια συστάδα ήταν το PEO. Μελετήθηκαν δύο συστήματα δισυσταδικών συμπολυμερών $PS - b - PEO$ και $PI - b - PEO$ που διαφέρουν ως προς το σημείο υάλου της μη αγωγίμης συστάδας ($T_g^{PS} \simeq 100^\circ C$, $T_g^{PI} \simeq -65^\circ C$) αλλά κυρίως ως προς το μέτρο των ενθαλικών αλληλεπιδράσεων ($\chi_{SEO} = 0.043$, $\chi_{IEO} = 0.31$ σε θερμοκρασία δωματίου). Το δεύτερο έχει ως συνέπεια τα ηλεκτρολυτικά συστήματα $PI - b - PEO$ να εμφανίζουν εντονότερο νανοφασικό διαχωρισμό και μικρότερο εύρος της διεπιφάνειας, μεταξύ των δύο φάσεων, σε σχέση με τα αντίστοιχα του $PS - b - PEO$. Παρόλα αυτά το χαρακτηριστικό μήκος της φυλλοειδούς διαμόρφωσης βρέθηκε το ίδιο στους ηλεκτρολύτες των δύο συμπολυμερών. Οι αγωγιμότητες για τους δύο τύπους ηλεκτρολυτών βρέθηκαν πολύ κοντά κάτι που σημαίνει ότι, λαμβάνοντας υπόψη τους παραπάνω δομικούς παράγοντες, αυτό που ρυθμίζει τελικά την αγωγιμότητα είναι το πάχος της φυλλοειδούς διαμόρφωσης.

Συγκρίθηκαν τα ηλεκτρολυτικά συστήματα $PI - b - PEO$ με τα δύο διαφορετικά άλατα, αυτό του $LiCF_3SO_3$ ($LiTf$) και του ιοντικού υγρού 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ($EMITf$). Παρατηρήθηκε ότι και τα δύο αυξάνουν τη χαρακτηριστική απόσταση του νανοφασικού διαχωρισμού κατά ένα ποσοτικά όμοιο τρόπο. Παρόλα αυτά η προέλευση της αλλαγής αυτής είναι διαφορετική σε κάθε άλας. Το $LiCF_3SO_3$ προκαλεί μεταβολή στην παράμετρο αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο συστάδων εξαιτίας του συμπλόκου που σχηματίζει το PEO με το κατιόν και με την έμμεση επιδιάλυψη του ανιόντος. Στο ιοντικό υγρό προκαλείται διόγκωση του συμπολυμερούς εξαιτίας της μεταβολής της μέσης πυκνότητας της φάσης του PEO. Με αυτό τον τρόπο τα δύο είδη συστημάτων παρέχουν τη δυνατότητα μελέτης της διάχυσης των ιόντων στο ίδιο περιβάλλον (PEO) αλλά υπό διαφορετικές αλληλεπιδράσεις. Οι μετρημένες αγωγιμότητες στην περίπτωση του ιοντικού υγρού είναι μερικές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές του $LiCF_3SO_3$ για τις ίδιες συγκεντρώσεις. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει τη σημασία του χαμηλότερου σημείου υάλου του $EMITf$ καθώς και των ασθενέστερων αλληλεπιδράσεων του ιοντικού υγρού με το πολυμερές (απουσία συμπλόκου).

Τέλος έγινε σύγκριση των αγωγιμοτήτων του ηλεκτρολυτών $PS - b - PEO$ με αντίστοιχους ηλεκτρολύτες της βιβλιογραφίας που έφεραν διαφορετικό ανιόν. Οι κανονικοποιημένες αγωγιμότητες βρέθηκε ότι ακολουθούν τη γενική τάση της εξάρτησης από το μοριακό βάρος με κάποια μικρή απόκλιση προς χαμηλότερες τιμές. Η απόκλιση αυτή εντοπίστηκε στο γεγονός ότι μία από τις συστάδες εμφάνιζε την τάση να διαβρέχει τα ηλεκτρόδια και να οδηγεί σε προσανατολισμό της φυλλοειδούς διαμόρφωσης ακατάλληλο για το σχηματισμό αγωγίμων μονοπατιών για τη μετακίνηση των ιόντων.

Abstract

In the present thesis we have studied a number of systems in solution and in the bulk electrolytes. The fundamental question is how the interactions at a molecular level and the molecular architecture and/or nano structure affects the ionic behavior. With respect to liquid systems we tried to answer the following questions: Is it possible to achieve truly weakly coordinated anions (WCA) and fully dissociated ions in low polarity solvents? and what is the effect on ionic conductivity? However the larger part of the work has been concentrated on solid polymer electrolytes. There are a lot of open questions concerning the behavior of polymeric electrolytes such as: which are the optimum raw materials that can be combined and engineered in order to form a solid electrolyte with the necessary properties? And given that, what are the macroscopic and microscopic structural characteristics of these systems? Do they facilitate or inhibit the ionic transport?

The experimental techniques used for these studies were Differential Scanning Calorimetry, X-ray scattering and Polarized Optical Microscopy, for the structural analysis and Dielectric Spectroscopy for the dynamic behavior analysis. The study of ion dissociation in low polarity solvents covered more than an order of magnitude in sizes, which has been achieved by the dendritic encapsulation of molecular ions. It is possible to approach a complete dissociation of ions by tuning the size and charge distribution, however even in systems of near unity ion dissociation the conductivities are still low.

On the main course of studies the archetypal polymer electrolyte PEO/*LiCF₃SO₃* has been studied thoroughly. Two crystalline phases and an amorphous phase coexist that provide a variety of environments for the ions to move. The amount of each phase is dictated by the salt concentration. The strong interaction of lithium with the PEO leads to a correlation between segmental motion and ion transport. This fact underlies the importance of the amorphous phase in ionic conductivity. The highest conductivity is attained in relatively low salt concentrations and fulfills the requirements posed by real world applications in batteries. However the flexible backbone of the homopolymer lacks the stiffness and elasticity that would provide the mechanical endurance needed.

To overcome this problem block copolymers are introduced as electrolytic matrices. On one hand PEO is combined with the high T_g polystyrene to attain rigidity while on the other hand it is combined with the low T_g polyisoprene where the elastic behavior sources from the high interaction between the two. Nanophase separation between the blocks determines the local environment and controls the ionic transport. As in the homopolymer

case the conductivity is maximized for the low salt concentrations however the molecular weight also plays a significant role.

Interactions between ions and polymers are found to determine the ionic conductivity. The two extreme cases of strong and weak interactions were examined by incorporation of a solid salt and an ionic liquid respectively. The ionic liquid enriched block copolymer presents orders of magnitude higher conductivity. The lack of interactions with the polymer facilitates ion transport while the weak interactions between counterions promotes dissociation.

Στις δύο καταπληκτικές μου κόρες
Ελένη και Φρειδερίκη

Ευχαριστίες

Είχα την τύχη να γνωρίσω τον Καθηγητή Γιώργο Φλούδα σε ένα κρίσιμο στάδιο στη ζωή μου, όπου οι επιλογές για το μέλλον ήταν σχεδόν ανύπαρκτες. Έλαβε το ρίσκο να με εντάξει, έναν άγνωστο που είχε χρόνια να ασχοληθεί με τη φυσική, σε ένα από τα προγράμματα που διαχειρίζεται ως διδακτορικό φοιτητή και τον ευχαριστώ γι' αυτό. Οι στιγμές που πέρασα στο εργαστήριο δεν ήταν εύκολες γιατί η ίδια η πειραματική φυσική δεν είναι εύκολη. Όμως μπορώ να πω με βεβαιότητα ότι στις στιγμές που πέρασα στο εργαστήριο, σε συνεργασία και υπό την καθοδήγηση του κ. Φλούδα, διαποτίστηκα με την πειραματική μέθοδο, τη συστηματικότητα, την οργάνωση και πάνω από όλα την αφοσίωση σε αυτό που έκανα.

Ευχαριστήσω τον Ερευνητή Δρ. Αστέριο Πίσπα για τη σύνθεση των πολύ ενδιαφερόντων ηλεκτρολυτικών συστημάτων που μελέτησα και τις γόνιμες συζητήσεις που είχαμε και την συνθετική ομάδα του Καθηγητή Δρ. Klaus Müllen για τη σύνθεση των καινοτόμων δενδριτικών μοριακών ιόντων. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Απόστολο Αυγερόπουλο για την προθυμία του να συνεισφέρει στις μελέτες της παρούσας διδακτορικής διατριβής μέσω της παραχώρησης της υλικοτεχνικής υποδομής των εργαστηριακών του εγκαταστάσεων αλλά και του προσωπικού του χρόνου. Ευχαριστώ επίσης τον Δρ. Ιωάννη Καμίτσο για τις μετρήσεις FTIR που πραγματοποίησε. Τέλος ευχαριστώ τους Καθηγητές Μάριο Κοσμά, Γεώργιο Ευαγγελάκη, Ιωάννη Δεληγιαννάκη και τον Αναπ. Καθηγητή Νικόλαο Παπανικολάου για την ευγενική τους αποδοχή να συμμετέχουν στην Επταμελή Εξεταστική Επιτροπή της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Περιεχόμενα

1	Πολυμερικοί ηλεκτρολύτες	3
1.1	Κατηγορίες πολυμερικών ηλεκτρολυτών	3
1.2	Μπαταρίες ιόντων λιθίου	5
1.3	Άλλες εφαρμογές των πολυμερικών ηλεκτρολυτών	10
2	Χαρακτηριστικά μεγέθη ιοντικών συστημάτων	13
2.1	Ενέργεια Born και διαλυτότητα	13
2.2	Αλληλεπίδραση ιόντος - διπόλου	15
2.3	Το μήκος Debye	18
2.4	Το μήκος Bjerrum	19
2.5	Διάχυση σε ηλεκτρολυτικά συστήματα	20
2.6	Μακροσκοπική και μικροσκοπική περιγραφή του συντελεστή διάχυσης	22
2.7	Ιοντικά υγρά	22
3	Βιβλιογραφική ανασκόπηση	27
3.1	Σύνθετες δομές ηλεκτρολυτικών συστημάτων	27
3.2	Επίδραση του μοριακού βάρους στην ιοντική αγωγιμότητα	30
3.3	Επίδραση της μορφολογίας των συμπολυμερών στην ιοντική αγωγιμότητα	32
4	Ασθενώς συσχετισμένα ιόντα	37
4.1	Μοριακά ιόντα και δενδριτικός εγκλωβισμός	37
4.2	Αγωγιμότητα και ιοντικός διαχωρισμός	42
4.3	Ιοντικός διαχωρισμός και ηλεκτρική διαπερατότητα	47
4.4	Συντελεστής διάχυσης	48
4.5	Συμπεράσματα	49
5	PEO - LiCF_3SO_3 ένα Αρχέτυπο Ηλεκτρολυτικό Σύστημα	51
5.1	Γιατί PEO;	51
5.2	Ισορροπία φάσεων στο σύστημα PEO - LiCF_3SO_3	52

5.3	Κρυσταλλική δομή	57
5.4	Ιοντικές οντότητες στους ηλεκτρολύτες τύπου (PEO) _x LiCF ₃ SO ₃	62
5.5	Ιοντική αγωγιμότητα στους ηλεκτρολύτες τύπου (PEO) _x LiCF ₃ SO ₃	66
5.6	Ιξωδοελαστική συμπεριφορά	73
5.7	Εξάρτηση της ευκινησίας των ιόντων από την τμηματική κίνηση .	76
5.8	Συμπεράσματα	80
6	Ηλεκτρολυτικά Συστήματα Συσταδικών Συμπολυμερών	83
6.1	Το ηλεκτρολυτικό σύστημα PS- <i>b</i> -PEO / LiCF ₃ SO ₃	83
6.1.1	Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά	84
6.1.2	Χαρακτηριστικές δομές	86
6.1.3	Ιοντική αγωγιμότητα	97
6.1.4	Ιξωδοελαστική συμπεριφορά	106
6.1.5	Συμπεράσματα	108
6.2	Ηλεκτρολυτικά συστήματα με βάση το PI- <i>b</i> -PEO	109
6.2.1	Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά	110
6.2.2	Τοπικό περιβάλλον και ιοντικός συσχετισμός	114
6.2.3	Δομικά χαρακτηριστικά	117
6.2.4	Ιοντική Αγωγιμότητα	123
6.2.5	Συμπεράσματα	127
6.3	Ιοντική αγωγιμότητα σε αμφίφιλα μόρια μικρού μοριακού βάρους αλλά ισχυρών αλληλεπιδράσεων	129
6.3.1	Θερμικά χαρακτηριστικά	131
6.3.2	Δομικά στοιχεία	134
6.3.3	Ιοντική αγωγιμότητα	138
7	Συμπεράσματα	141

Κίνητρο

Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας καλύπτουν μεγάλο μέρος της παγκόσμιας αγοράς σε εφαρμογές ηλεκτρονικής τεχνολογίας και αυτοκίνησης. Οι δύο πρωταρχικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται είναι η ασφαλής λειτουργία και η μεγάλη πυκνότητα ενέργειας. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι μία στο ένα εκατομμύριο μπαταρίες λιθίου αποτυγχάνουν, όπως συνέβη και στην περίπτωση της συντριβής του αεροσκάφους Boeing 787 τον Ιανουάριο του 2013 [1]. Οι απαιτήσεις αυτές δείχνουν τον δρόμο προς τον οποίο πρέπει να αναπτυχθούν τα υλικά για τις συγκεκριμένες εφαρμογές. Η χρήση του λιθίου ικανοποιεί την επιθυμία για αποθήκευση ενέργειας σε μεγάλες ενεργειακές πυκνότητες. Στο θέμα της ασφαλούς λειτουργίας έρχεται να συνδράμει η επιστήμη των πολυμερών.

Το πολυαιθυλενοξειδίο, με την απλή του δομή αλλά και την ισχυρή διπολική ροπή που εμφανίζει το μονομερές του, έχει την ικανότητα να λειτουργεί ως «διαλύτης» για ένα πλήθος από μεταλλικά άλατα. Η χαμηλή θερμοκρασία υάλου δημιουργεί ένα δυναμικό περιβάλλον κατάλληλο για τη μεταφορά ιόντων. Από μόνο του λοιπόν το πολυαιθυλενοξειδίο εμπλουτισμένο με άλατα λιθίου αποτελεί έναν αποδοτικό ηλεκτρολύτη, ενώ το σημαντικότερο είναι ότι το ίδιο το πολυμερές είναι εντελώς ακίνδυνο αλλά και βιοσυμβατό.

Η επιλογή λοιπόν του συστήματος ήταν σαφής. Η μελέτη του αρχέτυπου συστήματος του πολυμερούς PEO εμπλουτισμένου με ένα άλας λιθίου (συγκεκριμένα του $LiCF_3SO_3$). Ο συνδυασμός των δύο αυτών πρώτων «υλών» οδηγεί στο σχηματισμό ενός ιδιαίτερα πολύπλοκου συστήματος, τόσο στη δομή όσο και στη δυναμική του. Υπάρχουν αρκετά ερωτήματα σχετικά με τους μηχανισμούς μεταφοράς ιόντων που οδηγούν σε υψηλές αγωγιμότητες. Σε συστήματα μεγάλου μοριακού βάρους η αγωγιμότητα αποδίδεται στην τμηματική κίνηση του PEO στην άμορφη φάση. Παρότι το $PEO/LiCF_3SO_3$ είναι ένα αρχέτυπο ηλεκτρολυτικό σύστημα και έχει μελετηθεί εκτενώς ως προς τη δομή και μερικώς ως προς την ιοντική αγωγιμότητα, δεν υπάρχει μια συστηματική μελέτη της επίδρασης της (πολλαπλής) δομής στην ιοντική αγωγιμότητα. Έτσι ήταν απαραίτητο να δημιουργηθεί μια βάση για την κατανόηση πιο πολύπλοκων συστημάτων όπως οι ηλεκτρολύτες από συμπολυμερή.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή ο αντικειμενικός σκοπός ήταν να γίνει μια πλήρης μελέτη του αρχέτυπου συστήματος $PEO/LiCF_3SO_3$ ώστε να κατανοηθεί καλύτερα ο τρόπος με τον οποίο συνδέεται η τοπική δομή με την ιοντική αγωγιμότητα. Προηγούμενες μελέτες είχαν εστιαστεί είτε στη μελέτη της μορφολογίας, είτε στο δονητικό φάσμα είτε στην αγωγιμότητα, αλλά απουσίαζε μια ενδελεχής μελέτη του τρόπου με τον οποίο η τοπική δομή επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα. Παρότι τα πολυμερικά ηλεκτρολυτικά συστήματα του

PEO παρουσιάζουν ελκυστικές ιδιότητες από άποψη αγωγιμότητας, τα ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά τους είναι μάλλον φτωχά και οδηγούν στη δημιουργία δενδριτών κατά τους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης των μπαταριών. Έτσι στο επόμενο στάδιο ο σκοπός ήταν να μελετηθούν συστήματα συμπολυμερών στα οποία η φάση που προσδίδει αγωγιμότητα είναι το PEO, αλλά υπάρχει και μια δεύτερη «σκληρή» φάση η οποία εξασφαλίζει τις απαραίτητες μηχανικές ιδιότητες. Οι ηλεκτρολύτες αυτοί ονομάζονται στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Solid Polymer Electrolytes, SPE). Η επιλογή των υλικών προς αυτή την κατεύθυνση οδήγησε στη μελέτη των δυσσταδικών πολυμερών πολυστυρενίου - πολυαιθυλενοξειδίου ($PS - b - PEO$) και πολυϊσοπρενίου - πολυαιθυλενοξειδίου ($PI - b - PEO$). Το συμπολυμερές $PS - b - PEO$ έχει μελετηθεί εκτενώς ως μήτρα για την επιδιалύτωση άλλων αλάτων αλλά όχι του $LiCF_3SO_3$. Το πολυστυρένιο είναι ένα δύσκαμπτο πολυμερές που βρίσκεται στην υαλώδη κατάσταση για θερμοκρασίες αρκετά πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου. Ενώ το πολυϊσοπρένιο έχει χαμηλή θερμοκρασία υάλου. Παρόλα αυτά οι ισχυρές απωστικές αλληλεπιδράσεις του PEO με το PI οδηγούν σε ένα σύστημα με μειωμένη ικανότητα ροής σε θερμοκρασία δωματίου που ανταποκρίνεται στην απαίτηση για μηχανική σταθερότητα. Τα δύο συστήματα διαφέρουν ως προς τον παράγοντα αλληλεπίδρασης χ (με $\chi_{IEO} > \chi_{SEO}$). Για να προσδιορίσουμε πώς επιδρά η ύπαρξη του συμπλόκου στην αγωγιμότητα συγκρίναμε ηλεκτρολύτες που ήταν εμπλουτισμένοι με το $LiCF_3SO_3$ και με το ιοντικό υγρό 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethane sulfonate (*EMITf*), οι οποίοι έχουν το ίδιο ανιόν αλλά διαφορετικό κατιόν

Στην αρχή της παρούσας διατριβής γίνεται η περιγραφή των πολυμερικών ηλεκτρολυτών και κάποιες από τις πιο βασικές εφαρμογές τους. Στο δεύτερο κεφάλαιο, εισάγονται τα χαρακτηριστικά μήκη και μεγέθη που απαντώνται στα ιοντικά συστήματα. Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση εργασιών που αφορούν σε συστήματα παρόμοια με αυτά που εξετάζονται στην παρούσα διατριβή. Ακολουθεί η μελέτη συστημάτων υγρών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων όπου, για πρώτη φορά, εξετάζεται η σχέση μεταξύ αγωγιμότητας και μοριακής αρχιτεκτονικής που μπορεί να οδηγήσει σε πραγματικά διαχωρισμένα ιόντα αλλά και στην κατανόηση της φύσης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μορίων και ιόντων. Στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύεται η συμπεριφορά του αρχέτυπου ηλεκτρολυτικού συστήματος PEO εμπλουτισμένου με άλατα λιθίου. Στη συνέχεια στο έκτο κεφάλαιο περιγράφεται η μελέτη πιο σύνθετων συστημάτων, δυσσταδικών συμπολυμερών, και η επίδραση που έχει η μακροσκοπική και μικροσκοπική δομή στην ιοντική αγωγιμότητα. Επίσης γίνεται η σύγκριση μεταξύ της επίδρασης του στερεού άλατος με αυτή του ιοντικού υγρού στην αγωγιμότητα των δυσσταδικών συμπολυμερών. Στο ίδιο κεφάλαιο μελετάται και συμπεριφορά κάποιων εξωτικών συμπολυμερών μικρών διαστάσεων αλλά με ισχυρές $\pi^* - \pi^*$ αλληλεπιδράσεις. Τέλος η διατριβή

ολοκληρώνεται με τα γενικά συμπεράσματα των παραπάνω μελετών.

Κεφάλαιο 1

Πολυμερικοί ηλεκτρολύτες

Ο όρος «πολυμερικός ηλεκτρολύτης» αναφέρεται σε οποιαδήποτε σύστημα του οποίου η δομή περιλαμβάνει πολυμερή με σημαντική ιοντική αγωγιμότητα. Συνήθως αναφέρονται και ως στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Solid Polymer Electrolytes) ή SPE στη διεθνή βιβλιογραφία, όμως υπάρχει ένα εύρος αναφορικά με το στερεό τους χαρακτήρα, ο οποίος σχετίζεται άμεσα με το μοριακό βάρος των ομοπολυμερών και το είδος των αλληλεπιδράσεων στα δισυσταδικά πολυμερή. Έτσι για σχετικά μικρά μοριακά βάρη ομοπολυμερών και ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο συσταδών των συμπολυμερών, βρισκόμαστε στην υγρή φάση, ενώ αύξηση του μοριακού βάρους και ισχυρά απωστικές αλληλεπιδράσεις οδηγούν σε ελαστική συμπεριφορά.

1.1 Κατηγορίες πολυμερικών ηλεκτρολυτών

Από την πρώτη ανακάλυψη πολυμερών αυξημένης ιοντικής αγωγιμότητας το 1973 [2], ο σχεδιασμός των πολυμερικών ηλεκτρολυτών έχει περάσει από αρκετά στάδια. Σήμερα, για να μπορέσει ένα υλικό να κατέχει ηλεκτρολυτικές ιδιότητες -οι οποίες είναι απαραίτητες για την εφαρμογή σε διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας - πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις. Οι προϋποθέσεις, όπως έχουν διαμορφωθεί από την Αμερικανική Κοινοπραξία για Προηγμένες Μπαταρίες (USABC - Unites States Advanced Battery Consortium) για εφαρμογές σε συστήματα ηλεκτρικών οχημάτων σημειώνονται στον πίνακα 1.1 [3]

Οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες εντάσσονται σε τέσσερις γενικές κατηγορίες, [3, 4]

- Ξηροί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (dry polymer electrolytes). Οι ηλεκτρολύτες αυτοί χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη μιας μοναδικής φάσης στην

Πίνακας 1.1: Κριτήρια της Αμερικανικής Κοινοπραξίας για Προηγμένες Μπαταρίες (USABC - Unites States Advanced Battery Consortium) σχετικά με εφαρμογές σε συστήματα ηλεκτρικών οχημάτων [3].

Πυκνότητα Ισχύος (W/l)	600
Ειδική Ισχύς (W/kg)	400
Πυκνότητα Ενέργειας (Wh/l)	300
Ειδική Ενέργεια (Wh/kg)	200
Διάρκεια ζωής στο ράφι (yr)	10
Κύκλοι φόρτ./εκφόρτ.	1000
Κόστος ($$/kWh$)	< 100
Χρόνος φόρτισης (h)	< 3-6
Θερμοκρασιακό εύρος ($^{\circ}C$)	-40 με 85

οποία είναι διαλυμένο κάποιο άλας. Η φάση αυτή παρέχει το περιβάλλον μεταφοράς των ιόντων του αλάτος.

- Πλαστικοποιημένοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες. Οι ηλεκτρολύτες αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζονται από μία φάση στην οποία, εκτός από το άλας, περιέχεται και κάποιο οργανικό πρόσθετο. Ο ρόλος του είναι να προσδίδει ευκαμψία στο πολυμερές με αποτέλεσμα υψηλότερες αγωγιμότητες από ότι στους ξηρούς ηλεκτρολύτες. Η μεγάλη αγωγιμότητα όμως πετυχαίνεται σε βάρος της μηχανικής ανθεκτικότητας καθώς επίσης και των αυξημένων διαβρωτικών αντιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και μεταλλικών ηλεκτροδίων.
- Πολυμερικοί ηλεκτρολύτες γέλης (gel). Οι ηλεκτρολύτες αυτοί είναι παρόμοιοι με τους πλαστικοποιημένους ηλεκτρολύτες. Συνήθως σχηματίζονται με την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων κατάλληλων οργανικών διαλυτών ή πλαστικοποιητών στη μήτρα του πολυμερούς που οδηγούν στο σχηματισμό γέλης [5, 6]. Συνήθως χαρακτηρίζονται από δύο διαφορετικές φάσεις. Στα συστήματα αυτά, σε μοριακό επίπεδο, τόσο τα ανιόντα όσο και τα κατιόντα είναι ευκίνητα.
- Σύνθετοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες. Οι ηλεκτρολύτες αυτοί προκύπτουν από τη διασπορά ενός μικρού ποσοστού, μικροσκοπικών ή νανοσκοπικών ανόργανων (κεραμικών), σωματιδίων στη μήτρα του πολυμερούς [7, 8]. Αυτό έχει ως συνέπεια τη σημαντική αύξηση τόσο της ιοντικής αγωγιμότητας όσο και της μηχανικής σταθερότητας. Το μέγεθος των σωματιδίων και κατ' επέκταση η συνολική τους επιφάνεια διαδραματίζει σημαντικό ρό-

λο στη διαμόρφωση και βελτίωση των χαρακτηριστικών του ηλεκτρολύτη [9, 10, 11].

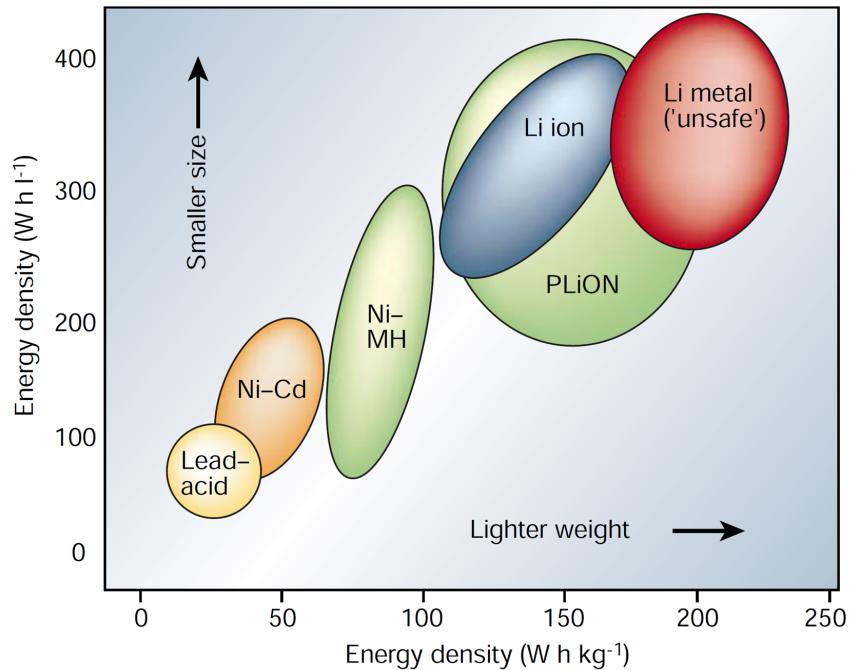
Κατά έναν αυστηρό ορισμό πολυμερικοί είναι οι ηλεκτρολύτες στους οποίους η ιοντικά αγώγιμη φάση προέρχεται από την επιδιαλύτωση αλάτων, σε σχετικά μεγάλο μοριακού βάρους πολυμερή. Η επιδιαλύτωση συμβαίνει εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του άλατος αποκλειστικά με τις αλυσίδες του πολυμερούς.

Για να χαρακτηριστεί ένα σύστημα ως στερεός πολυμερικός ηλεκτρολύτης θα πρέπει να κατέχει συγκεκριμένες φυσικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά [12, 3, 6]. Η ιοντική αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από $10^{-4} S/cm$ σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε οι επιδόσεις των διατάξεων να είναι συγκρίσιμες αυτών που χρησιμοποιούν υγρούς ηλεκτρολύτες. Ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων (transference number), ποσοτικοποιεί τη συνεισφορά του καθενός ιόντος στο συνολικό ρεύμα. Αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει να είναι κοντά στη μονάδα για τα ιόντα που μας ενδιαφέρουν. Στις μπαταρίες ιόντων λιθίου που περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια, το ιόν που μας ενδιαφέρει είναι το κατιόν λιθίου. Έτσι στην ιδανική περίπτωση οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες θα πρέπει να είναι μονο-ιοντικοί αγωγοί (single ion conductors) και συγκεκριμένα του κατιόντος. Μέχρι στιγμής οι αριθμοί μεταφοράς που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι χαμηλότεροι από 0.5. Αυτό σημαίνει ότι λιγότερα από τα μισά ιόντα συνεισφέρουν στο συνολικό ρεύμα της διάταξης [13, 14, 15]. Το γεγονός αυτό δε μειώνει μόνο το ρεύμα κατά τη λειτουργία της διάταξης αλλά και την πυκνότητα αποθηκευμένης ενέργειας και ισχύος.

Η σταθερότητα των στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών είναι μία ακόμα απαίτηση που πρέπει να πληρούν τα υλικά αυτά. Στις διατάξεις ο ηλεκτρολύτης έρχεται σε επαφή με τα υλικά που αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο των ηλεκτροδίων. Η χημική σταθερότητα είναι απαραίτητη ώστε να αποφεύγονται παράπλευρες αντιδράσεις στις διεπιφάνειες μεταξύ του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων. Η ηλεκτροχημική σταθερότητα είναι ένας άλλος καθοριστικός παράγοντας και θα πρέπει να διατηρείται σε μια ενδεικτική περιοχή από 0V μέχρι 5V. Τέλος για να μπορέσουν οι στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες να ενσωματωθούν σε διατάξεις μεγάλης κλίμακας θα πρέπει να διέπονται και από την ανάλογη μηχανική αντοχή, και σταθερότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

1.2 Μπαταρίες ιόντων λιθίου

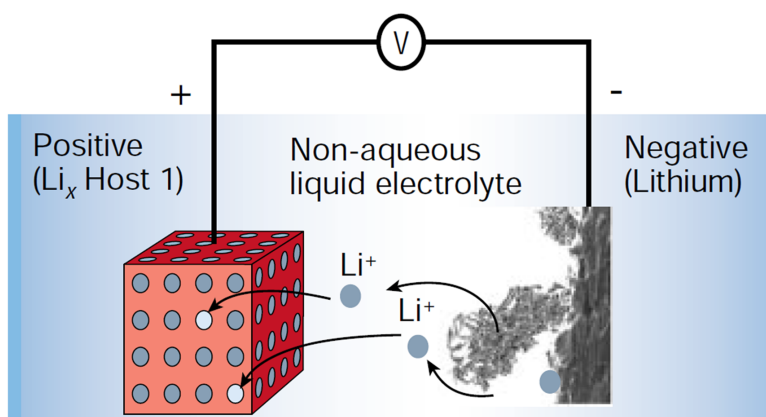
Η επαναφορτιζόμενη μπαταρία λιθίου είναι ένα αναπόσπαστο τμήμα που χαρίζει φορητότητα σε οποιαδήποτε ηλεκτρονική συσκευή, είτε υπολογιστική είτε τηλεπικοινωνιακή. Από τη στιγμή που η καθημερινή ζωή διαμορφώνεται τόσο πολύ από τη φορητή τεχνολογία, η μπαταρία λιθίου αποτελεί την κινητήρια δύναμη



Σχήμα 1.1: Σύγκριση των διαφόρων τεχνολογιών σε μπαταρίες με βάση την ογκομετρική και σταθμική πυκνότητα ενέργειας. Το μερίδιο των παγκοσμίων πωλήσεων για μπαταρίες Ni-Cd, Ni-MeH και Li-ion είναι 23%, 14% και 63% αντίστοιχα. Η χρήση των μπαταριών μολύβδου-οξέως περιορίζεται στην αυτοκίνηση, ενώ οι μπαταρίες Ni-Cd είναι μέχρι στιγμής οι πιο κατάλληλες για συστήματα μεγάλης ισχύος (π.χ. ηλεκτρικά εργαλεία) (το σχήμα είναι από την αναφορά [16]).

μιας συνεχώς μεταβαλλόμενης κοινωνικής οργάνωσης. Η υπολογιστική ισχύς και η ενεργειακή ισχύς είναι δύο τελείως ανεξάρτητες τεχνολογικές κατευθύνσεις, που πρέπει παράλληλα αυτά να αναπτύσσονται ταυτόχρονα. Μέχρι πρότινος η ενεργειακή αποθήκευση υπολείπονταν συγκρινόμενη με την ανάπτυξη των επεξεργαστικών μονάδων. Τα τελευταία είκοσι περίπου χρόνια αυτό έχει αλλάξει με την θεαματική πρόοδο στο χώρο των υλικών και την εισαγωγή της τεχνολογίας των μπαταριών νικελίου μεταλλικών υδριδίων (Ni-MeH) και ιόντων λιθίου (Li-ion).

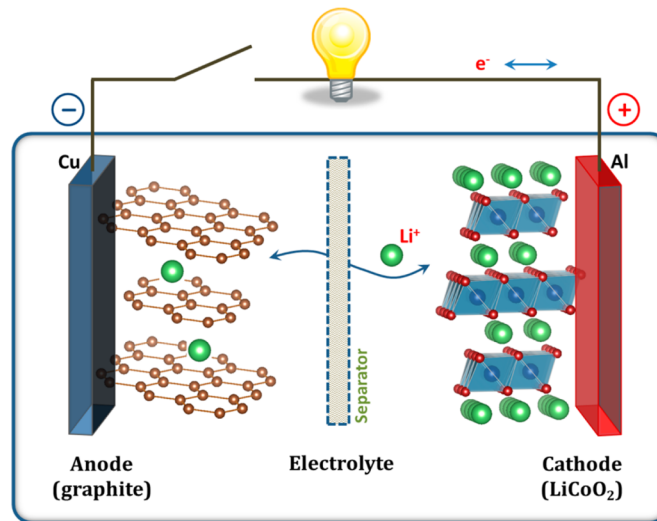
Η μπαταρία ως τελικό προϊόν αποτελείται από έναν αριθμό κυψελών συνδεδεμένων σε σειρά και παράλληλα έτσι ώστε να παρέχουν την επιθυμητή τάση και χωρητικότητα αντίστοιχα. Το χαρακτηριστικό μέγεθος είναι η αποθηκευμένη ηλεκτρική ενέργεια ανά μονάδα μάζας ($Wh\ kg^{-1}$) ή ανά μονάδα όγκου ($Wh\ l^{-1}$). Εξαιτίας της μεγάλης πυκνότητας ενέργειας και της ευελιξίας ως



Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση μιας κυψελίδας με μεταλλικό ηλεκτρόδιο λιθίου στην άνοδο όπου είναι χαρακτηριστική η ανάπτυξη δένδριτών (το σχήμα είναι από την αναφορά [16]).

προς την μορφή και τις διαστάσεις τους, οι μπαταρίες λιθίου υπερεισχύουν των υπόλοιπων αποθηκευτικών συστημάτων, σχήμα 1.1, καλύπτοντας το 63% σε πωλήσεις παγκοσμίως σε φορητές συσκευές.

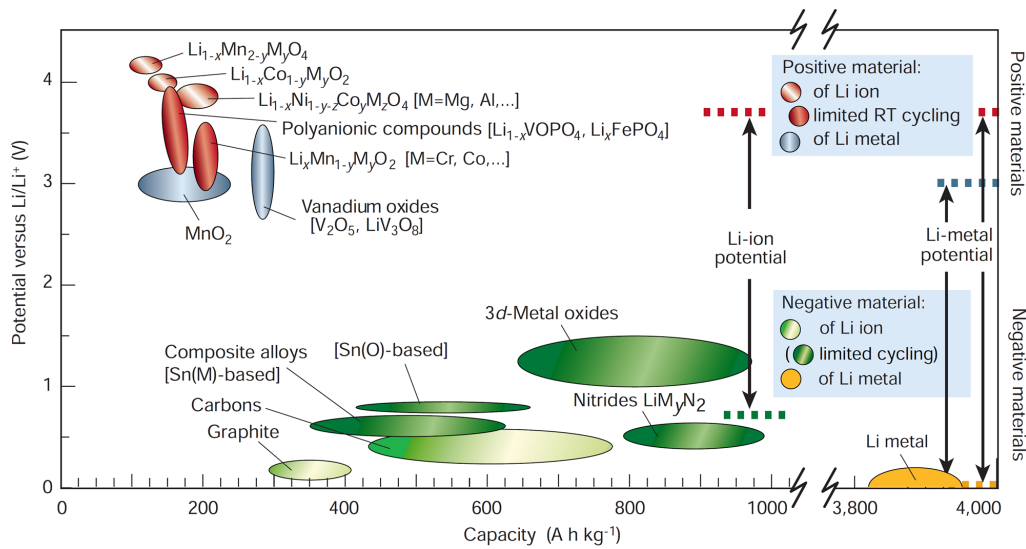
Η ιστορική εξέλιξη των μπαταριών λιθίου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Γύρω στα 1970 εντοπίστηκαν τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το μεταλλικό λίθιο [17] ως συστατικό των μπαταριών. Η μεγάλη χωρητικότητα που παρείχε και η μεταβλητότητα του ρυθμού εκφόρτισης βρήκαν αμέσως εφαρμογή σε μπαταρίες για μικρές συσκευές όπως ρολόγια, υπολογιστές τσέπης και βηματοδότες. Κατά την ίδια περίοδο παρατηρήθηκε ότι κάποιες ανόργανες ενώσεις αντιδρούν αντιστρεπτά με αλκαλικά μέταλλα. Το γεγονός της αντιστρεπτότητας ήταν η παράμετρος που θα οδηγούσε στην εξέλιξη της επαναφορτιζόμενης μπαταρίας. Το 1972 η Exxon κατέληξε στη χρήση του TiS_2 ως υλικό για το θετικό ηλεκτρόδιο, του μεταλλικού λιθίου για το αρνητικό ηλεκτρόδιο και ενός διαλύματος υπερχλωρικού λιθίου σε διοξολάνη ως ηλεκτρολύτη. Το πλεονέκτημα βρισκόταν στην στρωμάτωση που παρουσιάζει το TiS_2 στη δομή του, με αποτέλεσμα την ένθεση (intercalation) των ιόντων λιθίου μεταξύ των στρωμάτων και την βελτιστοποίηση των αντιδράσεων στην κάθοδο. Το μειονέκτημα όμως βρισκόταν στην άνοδο, όπου σε κάθε κύκλο φόρτισης γινόταν εκ νέου επίστρωση του μεταλλικού λιθίου δημιουργώντας ανομοιομορφες δένδριτικές δομές, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2. Στο μεταξύ σημειώθηκε μεγάλη πρόοδος στα διαστρωματωμένα υλικά (intercalated materials), επίσης διαπιστώθηκε ότι η χρήση οξειδίων μπορούσε να δώσει ταυτόχρονα μεγαλύτερες χωρητικότητες και τάσεις. Το 1980 προτάθηκε από τον Goodenough η χρήση των συστημάτων λιθίου - οξειδίων μετάλλου, Li_xMO_2 , όπου το μέταλλο μπορεί να είναι Co ,



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση της κυψέλης μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου (το σχήμα είναι από την αναφορά [20]).

Ni ή *Mn* [18, 19], και τα οποία χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά μέχρι σήμερα ως υλικά ανόδου.

Η χρήση του μεταλλικού λιθίου έθεσε θέματα ασφαλείας, εξαιτίας της ανάφλεξής του, και οδήγησε στην δημιουργία τροποποιημένων ηλεκτροδίων. Έτσι στην επόμενη φάση το λίθιο εισάγεται ως ιόν και όχι με τη μορφή μετάλλου, οπότε γεννιέται η τεχνολογία των μπαταριών ιόντων λιθίου, σχήμα 1.3, ή αλλιώς γνωστή ως *rocking-chair technology* [21, 22]. Σύμφωνα με αυτή αντί το λίθιο να οξειδώνεται και να επιμεταλλώνεται κατά τους κύκλους εκφόρτισης και φόρτισης αντίστοιχα, υπάρχει μόνο με τη μορφή ιόντων. Δηλαδή κατά τη φόρτιση και εκφόρτιση απλά δεσμεύεται και αποδεσμεύεται από μη μεταλλικά ηλεκτρόδια. Τώρα όμως εμφανίζεται το εξής φαινόμενο, τα ιόντα λιθίου 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 στα υλικά καθόδου και μετατοπίστηκε από τα διαστρωματωμένα δισουλφίδια μετάλλων μετάβασης στα τρισδιάστατα δίκτυα οξειδίων των μετάλλων μετάβασης [18]. Στον πίνακα 1.2 παρατίθενται κάποια από τα υλικά, που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρόδια, και οι χωρητικότητές τους. Στο σχήμα 1.4 φαίνεται η διαφορά δυναμικού σε συνάρτηση με τη χωρητικότητα των θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται σήμερα ή είναι πιθανόν να χρησιμοποιηθούν στις επόμενες γενεές επαναφορτιζόμενων μπαταριών *Li-ion*. Χαρακτηριστική είναι η τεράστια διαφορά στη χωρητικότητα ανάμεσα στο μεταλλικό λίθιο, και στα υπόλοιπα αρνητικά ηλεκτρόδια. Αυτός είναι και

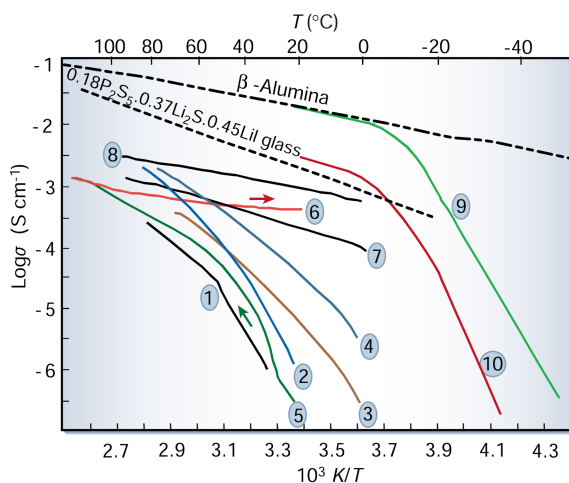


Σχήμα 1.4: Διαφορά δυναμικού σε σχέση με τη χωρητικότητα διαφόρων υλικών για το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο (το σχήμα είναι από την αναφορά [16]).

ο λόγος για τον οποίο συνεχίζει να υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον ως προς την επίλυση του προβλήματος της ανάπτυξης δενδριτών.

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 επιλογής ενός στερεού ηλεκτρολύτη. Τα πολυμερή μπορούν να εκπληρώσουν αυτή την απαίτηση. Σήμερα βρίσκονται στην αιχμή της τεχνολογίας, ενώ οι εφαρμογές τους αναμένεται να αυξηθούν με ακόμα μεγαλύτερους ρυθμούς (~ 15%/έτος), από οποιοδήποτε άλλο υλικό [23]. Το γεγονός αυτό συνδέεται άμεσα με τη δομή και την οργάνωση που χαρακτηρίζει τόσο τα ίδια όσο και τα συστήματα στα οποία το βασικό συστατικό είναι το πολυμερές. Στο σχήμα 1.5 φαίνεται η εξέλιξη των πολυμερικών ηλεκτρολυτικών συστημάτων από άποψη αγωγιμότητας.

Μέχρι πρότινος η ιοντική αγωγιμότητα ήταν χαρακτηριστικό συστημάτων αλάτων σε κατάσταση τήγματος ή διαλυμάτων σε πολικούς διαλύτες. Παρά την πληθώρα τους και την ευρεία εφαρμογή τους η συμπεριφορά τους δεν είναι πλήρως κατανοητή. Στο χώρο των στερεών ηλεκτρολυτών έχουν ανακαλυφθεί κάποια υλικά με αξιολογές ιδιότητες. Αρχικά ήταν το PbF_2 που ανακαλύφθηκε από τον Faraday [24] το 1839. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν υλικά με βάση την άργιλο, τους ζεόλιθους, και κάποιες φυσικές και συνθετικές ρητίνες ανταλλαγής ιόντων, τα οποία εμφάνιζαν χαρακτηριστικά μεταξύ υγρών και στερεών ηλεκτρολυτών. Πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί υλικά με βάση τη β-αλουμίνα και τους θειούχους υάλους (sulphide glasses) τα οποία εντάσσονται στους στερε-



Σχήμα 1.5: Arrhenius διάγραμμα της αγωγιμότητας για διάφορους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες. (1) Πρώτη γενιά $PEO-LiCF_3SO_3$, (2) επόμενα συστήματα μεγαλύτερου ιοντικού διαχωρισμού $PEO-Li[(CF_3SO_2)_2N]$, (3) πολυμερές με χαμηλή θερμοκρασία υάλου, (4) πλαστικοποιημένοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες $PEO-Li[(CF_3SO_2)_2N] + 25\%w/w$ PEG-διμεθυλαιθέρας ($M_w=250$ g/mol), (5) και (6) κύκλοι θέρμανσης και ψύξης σε υγροκρυσταλλικούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες, (7) και (1) πολυμερικοί ηλεκτρολύτες τύπου γέλης, (8) υγρός ηλεκτρολύτης $PC/DME LiCF_3SO_3$, (9) υγρός ηλεκτρολύτης $EC/DME-LiPF_6$ σε χαμηλές θερμοκρασίες (το σχήμα είναι από την αναφορά [16]).

ούς ηλεκτρολύτες [23]. Η κίνηση των ιόντων σε πολυμερικές μήτρες είναι ένα σχετικά νέο φαινόμενο του οποίου η σημαντικότητα αναγνωρίστηκε τα τελευταία είκοσι περίπου χρόνια. Η συνολική απόδοση της μπαταρίας Li-ιον καθορίζεται από την ταχύτητα με την οποία μεταφέρονται τα ιόντα μέσα στον ηλεκτρολύτη και από τις χημικές μεταβολές που συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια. Ο μηχανισμός της κίνησης των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη είναι το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής το οποίο θα αναλυθεί διεξοδικά στη συνέχεια.

1.3 Άλλες εφαρμογές των πολυμερικών ηλεκτρολυτών

Εκτός από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες μπορούν να βρουν εφαρμογή και σε άλλες διατάξεις όπως οι υπερπυκνωτές, οι ηλιακές κυψέλες ενεργοποιημένες με χρωστικές ουσίες και οι κυψέλες καυσίμου. Οι υπερπυκνωτές (supercapacitors) είναι διατάξεις οι οποίες, από άποψη αποθήκευσης ενέργειας, βρίσκονται μεταξύ των συνηθισμένων πυκνωτών και των

Πίνακας 1.2: Υλικά που χρησιμοποιούνται ως θετικά και αρνητικά ηλεκτρόδια στις μπαταρίες ιόντων λιθίου και σε παρένθεση οι χωρητικότητές τους.

Θετικό ηλεκτρόδιο	Αρνητικό ηλεκτρόδιο
$LiNiO_2$	graphite (350 mAh/g)
$LiCoO_2$ (140 mAh/g)	$Li_{3-x}Co_xN$ (600 mAh/g)
$LiNi_{1-x}Ti_{x/2}Mg_{x/2}O_2$ (180 mAh/g)	Cu_2Sb (300 mAh/g)
$LiFeO_2$	$InSb$ (250 mAh/g)
$LiMnO_2$ (125 mAh/g)	Cu_6Sn/Li_2CuSn
$Li_{1-x}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_2$ (190 mAh/g)	$Al/LiAl$
$LiFePO_4$ (149 mAh/g)	

μπαταριών. Δηλαδή χρησιμοποιούνται όταν είναι αναγκαία η αποθήκευση μεγάλης ποσότητας ενέργειας σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Η διαφορά τους από τις μπαταρίες έγκειται στον τρόπο με τον οποίο γίνεται η αποθήκευση ενέργειας και κατά συνέπεια στην ταχύτητα λειτουργίας. Οι συνηθισμένες εφαρμογές τους είναι σε ανεμογενήτριες, και σε ηλεκτροκίνητα αυτοκίνητα για την ανάκτηση ενέργειας κατά το φρενάρισμα (regenerative braking). Οι υπερπυκνωτές διαφέρουν δομικά από τις μπαταρίες στο ότι τα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται σε πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους με πάχος μερικών ατομικών ακτίνων, οπότε κατά τη φόρτιση σχηματίζονται ουσιαστικά δύο ηλεκτρικά φορτισμένα στρώματα. Για το λόγο αυτό αποκαλούνται και ηλεκτρικοί πυκνωτές δύο στρωμάτων (electric double-layer capacitors - EDLC). Η όλη διάταξη είναι εμβαπτισμένη σε κάποιο υγρό ηλεκτρολύτη. Το πρόβλημα όμως εντοπίζεται αφενός στην επαρκή στεγανοποίηση και αφετέρου στον περιορισμό στο σχήμα και τις διαστάσεις. Η ταχεία διάδοση των φορητών ηλεκτρονικών συσκευών απαιτεί ελαφριά, εύκαμπτα ηλεκτρονικά και πιθανώς ηλεκτρονικά υφάσματα για ρουχισμό, τεχνητές ηλεκτρονικές επιδερμίδες και κατανομημένους αισθητήρες [25, 26, 27, 28]. Έτσι είναι επιτακτική η χρήση στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών στους υπερπυκνωτές. Ο εμπλουτισμός τους με πολυμερικούς ηλεκτρολύτες πέρα από τις μηχανικές ιδιότητες μπορεί να ενισχύσει ακόμα περισσότερο και τις ηλεκτροχημικές επιδόσεις των συστημάτων αυτών [29, 30, 31, 32].

Οι ηλιακές κυψέλες ευαισθητοποιημένες με χρωστικές ουσίες (Dye Sensitized Solar Cells) ή DSSC έκαναν την εμφάνισή τους στις αρχές της δεκαετίας του 1990 ως αντικαταστάτες των ευρέως διαδεδομένων ηλιακών κυψελών πυριτίου. Τα στοιχεία αυτά περιλαμβάνουν ένα διαφανές ηλεκτρόδιο με επικάλυψη ενός υμενίου από νανοκρυσταλλικά σωματίδια TiO_2 . Τα σωματίδια αυτά είναι ευαισθητοποιημένα με μια χρωστική και είναι ενσωματωμένα σε μια ηλεκτρο-

λυτική μήτρα. Ο ηλεκτρολύτης περιλαμβάνει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος, το οποίο συνήθως είναι I^-/I_3^- σε ακετονιτρίλιο. Παρά τις πολύ καλές επιδόσεις που εμφανίζουν αυτές οι διατάξεις υπάρχει πάντα ο παράγοντας του υγρού ηλεκτρολύτη. Το γεγονός αυτό θέτει το ζήτημα της επαρκούς στεγανοποίησης για την αποφυγή διαρροών καθώς επίσης περιορίζει το σχήμα και τη σταθερότητα της διάταξης. Προς την κατεύθυνση αυτή γίνεται συστηματική έρευνα με σκοπό την ενσωμάτωση πολυμερικών ηλεκτρολυτών, είτε στερεών είτε τύπου γέλης [33, 34, 35, 36]. Οι αποδόσεις με τη χρήση πολυμερικών ηλεκτρολυτών βελτιώνονται συνεχώς, όμως δεδομένης της ύπαρξης της στερεάς φάσης και της μειωμένης διάχυσης που περιορίζει το φωτόρευμα είναι δύσκολο να φτάσουν στο 11% που εμφανίζουν τα υπάρχοντα DSSC με υγρούς ηλεκτρολύτες. Παρόλα αυτά οι αποδόσεις μεταξύ 7-8% που έχουν παρατηρηθεί είναι αρκετά υποσχόμενες και αποτελούν κίνητρο για περαιτέρω έρευνα.

Οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells) παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα στηριζόμενες σε μία μοναδική ηλεκτροχημική αντίδραση κατά την οποία ενώνεται το υδρογόνο με το οξυγόνο και σχηματίζεται νερό. Υπάρχουν αρκετοί διαφορετικοί τύποι κυψελών καυσίμου και κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη. Το σύστημα που χρησιμοποιείται ευρέως στα ηλεκτροκίνητα οχήματα είναι οι κυψέλες καυσίμων μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells - PEMFC). Σε αυτές η μεμβράνη είναι ένας λεπτός πολυμερικός ηλεκτρολύτης, όπως το πολυ(περιφθοροθειικό) οξύ (poly(perfluorosulphonic) acid) ή NafionTM η οποία είναι διαπερατή από τα πρωτόνια ενώ δεν άγει ηλεκτρόνια. Κάθε κυψέλη έχει τη δυνατότητα να παράγει μια διαφορά δυναμικού 0.7V. Έτσι πολλές τέτοιες κυψέλες τοποθετημένες σε σειρά σχηματίζουν τις συστοιχίες που είναι απαραίτητες για να επιτευχθούν οι υψηλές τάσεις που είναι απαραίτητες για την αυτοκίνηση. Τα πλεονεκτήματά τους είναι ότι λειτουργούν σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (80°C), έχουν μεγάλη πυκνότητα ισχύος και λειτουργούν με μεγάλες αποδόσεις μεταξύ 40% και 50%. Το μειονέκτημά τους είναι ότι απαιτείται καθαρό υδρογόνο για να λειτουργήσουν το οποίο προέρχεται από το γεγονός ότι λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η ταχύτητα των αντιδράσεων αυξάνεται με τη χρήση καταλυτών οι οποίοι όμως είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι στο μονοξείδιο του άνθρακα και σε διάφορες άλλες προσμείξεις.

Η μεταφορά των πρωτονίων γίνεται μέσω την κίνησης συσσωματωμάτων $H^+ - nH_2O$ κατά μήκος των τελικών ομάδων (end groups) $-SO_3^-$ [37, 38]. Αυτό προϋποθέτει ότι η πολυμερική μήτρα πρέπει να είναι πλήρως ενυδατωμένη, γεγονός που περιορίζει τη λειτουργία τους σε θερμοκρασίες κάτω των 100°C. Έτσι το ενδιαφέρον στρέφεται γύρω από την επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας για τα PEMFC, αναζητώντας διαφορετικούς μηχανισμούς μεταφοράς των πρωτονίων και κατά συνέπεια διαφορετικών πολυμερικών ηλεκτρολυτών.

Κεφάλαιο 2

Χαρακτηριστικά μεγέθη ιοντικών συστημάτων

2.1 Ενέργεια Born και διαλυτότητα

Όταν ένα ιόν βρίσκεται στο κενό ή σε κάποιο μέσο, παρόλο που μπορεί να μην αλληλεπιδρά με άλλα ιόντα, χαρακτηρίζεται από την ελεύθερη ηλεκτροστατική του ενέργεια. Η ενέργεια αυτή ισούται με το έργο που απαιτείται έτσι ώστε να δημιουργηθεί το ιόν. Στο κενό η ενέργεια αυτή ονομάζεται self-energy, ενώ όταν αυτό βρίσκεται σε κάποιο μέσο αναφέρεται ως ενέργεια Born ή ενέργεια διάλυσης (solvation energy). Η ενέργεια Born καθορίζει, μεταξύ άλλων, το κατά πόσο θα διαλυθούν τα ιόντα και θα κατανεμηθούν (partition) σε διάφορους διαλύτες.

Η ενέργεια Born μπορεί να προκύψει θεωρώντας ότι φορτίζουμε ένα άτομο, ή γενικότερα μια σφαίρα ακτίνας a , αυξάνοντας σταδιακά το φορτίο της από μηδέν στην τελική τιμή Q . Το στοιχειώδες έργο dw που απαιτείται για μια στοιχειώδη μεταβολή στο φορτίο dq είναι

$$dw = \frac{qdq}{4\pi\epsilon_0\epsilon a} \quad (2.1)$$

όπου ϵ_0 είναι ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού, ϵ η διηλεκτρική σταθερά του μέσου και a η ακτίνα, έτσι η συνολική ελεύθερη ενέργεια δημιουργίας του ιόντος είναι

$$w = \int dw = \int_0^Q \frac{qdq}{4\pi\epsilon_0\epsilon a} = \frac{(ze)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon a} \quad (2.2)$$

Η ενέργεια προκύπτει θετική αφού προσπαθούμε να διατηρήσουμε μια κατανομή συνολικού φορτίου Q αντίθετα στην ηλεκτροστατική της άπωση. Από τη σχέση αυτή βλέπουμε ότι η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια, κατά τη μεταφορά ενός

ιόντος από ένα μέσο με μικρή διηλεκτρική σταθερά ϵ_1 σε ένα μέσο με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά ϵ_2 είναι αρνητική, το οποίο σημαίνει ότι το ιόν προτιμάει να βρίσκεται σε περιβάλλον με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά.

Τόσο η ηλεκτροστατική ενέργεια όσο και η ενέργεια Born είναι απαραίτητες έτσι ώστε να καταλάβουμε το μηχανισμό διάλυσης των ιοντικών κρυστάλλων, ενάντια στις υψηλές ενέργειες του πλέγματος (lattice energies). Σε μια πρώτη προσέγγιση μπορούμε να πούμε ότι οι αλληλεπιδράσεις μέσα σε ένα μέσο ελαττώνονται κατά έναν παράγοντα ϵ . Βέβαια για πολύ μικρές αποστάσεις μεταξύ των ιόντων, η μοριακή φύση προκαλεί την κατάρρευση της μακροσκοπικής εικόνας του συνεχούς μέσου. Παρόλα αυτά η προσέγγιση προβλέπει τις σωστές τάσεις.

Χρησιμοποιώντας αυτή τη μακροσκοπική εικόνα, η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια πηγαινόντας από δύο συσχετισμένα (associated) μονοσθενή ιόντα σε δύο ελεύθερα ιόντα (dissociated) είναι

$$\Delta w \simeq \frac{+e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon(\alpha_+ + \alpha_-)} \quad (2.3)$$

όπου α_+ και α_- είναι οι ιοντικές ακτίνες. Η μεταβολή της ενέργειας είναι θετική αφού οι ελκτικές δυνάμεις Coulomb ευνοούν τη συσχετισμένη κατάσταση. Παρόλα αυτά ένα ποσοστό των ιόντων θα είναι διαχωρισμένα λόγω της εντροπίας εξαιτίας της διάλυσης. Η συγκέντρωση των ιόντων X_s που υπάρχουν σε ένα κορεσμένο διάλυμα σε ισορροπία με τη στερεά φάση δίνεται από τη σχέση

$$X_s = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon(\alpha_+ + \alpha_-)k_B T}\right] \quad (2.4)$$

Η σχέση αυτή μπορεί να είναι υπεραπλουστευμένη για να μπορέσει να περιγράψει ποσοτικά τις διαλυτότητες σε όλους τους ηλεκτρολύτες, όμως παρέχει κάποια γονιμά συμπεράσματα, όπως το γεγονός ότι η διαλυτότητα ενός άλατος σε διάφορους διαλύτες είναι ανάλογη με το $e^{-const./\epsilon}$. Επίσης περιμένουμε ότι τα μεγαλύτερα ιόντα θα έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στον ίδιο διαλύτη από ότι τα μικρά ιόντα.

Στον παραπάνω υπολογισμό παραλήφθηκε η ενέργεια του κρυσταλλικού πλέγματος του άλατος. Σύμφωνα με έναν πιο αναλυτικό υπολογισμό η διαδικασία του διαχωρισμού των ιόντων γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται ο διαχωρισμός του στερεού σε απομονωμένα ιόντα, σε αέρια φάση, και στο δεύτερο στάδιο μεταφέρονται τα ιόντα στο μέσο του διαλύτη. Παρόλα αυτά η χρήση των ενεργειών Coulomb και Born δεν είναι ποσοτικά αξιόπιστη γιατί με αυτό τον τρόπο αγνοούμε τις σύνθετες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαλυμένων ιόντων και των μορίων σε μικροσκοπικό επίπεδο.

2.2 Αλληλεπίδραση ιόντος - διπόλου

Πολύ σημαντικό ρόλο στα ηλεκτρολυτικά συστήματα παίζουν οι αλληλεπιδράσεις ιόντος - διπόλου, αφού μέσω αυτών μπορούμε να ανιχνεύσουμε το τοπικό περιβάλλον - τόσο από άποψη δομής όσο και από άποψη δυναμικής - στο οποίο βρίσκονται τα ιόντα. Στη συνέχεια θα περιγραφεί η εξαγωγή του δυναμικού αλληλεπίδρασης από πρώτες αρχές. Στο σχήμα 2.1(α) φαίνεται ένα θετικό φορτίο Q που βρίσκεται σε απόσταση r από το κέντρο ενός πολικού μορίου, διπολικής ροπής μ , η οποία σχηματίζει γωνία θ με την ευθεία που ενώνει τα δύο σωματίδια. Αν το μήκος του διπόλου είναι l και το φορτίο είναι $\pm q$ τότε η συνολική αλληλεπίδραση θα είναι το άθροισμα των ενεργειών Coulomb του Q με το $-q$ στο B και με το $+q$ στο C :

$$w(r) = -\frac{Qq}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{1}{AB} + \frac{1}{AC} \right] \quad (2.5)$$

όπου

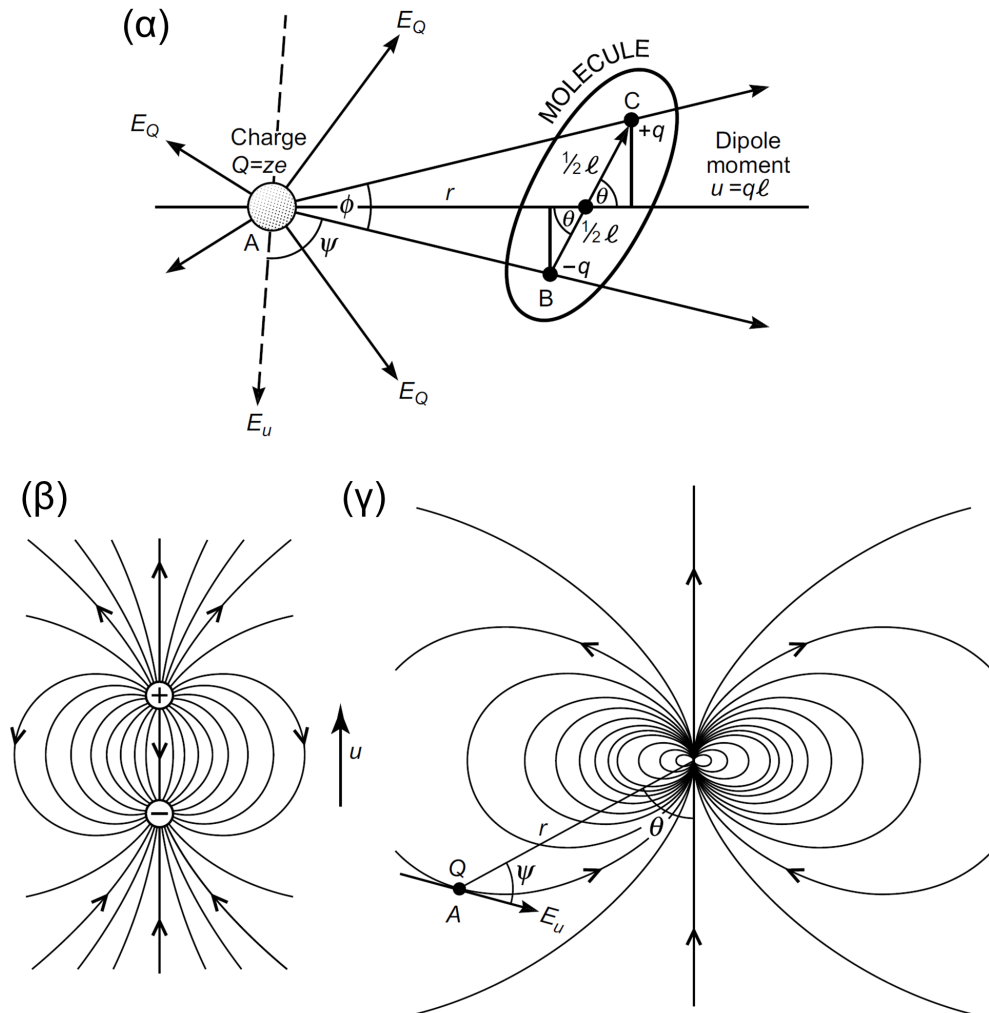
$$AB = \left[\left(r - \frac{1}{2}l\cos\theta \right)^2 + \left(\frac{1}{2}l\cos\theta \right)^2 \right]^{1/2} \simeq r - \frac{1}{2}l\cos\theta \quad (2.6)$$

$$AC = \left[\left(r + \frac{1}{2}l\cos\theta \right)^2 + \left(\frac{1}{2}l\cos\theta \right)^2 \right]^{1/2} \simeq r + \frac{1}{2}l\cos\theta \quad (2.7)$$

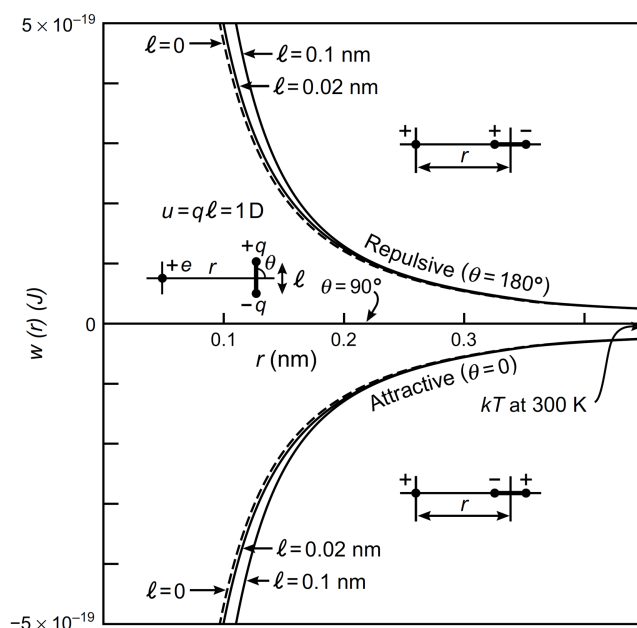
Οι προσεγγιστικές τιμές είναι για το όριο $r \gg l$ δηλαδή για μεγάλες αποστάσεις σε σύγκριση με το μέγεθος του διπόλου. Στην προσέγγιση ενός σημειακού διπόλου η ενέργεια αλληλεπίδρασης γίνεται

$$\begin{aligned} w(r, \theta) &= -\frac{Qq}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{1}{r - \frac{1}{2}l\cos\theta} - \frac{1}{r + \frac{1}{2}l\cos\theta} \right] \\ &= -\frac{Qq}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{l\cos\theta}{r^2 - \frac{1}{4}l^2\cos^2\theta} \right] \\ &= -\frac{Q\mu\cos\theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} = -\frac{(ze)\mu\cos\theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Παρατηρούμε ότι, από τη στιγμή που το ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή του διπόλου είναι $E(r) = Q/4\pi\epsilon_0\epsilon r^2$, η ενέργεια ενός μόνιμου διπόλου μ μπορεί να γραφεί ως $w(r, \theta) = -\mu E(r) \cos\theta$. Όταν το κατιόν βρίσκεται κοντά στο δίπολο η μέγιστη ελκτική δύναμη εμφανίζεται όταν η γωνία είναι μηδέν και το δίπολο έχει φορά αντίθετη από τη θέση του ιόντος, ενώ όταν το δίπολο δείχνει προς το ιόν η δύναμη είναι απωστική. Στα σχήματα 2.1(β) και (γ) είναι σχεδιασμένες



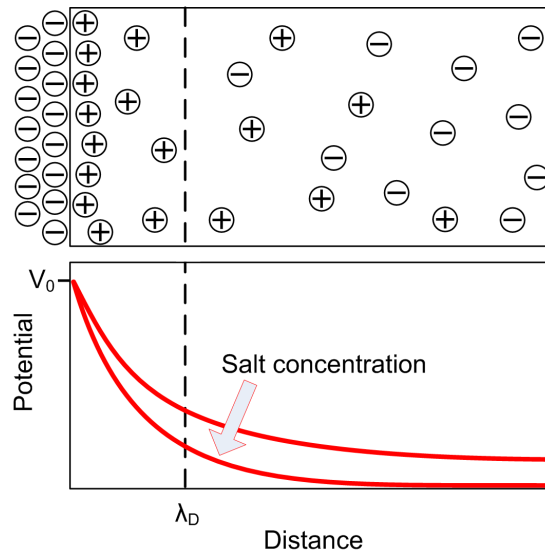
Σχήμα 2.1: Αλληλεπιδράσεις ιόντος διπόλου. (α) Ένα θετικά φορτισμένο ιόν στη θέση A αλληλεπιδρά με ένα δίπολο μήκους l και φορτία στις θέσεις B και C. Το ηλεκτρικό πεδίο του ιόντος παριστάνεται με E_Q . (β) Δυναμικές γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου γύρω από ένα δίπολο. Με u παριστάνεται η διεύθυνση του διπόλου. (γ) Δυναμικές γραμμές σε μεγάλες αποστάσεις από το δίπολο (προσέγγιση σημειακού διπόλου), με E_u συμβολίζεται το ηλεκτρικό πεδίο σε ένα σημείο που απέχει απόσταση r από το δίπολο.



Σχήμα 2.2: Αλληλεπίδραση ιόντος - διπόλου στο κενό ($\epsilon = 1$) μεταξύ ενός στοιχειώδους φορτίου e και μιας διπολικής ροπής $\mu = 1 D$ με τυχαίο προσανατολισμό θ ως προς το φορτίο. Οι συνεχείς γραμμές είναι οι ακριβείς λύσεις των εξισώσεων 2.5, 2.6 και 2.7 για μήκη διπόλου $l = 0.02 \text{ nm}$ και $l = 0.10 \text{ nm}$. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στη προσέγγιση του σημειακού διπόλου.

οι δυναμικές γραμμές ενός πεπερασμένου διπόλου και ενός σημειακού διπόλου. Επίσης στο σχήμα 2.1(γ) φαίνεται ότι η δύναμη που ασκεί το δίπολο στο ιόν δεν έχει ως διεύθυνση την ευθεία που ενώνει τα δύο σωμάτια.

Στο σχήμα 2.2 παριστάνεται το δυναμικό, $w(r)$ ενός ζεύγους ιόντων σε συνάρτηση με την απόσταση, για ένα μονοσθενές κατιόν που αλληλεπιδρά με ένα μόριο διπολικής ροπής $1 D$ στο κενό. Οι συνεχείς καμπύλες παριστάνουν την ακριβή λύση των εξισώσεων 2.5, 2.6 και 2.7 ενώ οι διακεκομμένες παριστάνουν την προσέγγιση του σημειακού διπόλου. Η εξίσωση 2.8 φαίνεται να είναι εκπληκτικά ακριβής μέχρι αποστάσεις $r \sim 2l$. Έτσι αν η διπολική ροπή του μορίου προέρχεται από ένα μήκος διπόλου 0.1 nm η εξίσωση 2.8 θα ισχύει για όλες τις φυσικά ρεαλιστικές διαμοριακές αποστάσεις. Αντίθετα για μεγαλύτερα μήκη του διπόλου, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στα zwitterions οι αποκλίσεις θα είναι μεγάλες. Μια δεύτερη παρατήρηση αναφορικά με το σχήμα 2.2 είναι ότι οι αλληλεπιδράσεις ιόντος - διπόλου είναι μεγαλύτερες από την ενέργεια $k_B T$ για τυπικές δια-ατομικές αποστάσεις. Κατά συνέπεια είναι αρκετά ισχυρές ώστε να συνδέουν τα πολικά μόρια με τα ιόντα και να τα προσανατολίζουν.



Σχήμα 2.3: Σχηματισμός μιας μεταβαλλόμενης κατανομής ιόντων όταν ένας ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με μια φορτισμένη επιφάνεια.

2.3 Το μήκος Debye

Μια άλλη σημαντική παράμετρος στα ηλεκτρολυτικά συστήματα είναι η αλληλεπίδραση των φορτίων με φορτισμένες επιφάνειες. Έτσι όταν μία επιφάνεια, η οποία φέρει επιφανειακό φορτίο, σ , βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό σύστημα, αναπτύσσεται ένα στρώμα ιόντων δίπλα στην επιφάνεια. Αν δεν υπήρχε η θερμική κίνηση τότε τα ιόντα θα εντοπιζόταν στην επιφάνεια και θα θωρακίζανε πλήρως το επιφανειακό φορτίο. Στην πραγματικότητα όμως εμφανίζεται μια μεταβαλλόμενη χωρική κατανομή των ιόντων από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του ηλεκτρολύτη όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3. Η φορτισμένη επιφάνεια και η επακόλουθη κατανομή ιόντων σχηματίζει ένα ηλεκτροστατικό διπλό στρώμα (η ύπαρξη αυτών των στρωμάτων χαρακτηρίζει τη λειτουργία των υπερπυκνωτών). Ο συνδυασμός του επιφανειακού φορτίου και των κατανομμένων ιόντων δημιουργεί μια βαθμίδα δυναμικού το οποίο ελαττώνεται εκθετικά καθώς απομακρυνόμαστε από την επιφάνεια

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad (2.9)$$

όπου x είναι η κάθετη διεύθυνση στη φορτισμένη επιφάνεια. Το πλάτος του διπλού στρώματος χαρακτηρίζεται από το μήκος Debye, λ_D , και υπολογίζεται από τη σχέση

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{e^2 \sum_i c_i z_i^2}} \quad (2.10)$$

όπου ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού, ϵ είναι η διηλεκτρική σταθερά του μέσου, c_i είναι η συγκέντρωση του i ιόντος και z_i το σθένος του.

2.4 Το μήκος Bjerrum

Σε ένα σύστημα φορτίων το οποίο συνολικά είναι ουδέτερο οι συνολικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι ελκτικές, οπότε σχηματίζεται ένας ιονικός κρύσταλλος. Όμως σε ένα μέσο που χαρακτηρίζεται από μια διηλεκτρική σταθερά ϵ , οι αλληλεπιδράσεις εξασθενούν και μπορεί να υπερισχύσει η θερμική κίνηση. Κατά συνέπεια γίνεται διάλυση (dissolution) του κρυστάλλου. Ένα σημαντικό μέγεθος που περιγράφει το φαινόμενο αυτό είναι το μήκος Bjerrum, λ_B . Ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ των κέντρων, r , δύο αντίθετων φορτίων στην οποία η ηλεκτροστατική ενέργεια, $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r$, είναι ίση με θερμική ενέργεια $k_B T$ δηλαδή

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T} \quad (2.11)$$

Η απόσταση Bjerrum εμφανίζεται συχνά στις εξισώσεις που σχετίζονται με τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις σε ηλεκτρολυτικά συστήματα. Για παράδειγμα το μήκος Debye μπορεί να εκφραστεί ως $\sum_i (4\pi\lambda_B c_i z_i^2)$ ενώ η διαλυτότητα ενός ηλεκτρολύτη (εξίσωση 2.4) μπορεί να εκφραστεί ως $X_C \simeq e^{-\lambda_B/(\alpha_+ + \alpha_-)}$. Όπως αναφέραμε, μεγαλύτερα ιόντα παρουσιάζουν και μεγαλύτερη ευκολία για διαχωρισμό. Έτσι στην οριακή περίπτωση όπου $\alpha_+ + \alpha_- = \lambda_B$ αναμένουμε πλήρη διαχωρισμό των ιόντων. Αντίθετα τα μικρότερα ιόντα ή τα ιόντα με μεγαλύτερο σθένος παρουσιάζουν μικρότερη τάση για διαχωρισμό, όπως συμβαίνει στους ηλεκτρολύτες ή τα άλατα μικρής διαλυτότητας.

Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει σε μεγαλύτερη κλίμακα όταν αναφερόμαστε σε φορτισμένες επιφάνειες. Θεωρούμε μια σφαίρα ακτίνας R με επιφανειακά φορτία τα οποία απέχουν μεταξύ τους μια μέση απόσταση d . Έτσι το συνολικό φορτίο της σφαίρας θα είναι $Q = (4\pi R^2/d^2)e$. Η ηλεκτροστατική ενέργεια για να προσκολληθεί ένα μικρό ιόν ακτίνας a και φορτίου ze επάνω στη σφαίρα είναι $zeQ/4\pi\epsilon_0\epsilon(R+a)$. Αν θεωρήσουμε ότι η ακτίνα της σφαίρας είναι πολύ μεγαλύτερη από το ιόν τότε η ενέργεια σύνδεσης μπορεί να γραφεί ως

$$w \simeq \frac{zeQ}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \simeq \frac{4\pi z k_B T R \lambda_B}{d^2} \quad (2.12)$$

Η σχέση αυτή δείχνει ότι η ενέργεια σύνδεσης ενός ιόντος σε μια αντίθετα φορτισμένη επιφάνεια μεγαλώνει όσο μεγαλώνει το μέγεθος της σφαίρας. Το μέγεθος της ενέργειας σύνδεσης ενός ιόντος σε μια επιφάνεια εξαρτάται και από το σχήμα ή τη γεωμετρία των σωματίων. Έτσι είναι ισχυρότερη για μια επίπεδη επιφάνεια, ακολουθεί η κυλινδρική επιφάνεια και στο τέλος βρίσκεται η σφαιρική επιφάνεια [39, 40].

2.5 Διάχυση σε ηλεκτρολυτικά συστήματα

Η κίνηση των ιόντων σε ένα ηλεκτρολυτικό σύστημα χαρακτηρίζεται από το φαινόμενο της διάχυσης. Θα ξεκινήσουμε όμως με την υπόθεση ότι έχουμε ένα σύστημα μη αλληλεπιδρόντων σωματίων επάνω στα οποία ασκείται μια εξωτερική δύναμη F . Η συνολική ροή των σωματίων εξαιτίας της διάχυσης και της δράσης της εξωτερικής δύναμης θα είναι

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x} + u_{drift} n \quad (2.13)$$

όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης, n είναι η αριθμητική πυκνότητα των σωματιδίων και u_{drift} η ταχύτητα ολίσθησης. Ο πρώτος παράγοντας προέρχεται από το νόμο διάχυσης του Fick ενώ ο δεύτερος όρος περιγράφει τη μεταφορά υπό την επίδραση της εξωτερικής δύναμης. Ο διαχωρισμός των δύο αυτών μηχανισμών σε μία τυχαία κίνηση και σε μία κατευθυνόμενη γίνεται περισσότερο για πρακτικούς λόγους. Στην ουσία ο μηχανισμός μεταφοράς των σωματίων περιλαμβάνει, και στις δύο περιπτώσεις, τα ίδια στοιχειώδη άλματα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα D και u_{drift} θα πρέπει να σχετίζονται μεταξύ τους. Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως σχέση Nernst-Einstein.

Η εξαγωγή της σχέσης αυτής μπορεί να γίνει αν θεωρήσουμε ότι η βαθμίδα που υπάρχει στη συγκέντρωση των σωματίων τα αναγκάζει να κινηθούν προς μία κατεύθυνση, λόγω διάχυσης, ενώ ένα εξωτερικό δυναμικό ασκεί δύναμη, $F = -\partial U / \partial x$, προς την αντίθετη κατεύθυνση. Ο συνδυασμός των δύο παραγόντων οδηγεί σε μια σταθερή κατάσταση (steady state) κατά την οποία δεν υπάρχει συνολική ροή σωματίων δηλαδή

$$0 = -D \frac{\partial n}{\partial x} + u_{drift} n \quad (2.14)$$

Από τη στιγμή που βρισκόμαστε σε κατάσταση ισορροπίας θα πρέπει η συγκέντρωση των σωματίων να υπακούει στην κατανομή Boltzmann

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (2.15)$$

αν παραγωγίσουμε την παραπάνω έκφραση προκύπτει

$$\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{n}{k_B T} \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{nF}{k_B T} \quad (2.16)$$

με αντικατάσταση στη σχέση 2.14 προκύπτει

$$u_{drift} = \frac{DF}{k_B T} = \frac{DqE}{k_B T}$$

η ευκινησία (mobility) των σωματιών ορίζεται μέσω της σχέσης

$$\mu = \frac{u_{drift}}{E} \quad (2.17)$$

οπότε

$$\mu = \frac{Dq}{k_B T} \quad (2.18)$$

η σχέση αυτή είναι η σχέση Nernst-Einstein.

Στη συνέχεια θα θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα ηλεκτρολυτικό σύστημα, φορτίων q , στο οποίο εφαρμόζεται ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο E . Σε κάθε φορτίο θα ασκηθεί δύναμη $F = qE$. Η ροή των ιόντων υπό την επίδραση του εξωτερικού πεδίου θα είναι

$$j = u_{drift}n = \frac{qnD}{k_B T} E \quad (2.19)$$

ενώ η πυκνότητα ροής ηλεκτρικού ρεύματος θα είναι

$$j_e = qj = u_{drift}qn = \frac{q^2nD}{k_B T} E \quad (2.20)$$

Η σχέση αυτή εκφράζει το νόμο του Ohm, $j_e = \sigma_{dc}E$, οπότε η ιοντική αγωγιμότητα προκύπτει

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2nD}{k_B T} \quad (2.21)$$

Πολλές φορές η εξίσωση αυτή αναφέρεται παραπλανητικά ως η σχέση Nernst-Einstein. Όμως αυτή προήλθε από χρήση της σχέσης 2.15 η οποία ισχύει για μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια. Στη γενικότερη περίπτωση που υπάρχουν και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιών η σχέση αυτή τροποποιείται στην

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2nD}{k_B T} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \mu^*} \right) \quad (2.22)$$

όπου μ^* είναι το χημικό δυναμικό των σωματιών [41].

2.6 Μακροσκοπική και μικροσκοπική περιγραφή του συντελεστή διάχυσης

Ο Ιρλανδός φυσικός George Stokes (1819-1903) με βάση πειράματα που διεξήγαγε έδειξε ότι, όταν ένα σφαιρικό σώμα ακτίνας r κινείται με ταχύτητα u σε ένα μέσο, που χαρακτηρίζεται από ιξώδες η , αισθάνεται μια δύναμη τριβής $F = 6\pi\eta ru$. Θεωρώντας ότι η σχέση αυτή ισχύει και σε σωμάτια ατομικών διαστάσεων αν αντικαταστήσουμε τη δύναμη στη σχέση 2.17 προκύπτει η σχέση

$$D_\eta = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2.23)$$

Η εξίσωση αυτή σχετίζει το ιξώδες ενός μέσου με κάποιου είδους συντελεστή διάχυσης D_η . Ο δείκτης η χρησιμοποιείται για να τον διαφοροποιήσει από το συντελεστή διάχυσης ο οποίος υπολογίζεται από μετρήσεις διάχυσης σύμφωνα με το νόμο του Fick. Η σχέση αυτή προτάθηκε αρχικά από τον Einstein [42] και ονομάζεται εξίσωση Stokes-Einstein.

Από μικροσκοπική άποψη, ο δεύτερος νόμος του Fick περιγράφει την εξίσωση της διάχυσης των μορίων και η λύση της παρέχει τη συγκέντρωσή τους σε συνάρτηση με τη θέση και το χρόνο. Για παράδειγμα στο πρόβλημα της μίας διάστασης για διάχυση από μία αρχική σημειακή πηγή αυτή γράφεται

$$c(x, t) = \frac{n_0}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp(-x^2/4Dt) \quad (2.24)$$

όπου n_0 ο αριθμός των μορίων τη χρονική στιγμή μηδέν στην αρχή των αξόνων και D ο συντελεστής διάχυσης. Ο παράγοντας $2Dt$ εκφράζει τη μέση τετραγωνική διαδρομή που διανύει το μόριο σε χρόνο t , $\langle x^2 \rangle = 2Dt$. Στις τρεις διαστάσεις θα ισχύει

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \cdot 2Dt = 6Dt \quad (2.25)$$

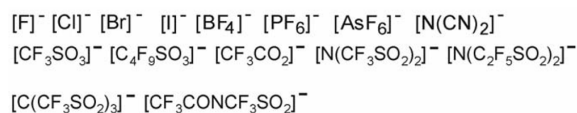
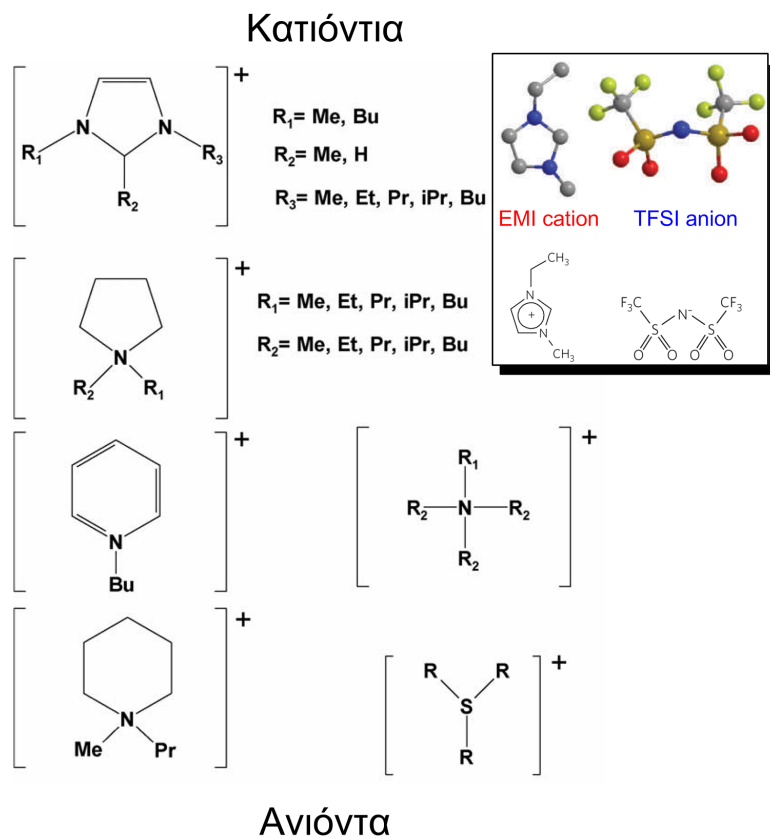
Χρησιμοποιώντας τη μέση ελεύθερη διαδρομή, l , και τον χαρακτηριστικό χρόνο, τ , κίνησης του μορίου η παραπάνω έκφραση δίνει για το συντελεστή διάχυσης

$$D = \frac{\langle l^2 \rangle}{6\tau} \quad (2.26)$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως σχέση Einstein-Smoluchowski.

2.7 Ιοντικά υγρά

Τα συνηθισμένα διαλύματα ηλεκτρολυτών προκύπτουν από τη διάλυση αλάτων σε μοριακούς διαλύτες. Τα συστήματα αυτά αποτελούνται από τα διαχωρισμένα



Σχήμα 2.4: Διάφορα ανιόντια και κατιόντια που χρησιμοποιούνται στα ιοντικά υγρά [43].

ιόντα, από φορτισμένα ή ουδέτερα συσσωματώματα καθώς επίσης και από τα μόρια του διαλύτη. Ένας άλλος τρόπος για να πάρουμε ηλεκτρολύτη είναι να θερμάνουμε σε υψηλές θερμοκρασίες ένα άλας, οπότε η θερμική ενέργεια είναι αρκετή για να εξισορροπήσει την ενέργεια του ιοντικού πλέγματος, ώστε αυτό να τηχθεί. Στην περίπτωση αυτή μιλάμε για τήγματα αλάτων ή ιοντικά υγρά, τα οποία αποτελούνται μόνο από τα ιόντα και φορτισμένα ή αφόρτιστα συσσωματώματα. Είναι αντιληπτό όμως το γεγονός ότι οι θερμοκρασίες των συστημάτων αυτών είναι πολύ μεγάλες για πρακτικές εφαρμογές.

Υπάρχει η δυνατότητα μέσω της κατάλληλης μοριακής αρχιτεκτονικής να χαμηλώσει σημαντικά η θερμοκρασία αυτή. Στην πράξη μπορούμε να κατα-

Πίνακας 2.1: Θερμοκρασίες τήξης για τα πιο γνωστά ιοντικά υγρά [43].

Ionic Liquid	Melting point [$^{\circ}C$]
$[MeMeIm]^+ [N(CF_3SO_2)_2]^-$	22
$[MeMeIm]^+ [CF_3SO_3]^-$	39
$[EtMeIm]^+ [PF_6]^-$	62
$[EtMeIm]^+ [CF_3SO_3]^-$	-9
$[EtEtIm]^+ [N(CF_3SO_2)_2]^-$	14
$[EtEtIm]^+ [CF_3SO_3]^-$	23
$[EtBuIm]^+ [CF_3SO_3]^-$	2
$[BuMeIm]^+ [PF_6]^-$	-8
$[BuMeIm]^+ [N(CF_3SO_2)_2]^-$	-4
$[BuMeIm]^+ [CF_3SO_3]^-$	16

σκευάσουμε άλατα τα οποία αποτελούνται από ένα μεγάλο και ογκώδες κατιόν σε συνδυασμό με ένα ανιόν στο οποίο το φορτίο είναι κατανεμημένο σε μεγάλη επιφάνεια. Ένα παράδειγμα τέτοιου άλατος φαίνεται στο σχήμα 2.4 το οποίο περιλαμβάνει το ανιόν 1-ethyl-3-methylimidazolium και το κατιόν N,N-bis(trifluoromethane)sulphonamide. Τα χαρακτηριστικά αυτά οδηγούν σε πολύ ασθενείς αλληλεπιδράσεις με αποτέλεσμα η απόσταση Bjerrum να είναι πολύ μικρή και κατά συνέπεια να μπορούν να διαχωριστούν ακόμα και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου. Τα συστήματα αυτά ονομάζονται ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου (room temperature ionic liquids - RTIL) αλλά στη συνέχεια θα αναφέρονται για συντομία ως ιοντικά υγρά.

Τα ιοντικά υγρά είναι συνήθως αμμωνιακά άλατα όπως αυτά που εικονίζονται στο σχήμα 2.4. Στον πίνακα 2.1 σημειώνονται οι θερμοκρασίες τήξης για κάποια ιοντικά υγρά. Η μεγάλη ποικιλία των συνδυασμών σε ιόντα τα οποία οδηγούν σε ιοντικά υγρά δίνει τη δυνατότητα για τη δημιουργία συστημάτων με πολύ εξειδικευμένες ιδιότητες ανάλογα με την εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθούν. Έτσι τα απρωτικά ιοντικά υγρά είναι κατάλληλα για εφαρμογές σε μπαταρίες και υπερπυκνωτές, τα μονοπρωτικά βρίσκουν εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμων ενώ τα zwitterionic χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρολυτικές μεμβράνες.

Ανεξαρτήτως της εφαρμογής τους το βασικό χαρακτηριστικό των ιοντικών υγρών είναι αγωγιμότητά τους. Ενδεικτικές τιμές της αγωγιμότητας για κάποια ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία $25^{\circ}C$ φαίνονται στον πίνακα 2.2. Γενικά οι αγωγιμότητες των ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνονται μεταξύ $0.1 mS/cm$ και $18 mS/cm$. Ακόμα όμως και η υψηλότερη αγωγιμότητα που παρατηρείται είναι πολύ χαμηλή σε σύγκριση με τους γνωστούς υδατικούς ηλεκτρολύτες. Για παράδειγμα η αγωγιμότητα του υδατικού διαλύματος KOH, 29.4

Πίνακας 2.2: Φυσικές ιδιότητες ιοντικών υγρών [43].

Ionic Liquid	M (g/mol)	Density (g/cm ³)	σ (mS/cm)	η (cP = 0.1Ns/m ²)
[EtMeIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	260	1.39	8.6	45
[EtMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	391	1.52	8.8	34
[EtEtIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	274	1.33	7.5	53
[EtEtIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	405	1.45	8.5	35
[BuMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	225.8	1.21	3.5	180
[BuMeIm] ⁺ [PF ₆] ⁻	284		1.8	
[BuMeIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	288	1.29	3.7	90
[BuMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	419	1.429	3.9	52
[BuEtIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	433	1.4	4.1	48

wt% που υπάρχει στις αλκαλικές μπαταρίες είναι 540 mS/cm. Η αγωγιμότητα του υδατικού διαλύματος H₂SO₄ 30 wt% που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες μολύβδου-οξέως είναι 730 mS/cm [43].

Ο ιοντικός χαρακτήρας των ιοντικών υγρών παραπέμπει στην ανάπτυξη κρυστάλλων όταν αυτά στερεοποιούνται, σε αναλογία με τα συνηθισμένα ανόργανα άλατα. Έτσι σε θερμοκρασία κάτω από την θερμοκρασία τήξης θα περίμενε κάποιος τη χαρακτηριστική συμπεριφορά της κρυστάλλωσης. Στην πραγματικότητα όμως το ιξώδες αυτών των συστημάτων έχει ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία με αποτέλεσμα η στερεοποίησή τους να έχει έντονα κινητικό χαρακτήρα, κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό μιας υαλώδους φάσης. Γενικά η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η στερεοποίηση εξαρτάται από τον τρόπο και τον ρυθμό με τον οποίο γίνεται η ψύξη. Υπάρχει μια διένεξη στη βιβλιογραφία, όπως αναφέρεται στο [43], σχετικά με την θερμοκρασία στερεοποίησης και τη θερμοκρασία τήξης. Η διαφορά μεταξύ των αναφερόμενων θερμοκρασιών τήξης και στερεοποίησης μπορεί να είναι και 200°C, όπως παρατηρείται για παράδειγμα στην περίπτωση του [PrMeIm]⁺[Cl]⁻. Η θερμοκρασία τήξης είναι 60°C ενώ αυτό στερεοποιείται στους -140°C, πράγμα που σημαίνει ότι είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα που έχουν συγκεντρωθεί στο [43] η συμπεριφορά αυτή είναι τυπική των ιοντικών υγρών. Εξαιτίας αυτής της πολύπλοκης συμπεριφοράς συνήθως στη βιβλιογραφία δεν αναφέρεται το σημείο τήξης ή στερεοποίησης αλλά τον αν είναι υγρό ή όχι στις υπό μελέτη θερμοκρασίες.

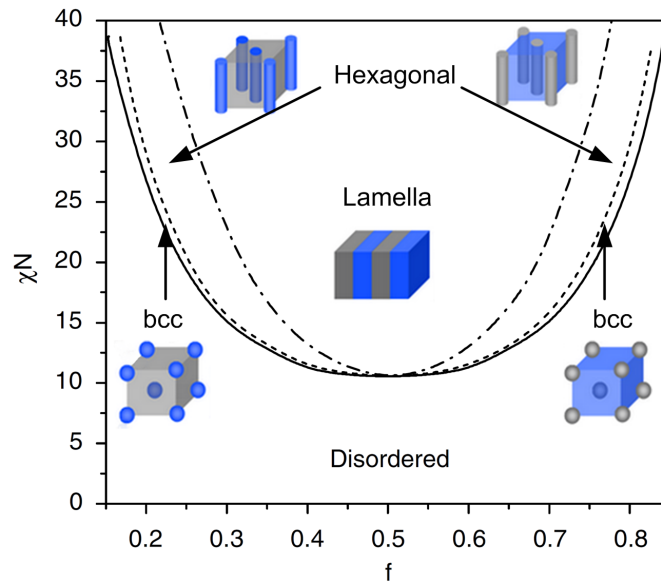
Κεφάλαιο 3

Βιβλιογραφική ανασκόπηση

3.1 Σύνθετες δομές ηλεκτρολυτικών συστημάτων

Όπως αναφέρθηκε πιο πριν, τα ηλεκτρολυτικά συστήματα που χρησιμοποιούν το ομοπολυμερές PEO παρόλο που παρέχουν σχετικά υψηλές αγωγιμότητες εμφανίζουν μειωμένη μηχανική σταθερότητα. Τα γραμμικά συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers) είναι οι πιο απλές δομές συμπολυμερών στις οποίες δύο διαφορετικά πολυμερή ενώνονται με έναν ομοιοπολικό δεσμό. Τα συσταδικά συμπολυμερή παρουσιάζουν μια ελκυστική λύση για το σχεδιασμό υλικών με τις επιθυμητές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες, εξαιτίας της ικανότητάς τους να αυτο-οργανώνονται σε περιοδικές δομές με περιοχές (domain spacing) της τάξης των 10 nm το μέγεθος των οποίων ρυθμίζεται από το βαθμό πολυμερισμού. Η αυτο-οργάνωση των συσταδικών συμπολυμερών χαρακτηρίζεται από τις εξής παραμέτρους: Την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins χ , τον αριθμό των μονομερών του κάθε πολυμερούς N , το κλάσμα όγκου, f , και την αρχιτεκτονική της κάθε αλυσίδας (για παράδειγμα γραμμική, αστεροειδής, εμβολιασμένη). Το θεωρητικό διάγραμμα φάσεων για ένα γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές φαίνεται στο σχήμα 3.1 [44]. Εν γένει υπάρχουν τέσσερις διαφορετικές μορφολογίες για τα συμπολυμερή τύπου AB: σφαίρες σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα, εξαγωνικά πακεταρισμένοι κύλινδροι, το διπλό γυροειδές (double gyroid) και η φυλλοειδής (lamellar) διάταξη. Οι μελέτες έχουν δείξει ότι οι δομές που σχηματίζουν ένα συνεχές δίκτυο, όπως το γυροειδές, παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένη μηχανική αντοχή [45, 46, 47]. Ο νανοφασικός διαχωρισμός των συμπολυμερών επιτρέπει την εξύφανση συστημάτων με τις επιθυμητές μηχανικές, χημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες για εφαρμογές σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες.

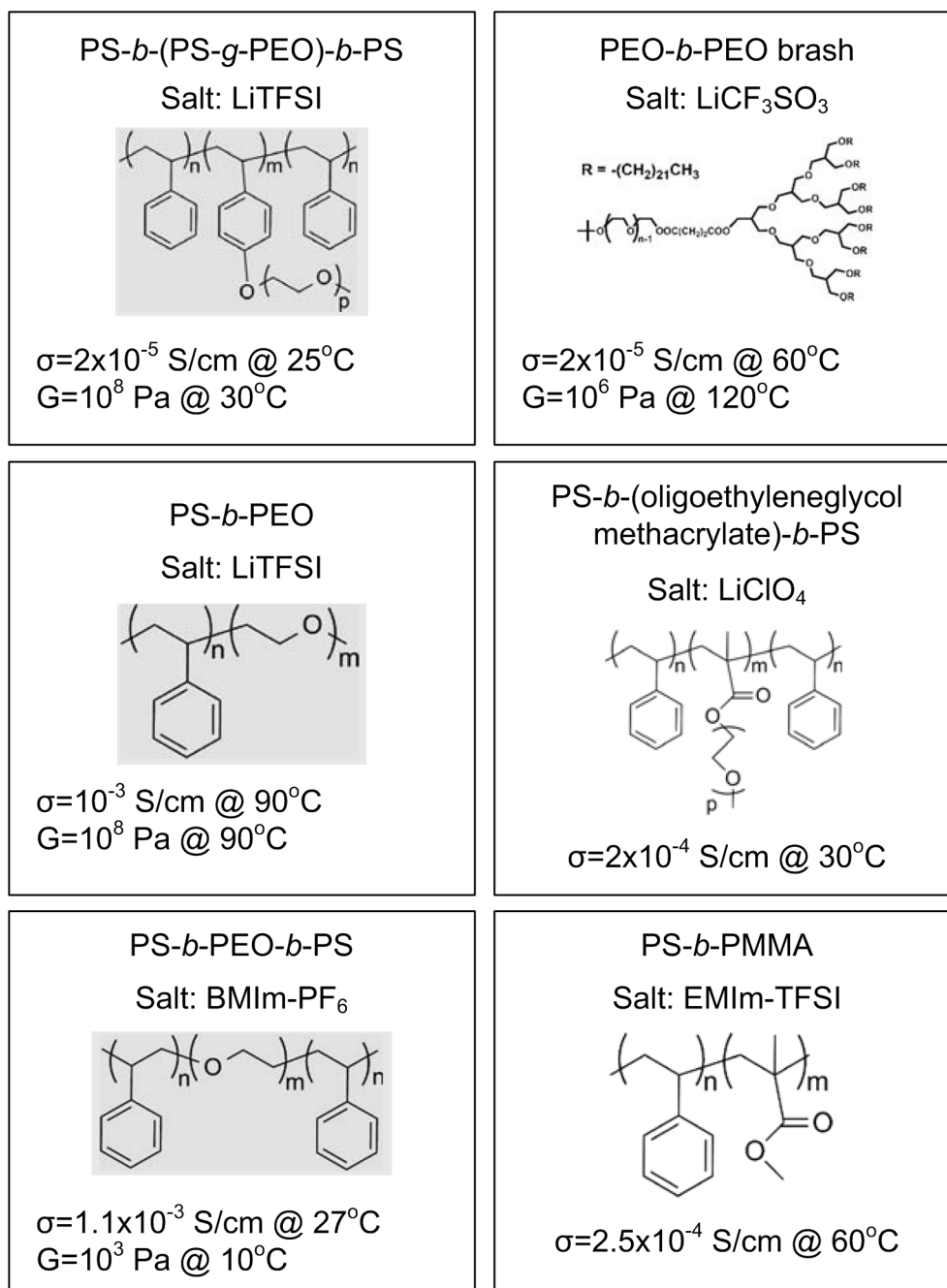
Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον έχει εστιαστεί στις μηχανικές και μορφολογικές ιδιότητες των συσταδικών συμπολυμερών, εμπλουτισμένων με άλατα.



Σχήμα 3.1: Θεωρητικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για δισυσταδικά συμπολυμερή, υπολογισμένο από τον Leibler σύμφωνα με τη θεωρία μέσου πεδίου. Το διάγραμμα προϋποθέτει ίσους όγκους μονομερών και ίσα στατιστικά μήκη τμήματος για τα δύο ομοπολυμερή [44].

Ενδεικτικές μελέτες που αφορούν στην επίδραση της συγκέντρωσης του άλατος στη μορφολογία, στην ιοντική αγωγιμότητα και στη μηχανική συμπεριφορά των συστημάτων αυτών μπορούν να βρεθούν στις αναφορές [49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57]. Η διατεταγμένη μορφή (ordered) που έχουν τα συσταδικά συμπολυμερή παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα τυχαία συμπολυμερή, τα άμορφα συμπολυμερή και τα ομοπολυμερή [48]. Σε τέτοιου είδους συστήματα έχει παρατηρηθεί ιδιαίτερα μεγάλο μέτρο διάτμησης, της τάξης του 0.1 GPa , σε ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 0°C και 100°C , κατά πολύ μεγαλύτερο από αυτό του ομοπολυμερούς PEO [58]. Η ανάπτυξη μακροσκοπικών δενδριτών είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να αντιμετωπιστεί για την αποφυγή βραχυκυκλώματος των ακροδεχτών στις μπαταρίες. Έχει υπολογιστεί ότι μέτρο διάτμησης της τάξης των 7 GPa είναι απαραίτητο για να αποτρέψει το σχηματισμό δενδριτών [59]. Στο σχήμα 3.2 φαίνονται τα χαρακτηριστικά για κάποια συστήματα που έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία, τα στοιχεία των οποίων προέρχονται από την αναφορά [48].

Ένα αρκετά διαδεδομένο και μελετημένο σύστημα είναι το δισυσταδικό συμπολυμερές $PS - b - PEO$. Το σύστημα αυτό συνδυάζει ιδιαίτερα καλά χαρακτηριστικά όπως σχετικά υψηλές αγωγιμότητες και μεγάλο μέτρο ελαστικότητας, της τάξης του 0.1 GPa . Εκτός αυτών όμως παρουσιάζει και πολλά



Σχήμα 3.2: Συστήματα δισυσταδικών συμπολυμερών που έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία (από την αναφορά [48]). Το *LiTFSI* αναφέρεται στο άλας $LiN(CF_3SO_2)_2$, τα *BMIm* και *EMIm* είναι συντομογραφίες των 1-Butyl-3-methylimidazolium και 1-Ethyl-3-methylimidazolium αντίστοιχα.

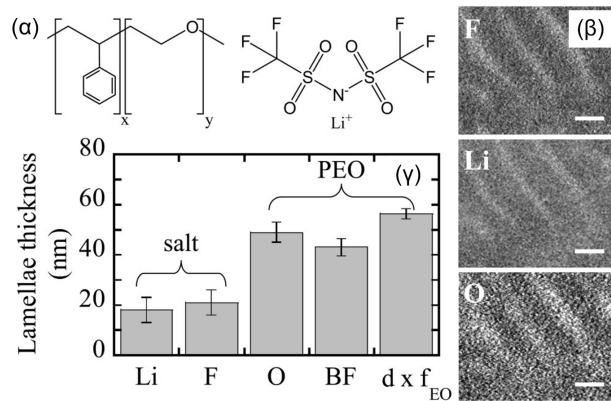
υποσχόμενα λειτουργικά χαρακτηριστικά όπως μεγάλος κύκλος ζωής και ηλεκτροχημική σταθερότητα. Συγκεκριμένα μπορεί να διατηρήσει το 80% της αρχικής χωρητικότητάς του μετά από 300 κύκλους φόρτισης - εκφόρτισης σε θερμοκρασία 90°C, ενώ το παράθυρο ηλεκτροχημικής σταθερότητας καλύπτει ένα εύρος 3.7 V [60]. Παρόλα αυτά η ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου είναι αρκετά χαμηλή. Το γεγονός αυτό προέρχεται από την κρυσταλλική φάση του PEO η οποία παραμένει σταθερή μέχρι θερμοκρασίες 50-60 °C.

3.2 Επίδραση του μοριακού βάρους στην ιοντική αγωγιμότητα

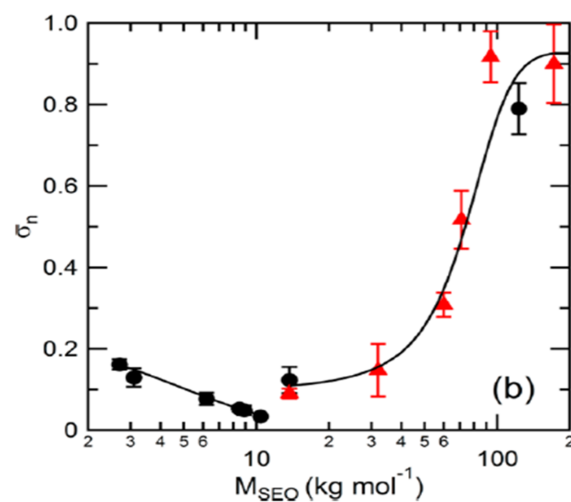
Η ιοντική αγωγιμότητα καθορίζεται από το είδος του άλατος, τη συγκέντρωσή του και το πολυμερές που χρησιμοποιείται ως διαλύτης. Η γεωμετρία των αγωγίμων περιοχών (conducting domains) και το τοπικό περιβάλλον στο οποίο κινούνται τα ιόντα επηρεάζουν επίσης την αγωγιμότητα. Η κατανομή των ιόντων λιθίου σε συστήματα ηλεκτρολυτών PS-PEO έχει χαρτογραφηθεί χρησιμοποιώντας μικροσκοπία EF-TEM (energy-filtered transmission electron microscopy) [61] όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3 για ηλεκτρολυτικά συστήματα *SEO/LiTFSI*. Τα συστήματα αυτά, με κλάσμα όγκου κοντά στο 50%, σχηματίζουν φυλλοειδή δομή από εναλλασσόμενα στρώματα PS και PEO. Το άλας λιθίου εντοπίζεται μόνο στην περιοχή του PEO. Τα ιόντα λιθίου φαίνεται να συγκεντρώνονται στο κέντρο του στρώματος του PEO, ενώ το πάχος του στρώματος που σχηματίζουν τα ιόντα λιθίου προς το πάχος του συνολικού στρώματος του PEO, d_{Li}/d_{PEO} , παρατηρήθηκε ότι ελαττώνεται καθώς ο διαχωρισμός μεταξύ των συστάδων του PS και PEO γίνεται πιο έντονος. Ο διαχωρισμός των συστάδων ποσοτικοποιείται από το γινόμενο χN . Η παράμετρος αλληλεπίδρασης, χ , εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, επομένως ο διαχωρισμός των συστάδων μπορεί να μεταβληθεί μέσω του συνολικού αριθμού των μονομερών, N και κατ'επέκταση από το μοριακό βάρος.

Όταν ο παράγοντας χN είναι μεγάλος, οι αλυσίδες του PEO εκτείνονται, κοντά στη διεπιφάνεια των δύο συστάδων, έτσι ώστε να αποφύγουν τα μονομερή του πολυστυρενίου. Έτσι τα μονομερή που βρίσκονται κοντά στην ένωση με το PS αναγκάζονται να υιοθετήσουν κυρίως trans διαμορφώσεις. Το γεγονός αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση της ικανότητας του PEO να διαλύει το άλας και να σχηματίζει δεσμούς ιόντος - διπόλου με τα ιόντα λιθίου. Αυτό αναγκάζει τα ιόντα να μεταφερθούν στην κεντρική περιοχή του PEO όπου το τοπικό περιβάλλον είναι πιο πρόσφορο για το διαχωρισμό του κατιόντος από το ανιόν.

Στους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες από ομοπολυμερή το μοριακό βάρος δεν έχει ιδιαίτερη επίδραση στην αγωγιμότητα όταν βρισκόμαστε πάνω από το κρί-



Σχήμα 3.3: (α) Χημική δομή του συμπολυμερούς SEO και του $LiTFSI$. (β) Χαρτογράφηση των στοιχείων F , Li και O για συγκέντρωση άλατος $[EO] : [Li^+] \sim 12 : 1$. Οι κλίμακες στο σχήμα αντιστοιχούν σε 50 nm . (γ) Οι δύο πρώτες στήλες αντικατοπτρίζουν το πάχος που καταλαμβάνουν τα ιόντα λιθίου μέσα στη φάση του PEO ενώ οι τρεις τελευταίες στήλες το πάχος της περιοχής του PEO στη φυλλοειδή διαμόρφωση.



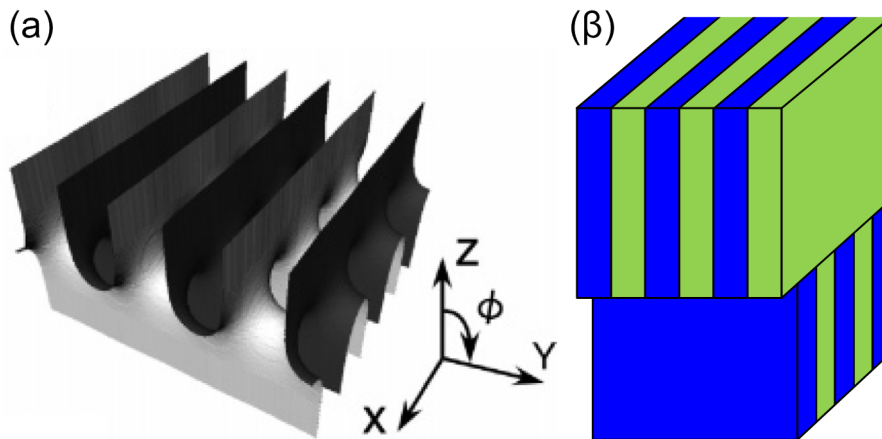
Σχήμα 3.4: Κανονικοποιημένη αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτικών συστημάτων PS-*b*-PEO σε συνάρτηση με το συνολικό μοριακό βάρος του μπλοκ. Το σύστημα είναι εμπλουτισμένα με το άλας $LiTFSI$ με συγκέντρωση $[EO] : [Li^+] \sim 12 : 1$ [62].

σιμο μοριακό βάρος, το οποίο για το PEO είναι μεταξύ 3500 και 5900 g/mol [63]. Για τα συστήματα ηλεκτρολυτών SEO με μοριακό βάρος μεταξύ περίπου 3000 g/mol και 10000 g/mol η αγωγιμότητα ελαττώνεται καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι σε χαμηλά μοριακά βάρη τα ιόντα λιθίου βρίσκονται αναγκαστικά στη διεπιφανειακή περιοχή, όπου η τμηματική κίνηση του PEO καθορίζεται από το PS. Επειδή η θερμοκρασία υάλου του PS αυξάνεται με το μοριακό βάρος κατά συνέπεια επιβραδύνεται η κίνηση το PEO και επομένως και η μεταφορά των ιόντων. Η τάση αυτή φαίνεται στο σχήμα 3.4. 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 . Καθώς μεγαλώνει το μοριακό βάρος η περιοχή στην οποία μπορούν να κινηθούν τα ιόντα γίνεται μεγαλύτερη. Παράλληλα μικραίνει και ο λόγος της διεπιφάνειας προς τον όγκο του PEO. Αυτό σημαίνει ότι μικρότερο ποσοστό των τμημάτων του PEO βρίσκεται κοντά στη διεπιφάνεια, όπου η τμηματική κίνηση επιβραδύνεται σημαντικά, εξαιτίας του PS [62].

3.3 Επίδραση της μορφολογίας των συμπολυμερών στην ιοντική αγωγιμότητα

Η σχέση μεταξύ της μορφολογίας και των ελαστικών χαρακτηριστικών είναι σχετικά εύκολο να προσδιοριστεί και να ποσοτικοποιηθεί. Αντίθετα η επίδραση που έχει η μορφολογία των δυσσταδικών συμπολυμερών στην ιοντική αγωγιμότητα δεν είναι τόσο προφανής ή πλήρως κατανοητή. Τα ιόντα του λιθίου διασχίζουν μακροσκοπικές αποστάσεις, κινούμενα σε ηλεκτρολυτικές μεμβράνες, της τάξης των 100 μm . Σε αυτές της διαστάσεις εμφανίζεται ένα μεγάλο πλήθος από κόκκους (grains) που μπορούν να ποικίλουν τόσο σε μέγεθος όσο και στη χωρική τους κατανομή. Ως κόκκος εννοείται μια μικροπεριοχή (microdomain) μέσα στην οποία τα επίπεδα της φυλλοειδούς διάταξης μπορούν να θεωρηθούν παράλληλα. Τα ιόντα λιθίου θα πρέπει να βρουν μία διαδρομή μέσα από αυτό το δίκτυο που σχηματίζουν οι μικροπεριοχές, κινούμενα πάντα στη φάση του PEO. Κατά τη μετακίνησή τους τα ιόντα καλούνται να διασχίσουν ένα πλήθος από περιβάλλοντα, όπως η ευνοϊκή περιοχή γύρω από το κέντρο των στρωμάτων PEO, αλλά και οι λιγότερο φιλικές, στο Li^+ διεπιφανειακές περιοχές και τα σύνορα μεταξύ των κόκκων (grain boundaries).

Για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού που προσδίδει την αγωγιμότητα στα συστήματα αυτά, η μεταφορά των ιόντων λιθίου μπορεί να χωριστεί σε αυτή μέσα στα όρια του κόκκου (intra-grain transport) και σε αυτή μεταξύ των κόκκων (inter-grain transport). Εν γένει η κίνηση των ιόντων γίνεται στις τρεις

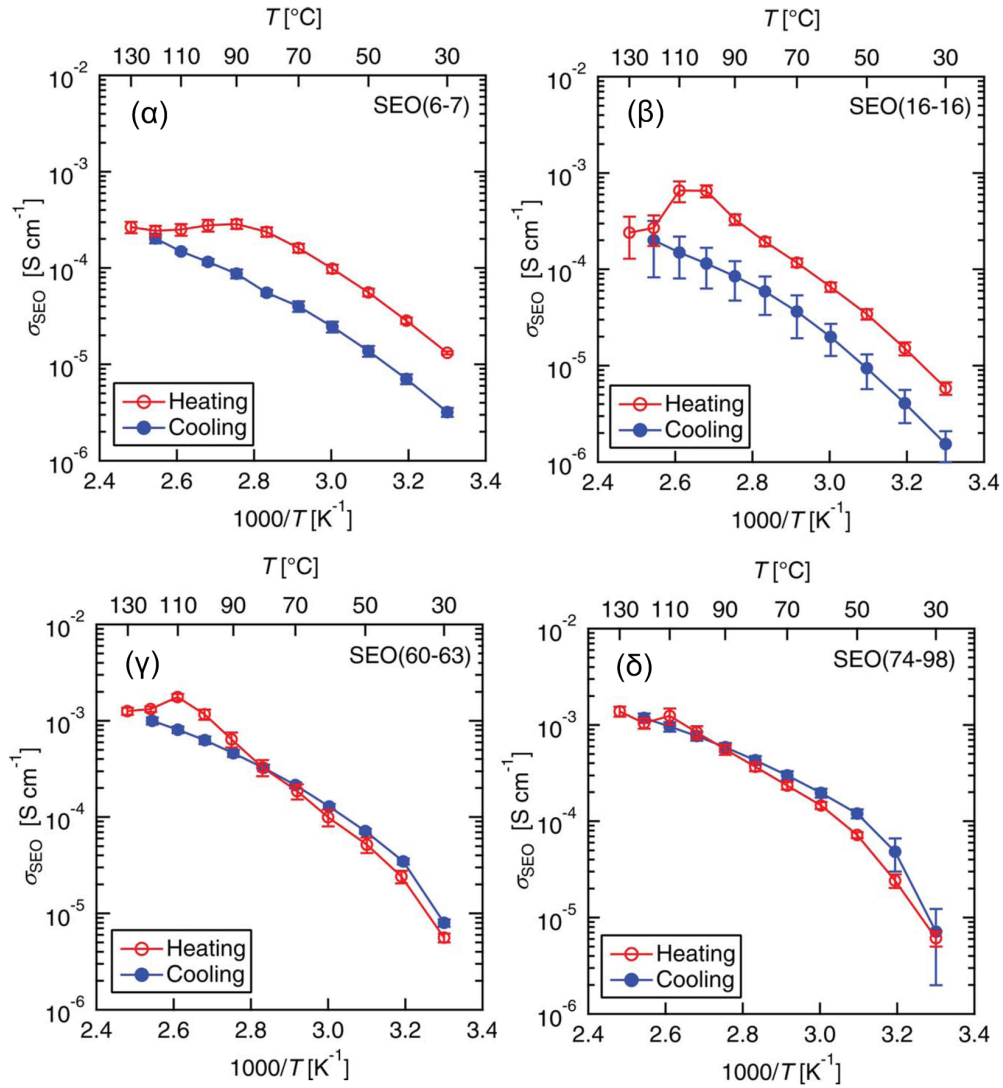


Σχήμα 3.5: (α) Αναπαράσταση της περιοχής του συνόρου μεταξύ δύο γειτονικών κόκων σε ένα δισυσταδικό συμπολυμερές με φυλλοειδή διάταξη [65] και (β) απεικόνιση των επιπέδων της φυλλοειδούς διάταξης.

διαστάσεις αλλά στην περίπτωση της φυλλοειδούς διάταξης αυτά ουσιαστικά περιορίζονται στις δύο διαστάσεις εξαιτίας της γεωμετρίας. Συνδυάζοντας το χαρακτηριστικό αυτό με την επίδραση που έχει ο προσανατολισμός των επιπέδων σε σχέση με τα ηλεκτρόδια, βλέπουμε ότι πριν ακόμα καταφέρουν να βγουν τα ιόντα από τον κόκο υπόκεινται σε σημαντικούς περιορισμούς. Ποιοτικά μπορούμε να πούμε ότι μόνο τα 2/3 των μικροπεριοχών θα έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό, ώστε να ευνοείται η μετακίνηση των ιόντων κατά τη διεύθυνση που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια [64].

Τα σύνορα μεταξύ των κόκων είναι αυτά που διαμορφώνουν την ιοντική αγωγιμότητα σε μακροσκοπικό επίπεδο. Στις περιοχές αυτές συναντώνται ασυνέχειες εξαιτίας συστροφών και καμπών στα επίπεδα της φυλλοειδούς δομής. Οι παραμορφώσεις αυτές έχουν ως συνέπεια την τοπική μεταβολή στις διαστάσεις και την συνδεσιμότητα των αγωγίμων καναλιών από έναν κόκο στον γειτονικό. Από μελέτες σε συστήματα δισυσταδικών συμπολυμερών με μικροσκοπία TEM αλλά και με προσομοιώσεις έχει παρατηρηθεί ότι στις επιφάνειες συνάντησης των γειτονικών κόκων εμφανίζεται ελάττωση στη διατομή των αγωγίμων καναλιών [65, 66]. Μια απεικόνιση από προσομοίωση του φαινομένου αυτού παρουσιάζεται στο σχήμα 3.5(α), όπου τα σημεία επαφής των ομοειδών φάσεων μεταξύ των δύο κόκων αποτελούν σαγματικά σημεία. Στο σχήμα 3.5(β) φαίνονται τα αντίστοιχα επίπεδα της φυλλοειδούς διάταξης.

Θα περίμενε κάποιος ότι ένας τρόπος για να αυξηθεί η αγωγιμότητα είναι η διευθέτηση της φυλλοειδούς διάταξης σε μεγάλη κλίμακα (long range order) ώστε να ελαχιστοποιηθεί το πλήθος των συνόρων μεταξύ των κόκων που πρέπει



Σχήμα 3.6: Ιοντική αγωγιμότητα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τέσσερα συστήματα $\text{SEO}(x - y)/\text{LiTFSI}$ με διαφορετικό μοριακό βάρος. Τα νούμερα x, y , μέσα στην παρένθεση αναφέρονται στο μοριακό βάρος του πολυστυρενίου και του πολυαιθυλενοξειδίου, σε kg/mol αντίστοιχα [67].

να διασχίσουν τα ιόντα κατά την μετακίνησή τους. Οι Mullin et al αναφέρουν ότι οι μορφολογίες με μικρή οργάνωση σε μεγάλες κλίμακες παρέχουν ένα συνεχές δίκτυο από διασυνδεδεμένα κανάλια περιοχών PEO. Στα κανάλια δηλαδή όπου γίνεται η μεταφορά των ιόντων. Αντίθετα η μετακίνηση των ιόντων γίνεται δυσκολότερα στην περίπτωση που τα συστήματα έχουν υποστεί ανόπτηση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό καλά ορισμένων φυλλοειδών διαμορφώσεων σε μεγάλη κλίμακα. Στο σχήμα 3.6 φαίνονται οι μετρημένες αγωγιμότητες για κάποια συστήματα *SEO/LiTFSI* για ένα εύρος μοριακών βαρών. Οι μετρήσεις έγιναν κατά τη θέρμανση, και κατά την ψύξη. Φαίνεται ότι στα μικρά μοριακά βάρη οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιείται η μέτρηση προκαλούν ταυτόχρονα και την οργάνωση των φυλλοειδών διαμορφώσεων, όπως φαίνεται στα (α) και (β) του σχήματος 3.6. Αντίθετα στα μεγάλα μοριακά βάρη, περιπτώσεις (γ) και (δ), οι θερμοκρασίες στις οποίες γίνονται οι μετρήσεις είναι σχετικά μικρές ώστε να γίνει ταυτόχρονα και ανόπτηση. Για το λόγο αυτό δεν παρατηρείται και ιδιαίτερη αλλαγή στην αγωγιμότητα κατά τους δύο κύκλους. Ένας άλλος τρόπος για να αυξηθεί η ιοντική αγωγιμότητα είναι η χρησιμοποίηση συστημάτων στα οποία η αγώγιμη φάση βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό, οπότε τα αγώγιμα κανάλια διαμορφώνονται και στις τρεις διαστάσεις μέσα σε κάθε κόκκο. Η διασύνδεση των αγώγιμων καναλιών είναι καλύτερη, αλλά αυτά τα συστήματα εμφανίζουν ασθενέστερες μηχανικές ιδιότητες.

Συνοψίζοντας όλους τους παραπάνω παράγοντες, η ιοντική αγωγιμότητα μπορεί να εκφραστεί μέσω της σχέσης

$$\sigma = bm\phi\sigma_0 \quad (3.1)$$

όπου σ_0 είναι η αγωγιμότητα του αντίστοιχου ομοπολυμερικού ηλεκτρολύτη, ϕ είναι το κλάσμα όγκου της αγώγιμης φάσης στο συμπολυμερές και το m αναφέρεται στη μορφολογία της αγώγιμης φάσης μέσα στα όρια ενός κόκκου. Οι ασυνέχειες που εμφανίζονται στις αγώγιμες διαδρομές που διασχίζουν τα σύνορα μεταξύ γειτονικών κόκκων εισάγονται μέσω του b [68]. Έτσι στην περίπτωση δισυσταδικών συμπολυμερών με κλάσμα όγκου κοντά στο 50% ο τυχαίος προσανατολισμός των επιπέδων της φυλλοειδούς δομής εντός των κόκκων περιγράφεται από $m = 2/3$. Στην περίπτωση όπου η αγώγιμη φάση κατέχει το μεγαλύτερο κλάσμα όγκου και σχηματίζει ένα συνεχές δίκτυο από κανάλια, στα οποία μπορούν να μετακινηθούν τα ιόντα, τότε $m = 1$ και $b = 1$. Στην παρούσα μελέτη θα δείξουμε ότι και ένας άλλος παράγοντας (που δεν εμφανίζεται στην εξίσωση 3.1) μπορεί να μειώσει την ιοντική αγωγιμότητα. Πιο συγκεκριμένα θα δείξουμε ότι η προτίμηση της μίας από τις δύο συστάδες να διαβρέχει τα ηλεκτρόδια έχει ως αποτέλεσμα τον προσανατολισμό κάποιων στρωμάτων της φυλλοειδούς διαμόρφωσης παράλληλα με αυτά. Τα στρώματα αυτά παγιδεύουν ένα ποσοστό των ιόντων με αποτέλεσμα την απόκλιση της ιοντικής αγωγιμότητας από την θεωρητικά αναμενόμενη τιμή.

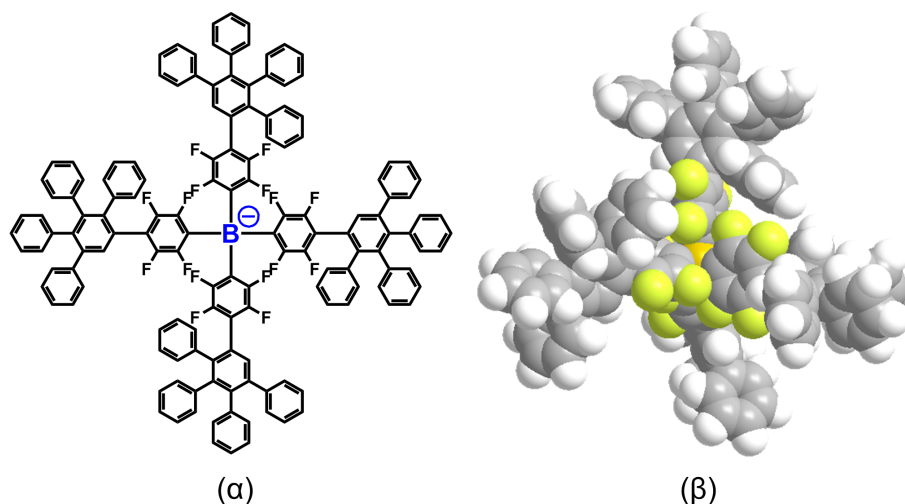
Κεφάλαιο 4

Ασθενώς συσχετισμένα ιόντα

Υπάρχει εκτεταμένη έρευνα σχετικά με την ενίσχυση του ιοντικού διαχωρισμού, σε άλατα, μέσω του ελέγχου του μεγέθους των μοριακών ανιόντων. Τα συστήματα αυτά ανήκουν σε μια νέα τάξη ουσιών που είναι γνωστά ως ασθενώς συσχετισμένα ανιόντα (weakly coordinated anions - WCA) και μπορούν να βρουν εφαρμογές στην ηλεκτροχημεία, στην κατάλυση, στον πολυμερισμό, στα ιοντικά υγρά και ενδεχομένως στην τεχνολογία μπαταριών [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76]. Η δημιουργία των παραπάνω συστημάτων έγινε εφικτή εξαιτίας της ανάπτυξης μια καινοτόμου συνθετικής μεθόδου, από την ομάδα του καθηγητή Klaus Müllen στο Ινστιτούτο Max Planck for Polymer Research, μέσω της οποίας δημιουργήθηκε ένα πλήθος από πολύ μεγάλα μοριακά ιόντα από δενδριμερή πολυφαινυλίων [77]. Ο βασικός σκοπός που καλούνται να εκπληρώσουν τα WCA είναι να περιορίσουν τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανιόντων και κατιόντων. Δηλαδή να αντικατασταθούν οι λίγες και ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων αλάτων με ένα πλήθος από ασθενέστερες. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος τα WCA παρουσιάζουν μεγάλα μεγέθη, στην περιοχή του νανομέτρου, καθώς επίσης ενδεχομένως μπορούν να περιβάλλονται από ένα στρώμα ατόμων φθορίου. Το φθόριο έχει πολύ μικρή πολωσιμότητα με αποτέλεσμα να επιδρά όπως μια συνηθισμένη επίστρωση Teflon, διευρύνοντας την κατανομή των ηλεκτρονίων στα μόρια και περιορίζοντας στο ελάχιστο τις αλληλεπιδράσεις και το σχηματισμό ζευγών ιόντων. Εν γένει η συμπεριφορά αυτή οδηγεί σε μεγαλύτερες διαλυτότητες ακόμα και σε μη πολικούς διαλύτες και πιθανώς σε αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας.

4.1 Μοριακά ιόντα και δενδριτικός εγκλωβισμός

Η ηλεκτροστατική ενέργεια Coulomb είναι υπεύθυνη για τη σύνδεση των ιόντων, η οποία για μονοσθενή φορτία είναι



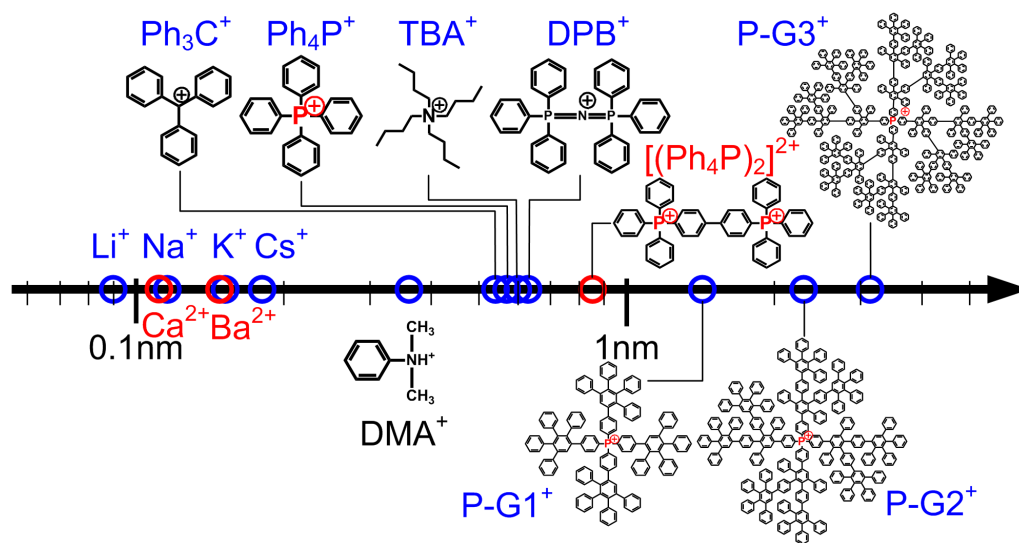
Σχήμα 4.1: (α) Συντακτική απεικόνιση και (β) στερεοχημική απεικόνιση του ανιόντος βορίου. Με πορτοκαλί στο κέντρο συμβολίζεται το ιόν του βορίου, με κίτρινο παριστάνονται τα άτομα φθορίου, με γκρι τα άτομα άνθρακα και με άσπρο τα άτομα υδρογόνου.

$$E_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_S r_c} \quad (4.1)$$

e είναι το στοιχειώδες φορτίο, ϵ_0 είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού, r_c είναι η απόσταση μεταξύ των σημειακών φορτίων και ϵ_S είναι η διηλεκτρική σταθερά του μέσου το οποίο περιβάλλει τα φορτία. Όταν το μέσο, και συνεπώς τα φορτία, βρίσκονται σε θερμοκρασία T τότε έχουν ενέργεια $k_B T$. Η απόσταση στην οποία η θερμική ενέργεια είναι αρκετή για να διαχωρίσει το ανιόν από το κατίον ονομάζεται απόσταση Bjerrum και είναι

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_S k_B T} \quad (4.2)$$

Για αποστάσεις μικρότερες του λ_B οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές και οδηγούν στο σχηματισμό ιοντικού δεσμού. Για μεγαλύτερες αποστάσεις οι θερμικές διακυμάνσεις υπερिशύουν και οδηγούν σε ένα «μέσο πεδίο». Σε υγρά με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά, όπως το νερό, η απόσταση Bjerrum είναι μικρή, 0.7 nm . Αντίθετα, σε υγρά με χαμηλή διπολική ροπή, όπως το τολουόλιο ή το THF (tetrahydrofuran) η απόσταση Bjerrum είναι 20.4 nm και 7.4 nm αντίστοιχα. Όπως είναι αναμενόμενο ο διαχωρισμός των ιόντων σε τέτοιους διαλύτες είναι πολύ ασθενής εκτός και αν το μέγεθος των ιόντων πλησιάζει την απόσταση Bjerrum. Εκτός από τα διαλύματα αλάτων, η

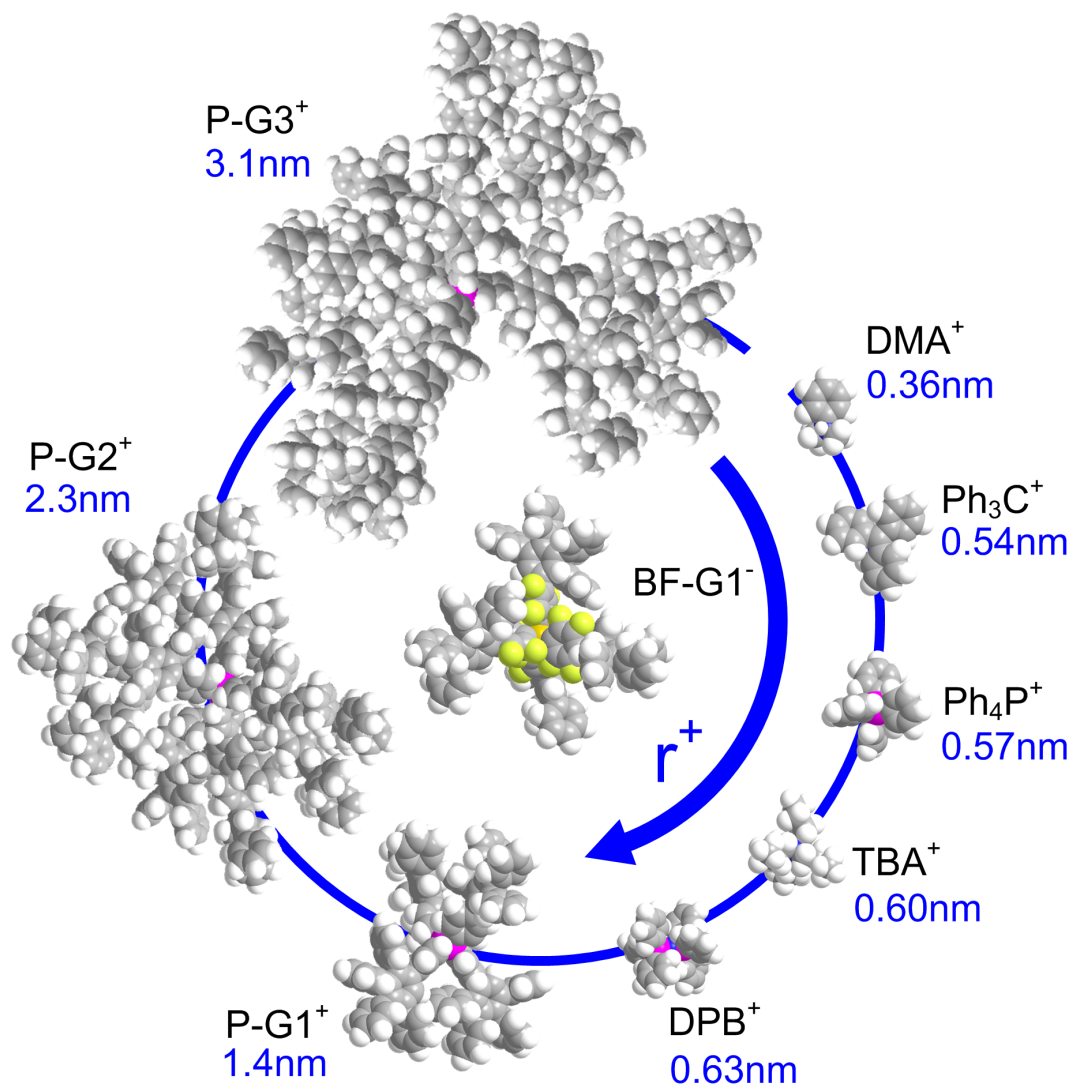


Σχήμα 4.2: Λογαριθμικός άξονας με τις ακτίνες των κατιόντων, μονοσθενών και δισθενών, που συνδυάζονται με το ανιόν βορίου του σχήματος 4.1.

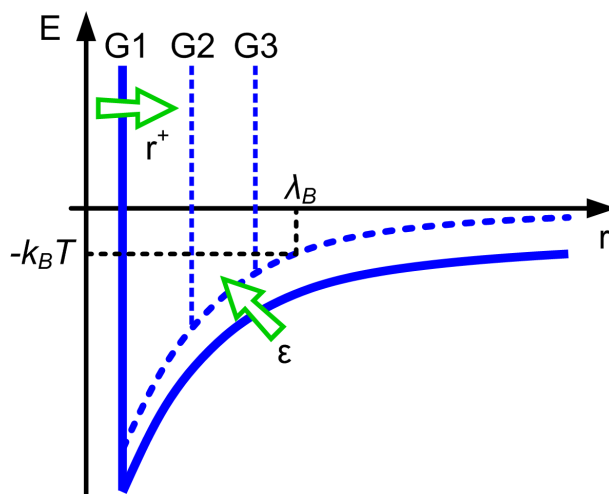
απόσταση Bjerrum, αποτελεί ένα σημαντικό μέγεθος και σε άλλα συστήματα φορέων φορτίου όπως για παράδειγμα οι πολυηλεκτρολύτες και τα ιονομερή.

Δύο μέθοδοι έχουν προταθεί, οι οποίες αποσκοπούν στη σταθεροποίηση των ηλεκτρικών φορτίων σε μη πολικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα, ώστε να αποφευχθεί η σύνδεση των ιόντων. Αυτές βασίζονται στον εγκλωβισμό των ιόντων σε μεγάλες δομές όπως τα μικκύλια και τα μακροϊόντα. Η χρήση τασιενεργών μορίων οδηγεί στο σχηματισμό αντίστροφων μικκυλίων τα οποία ενσωματώνουν τα ιόντα και τα απομονώνουν σε μια δομή με διαστάσεις συγκρίσιμες με την απόσταση Bjerrum [78, 79].

Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας υιοθετήθηκε η δεύτερη μέθοδος κατά την οποία τα ιόντα υπόκεινται σε δενδριτικό εγκλωβισμό. Για να προσδιοριστεί η ικανότητα διαχωρισμού των φορτίων μελετήθηκε μια σειρά από άλατα με το ίδιο ανιόν βορίου, $B^F - G1^-$, όπου το ηλεκτρικό φορτίο είναι απομονωμένο εξαιτίας της δενδριτικής αρχιτεκτονικής του μορίου, το οποίο φαίνεται στο σχήμα 4.1. Το μέγεθος των κατιόντων κυμαίνεται από περίπου 0.2 nm , που αντιστοιχεί στο ιόν λιθίου, Li^+ , μέχρι 6.3 nm που αντιστοιχεί στην τρίτη γενιά, $P - G3^+$, φωσφονικών δενδριτικών κατιόντων. Τα συγκεκριμένα δενδριμερή είναι, μέχρι στιγμής, τα μεγαλύτερα ιονομερή τα οποία έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζονται τα μόρια σε συνάρτηση με μια μέση υπολογισμένη ακτίνα. Στο σχήμα 4.3 φαίνονται τα σχετικά μεγέθη των οργανικών κατιόντων και του ανιόντος βορίου, όπου επίσης σημειώνονται και οι ακτίνες των ιόντων. Η συστηματική μεταβολή του μεγέθους του κα-



Σχήμα 4.3: Στερεοχημική απεικόνιση υπό κλίμακα των οργανικών κατιόντων και οι μέσες υπολογισμένες ακτίνες τους. Στο κέντρο βρίσκεται το κοινό ανιόν βορίου.



Σχήμα 4.4: Σχηματικό διάγραμμα της ηλεκτροστατικής ενέργειας μεταξύ ανιόντος και κατιόντος. Με πράσινα βέλη σημειώνεται η επίδραση της μεταβολής της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ) του διαλύτη στο ελκτικό μέρος και του μεγέθους του κατιόντος (r^+) στο απωστικό μέρος του δυναμικού, για τις διαφορετικές γενιές (G1, G2, G3) δενδριμερών.

τιόντος σε συνδυασμό με το μεγάλο μέγεθος του ανιόντος βορίου παρέχει μια μέθοδο προσέγγισης του λ_B σε διαλύτες μικρής πολικότητας, με αποτέλεσμα το σχηματισμό υπερ-ασθενών ιόντων (superweak ions).

Το ενεργειακό προφίλ που περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ ανιόντος και κατιόντος μπορεί να τροποποιηθεί με δύο τρόπους, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4. Ο πρώτος τρόπος είναι μέσω της διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη. Η αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς προκαλεί αύξηση στο ελκτικό μέρος του δυναμικού και κατ' επέκταση εξασθένιση της ελκτικής δύναμης μεταξύ των ιόντων. Ο δεύτερος τρόπος είναι να μετατοπιστεί το απωστικό μέρος του δυναμικού σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Ο μόνος τρόπος για να εμποδίσουμε τα φορτία να πλησιάσουν μεταξύ τους είναι να τα εγκλωβίσουμε στο εσωτερικό μέρος ενός μεγάλου μορίου (encapsulation).

Σε προηγούμενες έρευνες έχει μελετηθεί η επίδραση του μεγέθους του ανιόντος, της πολικότητας του διαλύτη και της συγκέντρωσης στον ιοντικό διαχωρισμό και στη μεταφορά, αλάτων τετραβουτανοαμωνίου (tetrabutylammonium) με δενδριτικά εγκλωβισμένα ανιόντα βορίου [80], τα οποία συντέθηκαν μέσω της συγκεκριμένης μεθοδολογίας. Αναλυτικά η σύνθεση που αφορά στα συστήματα αυτά περιγράφεται στην αναφορά [77].

4.2 Αγωγιμότητα και ιοντικός διαχωρισμός

Οι μετρήσεις της ιοντικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το tetrahydrofuran (THF) με τη βοήθεια της τεχνικής της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας. Αρχικά μελετήθηκε η συμπεριφορά της αγωγιμότητας με τη συγκέντρωση σε θερμοκρασία δωματίου. Στο σχήμα 4.5 φαίνεται η αγωγιμότητα για συγκεντρώσεις από 0.01 mM μέχρι 100 mM για το σύστημα $\text{Ph}_3\text{C}^+/\text{BF} - \text{G}1^-$. Η ιοντική αγωγιμότητα παραμένει ανάλογη της συγκέντρωσης μέχρι το 1 mM , ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η κλίση αποκλίνει από τη μονάδα. Αυτό σημαίνει ότι ο διαχωρισμός των ιόντων είναι πλήρης στο 1 mM και ελαττώνεται για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Για το λόγο αυτό οι μετρήσεις για όλα τα συστήματα, πραγματοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη συγκέντρωση.

Η dc ιοντική αγωγιμότητα ενός μέσου προκύπτει από το άθροισμα των συνεισφορών από τους θετικούς και τα αρνητικούς φορείς φορτίου

$$\sigma_{dc} = \sum_{i=1}^n p_i q_i \mu_i \quad (4.3)$$

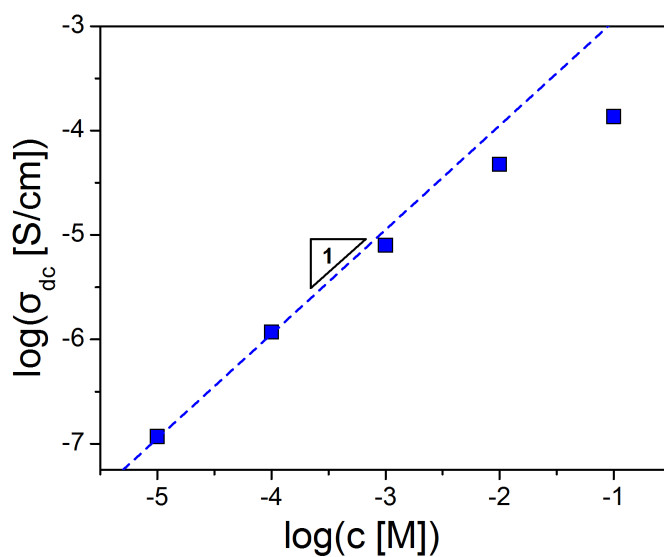
όπου p_i είναι η αριθμητική πυκνότητα, q_i το φορτίο και μ_i η ευκινησία των φορέων φορτίου τύπου i . Εδώ υιοθετείται σιωπηρά η υπόθεση ότι όλοι οι φορείς φορτίου μετακινούνται ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο. Για μονοσθενείς φορείς φορτίου, και συγκεκριμένα για τα κατιόντα και το ανιόν του σχήματος 4.3, η dc αγωγιμότητα για πλήρως διαχωρισμένα φορτία μπορεί να γραφεί ως

$$\sigma_{dc} = p_+ q_+ \mu_+ + p_- q_- \mu_- \quad (4.4)$$

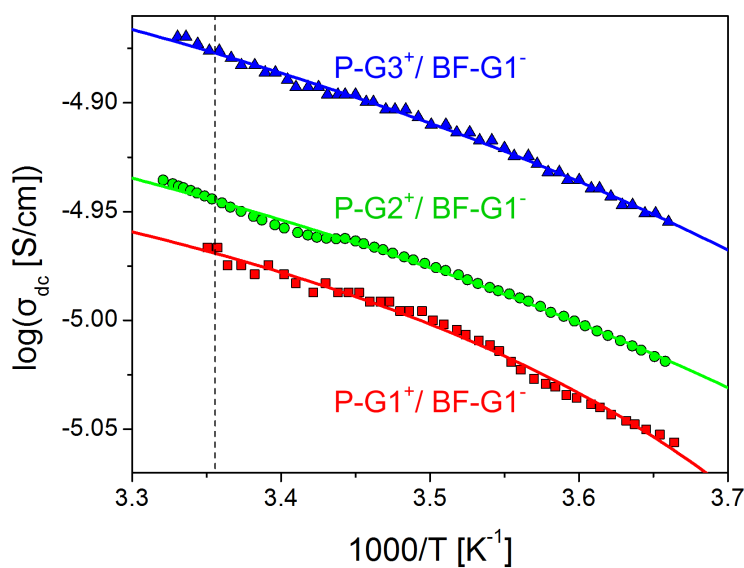
Στο σχήμα 4.6 φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της μετρημένης αγωγιμότητας για τα δενδριμερή των τριών γενεών, με αγωγιμότητες περίπου 10^{-5} S/cm . Η εξάρτηση αυτή έχει τη χαρακτηριστική μορφή VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) η οποία υπακούει στη σχέση

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4.5)$$

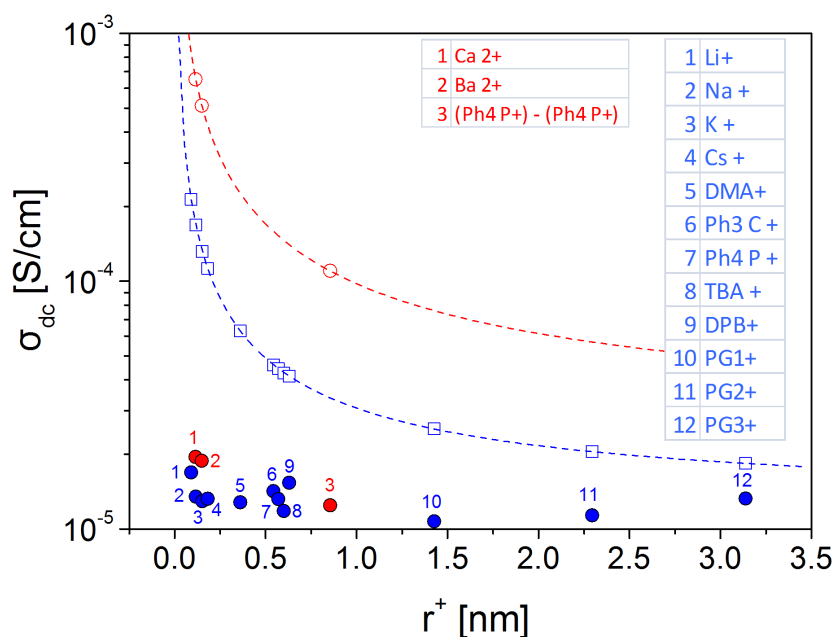
όπου σ_0 είναι η αγωγιμότητα στο όριο πολύ μεγάλων θερμοκρασιών, B είναι η παράμετρος ενεργοποίησης της ιοντικής κίνησης και T_0 είναι η ιδανική θερμοκρασία υάλου. Οι αγωγιμότητες που προσδιορίστηκαν για όλα τα υπό μελέτη συστήματα σε θερμοκρασία 298.15 K φαίνονται στο σχήμα 4.7 ως συνάρτηση της ακτίνας του κατιόντος για τα μονοσθενή και τα δισθενή άλατα. Οι ιοντικές ακτίνες για τα αλκαλικά μέταλλα προέρχονται από τη βιβλιογραφία [81], ενώ οι τιμές των ιοντικών ακτίνων για τα οργανικά κατιόντα προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού Spartan (Wavefunction INC) με ημι-εμπειρικούς



Σχήμα 4.5: Η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση για το σύστημα $Ph_3C^+/BF-G1^-$. Η διακεκομμένη γραμμή έχει κλίση μονάδα.



Σχήμα 4.6: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής dc αγωγιμότητας για τα τρία μεγαλύτερα φωσφονικά ιόντα με το ανιόν βορίου σε συγκέντρωση 1 mM στο THF. Η κατακόρυφη διακεκομμένη γραμμή σημειώνει τις αγωγιμότητες σε θερμοκρασία 298.15 K . Δίνονται οι προσαρμοσμένες καμπύλες στην εξίσωση VFT.



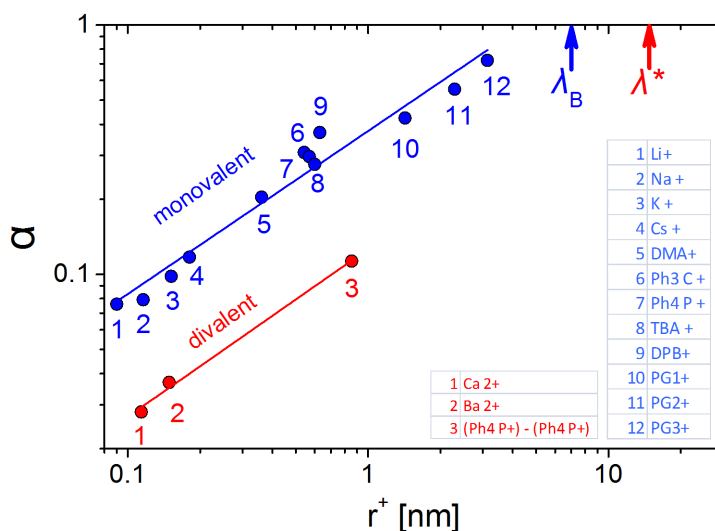
Σχήμα 4.7: *Dc* αγωγιμότητες ως συνάρτηση της ακτίνας του κατιόντος σε θερμοκρασία 298.15 K για συγκέντρωση 1 mM σε THF. Τα μπλε σύμβολα αντιστοιχούν στα μονοσθενή ιόντα και τα κόκκινα στα δισθενή ιόντα. Τα γεμάτα σύμβολα αποτελούν τις μετρημένες τιμές ενώ τα άδεια σύμβολα προέρχονται από τις θεωρητικά υπολογισμένες τιμές.

υπολογισμούς. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αγωγιμότητα του καθαρού διαλύτη βρίσκεται πολύ χαμηλότερα και είναι της τάξης των $10^{-7} S/cm$.

Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι οι μετρημένες αγωγιμότητες για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν βρίσκονται κοντά στα $10^{-5} S/cm$. Παρόλα αυτά μπορούμε να ξεχωρίσουμε μια συγκεκριμένη συμπεριφορά. Για τα μικρότερα κατιόντα, $Li^+/BF - G1^-$, $Na^+/BF - G1^-$, $K^+/BF - G1^-$, η αύξηση της ιοντικής ακτίνας οδηγεί σε ελάττωση της αγωγιμότητας. Αντίθετα στα μεγάλα μοριακά ιόντα, $P - G1^+/BF - G1^-$, $P - G2^+/BF - G1^-$ και $P - G3^+/BF - G1^-$, η αύξηση του μεγέθους φαίνεται να αυξάνει την αγωγιμότητα. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζει την ισορροπία μεταξύ της διάχυσης των ιόντων η οποία προάγεται για μικρά ιόντα και του ιοντικού διαχωρισμού, ο οποίος ευνοείται για μεγάλα ιόντα.

Χρησιμοποιώντας τις εκφράσεις

$$\mu = \frac{eD}{k_B T}, \quad (4.6)$$



Σχήμα 4.8: Ποσοστό διαχωρισμού των αλάτων σε THF συγκέντρωσης 0.001M στους 298.15 K ως συνάρτηση του μεγέθους του κατιόντος. Το μπλε βέλος σημειώνει την απόσταση Bjerrum, λ_B , για τα μονοσθενή ιόντα. Το κόκκινο βέλος σημειώνει μια αντίστοιχη απόσταση για τα δισθενή ιόντα. Οι ευθείες αποτελούν την προσαρμογή στα δεδομένα.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (4.7)$$

για την ευκινησία των φορέων φορτίου και το συντελεστή διάχυσης στη σχέση 4.2 προκύπτει η έκφραση για τη θεωρητικά υπολογισμένη αγωγιμότητα

$$\sigma_{calc} = \frac{p_s e^2}{6\pi\eta} \left[\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right] \quad (4.8)$$

όπου $r^{+/-}$ είναι η ακτίνα των ιόντων, p_s είναι η συγκέντρωση των φορέων φορτίου υπολογισμένη από τη στοιχειομετρία (0.001M) και η είναι το ιξώδες του διαλύτη, $\eta[Pa \cdot s] = 2.1379 \times 10^{-5} \exp(910/T)$. Όπως φαίνεται και από τη γραφική παράσταση του σχήματος 4.7 οι μετρημένες αγωγιμότητες διαφέρουν από τις θεωρητικά υπολογισμένες. Αυτό συμβαίνει διότι τα φορτία που δεν έχουν διαχωριστεί, αποτελούν ουδέτερες οντότητες και κατά συνέπεια δε συνεισφέρουν στο μηχανισμό της αγωγιμότητας.

Το ποσοστό του ιοντικού διαχωρισμού μπορεί προσδιοριστεί από το λόγο της μετρημένης dc αγωγιμότητας προς την υπολογισμένη αγωγιμότητα, η οποία θεωρεί πλήρη ιοντικό διαχωρισμό, $\alpha = \sigma_{meas.}/\sigma_{calc}$. Ο λόγος αυτός είναι γνωστός και ως λόγος του Haven (Haven ratio) και παριστάνεται γραφικά στο

σχήμα 4.8. Η συστηματική μεταβολή του μεγέθους του κατιόντος από το Li^+ , με διάμετρο 0.18 nm μέχρι το τρίτης γενιάς μοριακό ιόν, $P - G3^+/BF - G1^-$, με διάμετρο 6.3 nm περιγράφεται από μια συνάρτηση με εκθέτη περίπου $2/3$. Για τα κατιόντα με μικρές ακτίνες, $r^+ \ll r^-$, το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η μετρημένη αγωγιμότητα έχει μια εξάρτηση $\sigma_{meas} \sim (r^+)^{-1/3}$ από την ακτίνα. Κάτι που πράγματι ισχύει για τα κατιόντα των μεταλλικών αλκαλίων (Li^+, Na^+, K^+, Cs^+).

Το ότι το $DPB^+/BF - G1^-$ φαίνεται να έχει μεγαλύτερο ποσοστό ιοντικού διαχωρισμού θα μπορούσε να οφείλεται σε έναν πιο ισχυρό θωρακισμό του φορτίου. Παρά την απόκλιση που παρουσιάζει το σύστημα αυτό η επέκταση της προσαρμοσμένης ευθείας, για τα μονοσθενή ιόντα το σχήματος 4.8, προβλέπει ότι ένα ιόν με μέγεθος περίπου 7 nm θα είχε σχεδόν πλήρη ιοντικό διαχωρισμό. Το μέγεθος αυτό είναι πολύ κοντά στην απόσταση Bjerrum η οποία υπολογίζεται στα 7.4 nm , από τη σχέση 4.1, για το συγκεκριμένο διαλύτη σε αυτή τη θερμοκρασία. Η ακρίβεια αυτή είναι εντυπωσιακή δεδομένου ότι τα μοριακά ιόντα απέχουν αρκετά από την προσέγγιση των σημειακών φορτίων. Επίσης το αρνητικό φορτίου του ιόντος βορίου είναι κατανομημένο εξαιτίας της ύπαρξης των φθορίων γύρω από τον πυρήνα [76, 80]. Επομένως είναι σημαντικό το γεγονός ότι η συγκεκριμένη συνθετική μέθοδος πολύ μεγάλων κατιόντων οδηγεί στο σχηματισμό συστημάτων υπερ-ασθενών ανιόντων σε διαλύτες χαμηλής πολικότητας. Επιπλέον τα αποτελέσματα των μετρήσεων βρίσκονται σε συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις εξιδανικευμένων συστημάτων (σημειακά σωματίδια και κατανομές φορτίων σφαιρικής συμμετρίας).

Στην περίπτωση των δισθενών φορτίων κάθε κατιόν είναι συνδεδεμένο με δύο ανιόντα βορίου. Κατά συνέπεια η αγωγιμότητα υπολογίζεται από τη σχέση

$$\sigma_{calc} = p_+ \mu_+ Z_+ e + 2p_- \mu_- e \quad (4.9)$$

για πλήρως διαχωρισμένα φορτία. Χρησιμοποιώντας τις εκφράσεις

$$\mu = \frac{ZeD}{k_B T}, \quad (4.10)$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (4.11)$$

(με $Z_+ = 2$) για την ευκινησία και το συντελεστή διάχυσης αντίστοιχα προκύπτει η έκφραση

$$\sigma_{calc} = \frac{p_S 4e^2}{6\pi\eta} \left[\frac{1}{r^+} + \frac{1}{2r^-} \right] \quad (4.12)$$

Στην περίπτωση αυτή το ποσοστό του ιοντικού διαχωρισμού είναι χαμηλότερο από ότι στην περίπτωση μονοσθενών ιόντων, αλλά και πάλι η προέκταση της

προσαρμοσμένης, στα πειραματικά δεδομένα, ευθείας τείνει προς τη θεωρητικά υπολογισμένη απόσταση διαφυγής από το δυναμικό Coulomb. Συγκεκριμένα η χαρακτηριστική αυτή απόσταση υπολογίζεται στα 14.8 nm .

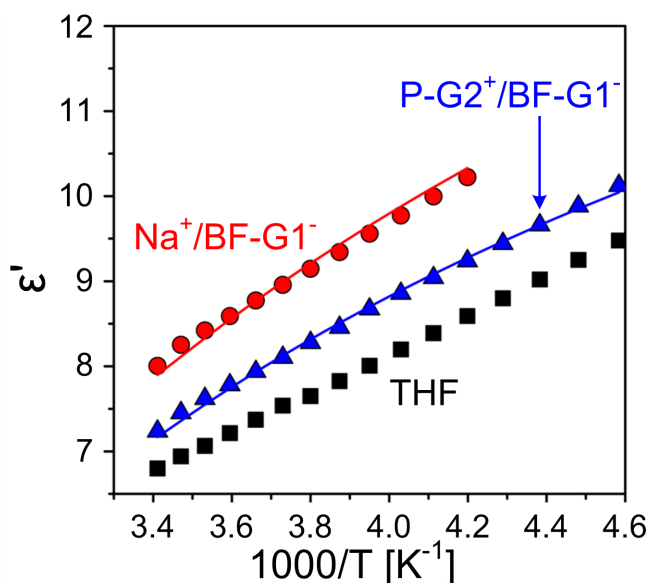
4.3 Ιοντικός διαχωρισμός και ηλεκτρική διαπερατότητα

Η δέσμια κατάσταση των ιόντων μπορεί να προσδιοριστεί και από τη μελέτη της ηλεκτρικής διαπερατότητας, και της εξάρτησής της από τη θερμοκρασία, των διαλυμάτων. Στα πολικά υγρά η ηλεκτρική διαπερατότητα ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η τιμή της συνδέεται με τη διπολική ροπή των μη διαχωρισμένων ιόντων όπως προέβλεψε ο Onsager [82]. Για να προσδιοριστεί η διπολική ροπή των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση [83]

$$\epsilon_S = \mu^2 \frac{N_A(\epsilon_{THF} + 2)(n_{THF}^2 + 2)C}{27k_B T \epsilon_0} + (\epsilon_{THF} - n_{THF}^2) + \epsilon_\infty \quad (4.13)$$

όπου μ είναι η διπολική ροπή, C είναι η συγκέντρωση σε mol/m^3 , ϵ_{THF} και n_{THF} είναι η μετρημένη διηλεκτρική σταθερά και ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη, ϵ_∞ είναι η οριακή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς στις υψηλές συχνότητες, η οποία προέρχεται από τη μέτρηση του δείκτη διάθλασης $\epsilon_\infty = n^2$, ϵ_0 η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού, k_B η σταθερά Boltzman και N_A ο αριθμός Avogadro.

Η διπολική ροπή μπορεί να προσδιοριστεί με προσαρμογή της εξίσωσης 4.3 στα πειραματικά δεδομένα της γραφικής παράστασης του σχήματος 4.9. Με αυτό τον τρόπο προκύπτουν διπολικές ροπές στην περιοχή $60 D$ με $70 D$ για το $Na^+/BF-G1^-$ και στην περιοχή μεταξύ $30 D$ και $40 D$ για τα $P-G1^+/BF-G1^-$ και $P-G2^+/BF-G1^-$. Οι τιμές αυτές είναι λογικές και συνάδουν με το ποσοστό του ιοντικού διαχωρισμού. Για παράδειγμα στο διάλυμα του $Na^+/BF-G1^-$ η διπολική ροπή ενός ζεύγους ιόντων, $\mu = e(r^+ + r^-)$, υπολογίζεται σε $74 D$. Η τιμή αυτή συμφωνεί με τις πειραματικά προσδιορισμένες τιμές και οφείλεται στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των ιόντων σχηματίζουν ζεύγη, ή αντίστοιχα το ποσοστό ιοντικού διαχωρισμού είναι πολύ μικρό. Στα μεγαλύτερα φωσφονικά ιόντα, όπως για παράδειγμα το $P-G2^+/BF-G1^-$, η μετρημένη διπολική ροπή, και πάλι με τη θεώρηση ότι όλα τα ιόντα σχηματίζουν ζεύγη, είναι χαμηλότερη από την υπολογισμένη τιμή (περίπου $180 D$) αφού στην περίπτωση αυτή το μεγαλύτερο ποσοστό των ιόντων είναι διαχωρισμένα.



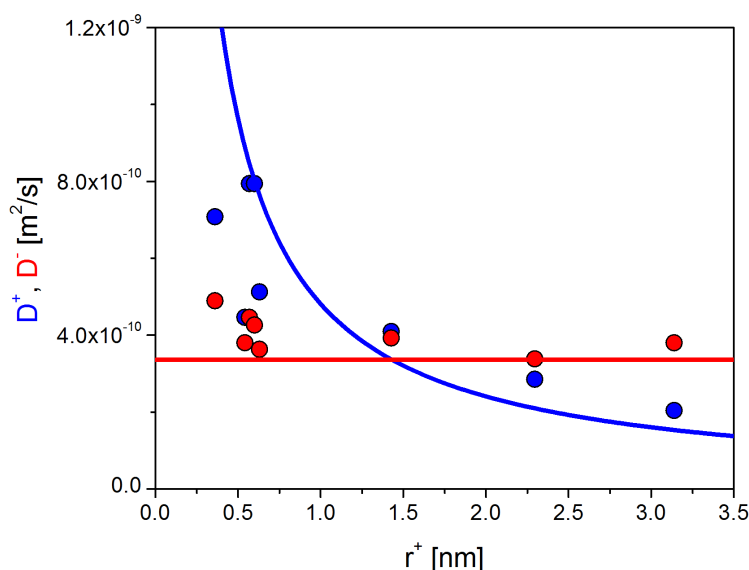
Σχήμα 4.9: Στατική ηλεκτρική διαπερατότητα ως συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας του διαλύτη και για τα συστήματα $Na^+/BF - G1^-$ και $P - G2^+/BF - G1^-$ σε συγκέντρωση 0.001M σε THF.

4.4 Συντελεστής διάχυσης

Εξαιτίας του σχηματισμού ζευγών ιόντων οι συντελεστές διάχυσης οι οποίοι προσδιορίστηκαν πειραματικά, για τα παραπάνω συστήματα, μέσω της τεχνικής DOSY-NMR στους 298.15 K δεν αποτελούν του πραγματικούς συντελεστές διάχυσης των μεμονωμένων ιόντων μέσα στο διαλύτη. Στην πραγματικότητα αντιπροσωπεύουν έναν μέσο συντελεστή διάχυσης των διαχωρισμένων ιόντων και αυτών που σχηματίζουν ζεύγη [80]. Ο υπολογισμός των συντελεστών διάχυσης γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης Stokes-Einstein

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i} \quad (4.14)$$

Στο σχήμα 4.10 συγκρίνονται οι μετρημένοι συντελεστές διάχυσης (οι οποίοι αναπαριστώνται από τα σημεία) με τους υπολογισμένους από την παραπάνω εξίσωση (καμπύλες). Για τα μεγαλύτερα κατιόντα οι μετρημένοι και υπολογισμένοι συντελεστές διάχυσης βρίσκονται σε αρκετά καλή συμφωνία, αφού το πλήθος των ιόντων που σχηματίζουν ζεύγη είναι μικρό. Αντίθετα για τα μικρότερα κατιόντα, όπου το ποσοστό διαχωρισμού είναι χαμηλό και το μεγαλύτερο πλήθος των ιόντων βρίσκονται σε ζεύγη, γίνεται υποεκτίμηση του συντελεστή διάχυσης των κατιόντων και υπερεκτίμηση αυτού των ανιόντων, σε σχέση με



Σχήμα 4.10: Συντελεστής διάχυσης ως συνάρτηση της ακτίνας του κατιόντος. Τα σύμβολα αντιστοιχούν στις πειραματικά μετρημένες τιμές με DOSY-NMR στους 298.15 K. Τα μπλε σύμβολα ανήκουν στο συντελεστή διάχυσης των κατιόντων και τα κόκκινα σύμβολα σε αυτόν των ανιόντων. Με τις γραμμές παριστάνονται οι υπολογισμένοι συντελεστές διάχυσης, για πλήρως διαχωρισμένα ιόντα.

τους αντίστοιχους των ελεύθερων ιόντων.

4.5 Συμπεράσματα

Η νέα μέθοδος σύνθεσης ιδιαίτερα μεγάλων και σταθερών κατιόντων και ανιόντων έχει ως αποτέλεσμα την εξύφανση μοριακών ιόντων, που ανοίγουν το δρόμο προς τον τελικό σκοπό της δημιουργίας πραγματικά διαχωρισμένων ιόντων σε διαλύτες μικρής πολικότητας. Συνδυάζοντας το μεγάλο ανιόν βορίου με κατιόντα στα οποία μεταβάλλεται συστηματικά το μέγεθος καταφέραμε να προσεγγίσουμε τη θεωρητική απόσταση Bjerrum. Η διαδικασία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε υπερ-ασθενή κατιόντα με πιθανές εφαρμογές στην κατάλυση. Παρά το μεγάλο βαθμό ιοντικού διαχωρισμού που επιτεύχθηκε, η επίδραση του αυξανόμενου μεγέθους, του κατιόντος, στην dc αγωγιμότητα είναι σχετικά μικρή. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζει την ισορροπία μεταξύ του ιοντικού διαχωρισμού - ο οποίος ευνοείται στα μεγάλα ιόντα - και της περιορισμένης δυνατότητάς τους για διάχυση. Τέλος η επίδραση που έχει το μεγαλύτερο σθένος είναι να αυξήσει και την χαρακτηριστική απόσταση του διαχωρισμού των ιόντων. Με την

τεχνική της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας καταφέραμε να προσδιορίσουμε το ποσοστό διαχωρισμού των ιόντων αφενός μέσω της ιοντικής αγωγιμότητας και αφετέρου μέσω της διηλεκτρικής σταθεράς. Με τον τρόπο αυτό καταφέραμε να ερμηνεύσουμε και την απόκλιση που παρουσιάζουν οι μετρημένοι συντελεστές διάχυσης από τους θεωρητικά υπολογισμένους.

Κεφάλαιο 5

PEO - LiCF_3SO_3 ένα Αρχέτυπο Ηλεκτρολυτικό Σύστημα

5.1 Γιατί PEO;

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του πολυαιθυλενοξειδίου (PEO), σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος και την εύκολη σύνθεσή του, το καθιστούν σημαντική πρώτη ύλη σε ένα πλήθος από βιομηχανικές εφαρμογές. Πέρα όμως από τις πρακτικές του εφαρμογές, η μελέτη του σε επίπεδο βασικής έρευνας, παρέχει ουσιαστική γνώση σχετικά με τις μοριακές αλληλεπιδράσεις και τις διεργασίες σχηματισμού συμπλόκων.

Το PEO ήταν το πρώτο πολυμερές το οποίο βρέθηκε ότι μπορεί να συμπεριφέρεται ως ηλεκτρολύτης [84], [2] και μελετήθηκε ως υποψήφιο σύστημα για εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας. Η έρευνα στο χώρο αυτό ξεκίνησε από μελέτες της ιζωδοελαστικής συμπεριφοράς του PEO στο οποίο είχαν προστεθεί μικρές ποσότητες ανόργανων μεταλλικών αλάτων. Η παρατήρηση ότι το μέτρο ελαστικότητας του εμπλουτισμένου σε άλας PEO μειώνεται, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ελαττώνεται το ποσοστό κρυστάλλωσης του PEO και κατά συνέπεια ότι δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ αυτού και των μορίων του άλατος [84]. Το γεγονός ότι το PEO (και γενικότερα οι πολυαιθέρες) αλληλεπιδρά με ανόργανα μεταλλικά άλατα σχηματίζοντας δεσμούς ιόντος – διπόλου αποτελεί χαρακτηριστικό συμπεριφοράς πολυ-ηλεκτρολύτη.

Η συμπεριφορά και οι φυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από το είδος των μεταλλικών αλάτων και τη συγκέντρωση με την οποία θα εμπλουτίσουν το PEO. Οι παράγοντες αυτοί παίζουν ουσιαστικό ρόλο στη διαμόρφωση χαρακτηριστικών φάσεων και στη τροποποίηση της δυναμικής της αλυσίδας του PEO. Η έρευνα έχει στραφεί κυρίως γύρω από τον εμπλουτισμό με μεταλλικά άλατα λιθίου. Ο λόγος είναι ότι το λίθιο αποτελεί το ελαφρύτερο μεταλλικό στοιχείο που μπορεί

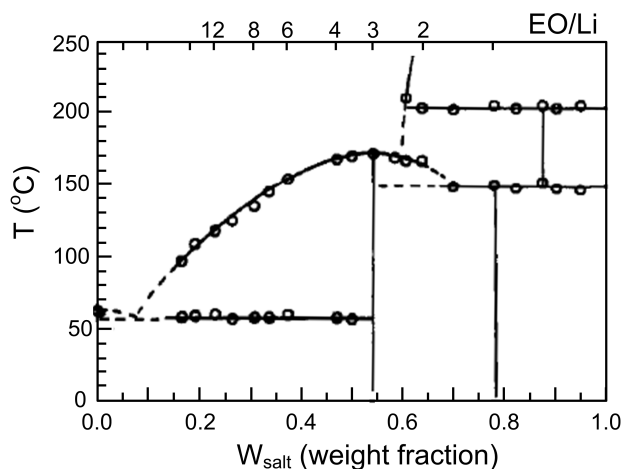
να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο ανόδου. Επομένως θα πρέπει να βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα αλάτων λιθίου. Ένας άλλος λόγος είναι το μεγάλο εύρος ηλεκτροχημικής σταθερότητας που παρουσιάζει. Τα χαρακτηριστικά αυτά επιτρέπουν την εφαρμογή τους σε μπαταρίες Li/άλας -Li με υψηλές πυκνότητες ενέργειας. Από τα πιο διαδεδομένα άλατα που χρησιμοποιούνται για τον εμπλουτισμό του PEO είναι τα: $LiCF_3SO_3$ (Lithium Triflate - LiTf), $LiN(CF_3SO_3)_2$ (LiTFSI), $LiClO_4$, $LiXF_6$ (X=P, As ή Sb). Εκτός από τα άλατα λιθίου, πολύ διαδομένο σε ερευνητικό επίπεδο είναι και το άλας νατρίου NaI .

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν συστήματα στα οποία το PEO είναι εμπλουτισμένο με $LiCF_3SO_3$. Παρότι το $PEO/LiCF_3SO_3$ είναι ένα αρχέτυπο ηλεκτρολυτικό σύστημα και έχει μελετηθεί εκτενώς ως προς τη δομή και μερικώς ως προς την ιοντική αγωγιμότητα, δεν υπάρχει μια συστηματική μελέτη της επίδρασης της (πολλαπλής) δομής στην ιοντική αγωγιμότητα. Με αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκε μια βάση για την κατανόηση πιο πολύπλοκων συστημάτων όπως οι ηλεκτρολύτες που βασίζονται σε συμπολυμερή με βάση το PEO.

Τα συστήματα $PEO - LiCF_3SO_3$ που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή αναφέρονται σε τρία διαφορετικά μοριακά βάρη του PEO: 14 kg/mol, 22 kg/mol και 50 kg/mol με συντελεστές πολυμοριακότητας 1.06, 1.05 και 1.10 αντίστοιχα. Η σύνθεση έγινε στο εργαστήριο του Δρ. Σ. Πίσπα στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών. Επίσης μελετήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις σε άλας οι οποίες παριστάνονται από τον λόγο $[EO] : [Li^+]$ και ο οποίος εκφράζει τον λόγο του αριθμού των μονομερών αιθυλενοξειδίου που βρίσκονται στην αλυσίδα του PEO προς τον αριθμό των ιόντων Li^+ . Με βάση αυτό το συμβολισμό μελετήθηκαν οι εξής συγκεντρώσεις: 12:1, 8:1, 6:1, 4:1, 3:1 και 2:1 με ποσοστό κατά βάρος σε $LiCF_3SO_3$ 23%, 31%, 37%, 47%, 54% και 64% αντίστοιχα.

5.2 Ισορροπία φάσεων στο σύστημα $PEO - LiCF_3SO_3$

Στα συστήματα αυτά παρουσιάζεται μια ποικιλομορφία φάσεων, ο σχηματισμός των οποίων παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στη θερμική ιστορία τόσο κατά την αποθήκευση όσο και κατά την προετοιμασία πριν τη μέτρηση του εκάστοτε συστήματος. Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες του τύπου $(PEO)_xLiCF_3SO_3$ έχει κατασκευαστεί με τη βοήθεια μετρήσεων σχέδασης ακτίνων X και Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης [85, 86]. Στο σχήμα 5.1 φαίνεται το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων, όπως παρουσιάζεται στην αναφορά [86]. Για μικρές συγκεντρώσεις σε $LiCF_3SO_3$ και μέχρι ποσοστό περίπου 0.54 w/w παρατηρούνται τρεις διαφορετικές φάσεις. Υπάρχει η κρυσταλλική φάση του PEO μέχρι θερμοκρασίες περίπου 60 °C. Μια δεύτερη

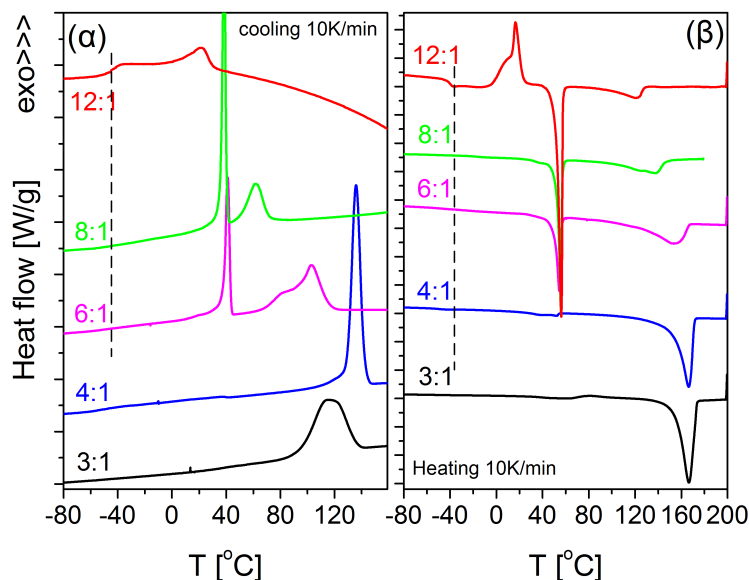


Σχήμα 5.1: Διάγραμμα ισοροπίας φάσεων για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ($M_W(\text{PEO}) = 3900 \text{ g/mol}$) (από την αναφορά [86]).

κρυσταλλική φάση, που προέρχεται από το σχηματισμό συμπλόκου του PEO με το λίθιο, τήκεται σε υψηλότερη θερμοκρασία, η οποία εξαρτάται από τη συγκέντρωση του LiCF_3SO_3 . Τέλος υπάρχει η άμορφη φάση του PEO στην οποία είναι διαλυμένο μέρος του LiCF_3SO_3 .

Από μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριό μας στα πλαίσια της μελέτης αυτής, προέκυψαν τα θερμογραφήματα που παρουσιάζονται στα σχήματα 5.2, 5.3 και 5.4 για τα τρία μοριακά βάρη 14 kg/mol , 22 kg/mol και 50 kg/mol , αντίστοιχα. Τα δεδομένα αυτά προέρχονται από τον δεύτερο κύκλο ψύξης/θέρμανσης. Έτσι κάθε σύστημα έχει τηχθεί με αποτέλεσμα να έχει διαγραφεί η ιστορία που τυχόν περιέχει. Ξεκινώντας από το σύστημα με το μικρότερο μοριακό βάρος, σε συγκέντρωση $[\text{EO}] : [\text{Li}^+] = 12 : 1$ κατά τον κύκλο της ψύξης, παρατηρείται μια θερμοκρασία μετάβασης υάλου στους $-45 \text{ }^\circ\text{C}$ καθώς επίσης και μια εξώθερμη κορυφή που υποδεικνύει μερική κρυστάλλωση του PEO εξαιτίας του γρήγορου ρυθμού ψύξης. Κατά τη θέρμανση παρατηρείται η θερμοκρασία υάλου στους $-39 \text{ }^\circ\text{C}$, στη συνέχεια εμφανίζεται μία διπλή εξώθερμη κορυφή, που προέρχεται από την ψυχρή κρυστάλλωση του PEO και του συμπλόκου, και ακολουθεί μια ισχυρή ενδόθερμη από την τήξη του PEO στους $56 \text{ }^\circ\text{C}$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζεται μια δεύτερη ενδόθερμη, με μεγάλο εύρος, της οποίας το μέγιστο εμφανίζεται στους $121 \text{ }^\circ\text{C}$, που προέρχεται από την τήξη του συμπλόκου.

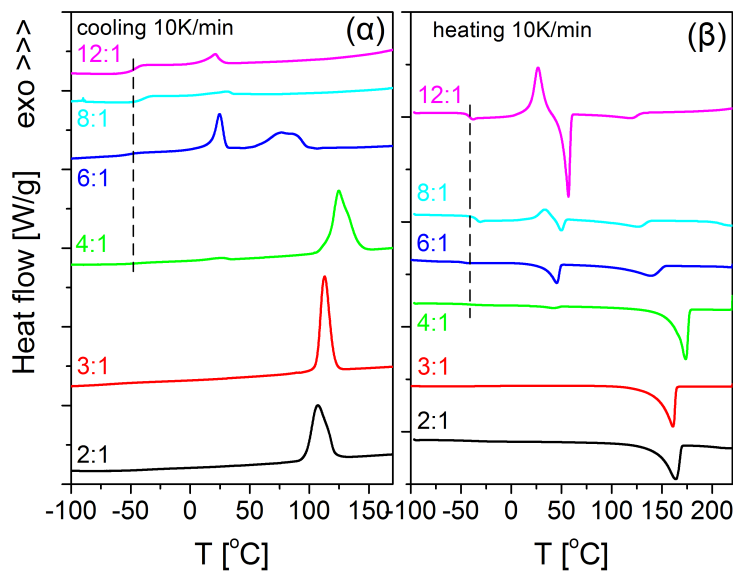
Κατά την ψύξη του συστήματος $(\text{PEO})_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ είναι εμφανής η κρυστάλλωση του συμπλόκου σε θερμοκρασία $62 \text{ }^\circ\text{C}$ και ακολουθείται από την έντονη κρυστάλλωση του PEO σε θερμοκρασία $38.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Κατά τη θέρμανση εμφανίζεται η χαρακτηριστική ενδόθερμη από την τήξη του PEO σε θερμοκρα-



Σχήμα 5.2: Θερμογραφήματα κατά την ψύξη (α) και κατά τη θέρμανση (β) των συστημάτων $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ με μοριακό βάρος 14 kg/mol για διάφορες συγκεντρώσεις άλατος.

σία $56\text{ }^\circ\text{C}$ και αμέσως αρχίζει να λαμβάνει χώρα η τήξη του συμπλόκου δίνοντας και πάλι μια ευρεία ενδόθερμη κορυφή με μέγιστο στους $137\text{ }^\circ\text{C}$. Για το σύστημα $(\text{PEO})_6\text{LiCF}_3\text{SO}_3$, τόσο η ψύξη όσο και η θέρμανση είναι ποιοτικά όμοιες με του αντίστοιχους κύκλους του προηγούμενου συστήματος. Ο σχηματισμός του συμπλόκου κατά την ψύξη καλύπτει ένα εύρος θερμοκρασιών περίπου 50 βαθμών με το μέγιστο να εμφανίζεται στους $103\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ το PEO κρυσταλλώνεται στους $41\text{ }^\circ\text{C}$. Κατά τη θέρμανση, η τήξη του PEO συμβαίνει σε θερμοκρασία $54\text{ }^\circ\text{C}$ ενώ το σύμπλοκο τήχεται σε ακόμη υψηλότερη θερμοκρασία, $153\text{ }^\circ\text{C}$, σε σχέση με τις προηγούμενες περιπτώσεις. Τα θερμογραφήματα των συστημάτων με συγκεντρώσεις σε ιόντα λιθίου 4:1 και 3:1 διαφοροποιούνται ουσιαστικά από αυτά των χαμηλότερων συγκεντρώσεων, ενώ μεταξύ τους είναι ποιοτικά όμοια. Το PEO κρυσταλλώνεται ασθενώς στο σύστημα με συγκέντρωση 4:1 ενώ απουσιάζει η κρυστάλλωσή του στο 3:1. Παράλληλα εμφανίζεται μια ισχυρή κορυφή από την τήξη του συμπλόκου στους $166\text{ }^\circ\text{C}$. Μεταξύ όλων των συγκεντρώσεων το 4:1 έχει την υψηλότερη θερμοκρασία τήξης και τη μεγαλύτερη ενθαλπία κατά την τήξη του συμπλόκου. Παρόλα αυτά στη συγκέντρωση 3:1 η κρυστάλλωση του PEO καταστέλλεται πλήρως αφήνοντας το σύμπλοκο ως τη μοναδική κρυσταλλική φάση.

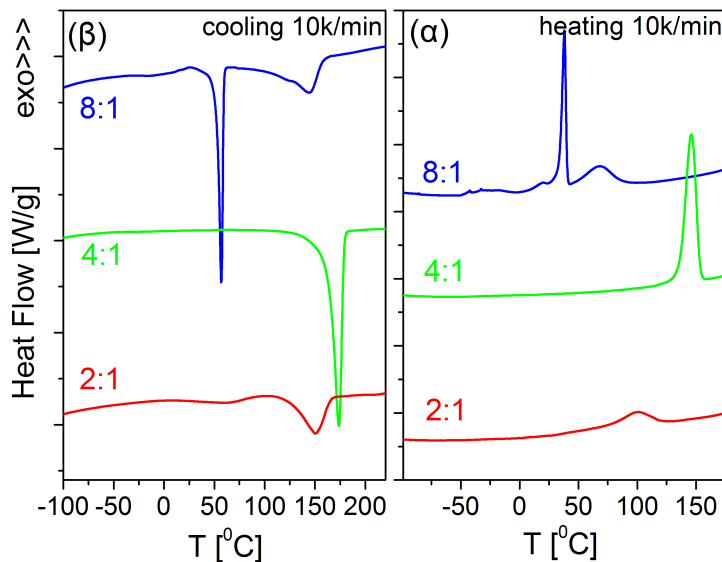
Για τα συστήματα $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ με μοριακό βάρος του PEO 22 kg/mol,



Σχήμα 5.3: Θερμογραφήματα κατά την ψύξη (α) και κατά τη θέρμανση (β) των συστημάτων $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ με μοριακό βάρος 22 kg/mol για διάφορες συγκεντρώσεις άλατος.

τα δεδομένα από τα πειράματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης φαίνονται στο σχήμα 5.3. Κατά την ψύξη του συστήματος 12:1 εμφανίζεται μια ευρεία εξώθερμη κορυφή γύρω από τους $22\text{ }^\circ\text{C}$ και η θερμοκρασία μετάβασης υάλου στους $-49\text{ }^\circ\text{C}$. Στη συνέχεια κατά τη θέρμανση, η θερμοκρασία μετάβασης υάλου μετατοπίζεται στους $-43\text{ }^\circ\text{C}$ και ακολουθεί μια εξώθερμη κορυφή στους $27\text{ }^\circ\text{C}$ που υποδηλώνει την ψυχρή κρυστάλλωση του PEO και πιθανώς και του συμπλόκου. Ακολουθεί η τήξη του PEO στους $57\text{ }^\circ\text{C}$ και αμέσως μετά ξεκινάει μια ευρεία ενδόθερμη κορυφή με μέγιστο στους $120\text{ }^\circ\text{C}$ η οποία προέρχεται από την τήξη του συμπλόκου. Σε συγκέντρωση ιόντων λιθίου 8:1 η συμπεριφορά είναι ποιοτικά παρόμοια μόνο που το σύμπλοκο τήχεται σε θερμοκρασία $126\text{ }^\circ\text{C}$. Κατά τη διαδικασία τη ψύξης στο σύστημα με συγκέντρωση 6:1 εμφανίζεται μια ευρεία εξώθερμη διαδικασία με κορυφές στους $88\text{ }^\circ\text{C}$ και στους $76\text{ }^\circ\text{C}$ εξαιτίας του σχηματισμού του συμπλόκου, ενώ ο σχηματισμός του κρυστάλλου του PEO εμφανίζεται στους $24\text{ }^\circ\text{C}$. Κατά τη θέρμανση το PEO τήχεται στους $46\text{ }^\circ\text{C}$ και αμέσως ακολουθεί η χαρακτηριστική τήξη του συμπλόκου που εξελίσσεται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών με μέγιστο στους $140\text{ }^\circ\text{C}$.

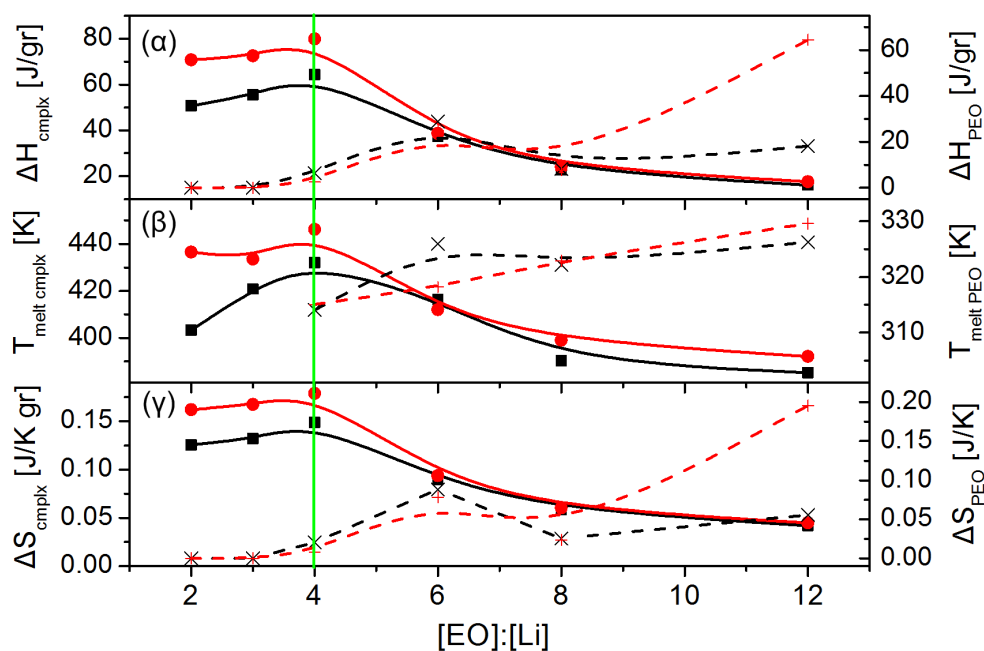
Τα θερμογραφήματα που αφορούν στα συστήματα με συγκέντρωση ιόντων λιθίου 4:1 και 3:1 παρουσιάζουν παρόμοια ποιοτική συμπεριφορά και υποδεικνύουν ότι το PEO είναι αδύνατο να κρυσταλλωθεί (μια μικρή κρυστάλλωση/τήξη



Σχήμα 5.4: Θερμογραφήματα κατά την ψύξη (α) και κατά τη θέρμανση (β) των συστημάτων $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ με μοριακό βάρος 50 kg/mol για διάφορες συγκεντρώσεις άλατος.

διακρίνεται για το 4:1 σε θερμοκρασία $24\text{ }^\circ\text{C}/42\text{ }^\circ\text{C}$ αντίστοιχα). Όπως και στην περίπτωση του μικρού μοριακού βάρους, το σύστημα $(\text{PEO})_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ έχει την υψηλότερη θερμοκρασία τήξης ενώ στο $(\text{PEO})_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ το σύμπλοκο είναι η μοναδική οργανωμένη φάση. Παρόλα αυτά η θερμοκρασία τήξης είναι χαμηλότερη από το 4:1. Τέλος στο σύστημα μεγάλου μοριακού βάρους που εικονίζεται στο σχήμα 5.4 παρατηρούμε παρόμοια συμπεριφορά και μια ισχυρή ενδόθερμη κορυφή που σχετίζεται με την τήξη του συμπλόκου για τη συγκέντρωση 4:1.

Όλα τα δεδομένα της θερμοδυναμικής ανάλυσης που προέκυψαν από τα πειράματα Διαφορικής θερμιδομετρίας Σάρωσης συνοψίζονται στο σχήμα 5.5. Στο σχήμα φαίνονται οι θερμοκρασίες τήξης του συμπλόκου (liquidus) και του PEO (solidus), οι αντίστοιχες ενθαλπίες τήξης καθώς και η υπολογισμένη εντροπία κατά τις μεταβάσεις, $\Delta S = \Delta H/T$. Η στοιχειομετρική σύσταση, $[\text{EO}] : [\text{Li}^+] = 3 : 1$, είναι αυτή στην οποία κάθε ιόν λιθίου σχηματίζει δεσμούς με τρία οξυγόνα του PEO οπότε «καταναλώνονται» όλα τα συστατικά. Στη σύσταση αυτή το PEO δεν έχει τη δυνατότητα να κρυσταλλωθεί. Από την άλλη μεριά θα μπορούσαμε να ορίσουμε ως στοιχειομετρική τη σύσταση στην οποία εμφανίζεται η πιο σταθερή δομή του συμπλόκου (δηλαδή αυτή με τη μεγαλύτερη ενθαλπία τήξης), τότε ορίζουμε τη σύσταση 4:1 ανεξαρτήτως μοριακού βάρους.

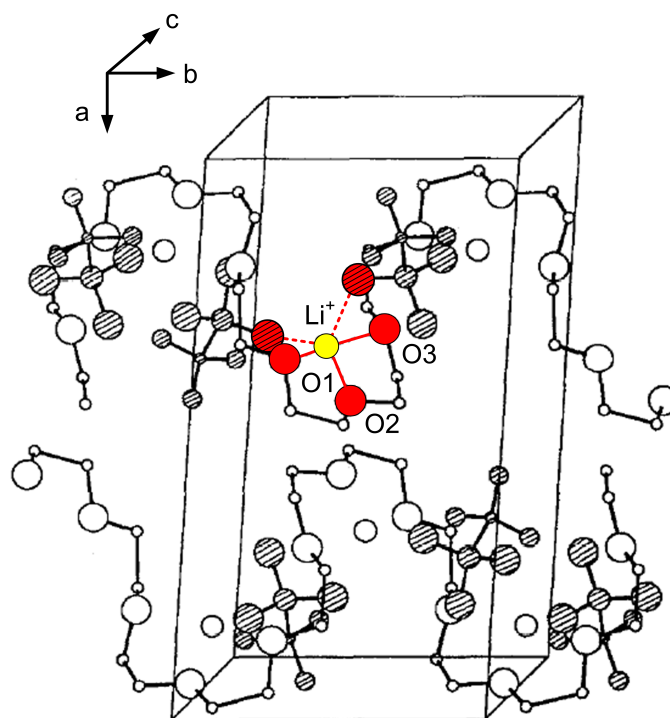


Σχήμα 5.5: (α) Μεταβολή στην ενθαλπία, (β) θερμοκρασία τήξης και (γ) μεταβολή στην εντροπία κατά την τήξη του συμπλόκου (αριστερά Y άξονας και συνεχείς γραμμές) και την τήξη του PEO (δεξιά Y άξονας και διακεκομμένες γραμμές). Τα μαύρα σύμβολα αντιστοιχούν στους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες με $M_{WPEO} = 14 \text{ kg/mol}$ και τα κόκκινα σύμβολα αντιστοιχούν σε $M_{WPEO} = 22 \text{ kg/mol}$.

Σε αυτή τη σύσταση η εντροπία είναι επίσης η υψηλότερη. Αν θεωρήσουμε ότι η εντροπία είναι η ίδια στο τήγμα ανεξαρτήτως σύστασης, τότε καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για τη σύσταση 4:1 εμφανίζεται το πιο καλά οργανωμένο σύμπλοκο. Στη συνέχεια οποιαδήποτε αναφορά στη στοιχειομετρική σύσταση θα αναφέρεται σε $[EO] : [Li^+] = 3 : 1$ (όπως και στη βιβλιογραφία).

5.3 Κρυσταλλική δομή

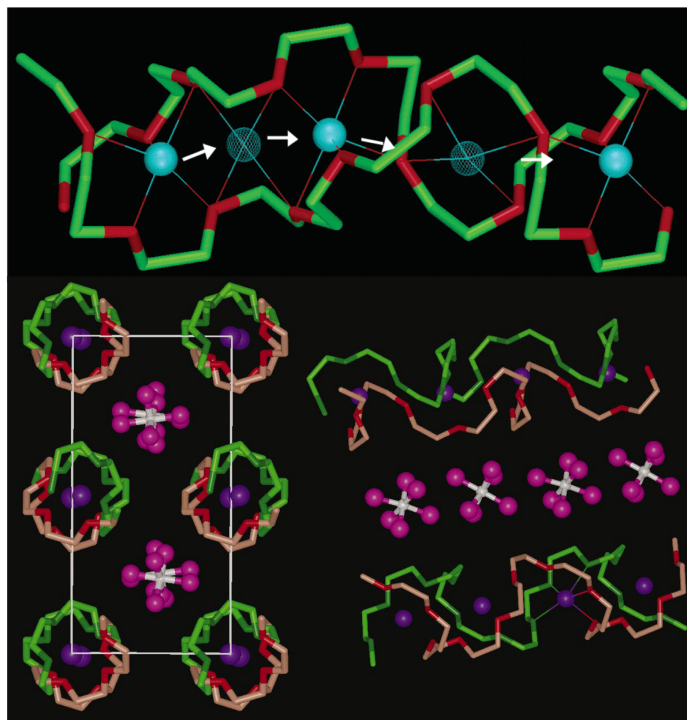
Η δομή που εμφανίζουν τα συστήματα πολυμερικών ηλεκτρολυτών έχει σημαντική επίδραση στη δυναμική αλλά και στην ιοντική αγωγιμότητα η οποία θα μας απασχολήσει στη συνέχεια. Όπως δείχνουν τα δεδομένα των πειραμάτων Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες του τύπου $(PEO)_xLiCF_3SO_3$ παρουσιάζουν πλούσια δομικά χαρακτηριστικά, τα οποία θα πρέπει να προσδιοριστούν ώστε να αποκτήσουμε μια αίσθηση του περιβάλλοντος



Σχήμα 5.6: 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 γραμμωσιασμένα άτομα αντιστοιχούν στα ιόντα $CF_3SO_3^-$. Το σχήμα είναι από την αναφορά [87].

στο οποίο λαμβάνει χώρα η μεταφορά των ιόντων.

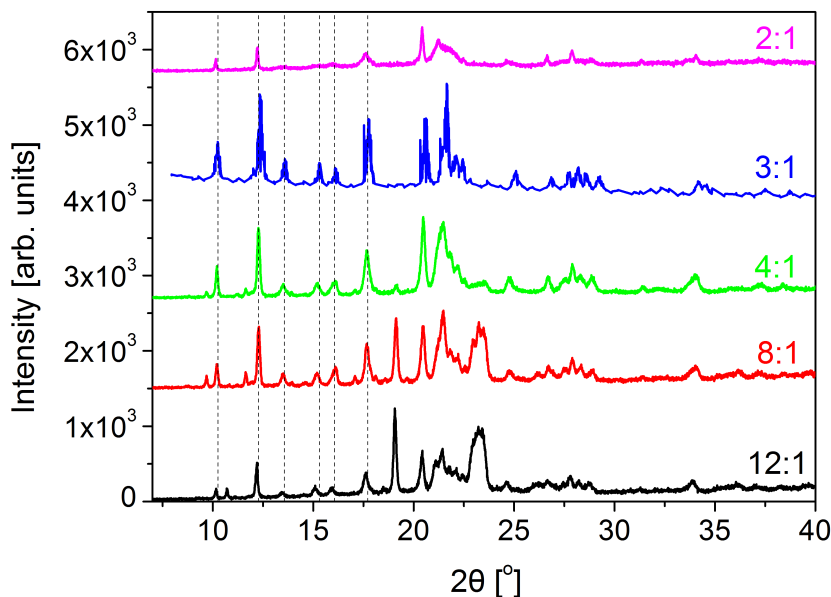
Η δημιουργία συμπλόκων εμφανίζεται εκτός από τα υπό μελέτη συστήματα και σε πολλές άλλες περιπτώσεις διάλυσης μεταλλικών αλάτων σε PEO, όπως των $LiClO_4$ [88] και $LiXF_6$ ($X=P, As, Sb$) [89, 90, 91, 92] με στοιχειομετρική αναλογία του συμπλόκου 6:1. Η κρυσταλλική δομή του πολυμερικού ηλεκτρολύτη $(PEO)_3LiCF_3SO_3$ έχει μελετηθεί διεξοδικά [93, 87]. Το PEO υιοθετεί μια ελικοειδή διαμόρφωση παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα b ενώ τα ιόντα λιθίου περικλείονται μέσα στην έλικα του PEO όπως φαίνεται στη σχηματική αναπαράσταση του σχήματος 5.6. Κάθε ιόν λιθίου δημιουργεί δεσμούς ιόντος – διπόλου με τρία από τα άτομα οξυγόνου που βρίσκονται στη αλυσίδα του PEO (παριστάνονται με κόκκινο χρώμα στο σχήμα 5.6), από όπου προκύπτει και η στοιχειομετρία 3:1 του συστήματος. Παράλληλα τα ιόντα λιθίου δημιουργούν δύο επιπλέον δεσμούς ιόντος – διπόλου με το οξυγόνο δύο διαφορετικών ανιόντων $LiCF_3SO_3^-$. Οι δεσμοί αυτοί έχουν ενδομοριακό χα-



Σχήμα 5.7: Η δομή του πολυμερικού ηλεκτρολύτη $(\text{PEO})_6\text{LiAsF}_6$ όπου φαίνεται η διαμόρφωση των αλυσίδων και η θέση των ιόντων λιθίου μέσα στους κυλίνδρους που σχηματίζονται. Η εικόνα είναι από την αναφορά [90].

ροακτήρα πράγμα που σημαίνει ότι τα ιόντα λιθίου δεν μπορούν να γεφυρώσουν δύο διαφορετικές αλυσίδες PEO. Η δομή αυτή διαφέρει από το σύμπλοκο που σχηματίζεται στα συστήματα του τύπου $(\text{PEO})_6\text{LiXF}_6$, στα οποία δύο αλυσίδες PEO σχηματίζουν έναν κύλινδρο υιοθετώντας μη ελικοειδή διαμόρφωση με τα ιόντα λιθίου να βρίσκονται μέσα σε αυτόν [90, 92] όπως φαίνεται στο σχήμα 5.7. Στην περίπτωση αυτή κάθε Li^+ ενισχύει τη διαμοριακή αλληλεπίδραση δύο αλυσίδων PEO. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι απουσιάζουν οι δεσμοί ιόντος – διπόλου με τα ανιόντα.

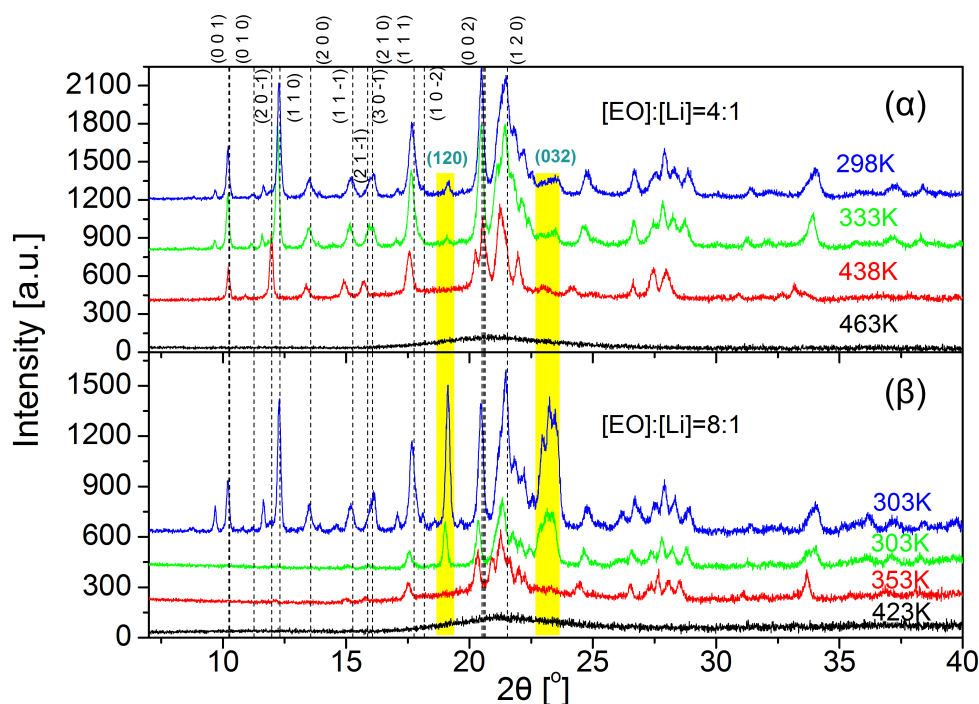
Η μελέτη της δομής των υπό εξέταση συστημάτων, στην παρούσα εργασία, έγινε με τη βοήθεια πειραμάτων σκέδασης ακτίνων X, τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Max Planck Έρευνας Πολυμερών. Στο σχήμα 5.8 παρουσιάζονται τα φάσματα σκέδασης ακτίνων X ευρείας γωνίας (WAXS), των πολυμερικών ηλεκτρολυτών τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$, με μοριακό βάρος του PEO 14kg/mol, όπου έχει παρατεθεί και το φάσμα της στοιχειομετρικής σύστασης από την αναφορά [87]. Από τη σύγκριση των φασμάτων παρατηρείται ότι υπάρχει πλήρης συμφωνία με εξαίρεση τις δύο περιοχές ανακλάσεων στις θέσεις $2\theta = 19^\circ$ και 23.2° , που εμφανίζονται ισχυρές εντάσεις στις συστάσεις



Σχήμα 5.8: Σύγκριση των καμπυλών περίθλασης ακτίνων X, σε ευρείες γωνίες, των πολυμερικών ηλεκτρολυτών τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ με το φάσμα της στοιχειομετρικής σύστασης 3:1 της αναφοράς [87].

12:1 και 8:1 και πολύ μικρές στη σύσταση 4:1 ενώ για τις συστάσεις 3:1 και 2:1 δεν υπάρχουν ανακλάσεις στην περιοχή αυτή.

Στο σχήμα 5.9(α) φαίνονται οι καμπύλες περίθλασης WAXS για το ηλεκτρολυτικό σύστημα $(\text{PEO})_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι ανακλάσεις συμφωνούν με τη γνωστή μοναδιαία κυψελίδα του $(\text{PEO})_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$, δηλαδή μονοκλινής με σταθερές $a=1.006$ nm, $b=0.861$ nm, $c=1.444$ nm και $\beta=95.65^\circ$. Αυτό σημαίνει ότι το σύμπλοκο σε μη στοιχειομετρική αναλογία έχει ακριβώς την ίδια δομή [93] με αυτόν της στοιχειομετρικής αναλογίας. Από τα θερμογραφήματα του σχήματος 5.2 γνωρίζουμε ότι υπάρχει ένα πολύ μικρό ποσοστό PEO το οποίο δε συμμετέχει στο σύμπλοκο και κρυσταλλώνεται σχηματίζοντας μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα με σταθερές $a=0.813$ nm, $b=1.313$ nm, $c=1.958$ nm και $\beta=125.4^\circ$ [94], όπως υποδηλώνει η ύπαρξη των ανακλάσεων στις θέσεις $2\theta = 19^\circ$ και 23.2° . Οι ανακλάσεις αυτές αντιστοιχούν στα επίπεδα (120) και (032) αντίστοιχα. Η θέρμανση στους 60°C (333 K) δεν προκαλεί καμία αλλαγή στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου. Με περαιτέρω θέρμανση στους 165°C (438 K) κάποιες κορυφές αρχίζουν να χάνουν την έντασή τους το οποίο σημαίνει μερική τήξη του συμπλόκου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.2. Τέλος η θέρμανση στους 190°C (463 K) έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη τήξη της



Σχήμα 5.9: Καμπύλες περίθλασης WAXS του πολυμερικού συστήματος (α) $(\text{PEO})_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ και (β) $(\text{PEO})_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ($\text{PEO } M_W=14 \text{ kg/mol}$) σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές σημειώνουν τις θέσεις των ανακλάσεων και τους δείκτες (hkl) της μοναδιαίας κυψελίδας του συμπλόκου. Οι κίτρινες περιοχές σημειώνουν τις θέσεις των πιο ισχυρών ανακλάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας του PEO.

δομής που υποδηλώνει ότι το σύστημα έχει περάσει στην άμορφη φάση.

Στο σχήμα 5.9(β) φαίνονται οι καμπύλες περίθλασης WAXS για το ηλεκτρολυτικό σύστημα $(\text{PEO})_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ σε διάφορες θερμοκρασίες. Η κρυσταλλική δομή είναι ίδια με αυτή των συστάσεων 3:1 και 4:1 κάτι που επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του σχήματος 5.1. Σε αυτή τη σύσταση το PEO παρουσιάζει ισχυρή κρυστάλλωση όπως υποδηλώνεται από τις ισχυρές εντάσεις στις θέσεις $2\theta = 19^\circ$ και 23.2° , σε συμφωνία με τα δεδομένα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης του σχήματος 5.2. Η θέρμανση στους 80°C (353 K) προκαλεί αρκετές δομικές αλλαγές, αφού οι ανακλάσεις τόσο του συμπλόκου όσο και του κρυσταλλικού PEO έχουν εξασθενήσει. Αυτό υποδηλώνει τη σταδιακή τήξη του συμπλόκου η οποία ξεκινάει θερμοκρασιακά με την ολοκλήρωση της τήξης του κρυστάλλου του PEO. Όταν το σύστημα βρεθεί σε θερμοκρασία 150°C (423 K) περνάει στην άμορφη φάση, ενώ η επακόλουθη ψύξη στους 30°C (303 K) (πράσινη γραμμή του σχήματος 5.9) δε δίνει την ίδια

μορφή φάσματος με την αρχική μέτρηση στην ίδια θερμοκρασία (μπλε γραμμή του σχήματος 5.9), πράγμα που υποδηλώνει μια αργή κινητική κρυστάλλωσης για το PEO και το συμπλόκου.

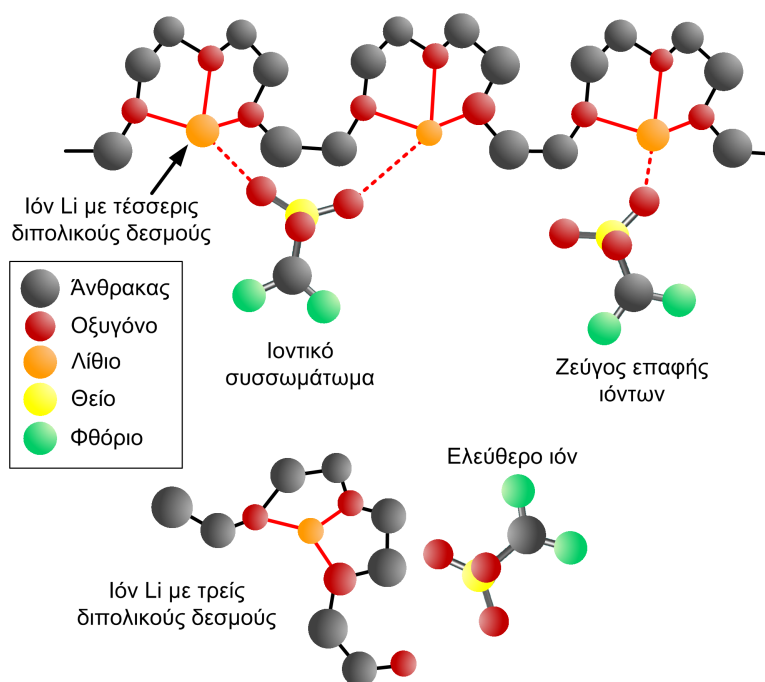
Συνοψίζοντας τις παραπάνω πειραματικές παρατηρήσεις μπορούμε να πούμε ότι η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου είναι ίδια με αυτή του πολυμερικού ηλεκτρολύτη $(\text{PEO})_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ανεξάρτητα από το λόγο $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]$. Η θέρμανση των συστημάτων με μη στοιχειομετρική σύσταση έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή τήξη του συμπλόκου με ταυτόχρονη έγχυση ιόντων στην άμορφη φάση. Αντίθετα το σύμπλοκο που δημιουργήθηκε κοντά στη στοιχειομετρική σύσταση παραμένει σταθερό μέχρι τη θερμοκρασία liquidus. Αυτά τα δομικά στοιχεία αναμένεται να επηρεάσουν ουσιαστικά την ιοντική αγωγιμότητα των συγκεκριμένων πολυμερικών ηλεκτρολυτών.

5.4 Ιοντικές οντότητες στους ηλεκτρολύτες τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$

Για να ερμηνευτούν οι μακροσκοπικές ιδιότητες των πολυμερικών ηλεκτρολυτών, όπως η ιοντική αγωγιμότητα, θα πρέπει να γίνει κατανοητή η συμπεριφορά σε μοριακό επίπεδο. Η αγωγιμότητα ενός συστήματος δίνεται από τη σχέση $\sigma = ne\mu$ όπου n αριθμητική πυκνότητα φορέων και μ η ευκινησία. Το πλήθος των φορέων φορτίου παίζει πρωταρχικό ρόλο, επομένως είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν οι ιοντικές οντότητες και να μελετηθεί ο τρόπος με τον οποίο αλληλεπιδρούν. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατό να ποσοτικοποιηθεί το πλήθος και το είδος των φορτίων που συνεισφέρουν στην ιοντική αγωγιμότητα.

Η Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR Spectroscopy) παρέχει ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη των δομικών στοιχείων σε μοριακό επίπεδο, όπως οι αλληλεπιδράσεις ιόντος – διπόλου μεταξύ του PEO και των ιόντων Li^+ και CF_3SO_3^- , και η εξαγωγή πληροφοριών για την ιοντική συσχέτιση (ionic association). Η τεχνική αυτή μπορεί να δώσει μια πολύ καλή εικόνα, αφού οι τρόποι ταλάντωσης της συμμετρικής έκτασης της ομάδας SO_3^- (symmetric stretching vibration, $\nu_s(\text{SO}_3^-)$) στο CF_3SO_3^- διαμορφώνονται ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται το ανιόν και επομένως συνδέονται άμεσα με την ιοντική συσχέτιση [95]. Επίσης οι δονήσεις συμμετρικής παραμόρφωσης της ομάδας CF_3 , $\delta(\text{CF}_3)$, παρουσιάζουν ευαισθησία στο τοπικό περιβάλλον που βρίσκεται το ανιόν [96, 97].

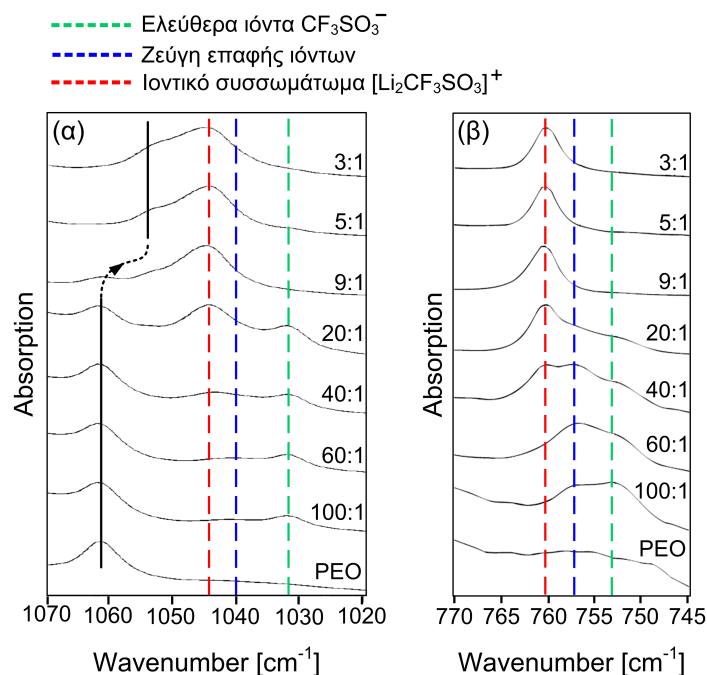
Πληροφορίες σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις των ιόντων με την αλυσίδα του PEO μπορούν να εξαχθούν από τις δονήσεις έκτασης του δεσμού C–O συνδυασμένες με τις δονήσεις λίκνισης (rocking) του CH_2 , ($\nu(\text{C–O})+\tau(\text{CH}_2)$) [98]. Επίσης στοιχεία για το τοπικό περιβάλλον γύρω από τους δεσμούς της



Σχήμα 5.10: Σχηματική απεικόνιση των ιοντικών οντοτήτων και των διπολικών δεσμών που εμφανίζονται στους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$.

αλυσίδας PEO μπορούν να δώσουν και οι συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών άνθρακα - οξυγόνου - άνθρακα, $\nu(\text{C-O-C})$ [99].

Εν γένει υπάρχουν τρία είδη ιοντικών οντοτήτων όπως φαίνεται στο σχήμα 5.10: Τα ελεύθερα ιόντα (free ions), τα ζεύγη επαφής ιόντων (contact ion pairs) και τα συσσωματώματα ιόντων. Τα ζεύγη επαφής ιόντων προέρχονται από τη συσχέτιση ενός κατιόντος με ένα ανιόν για τη δημιουργία μια ουδέτερης οντότητας. Τα συσσωματώματα ιόντων (aggregates), προέρχονται από τη συσχέτιση δύο ή περισσότερων κατιόντων με ένα ή περισσότερα ανιόντα για τη δημιουργία θετικά φορτισμένων οντοτήτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου, στην προκειμένη περίπτωση, τα ελεύθερα ιόντα που ανιχνεύονται αναφέρονται στο CF_3SO_3^- , χωρίς αυτό να σημαίνει απαραίτητα ότι ο αριθμός των ελεύθερων ανιόντων είναι ίδιος με τον αριθμό των «ελεύθερων» κατιόντων (δηλαδή των κατιόντων που σχηματίζουν διπολικούς δεσμούς αποκλειστικά με το PEO). Στο σχήμα 5.10 φαίνεται ο σχηματισμός ενός ιοντικού συσσωματώματος του τύπου $[\text{Li}_2\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$, όπου ένα κατιόν σχηματίζει δεσμούς διπόλου με δύο ιόντα λιθίου και συνολικό φορτίο +1. Γενικότερα μπορούν να εμφανιστούν ιοντικά συσσωματώματα και ανώτερης τάξης, τα οποία όμως έχουν πάντα φορτίο +1. Έχουν γίνει αρκετές μελέτες



Σχήμα 5.11: Φάσματα απορρόφησης των πολυμερικών ηλεκτρολυτών $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$, σε θερμοκρασία δωματίου από την αναφορά [97].

Φασματοσκοπίας Υπερύθρου σε συστήματα πολυμερικών ηλεκτρολυτών του τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ώστε να προσδιοριστούν οι ιοντικές οντότητες και η αλληλεπίδρασή τους με τις αλυσίδες του PEO [96, 97, 100, 101, 102, 103, 104]. Γενικά από τις μελέτες προκύπτει ότι το προφίλ της δυναμικής ενέργειας στο άμεσο περιβάλλον του CF_3SO_3^- καθορίζεται κυρίως από τις αλληλεπιδράσεις του με το κατιόν, ενώ υπάρχει πολύ ασθενής αλληλεπίδραση με το ίδιο το πολυμερές.

Ένας σημαντικός παράγοντας ο οποίος καθορίζει τα είδη των ιοντικών οντοτήτων είναι η συγκέντρωση του επιδιαλυτωμένου LiCF_3SO_3 στο PEO. Στο σχήμα 5.11(α) φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης του καθαρού PEO και των εμπλουτισμένων συστημάτων από συγκέντρωση $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]=100:1$ (0.034%w/w σε άλας) μέχρι τη στοιχειομετρική σύσταση 3:1, στη ζώνη μεταξύ 1020 cm^{-1} και 1050 cm^{-1} . Η περιοχή αυτή είναι ευαίσθητη στην δόνηση συμμετρικής έκτασης $\nu_s(\text{SO}_3^-)$. Το σύστημα αυτό συντονίζεται στα 1032 cm^{-1} όταν το CF_3SO_3^- αποτελεί ελεύθερο ιόν, στα 1040 cm^{-1} όταν συμμετέχει σε διαμόρφωση ζεύγους ιόντων, καθώς επίσης συντονίζεται στα 1045 cm^{-1} όταν συμμετέχει στη διαμόρφωση ιοντικού συσσωματώματος του τύπου $[\text{Li}_2\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$.

Παρατηρούμε ότι τα ιόντα μπορούν να διατηρηθούν ελεύθερα στο σύστημα, όταν αυτό βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου, για πολύ μικρές συγκεντρώσεις μέχρι ένα ανώτερο όριο σύστασης μεταξύ 20:1 και 9:1. Από αρκετά μικρές

συγκεντρώσεις, περίπου 60:1, αρχίζουν να κάνουν την εμφάνισή τους τα ζεύγη επαφής ιόντων και καθώς αυξάνεται η ποσότητα σε άλας δημιουργούνται τα ιοντικά συσσωματώματα τύπου $[\text{Li}_2\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$. Η εμφάνιση των ιοντικών συσσωματωμάτων αυτού του τύπου είναι χαρακτηριστικό της ύπαρξης της φάσης του συμπλόκου σύστασης 3:1. Όπως περιγράφηκε και στην ενότητα 5.3, τα ιόντα λιθίου καταλαμβάνουν διαδοχικές θέσεις ανά τρία οξυγόνα δίπλα από την αλυσίδα του PEO και ταυτόχρονα κάθε ανιόν γεφυρώνει ανά δύο τα ιόντα λιθίου. Ο αυχέννας που παρατηρείται στα περίπου 1056 cm^{-1} και εμφανίζεται σε συστάσεις από 9:1 και μεγαλύτερες προέρχεται από τις συνδυασμένες δονήσεις $\nu(\text{C-O})+\nu(\text{CH}_2)$ στο σύμπλοκο κρύσταλλο και προέρχονται από τη μετατόπιση των αντίστοιχων δονήσεων που εμφανίζονται στα 1060 cm^{-1} για το καθαρό PEO.

Παρόμοια πληροφορία μπορούμε να εξάγουμε και από τους τρόπους δόνησης της ομάδας CF_3 , στην περιοχή 740 cm^{-1} με 770 cm^{-1} , όπως φαίνεται στο σχήμα 5.11(β). Στην προκειμένη περίπτωση τα μήκη κύματος 753 cm^{-1} , 757 cm^{-1} και 761 cm^{-1} υποδηλώνουν την ύπαρξη ελεύθερων ιόντων, ζευγών επαφής ιόντων και δομή συμπλόκου αντίστοιχα. Η επιπλέον πληροφορία που παίρνουμε είναι ότι τα ιοντικά συσσωματώματα που σχηματίζουν το σύμπλοκο κάνουν την εμφάνισή τους από πολύ μικρές συγκεντρώσεις, συγκεκριμένα 40:1, σε σχέση με τη σύσταση 20:1 που υποδηλώνουν τα φάσματα του σχήματος 5.11(α).

Ένας δεύτερος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις σχετικές συγκεντρώσεις των ιοντικών οντοτήτων είναι η θερμοκρασία. Ιδιαίτερη σημασία έχει η θερμοκρασιακή εξάρτηση των αλληλεπιδράσεων, σε μοριακό επίπεδο, του συστήματος $(\text{PEO})_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ στο οποίο εμφανίζεται μόνο το σύμπλοκο. Έχει βρεθεί ότι δομικά η άμορφη φάση δε διαφέρει σημαντικά από το σύμπλοκο. Η διαφορά έγκειται στην έλλειψη τάξης και οργάνωσης σε μεγάλη κλίμακα (long range order) και σε ανομοιομορφίες ως προς τις γωνίες στρέψης της έλικας που σχηματίζει το PEO [105, 97]. Παρόλα αυτά, σε θερμοκρασίες τουλάχιστο 15°C πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης, οι αλυσίδες του PEO παραμένουν σε ελικοειδή διαμόρφωση με κάθε σπείρα να περιλαμβάνει ένα ιόν λιθίου, το οποίο διατηρεί τους ίδιους διπολικούς δεσμούς ακριβώς όπως και στην κρυσταλλική φάση [97]. Επίσης τα ιόντα CF_3SO_3^- συνεχίζουν να γεφυρώνουν γειτονικά ιόντα λιθίου κατά μήκος της αλυσίδας του PEO σχηματίζοντας μια αλληλουχία $\dots\text{Li}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3^- - \text{Li}^+ \dots$. Αυτό υποδηλώνει ότι στην κατάσταση τήγματος κάθε αλυσίδα PEO σχετίζεται με ένα σετ κατιόντων και ανιόντων οδηγώντας ουσιαστικά σε μια τροποποιημένη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς.

Οι τοπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ κατιόντος, ανιόντος και PEO παραμένουν ακόμα και επάνω από τη θερμοκρασία τήξης του συμπλόκου. Πηγαίνοντας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οι τροποποιημένες αυτές αλυσίδες πλησιάζουν μεταξύ τους για να σχηματίσουν το σύμπλοκο. Ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως η σύσταση 60:1 που μελετήθηκε στο [96], οι

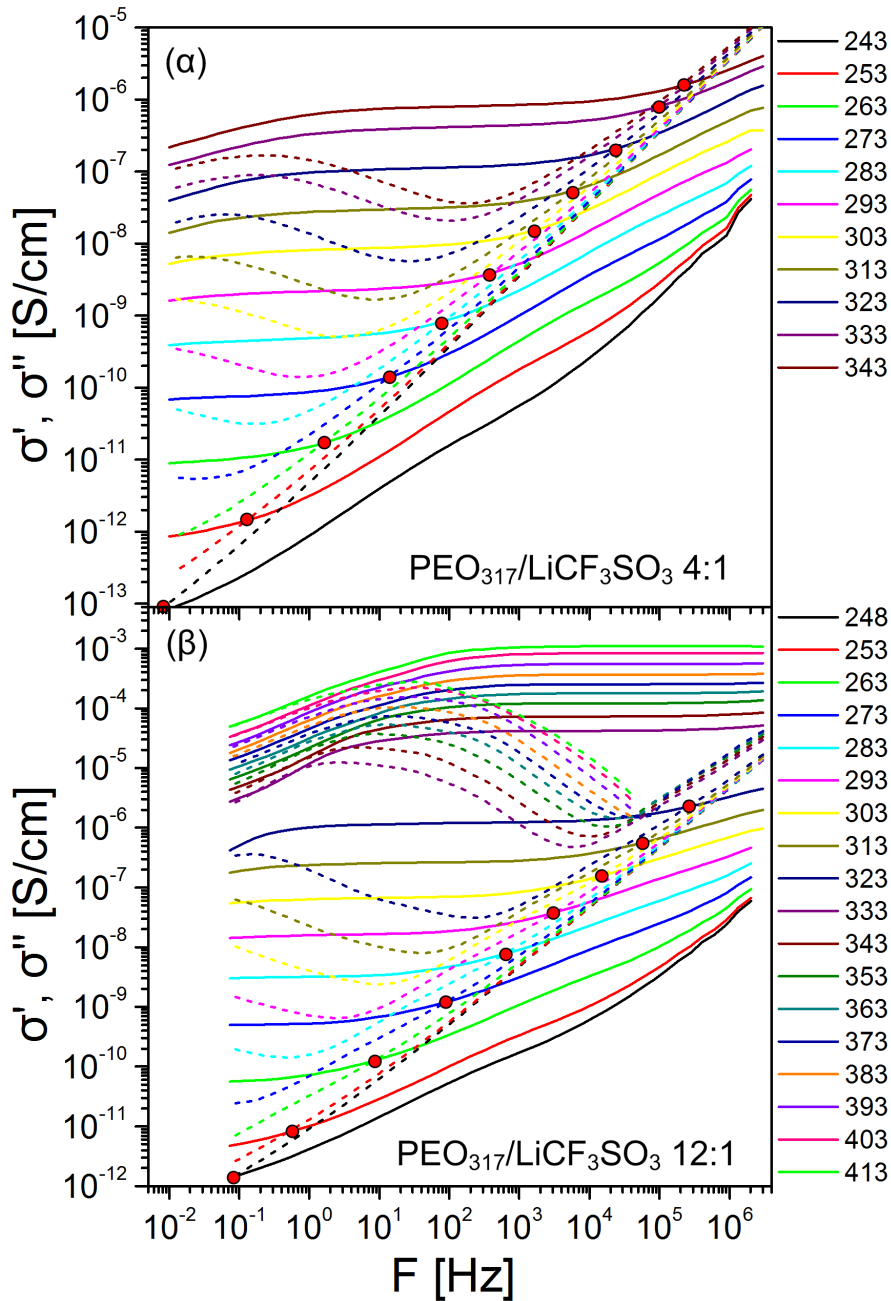
πολυμερικοί ηλεκτρολύτες του τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ καταλήγουν στην κατάσταση ισορροπίας όπου εμφανίζονται δύο διαχωρισμένες φάσεις: αυτή του ημικρυσταλλικού PEO και αυτή του συμπλόκου με τη στοιχειομετρική αναλογία $(\text{PEO})_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$.

Σε θερμοκρασίες κάτω από την τήξη του συμπλόκου, που χαρακτηρίζουν τις συνηθισμένες εφαρμογές των συστημάτων αυτών, παρατηρείται ότι όσο πιο μικρή είναι η συγκέντρωση τόσο πιο μεγάλο είναι το ποσοστό των ελεύθερων ιόντων. Δυστυχώς δεν υπάρχουν αναλυτικά δεδομένα στη βιβλιογραφία σχετικά με την εξάρτηση του ποσοστού ελεύθερων ιόντων από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση, παρόλα αυτά μια ενδεικτική τιμή είναι περίπου 50% σε ελεύθερα ιόντα για συστήματα με σύσταση 18:1 και 20% για συστήματα με σύσταση 6:1 σε θερμοκρασίες μεταξύ 70°C και 80°C .

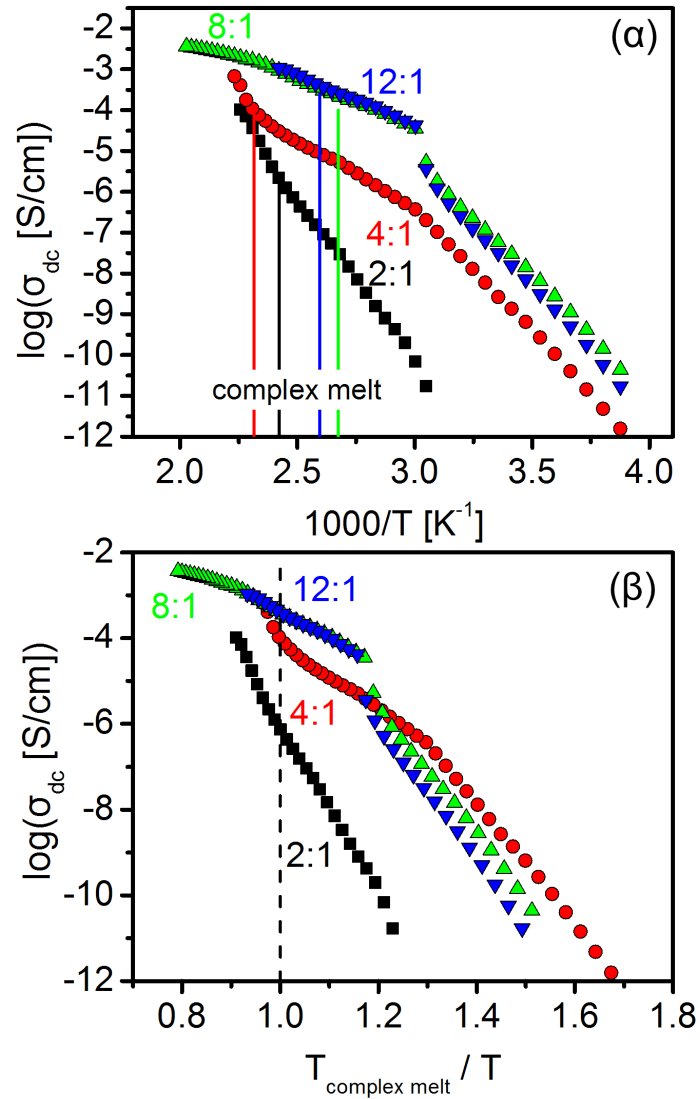
Οι ηλεκτρολύτες αυτού του τύπου εμφανίζουν μια πληθώρα από ιοντικές οντότητες, εξαιτίας του γεγονότος ότι ο ρόλος του διαλύτη, στην προκειμένη περίπτωση του πολυμερούς, δεν περιορίζεται απλά στον διαχωρισμό των ιόντων αλλά συμβάλει στη δημιουργία συμπλόκων. Οι ιοντικές οντότητες που συνεισφέρουν στην ιοντική αγωγιμότητα είναι τα ιόντα λιθίου, που έχουν δεσμούς αποκλειστικά με την αλυσίδα του PEO και τα ελεύθερα ιόντα CF_3SO_3^- . Ο τρόπος μεταφοράς τους μέσα στη μήτρα του πολυμερούς είναι τελείως διαφορετικός αφού τα πρώτα θα πρέπει με κάποιο τρόπο να συμμορφώσουν την κίνησή τους με την κίνηση της αλυσίδας του PEO ενώ τα δεύτερα, τα οποία παρουσιάζουν πολύ ασθενή αλληλεπίδραση με το πολυμερές, μπορούν να κινούνται ανεξάρτητα από αυτό. Τα ιοντικά συσσωματώματα αν και είναι χαρακτηριστικά του συμπλόκου δεν αποκλείεται να βρίσκονται και μεμονωμένα μέσα στην άμορφη φάση του PEO οπότε να συμμετέχουν στην ιοντική αγωγιμότητα. Η συνεισφορά τους όμως είναι σημαντικά μικρότερη, αφού η κίνησή τους περιορίζεται εξαιτίας του μεγέθους τους και της ισχυρής αλληλεπίδρασης με το πολυμερές.

5.5 Ιοντική αγωγιμότητα στους ηλεκτρολύτες τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$

Η ιοντική αγωγιμότητα προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της πειραματικής τεχνικής της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας. Στο σχήμα 5.12 φαίνονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα της αγωγιμότητας, για $M_w = 14 \text{ kg/mol}$, και για συγκεντρώσεις $[\text{EO}] : [\text{Li}^+] = 4:1$ και $12:1$, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από -30°C μέχρι 70°C και 140°C αντίστοιχα. Με σ' παριστάνεται το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας ενώ με σ'' το φανταστικό. Το πραγματικό μέρος, σ' , μας παρέχει την πληροφορία σχετικά με την ιοντική αγωγιμότητα. Εν γένει στα φάσματα του, σ' , υπάρχουν τρεις περιοχές. Στη πρώτη περιοχή, σε υψηλές



Σχήμα 5.12: Φάσματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, σε διάφορες θερμοκρασίες, από τη μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας των συστημάτων (α) $PEO_{317}/LiCF_3SO_3$ 4:1 και (β) $PEO_{317}/LiCF_3SO_3$ 12:1. Το πραγματικό (σ') και φανταστικό (σ'') μέρος της αγωγιμότητας παριστάνονται με συνεχείς και διακεκομμένες γραμμές, αντίστοιχα. Οι κόκκινοι κύκλοι βρίσκονται επάνω στο σημείο τομής του πραγματικού μέρους με το φανταστικό.



Σχήμα 5.13: Ιοντική αγωγιμότητα για τα συστήματα ηλεκτρολυτών $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (με $M_w = 14 \text{ kg/mol}$) με συστάσεις $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]$ μεταξύ 12:1 και 2:1 σε συνάρτηση (α) με τη θερμοκρασία και (β) με την κανονικοποιημένη θερμοκρασία, δηλαδή ως προς τη θερμοκρασία τήξης του συμπλόκου.

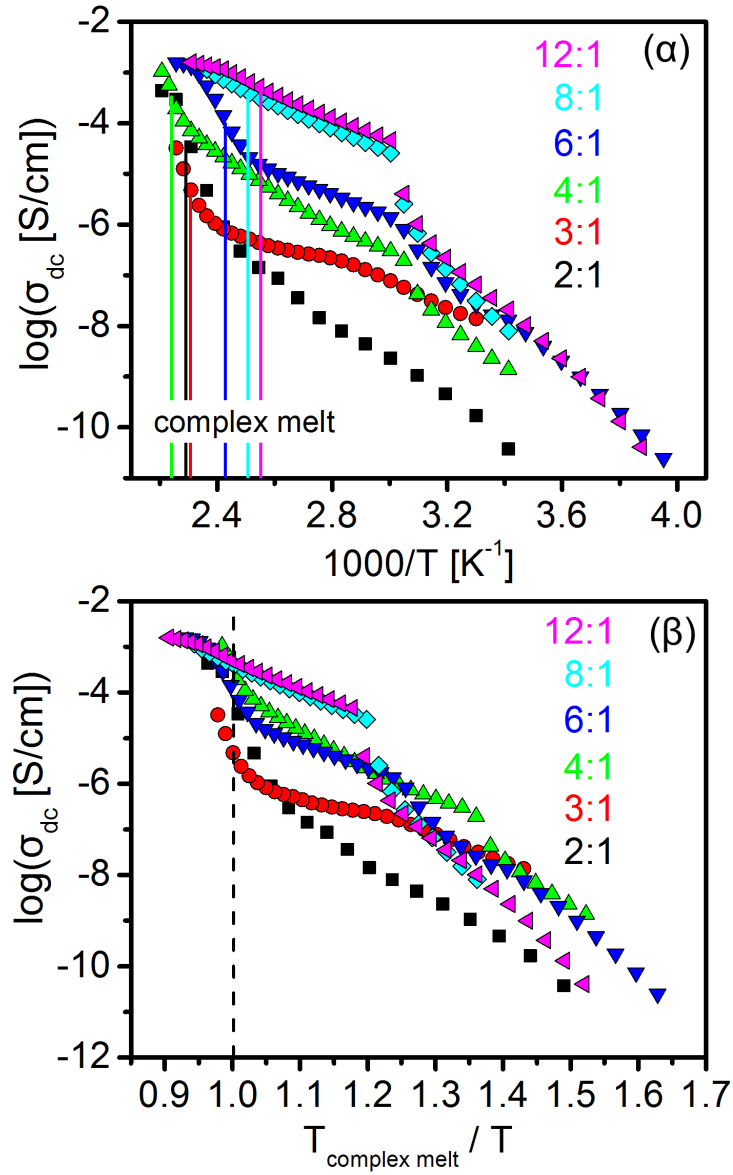
συχνότητες, η αγωγιμότητα αυξάνεται με τη συχνότητα και αντιστοιχεί στην αγωγιμότητα εναλλασσόμενου ρεύματος (ac). Στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων το, σ' , παραμένει σταθερό (ή σχεδόν σταθερό) και ανεξάρτητο από τη συχνότητα. Η τιμή του σ' στην περίπτωση αυτή αποτελεί την dc ιοντική αγωγιμότητα. Τέλος σε χαμηλές συχνότητες το σ' φαίνεται να ελαττώνεται, κάτι το οποίο συμβαίνει εξαιτίας του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων. Το σημείο τομής του πραγματικού με το φανταστικό μέρος παρέχει μια ένδειξη ως προς το σημείο στο οποίο αρχίζει να εμφανίζεται η dc ιοντική αγωγιμότητα, καθώς επίσης από τις συχνότητες στις οποίες συμβαίνει αυτό μπορεί να εξαχθεί ένας χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης των ιόντων, και αντιστοιχεί σε $\tan\delta = 1$.

Στο σχήμα 5.12(α) παρατηρούμε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, στο σύστημα μεγάλης συγκέντρωσης άλατος 4:1, τα φάσματα μετατοπίζονται ομοίωμα προς μεγαλύτερες αγωγιμότητες. Αντίθετα, στο σχήμα 5.12(β), των φασμάτων του συστήματος μικρής συγκέντρωσης 12:1, παρατηρούμε μια απότομη αύξηση της αγωγιμότητας στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ $50^{\circ}C$ και $60^{\circ}C$. Η απότομη αυτή μεταβολή αντιστοιχεί στην τήξη του κρυσταλλικού PEO και το σχηματισμό της άμορφης φάσης η οποία ευνοεί την ιοντική μετακίνηση.

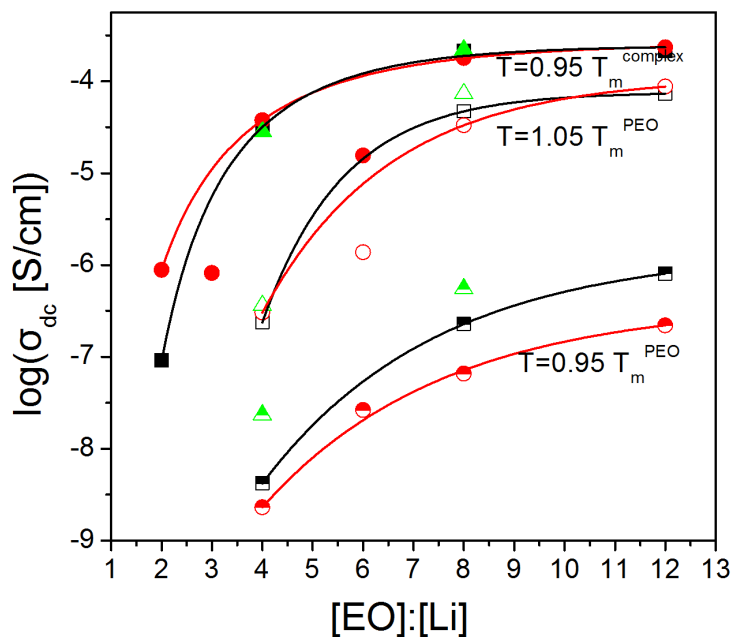
Η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία, για δύο συστήματα $(PEO)_x LiCF_3SO_3$ με διαφορετικά μοριακά βάρη PEO (14 kg/mol και 22 kg/mol), φαίνεται στα σχήματα 5.13(α) και 5.14(α) αντίστοιχα. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι για το $(PEO)_2LiCF_3SO_3$, όπου η συγκέντρωση ιόντων λιθίου είναι μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρική αναλογία, η ιοντική αγωγιμότητα είναι σημαντικά χαμηλότερη. Δηλαδή η ιοντική αγωγιμότητα περιορίζεται από τη στερεά φάση κοντά στο περιτηκτικό σημείο. Χαμηλώνοντας τη συγκέντρωση ιόντων λιθίου, λίγο πιο κάτω από τη στοιχειομετρική αναλογία, $(PEO)_4LiCF_3SO_3$, η αγωγιμότητα εμφανίζεται να αυξάνει, παίρνοντας τιμές μεταξύ $3 \times 10^{-7} S/cm$ για θερμοκρασία δωματίου και $5 \times 10^{-5} S/cm$ σε θερμοκρασία λίγο πριν την τήξη του συμπλόκου. Αυτό αποτελεί ιδιαίτερο χαρακτηριστικό αφού στη σύσταση $[EO]:[Li^+] = 4:1$ σχεδόν όλη η ποσότητα του PEO συμμετέχει στο σχηματισμό του συμπλόκου, όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης των σχημάτων 5.2 και 5.3. Αγωγιμότητες αυτής της τάξης μεγέθους (με ένα κατώτερο όριο τα $10^{-7} S/cm$) απαιτούνται σε κάποιες εφαρμογές όπως οι ηλεκτροχρωμικοί πίνακες (electrochromic displays) και τα έξυπνα παράθυρα (smart windows), ενώ εφαρμογές σε μπαταρίες λιθίου απαιτεί σημαντικά μεγαλύτερες αγωγιμότητες. Σχετικά υψηλές αγωγιμότητες σε δομές συμπλόκου έχουν βρεθεί και σε αντίστοιχους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες του τύπου $(PEO)_6LiSbF_6$, σε στοιχειομετρική αναλογία [90, 92].

Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, όπως οι $[EO]:[Li^+] = 8:1$ και $[EO]:[Li^+] = 12:1$,

⁰Ο χρόνος αυτός είναι ίδιος για όλες τις αναπαραστάσεις δηλαδή ϵ' , ϵ'' , M' , M'' και σ' , σ''



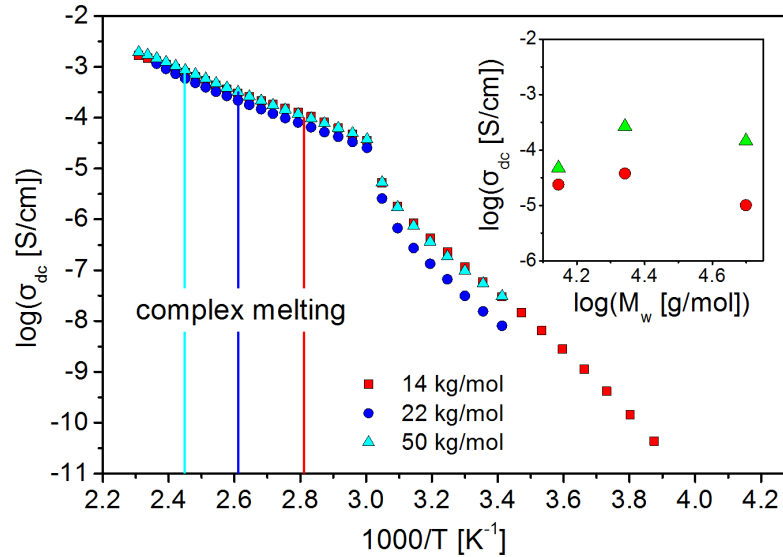
Σχήμα 5.14: Ιοντική αγωγιμότητα για τα συστήματα ηλεκτρολυτών $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ($M_w = 22 \text{ kg/mol}$) με συστάσεις $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]$ μεταξύ 12:1 και 2:1 σε συνάρτηση (α) με τη θερμοκρασία και (β) με την κανονικοποιημένη θερμοκρασία ως προς τη θερμοκρασία τήξης του συμπλόκου.



Σχήμα 5.15: Ιοντική αγωγιμότητα των πολυμερικών ηλεκτρολυτών τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ως συνάρτηση της σύστασης $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]$ για διαφορετικές κανονικοποιημένες θερμοκρασίες, λίγο πριν την τήξη του συμπλόκου ($T = 0.95 T_m^{\text{compl.}}$), λίγο επάνω από την τήξη του PEO ($T = 1.05 T_m^{\text{PEO}}$) και λίγο πριν την τήξη του PEO ($T = 0.95 T_m^{\text{PEO}}$). Στο σχήμα απεικονίζονται δεδομένα για τρία μοριακά βάρη του PEO, 14 kg/mol-τετράγωνα, 22 kg/mol-κύκλοι και 50 kg/mol-τρίγωνα.

παρατηρούμε σημαντική αύξηση της dc αγωγιμότητας κατά περίπου δύο τάξεις μεγέθους, μετά την τήξη του PEO. Επίσης παρατηρούμε ότι η εξάρτηση από τη θερμοκρασία είναι πιο ασθενής για $T > T_m^{\text{PEO}}$ από αυτή σε $T < T_m^{\text{PEO}}$. Κατά την τήξη του PEO αυξάνει το ποσοστό της άμορφης φάσης στην οποία λαμβάνει χώρα η μεταφορά των ιόντων με αποτέλεσμα να εμφανίζεται ένα σκαλοπάτι στην αγωγιμότητα. Κατά την τήξη του συμπλόκου εγχέονται ιόντα λιθίου στην άμορφη φάση και κατά συνέπεια στη θερμοκρασία αυτή εμφανίζεται ένα δεύτερο σκαλοπάτι. Το φαινόμενο αυτό είναι πολύ έντονο σε υψηλές συγκεντρώσεις, όπως η $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]=3:1$, όπου το μεγαλύτερο ποσοστό του λιθίου είναι δεσμευμένο στο σύμπλοκο. Αντίθετα σε χαμηλές συγκεντρώσεις το ποσοστό κρυστάλλωσης του συμπλόκου είναι μικρό και κατά συνέπεια και ο αριθμός των εγχεόμενων ιόντων λιθίου είναι επίσης μικρός.

Στα σχήματα 5.13(β) και 5.14(β) γίνεται η σύγκριση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της αγωγιμότητας σε μια κανονικοποιημένη θερμοκρασία, $T_m^{\text{compl.}}/T$,



Σχήμα 5.16: Ιοντική αγωγιμότητα του $(\text{PEO})_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ για τρία διαφορετικά μοριακά βάρη του PEO. Στο ένθετο φαίνεται η αγωγιμότητα για το $(\text{PEO})_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (τρίγωνα) και για το $(\text{PEO})_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (κύκλοι) σε κανονικοποιημένη θερμοκρασία, $T = 0.95 T_m^{\text{compl.}}$, σε συνάρτηση με το μοριακό βάρος.

ως προς την τήξη του συμπλόκου για κάθε σύσταση. Παρατηρούμε ότι η αγωγιμότητα αυξάνεται καθώς ελαττώνεται η συγκέντρωση του λιθίου και πλησιάζει μία μέγιστη τιμή για τη μικρότερη σύσταση $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]=12:1$. Μια συνοπτική εικόνα της αγωγιμότητας για όλες τις υπό μελέτη συστάσεις και τα διάφορα μοριακά βάρη φαίνεται στο σχήμα 5.15. Η σύγκριση γίνεται σε τρεις κανονικοποιημένες θερμοκρασίες λίγο πριν την τήξη του συμπλόκου, $T = 0.95 T_m^{\text{compl.}}$, λίγο επάνω από την τήξη του PEO, $T = 1.05 T_m^{\text{PEO}}$, και λίγο πριν την τήξη του PEO, $T = 0.95 T_m^{\text{PEO}}$. Από το σχήμα φαίνεται ξεκάθαρα το γεγονός ότι η σύσταση με τη μικρότερη συγκέντρωση σε ιόντα λιθίου παρουσιάζει την υψηλότερη αγωγιμότητα. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει το σημαντικό ρόλο της άμορφης φάσης στην οποία εγχόνται τα ιόντα κατά τη σταδιακή τήξη του συμπλόκου.

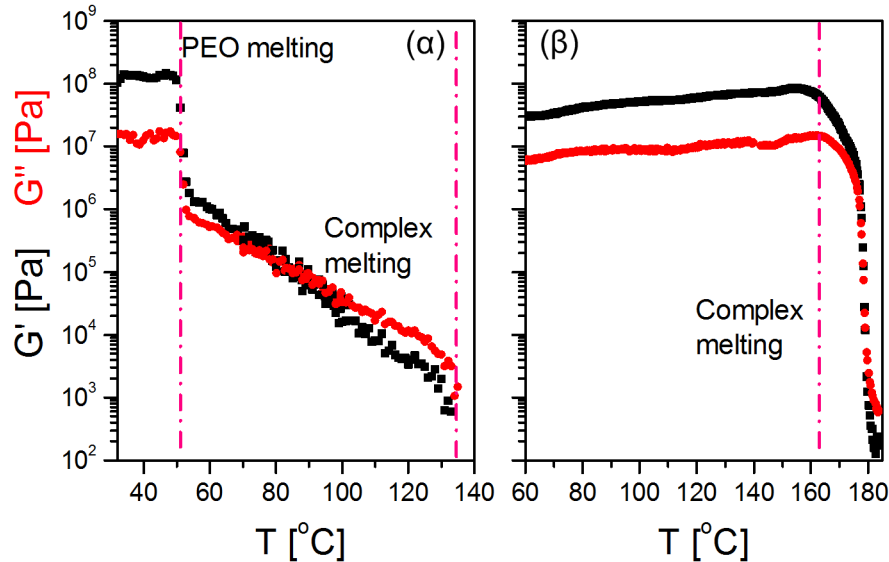
Η εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας, για το σύστημα $(\text{PEO})_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$, από το μοριακό βάρος του PEO φαίνεται στο σχήμα 5.16. Φαίνεται ότι η αγωγιμότητα δε διαφοροποιείται ουσιαστικά με το μοριακό βάρος. Ίσως να υπάρχει κάποια εξάρτηση για θερμοκρασίες κάτω από την τήξη του PEO όπου το μοριακό βάρος παίζει σημαντικό ρόλο στην πυρηνογένεση και στην κινητική της κρυστάλλωσης. Στο ίδιο σχήμα στο ένθετο υπάρχει η εξάρτηση της

αγωγιμότητας από το μοριακό βάρος για τα συστήματα $(\text{PEO})_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ και $(\text{PEO})_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ σε κανονικοποιημένη θερμοκρασία λίγο πριν την τήξη του συμπλόκου ($T = 0.95T_m^{\text{comp.}}$). Η εξάρτηση είναι ασθενής γεγονός που σημαίνει ότι το μήκος της αλυσίδας δεν αποτελεί παράμετρο που υπεισέρχεται στο μηχανισμό μεταφοράς των ιόντων. Βέβαια η παρατήρηση αυτή ισχύει για μεγάλα μοριακά βάρη, πάνω από το όριο το εναγκαλισμού των αλυσίδων του PEO (περίπου 3kg/mol) [106, 107].

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας δεν υπακούει ούτε σε Arrhenius ούτε σε VFT συμπεριφορά, αλλά υπάρχει μια πιο πολύπλοκη εξάρτηση η οποία υποδηλώνει και τις συνεχείς δομικές αλλαγές που συμβαίνουν κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η κύρια συνεισφορά στην αγωγιμότητα προέρχεται από την άμορφη φάση η οποία είναι εμπλουτισμένη σε ιόντα λιθίου. Παρόλα αυτά υπάρχει μια πολύ μικρή συνεισφορά από την κρυσταλλική φάση του συμπλόκου. Ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης $(\text{PEO})_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$, στον οποίο εμφανίζεται και το μεγαλύτερο ποσοστό κρυστάλλωσης του PEO, είναι αυτός που παρουσιάζει και τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα μεταξύ των συστημάτων που μελετήθηκαν. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι αφενός υπάρχει μια συνεχής τροφοδοσία ιόντων που προέρχονται από τη συνεχόμενη τήξη του συμπλόκου και απ' ετέρου τηγμένες περιοχές PEO στις οποίες εγχέονται και μεταφέρονται τα ιόντα.

5.6 Ιξωδοελαστική συμπεριφορά

Το PEO είναι ένα εύκαμπτο πολυμερές και σε θερμοκρασίες πάνω από 60°C , όπου είναι τηγμένο έχει την τάση να ρέει. Το ερώτημα που τίθεται είναι ποια είναι η επίδραση του LiCF_3SO_3 στα ρεολογικά χαρακτηριστικά του συστήματος. Για να μελετηθεί η μηχανική συμπεριφορά διεξάχθηκαν πειράματα ρεολογίας σε δύο από τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες του τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ με $x = 12$ και 4. Η γραμμική περιοχή απόκρισης προσδιορίστηκε με σάρωση σε ένα εύρος πλατών παραμόρφωσης, όπου βρέθηκε ότι το σύμπλοκο είναι αρκετά ευαίσθητο στο μέγεθος της παραμόρφωσης και η συμπεριφορά γρήγορα μετατρέπεται σε μη γραμμική. Έτσι λοιπόν χρησιμοποιήθηκαν χαμηλά πλάτη παραμόρφωσης μεταξύ 0.02% και 0.05% για να εξασφαλιστεί η γραμμική συμπεριφορά. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας (μέτρο αποθήκευσης G' και μέτρο απωλειών G'') φαίνεται στο σχήμα 5.17 για δύο αντιπροσωπευτικά συστήματα $(\text{PEO})_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ και $(\text{PEO})_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$, με μοριακό βάρος PEO 22kg/mol . Το μέτρο ελαστικότητας του συστήματος σύστασης 12 : 1 παρουσιάζει ελαστική συμπεριφορά για θερμοκρασίες κάτω από τους 50°C . Στη συνέχεια υπάρχει μια περιοχή θερμοκρασιών όπου G' είναι περίπου ίσο με το G'' και τέλος υπάρχει η μετάβαση στην υγρή φάση σε θερμοκρασίες πάνω από

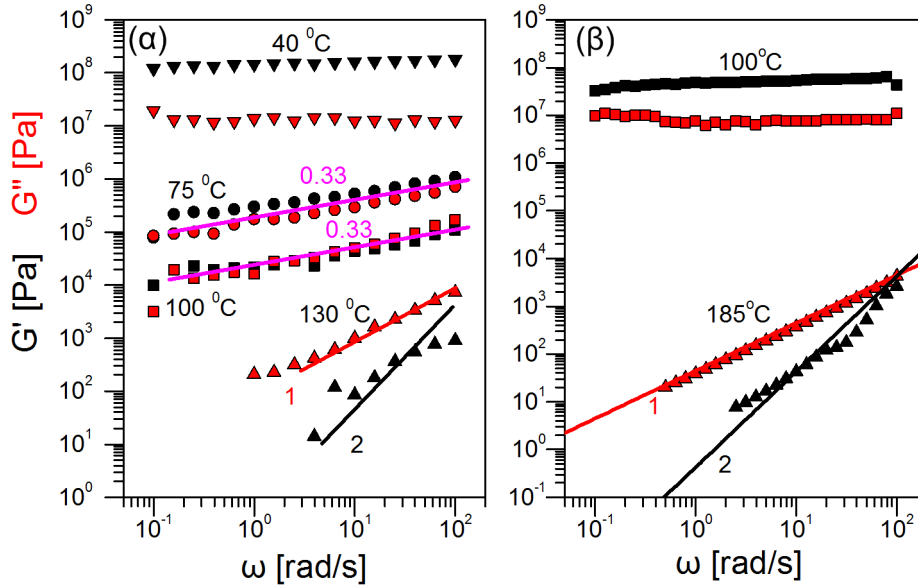


Σχήμα 5.17: Μέτρο αποθήκευσης (τετράγωνα) και απωλειών (κύκλοι) για τα συστήματα (α) $(\text{PEO})_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ και (β) $(\text{PEO})_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι 2 K/min και η συχνότητα $\omega = 10\text{ rad/s}$.

130 °C.

Οι ελαστικές ιδιότητες στις χαμηλές θερμοκρασίες οφείλονται στην ύπαρξη τόσο του κρυσταλλικού PEO όσο στο σύμπλοκο. Η αυξημένη θερμοκρασία υάλου σε σχέση με το καθαρό PEO, που εμφανίζεται στις μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, υπονοεί την ύπαρξη μιας άμορφης φάσης στην οποία τα ιόντα λιθίου σχηματίζουν δεσμούς ιόντος - διπόλου με το PEO. Μόλις τηχθεί το PEO τα G' και G'' μεταβάλλονται παράλληλα κάτι που υποδηλώνει ότι υπάρχει μια συνεχής τήξη του συμπλόκου. Αντίθετα, στην περίπτωση του $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]=4:1$ το PEO δε μπορεί να κρυσταλλωθεί και η μοναδική οργανωμένη φάση είναι το σύμπλοκο, το οποίο παραμένει σταθερό μέχρι τη θερμοκρασία liquidus. Το σύμπλοκο χαρακτηρίζεται από ελαστική συμπεριφορά μέχρι τη θερμοκρασία τήξης (οπότε και περνάει στην υγρή φάση).

Αναλυτικές πληροφορίες σχετικά με τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες μπορούν να προκύψουν από τη μελέτη της απόκρισης των διαφόρων φάσεων με τη συχνότητα σε ισόθερμες συνθήκες. Στο σχήμα 5.18 φαίνεται η εξάρτηση των μέτρων ελαστικότητας, για τα δύο παραπάνω συστήματα, από τη συχνότητα για κάποιες επιλεγμένες θερμοκρασίες. Για το σύστημα με $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]=12:1$, σε θερμοκρασία 40 °C η συμπεριφορά είναι πλήρως ελαστική, με το G' πολύ



Σχήμα 5.18: Μέτρο αποθήκευσης (μαύρα σύμβολα) και απωλειών (κόκκινα σύμβολα) για τα συστήματα (α) $(\text{PEO})_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ και (β) $(\text{PEO})_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ σε επιλεγμένες θερμοκρασίες, σε συνάρτηση με τη συχνότητα.

μεγαλύτερο από το G'' , και προέρχεται από την ύπαρξη των κρυστάλλων του PEO και του συμπλόκου. Στους 75°C το G' είναι μεγαλύτερο από το G'' , με εξάρτηση $\omega^{1/3}$ από τη συχνότητα. Στους 100°C το G' είναι σχεδόν ίσο με το G'' , με την ίδια εξάρτηση $\omega^{1/3}$ από τη συχνότητα. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με την εμφάνιση μιας πολύ αργής διαδικασίας ηρέμησης που προέρχεται από τις μορφολογικές αναδιαμορφώσεις που λαμβάνουν χώρα εξαιτίας της ύπαρξης του συμπλόκου. Η συμπεριφορά αυτή θυμίζει τον τρόπο εξέλιξης συστημάτων κοντά στο σημείο γέλης (gel point) [108, 109] καθώς επίσης και τη συμπεριφορά νανοφασικά διαχωρισμένων συμπολυμερών [110, 111, 112]. Στην πρώτη περίπτωση η αρχική κατάσταση sol χαρακτηρίζεται από μια εξάρτηση της μορφής $G' \sim \omega^2$ και $G'' \sim \omega^1$ ενώ στην τελική κατάσταση γέλης δεν υπάρχει εξάρτηση από τη συχνότητα, $G' \sim G'' \sim \omega^0$. Επάνω στο σημείο μετάβασης η συχνότητα εμφανίζεται με κάποιον εκθέτη [108, 109]. Στην περίπτωση των συμπολυμερών [110, 111, 112], ανάλογα με νανοφασική μορφολογία, έχουν παρατηρηθεί ανάλογες εξαρτήσεις ($G' \sim G'' \sim \omega^{1/2}$ για φυλλοειδείς μεσοφάσεις και $G' \sim G'' \sim \omega^{1/4}$ για κυλινδρικές μεσοφάσεις). Τέλος στους 130°C , επάνω από τη θερμοκρασία liquidus, παρατηρείται ο μηχανισμός χαλάρωσης ολόκληρης της αλυσίδας με εξαρτήσεις από τη συχνότητα $G' \sim \omega^2$ και $G'' \sim \omega^1$.

Για το σύστημα μεγαλύτερης συγκέντρωσης, $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]=4:1$ η απόκριση

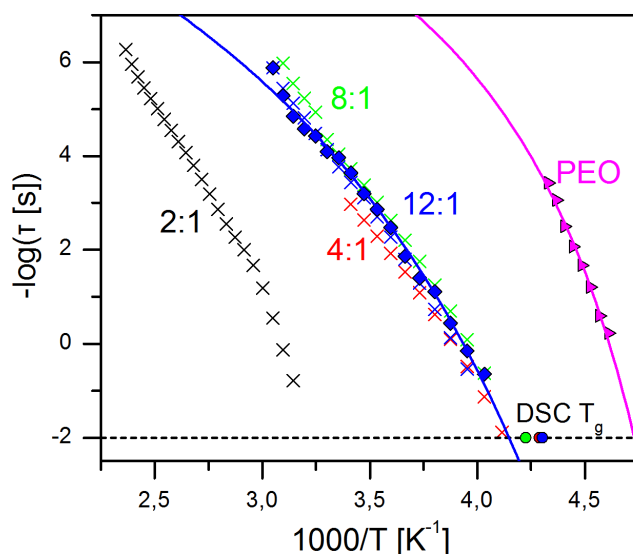
στους 100°C υποδηλώνει χαρακτηριστική ελαστική συμπεριφορά, με κάποια ένδειξη ύπαρξης ενός αργού μηχανισμού που συνοδεύει την αναδιοργάνωση του συμπλόκου. Έτσι παρατηρούμε ότι οι μηχανικές ιδιότητες του συμπλόκου κοντά στη στοιχειομετρική σύσταση είναι ουσιαστικά διαφορετικές από τη συμπεριφορά των δομών που εμφανίζονται σε πιο χαμηλές συγκεντρώσεις άλατος. Παρά το γεγονός ότι το σύμπλοκο έχει και την ίδια δομή σε όλες τις συστάσεις, παρατηρούμε μια αλλαγή από ιξωδοελαστική σε ελαστική συμπεριφορά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση σε LiCF_3SO_3 . Βασικό ρόλο στη διαφοροποίηση αυτή παίζει η ύπαρξη της άμορφης φάσης στις χαμηλές συγκεντρώσεις άλατος.

Έτσι λοιπόν παρατηρούμε ότι οι διάφορες φάσεις έχουν πολύ συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες. Για συστάσεις ίδιες ή κοντά στο στοιχειομετρικό $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]=3:1$ η ύπαρξη του συμπλόκου καθορίζει μια ελαστική συμπεριφορά. Παράλληλα υπάρχει και η ένδειξη για ύπαρξη ενός πάρα πολύ αργού μηχανισμού ηρέμησης. Αντίθετα στα πιο αραιά συστήματα ο συνδυασμός ενός συμπλόκου, μικρού βαθμού κρυσταλλικότητας, με την άμορφη φάση παρέχουν μια ιξωδοελαστική συμπεριφορά.

5.7 Εξάρτηση της ευκινησίας των ιόντων από την τμηματική κίνηση

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης ερευνήθηκε λεπτομερώς η σύνδεση της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας του PEO με τη μεταφορά των ιόντων. Στο καθαρό PEO τα φάσματα, από μετρήσεις Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, χαρακτηρίζονται από δύο σκαλοπάτια. Ένα σκαλοπάτι σε υψηλές συχνότητες το οποίο σχετίζεται με την τμηματική δυναμική και ένα δεύτερο σκαλοπάτι σε χαμηλότερες συχνότητες, στο σημείο τομής του πραγματικού μέρους ϵ' με το φανταστικό μέρος ϵ'' , το οποίο σχετίζεται με την αγωγιμότητα. Στην περίπτωση αυτή βέβαια η αγωγιμότητα οφείλεται σε ανεπιθύμητες προσμείξεις [113]. Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών του τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ δεν διακρίνονται δύο ανεξάρτητα σκαλοπάτια στα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, αλλά μόνο ένα το οποίο εμφανίζεται στην περιοχή της τομής των ϵ' και ϵ'' . Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι υπάρχει πλήρης σύζευξη μεταξύ τις τμηματικής κίνησης της αλυσίδας του PEO και της ιοντικής κίνησης.

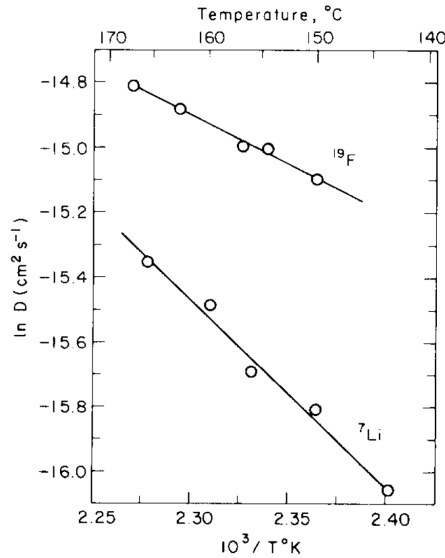
Στο σχήμα 5.19 απεικονίζονται οι διάφοροι χρόνοι κίνησης και η εξάρτηση αυτών από τη θερμοκρασία. Με σταυρούς παριστάνονται οι χρόνοι που προέρχονται από το σημείο τομής των ϵ' και ϵ'' και αποτελούν χαρακτηριστικό χρόνο κίνησης των ιόντων. Με γεμάτα σύμβολα παριστάνονται οι χρόνοι που σχετίζονται με την τμηματική κίνηση του συστήματος δηλαδή του α -μηχανισμού κίνησης. Από το σχήμα φαίνεται ότι ο α -μηχανισμός στους πολυμερικούς ηλε-



Σχήμα 5.19: Διάγραμμα Arrhenius των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης του α-μηχανισμού για το καθαρό PEO (ροζ τρίγωνα) και τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη $(\text{PEO})_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (μπλε τετράγωνα). Με σταυρούς συμβολίζονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι κίνησης των ιόντων (σημείο τομής των ϵ' και ϵ'') για όλα τα συστήματα τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$. Για χρόνο $\tau = 100\text{s}$ σημειώνονται οι θερμοκρασίες υάλου που προέρχονται από τις μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.

κτρολύτες έχει μετατοπιστεί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τον α-μηχανισμό του καθαρού PEO. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι ο α-μηχανισμός είναι διαφορετικής φύσεως στους ηλεκτρολύτες και στο καθαρό PEO. Για παράδειγμα στη σύσταση $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 4:1$, που πλησιάζει τη στοιχειομετρική, σχεδόν όλα τα οξυγόνα της αλυσίδας του PEO δημιουργούν δεσμούς ιόντος - διπόλου με τα ιόντα λιθίου. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αλυσίδα να γίνεται λιγότερο εύκαμπτη και να εμφανίζει υψηλότερη θερμοκρασία υάλου, όπως παρατηρήθηκε και στις μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.

Κατά την πραγματοποίηση των τοπικών τμηματικών κινήσεων θα πρέπει να συμμετέχουν και τα, δεσμευμένα στην αλυσίδα, κατιόντα και ανιόντα. Επομένως είναι προφανές το γεγονός ότι η δυναμική της τροποποιημένης αλυσίδας θα πρέπει να είναι συζευγμένη με τη μεταφορά των ιόντων. Το εντυπωσιακό είναι ότι η ίδια δυναμική παρατηρείται και στις μη στοιχειομετρικές συστάσεις $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 8:1$ και $12:1$. Πιθανόν σε αυτές τις περιπτώσεις η ύπαρξη του κρυσταλλικού PEO να αναγκάζει τα ιόντα να συγκεντρωθούν στις άμορφες περιοχές αυξάνοντας τοπικά την συγκέντρωση του συστήματος. Υπολογίστηκε ότι



Σχήμα 5.20: Διάγραμμα Arrhenius των συντελεστών διάχυσης των ανιόντων και των κατιόντων στο σύστημα $(\text{PEO})_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ από την αναφορά [114].

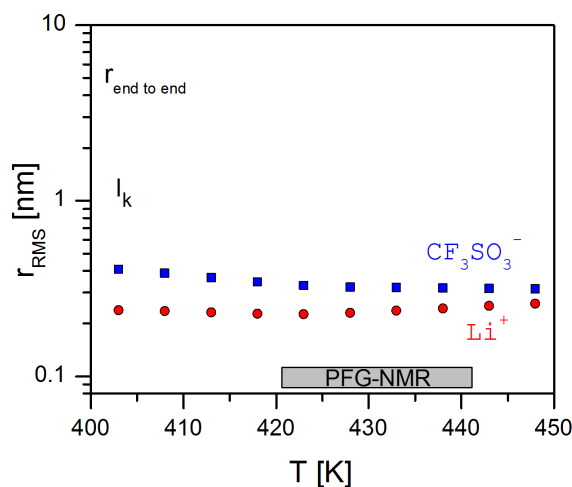
για το σύστημα με ονομαστική συγκέντρωση 12:1 η κρυστάλλωση του PEO σε ποσοστό 33% οδηγεί σε μια μέση τοπική συγκέντρωση $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]=8:1$. Παρομοίως για το σύστημα με ονομαστική συγκέντρωση 6:1 η κρυστάλλωση του PEO σε ποσοστό 14% οδηγεί σε μια μέση τοπική σύσταση στην άμορφη φάση $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]=5:1$.

Η τροποποιημένη τμηματική δυναμική είναι παρόμοια για όλα τα συστήματα του τύπου $(\text{PEO})_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ με εξαίρεση τη σύσταση $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]=2:1$, στην οποία το σύμπλοκο έχει διαφορετική δομή [86]. Ο μηχανισμός αυτός ακολουθεί την Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) εξάρτηση από τη θερμοκρασία που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (5.1)$$

όπου $\tau_0 (= 10^{-12}\text{s})$ είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος στο όριο πολύ υψηλών θερμοκρασιών, $B = 2520\text{K}$ είναι η παράμετρος ενεργοποίησης που αντιστοιχεί σε ενέργεια ενεργοποίησης 21kJ/mol και $T_0 = 163\text{K}$ είναι η ιδανική θερμοκρασία υάλου. Ο αντίστοιχος μηχανισμός για το καθαρό PEO περιγράφεται από τις τιμές $\tau_0 = 10^{-12}\text{s}$, $B = 1030\text{K}$ και $T_0 = 179\text{K}$.

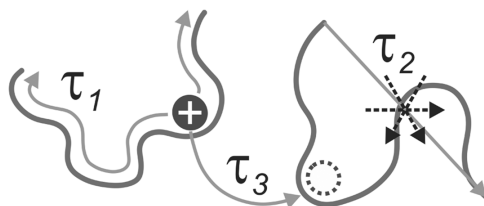
Μια εκτίμηση για τα χαρακτηριστικά μήκη της ιοντικής κίνησης μπορεί να γίνει συνδυάζοντας τους χρόνους ιοντικής κίνησης, που έχουν εξαχθεί, με δεδομένα για το συντελεστή διάχυσης PEG-NMR της βιβλιογραφίας. Οι Bhat-



Σχήμα 5.21: Μέση ελεύθερη διαδρομή της ιοντικής κίνησης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το σύστημα $(\text{PEO})_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ υπολογισμένη από τη σχέση Einstein-Smoluchowski. Η γκρι περιοχή αποτελεί το πραγματικό εύρος θερμοκρασιών στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις NMR. Η διακεκομμένη γραμμή σημειώνει το μήκος Khun ενώ η διακεκομμένη με τελείες γραμμή σημειώνει την απόσταση αρχής-τέλους, end-to-end, της αλυσίδας [114].

tacharja et. al. αναφέρουν τους συντελεστές διάχυσης για το ανιόν και το κατιόν στον πολυμερικό ηλεκτρολύτη $(\text{PEO})_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ [114], σε περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 150°C και 168°C , όπως φαίνεται στο σχήμα 5.20, δηλαδή σε $T > T_m^{\text{compl.}}$ του συμπλόκου.

Υποθέτουμε ότι υπάρχει Arrhenius θερμοκρασιακή εξάρτηση για τους συντελεστές διάχυσης του ανιόντος και του κατιόντος, όπως αναφέρεται στην παραπάνω εργασία, και χρησιμοποιούμε τους χαρακτηριστικούς χρόνους που προήλθαν από τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (σχήμα 5.19). Επίσης υποθέτουμε ότι ισχύει η εξίσωση Einstein-Smoluchowski, $D = \frac{\langle r^2 \rangle}{6\tau}$, στα υπό μελέτη συστήματα, η οποία σχετίζει τα μικροσκοπικά χαρακτηριστικά, όπως η μέση μετατόπιση και ο χρόνος κίνησης με το μακροσκοπικό μέγεθος του συντελεστή διάχυσης, και η οποία περιγράφει την κίνηση Brown. Η ιοντική διάχυση σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία liquidus είναι ένα σύνθετο φαινόμενο στο οποίο υπεισέρχεται η κίνηση ιόντων σε αλυσίδες που συμμετέχουν στο σύμπλοκο όσο και η μεταφορά των ιόντων στις άμορφες περιοχές. Η πρώτη κίνηση απέχει πολύ από το μοντέλο της εξίσωσης Einstein-Smoluchowski, παρόλα αυτά ο κύριος παράγοντας που καθορίζει την αγωγιμότητα είναι η διάχυση στις άμορφες περιοχές για τις οποίες προσεγγίζεται ο τυχαίος περίπατος των ιόντων. Στο σχήμα 5.21 φαίνεται το πραγματικό εύρος θερμοκρασιών για



Σχήμα 5.22: Σχηματικά αναπαράσταση των τριών διαφορετικών μηχανισμών μεταφοράς του κατιόντος στους ηλεκτρολύτες PEO-salt και των αντίστοιχων χαρακτηριστικών χρόνων. Το κατιόν σε χρόνο τ_1 διατρέχει ολόκληρη την αλυσίδα, ο χρόνος τ_2 είναι ένα ενεργός χρόνος Rouse και ο χρόνος τ_3 αντιστοιχεί στη μεταπήδηση του κατιόντος από αλυσίδα σε αλυσίδα [118].

τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις NMR. Οι υπολογισμοί έγιναν με παρεχολή του συντελεστή διάχυσης πέρα από τα όρια των μετρήσεων. Παρατηρούμε ότι το ανιόν διανύει μεγαλύτερη μέση ελεύθερη διαδρομή κατά τη μεταφορά του από το κατιόν. Ταυτόχρονα τα δύο μήκη είναι μικρότερα από το μήκος Kuhn, l_k , του πολυμερούς [115]. Δεδομένων των παραπάνω υποθέσεων μπορούμε να πούμε ότι υπεύθυνα για την μετρούμενη αγωγιμότητα είναι τοπικά άλματα των ιόντων μεταξύ γειτονικών μονομερών της αλυσίδας του PEO. Οι Heuer et al, χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις στις μελέτες τους, ανέπτυξαν ένα μοντέλο με βάση το οποίο η διάχυση των ιόντων λιθίου λαμβάνει χώρα μέσω τριών μηχανισμών όπως φαίνεται στο σχήμα 5.22 [116, 117, 118]. Ο καθένας από αυτούς χαρακτηρίζεται από μια συγκεκριμένη χρονική κλίμακα. Έτσι καταλήγουν σε ένα χαρακτηριστικό χρόνο κατά τον οποίο τα ιόντα λιθίου εξερευνούν ολόκληρη την αλυσίδα. Ένας δεύτερος χρόνος συνδέεται με την τμηματική κίνηση και την κίνηση Rouse της κάθε αλυσίδας. Τέλος ο τρίτος μηχανισμός περιγράφεται από το χρόνο μεταπήδησης των ιόντων λιθίου μεταξύ δύο αλυσίδων. Κατά το χρόνο αυτό το κατιόν σχηματίζει δεσμούς ιόντος - διπόλου και με τις δύο αλυσίδες ταυτόχρονα. Το συμπέρασμα από αυτή τη μελέτη είναι ότι η ευκινησία των τμημάτων της αλυσίδας είναι αυτή που καθορίζει τη διάχυση των ιόντων. Συγκρίνοντάς τα με τα δικά μας αποτελέσματα εμείς παρατηρούμε μόνο έναν χαρακτηριστικό χρόνο κίνησης εξαιτίας της τμηματικής κίνησης της τροποποιημένης αλυσίδας.

5.8 Συμπεράσματα

Κατά τη μελέτη των πολυμερικών ηλεκτρολυτών του τύπου $(PEO)_x LiCF_3SO_3$ έγινε συσχέτιση των δομικών χαρακτηριστικών με τις τοπικές κινήσεις των ιόντων και της αλυσίδας καθώς επίσης και την συνολικής ιοντικής αγωγιμότητας.

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου είναι ίδια με αυτή του $(PEO)_3LiCF_3SO_3$ ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης σε άλας. Η θέρμανση των συστημάτων μη στοιχειομετρικής σύστασης έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή τήξη του συμπλόκου. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένα σημαντικό δομικό χαρακτηριστικό αφού οδηγεί στη σταδιακή απελευθέρωση ιόντων στην άμορφη φάση. Αντίθετα το σύμπλοκο που δημιουργείται κοντά στη στοιχειομετρική σύσταση είναι σταθερό μέχρι τη θερμοκρασία liquidus.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής βρέθηκαν δύο μηχανισμοί ιοντικής αγωγιμότητας. Ο πρώτος αφορά στη κρυσταλλική φάση του συμπλόκου με ένα μέγιστο $5 \times 10^{-5} S/cm$ λίγο πριν την τήξη του. Αυτός αποτελεί και τον μοναδικό μηχανισμό ιοντικής μεταφοράς για μεγάλες συγκεντρώσεις σε άλας. Ο δεύτερος μηχανισμός λαμβάνει χώρα στην άμορφη φάση, όπου εγχέονται τα ιόντα καθώς τήχεται σταδιακά το σύμπλοκο, και αφορά σε μικρές συγκεντρώσεις άλατος κάτω από τη στοιχειομετρική σύσταση. Από τις διαφορετικές συστάσεις που μελετήθηκαν βρέθηκε ότι ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης $(PEO)_{12}LiCF_3SO_3$ με τη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα σε PEO είναι αυτός με τη μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα. Οι συνεχόμενες δομικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα κατά την τήξη του συμπλόκου οδηγούν σε μια εξάρτηση της dc αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία η οποία δεν είναι ούτε Arrhenius αλλά ούτε και VFT. Βρέθηκε ότι η τμηματική κίνηση του πολυμερούς είναι πλήρως συζευγμένη με τη μεταφορά των ιόντων σε όλες τις συστάσεις. Συνδυάζοντας τα δεδομένα από πειράματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας με αυτά από πειράματα NMR της βιβλιογραφίας, που αφορούσαν στο συντελεστή διάχυσης των ανιόντων και των κατιόντων, οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι η μετρούμενη αγωγιμότητα προέρχεται εξαιτίας τοπικών ιοντικών αλμάτων με μήκος μικρότερο από το χαρακτηριστικό μήκος τμήματος της αλυσίδας.

Οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των πολυμερικών ηλεκτρολυτών που μελετήθηκαν αποκάλυψε ότι οι διάφορες φάσεις έχουν συγκεκριμένες ιξωδοελαστικές υπογραφές. Το σύμπλοκο που δημιουργείται κοντά στη στοιχειομετρική αναλογία έχει μια ελαστική συμπεριφορά ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζουν μια ιξωδοελαστική συμπεριφορά η οποία συνοδεύεται από έναν πάρα πολύ αργό μηχανισμό χαλάρωσης.

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε παρέχει το απαραίτητο υπόβαθρο για τη διερεύνηση της ιοντικής αγωγιμότητας σε στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες ετερογενών συστημάτων, όπως τα συμπολυμερή. Στα συστήματα αυτή η μεταφορά των ιόντων γίνεται επιλεκτικά μέσω της φάσης του PEO και κατά συνέπεια η σύγκριση με τους ηλεκτρολύτες ομοπολυμερούς $(PEO)_xLiCF_3SO_3$ είναι απαραίτητη.

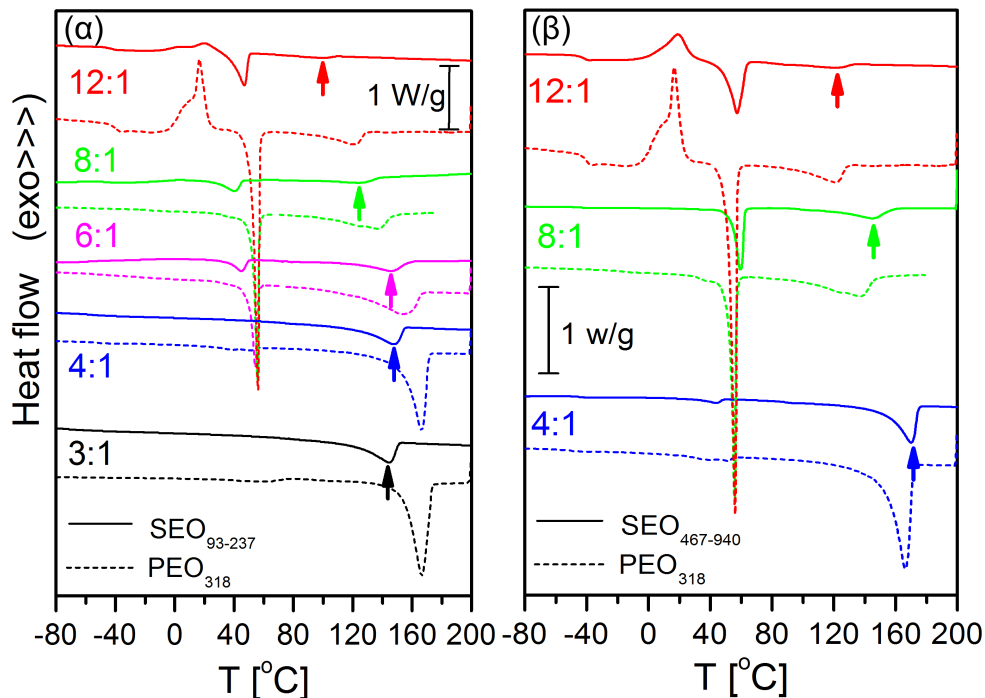
Κεφάλαιο 6

Ηλεκτρολυτικά Συστήματα Συσταδικών Συμπολυμερών

6.1 Το ηλεκτρολυτικό σύστημα PS-*b*-PEO / $LiCF_3SO_3$

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν δύο ηλεκτρολυτικά συστήματα δυσσταδικών συμπολυμερών το PS-*b*-PEO και το PI-*b*-PEO. Τα συστήματα αυτά είναι εμπλουτισμένα με τις συγκεντρώσεις $[EO]:[Li^+]=12, 8, 6, 4,$ και $3:1$ στο άλας $LiCF_3SO_3$. Το κλάσμα όγκου της φάσης του PEO είναι κοντά στο 50% και επομένως, όπως θα περιγραφεί πιο αναλυτικά στη συνέχεια, τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν νανοφασικό διαχωρισμό και διαμορφώνονται σε φυλλοειδή διάταξη. Κατά την εργασία αυτή μελετήθηκε η επίδραση των δομών που σχηματίζονται, στη δυναμική συμπεριφορά και στην ιοντική αγωγιμότητα.

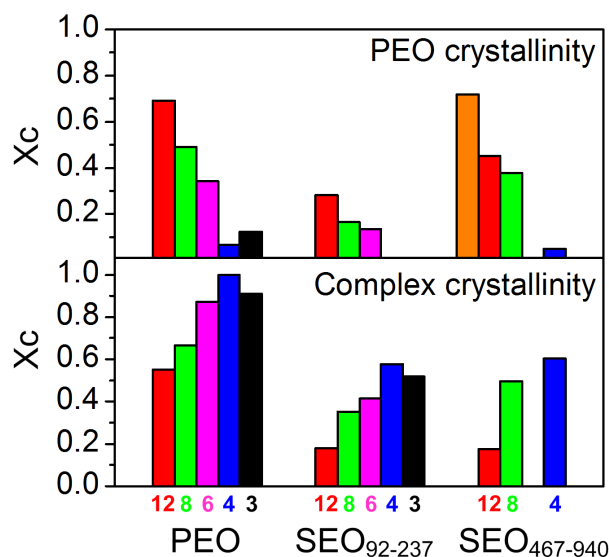
Μελετήθηκαν δύο διαφορετικά συμπολυμερή PS-*b*-PEO, ένα μικρού μοριακού βάρους 20.1 kg/mol και ένα μεγάλου μοριακού βάρους 90 kg/mol . Πιο αναλυτικά, το μικρού μοριακού βάρους σύστημα αποτελείται από μια συστάδα πολυστυρενίου με μοριακό βάρος 9650 g/mol και μια συστάδα πολυαιθυλενοξειδίου με μοριακό βάρος 10450 g/mol . Το κλάσμα όγκου του PEO στο σύστημα αυτό είναι $f = 0.507$. Στο εξής το σύστημα αυτό θα συμβολίζεται ως SEO_{92-237} , όπου ο δείκτης αναφέρει τον αριθμό των μονομερών του PS και του PEO αντίστοιχα. Στο σύστημα PS-*b*-PEO μεγάλου μοριακού βάρους τα επιμέρους μοριακά βάρη των συστάδων είναι 48.6 kg/mol και 41.4 kg/mol για το PS και το PEO αντίστοιχα, ενώ το κλάσμα όγκου του PEO στην περίπτωση αυτή είναι $f = 0.448$. Στο εξής το σύστημα αυτό θα συμβολίζεται ως $SEO_{467-940}$ σύμφωνα με την παραπάνω σύμβαση.



Σχήμα 6.1: Με συνεχείς γραμμές σημειώνονται τα θερμογραφήματα κατά τη θέρμανση των (α) $SEO_{93-237}/LiCF_3SO_3$ και (β) $SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$ για διάφορες συγκεντρώσεις άλατος. Με διακεκομμένες γραμμές σημειώνονται τα θερμογραφήματα του ομοπολυμερούς PEO στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις.

6.1.1 Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά

Τα συστήματα αυτά μελετήθηκαν αρχικά με την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, ώστε να σχηματιστεί μια πρώτη εικόνα σχετικά με τις πιθανές φάσεις ισορροπίας. Στο σχήμα 6.1(α) φαίνονται τα θερμογραφήματα για τους ηλεκτρολύτες συμπολυμερούς, μικρού μοριακού βάρους, $SEO_{93-237}/LiCF_3SO_3$. Παρατηρούμε ότι η ποιοτική συμπεριφορά είναι ίδια με αυτή των ηλεκτρολυτών του ομοπολυμερούς PEO. Στο σύστημα χαμηλής συγκέντρωσης, $[EO] : [Li^+] = 12:1$, εμφανίζεται η χαρακτηριστική ψυχρή κρυστάλλωση, κατά την οποία σχηματίζονται οι κρύσταλλοι του PEO και του συμπλόκου. Την κρυστάλλωση ακολουθεί αμέσως η τήξη του PEO, σε θερμοκρασία περίπου $47^\circ C$, ενώ στη συνέχεια υπάρχει μια πλατιά κορυφή εξαιτίας της τήξης του συμπλόκου, με μέγιστο στους $99^\circ C$. Στο σύστημα με συγκέντρωση $[EO] : [Li^+] = 8:1$, παρατηρείται και πάλι η τήξη του PEO στην ίδια περίπου θερμοκρασία, $40^\circ C$,



Σχήμα 6.2: Τα υπολογισμένα ποσοστά κρυστάλλωσης του PEO και του συμπλόκου, για τους ηλεκτρολύτες του ομοπολυμερούς (με μοριακό βάρος για το PEO 14 kg/mol) και των δισυσταδικών συμπολυμερών.

ενώ το σύμπλοκο τήκεται σε υψηλότερη θερμοκρασία, 125 °C. Παρόμοια συμπεριφορά έχει και το σύστημα με $[EO] : [Li^+] = 6:1$ με θερμοκρασίες τήξης του PEO και του συμπλόκου στους 45 °C και 146 °C αντίστοιχα. Τέλος στις μεγάλες συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν, δηλαδή $[EO] : [Li^+] = 4:1$ και $[EO] : [Li^+] = 3:1$, η κρυστάλλωση του PEO καταστέλλεται, αφού ολόκληρη ή σχεδόν ολόκληρη η αλυσίδα του PEO είναι κατειλημμένη από τα ιόντα λιθίου. Το σύμπλοκο εμφανίζει ένα μέγιστο στη θερμοκρασία τήξης, 147 °C, για τη σύσταση $[EO] : [Li^+] = 4:1$ και μειώνεται ελαφρώς για τη σύσταση 3:1 στους 144 °C. Οι θερμοκρασίες τήξης του PEO και του συμπλόκου, καθώς επίσης και το ποσοστό κρυστάλλωσης του PEO συνοψίζονται στον πίνακα 6.1. Στο σχήμα 6.2 παρουσιάζονται τα υπολογισμένα ποσοστά κρυστάλλωσης του PEO και του συμπλόκου. Στην περίπτωση του ομοπολυμερούς παρατηρούμε ξεκάθαρα το γεγονός ότι η ανάπτυξη του συμπλόκου λαμβάνει χώρα σε βάρος της ανάπτυξης του κρυστάλλου του PEO (η ίδια τάση υπάρχει και στα δισυσταδικά συμπολυμερή).

Στο σχήμα 6.1(β) φαίνονται τα θερμογραφήματα για τους ηλεκτρολύτες συμπολυμερών, μεγάλου μοριακού βάρους, $SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$. Και σε αυτή την περίπτωση έχουμε όμοια συμπεριφορά τόσο με τους ηλεκτρολύτες συμπολυμερούς χαμηλού μοριακού βάρους όσο και με τους ηλεκτρολύτες του ομοπολυμερούς. Η ψυχρή κρυστάλλωση κατά την οποία σχηματίζονται οι κρύσταλλοι

του PEO και του συμπλόκου είναι και πάλι ένα χαρακτηριστικό στοιχείο του συστήματος χαμηλής συγκέντρωσης άλατος. Στο σύστημα χαμηλής συγκέντρωσης, $[EO] : [Li^+] = 12:1$, η τήξη του PEO συμβαίνει σε θερμοκρασία $57\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ η κορυφή εξαιτίας της τήξης του συμπλόκου εμφανίζεται σε θερμοκρασία $121\text{ }^\circ\text{C}$. Στο σύστημα με συγκέντρωση $[EO] : [Li^+] = 8:1$, η τήξη του PEO εμφανίζεται και πάλι στους $57\text{ }^\circ\text{C}$ περίπου, ενώ το σύμπλοκο τήκεται στους $132\text{ }^\circ\text{C}$. Τέλος στη μεγάλη συγκέντρωση $[EO] : [Li^+] = 4:1$, η κρυστάλλωση του PEO απουσιάζει, ενώ το σύμπλοκο τήκεται στους $170\text{ }^\circ\text{C}$. Παρατηρούμε ότι στο μεγάλο μοριακού βάρους σύστημα όλες οι θερμοκρασίες τόσο για την τήξη του PEO όσο και του συμπλόκου εμφανίζονται υψηλότερες, για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις σε άλας. Τα δεδομένα από τα θερμογραφήματα του σχήματος 6.1(β) συνοψίζονται στον πίνακα 6.1.

Γενικά παρατηρούμε ότι το ποσοστό κρυστάλλωσης τόσο του PEO όσο και του συμπλόκου είναι μειωμένο σε σχέση με την περίπτωση του ομοπολυμερούς για όλες τις συστάσεις. Επίσης χαρακτηριστική είναι η απουσία κρυστάλλωσης του PEO στο σύστημα μεγάλης συγκέντρωσης $[EO] : [Li^+] = 4:1$. Φαίνεται ότι παρόλο το γεγονός ότι και οι δύο κρυσταλλικές δομές αναπτύσσονται στη φάση του PEO η ύπαρξη του πολυστυρενίου με τη διεπιφάνεια καθώς και την πιθανή έκταση των αλυσίδων (χN) επηρεάζει τα ποσοστά κρυστάλλωσης.

Πίνακας 6.1: Θερμοδυναμικά δεδομένα για τα ηλεκτρολυτικά συστήματα διυσταδικών συμπολυμερών $SEO/LiCF_3SO_3$

Σύστημα	T_m^{PEO} ($^\circ\text{C}$)	X_c^{PEO} (%)	T_m^{compl} ($^\circ\text{C}$)
$SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ 12:1	46.7	28	99.1
$SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ 8:1	40.1	17	125
$SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ 6:1	45.0	14	146
$SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ 4:1	-	-	147
$SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ 3:1	-	-	144
$SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$ 12:1	57.1	45.2	121
$SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$ 8:1	56.6	37.8	132
$SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$ 4:1	44.1	4.97	170

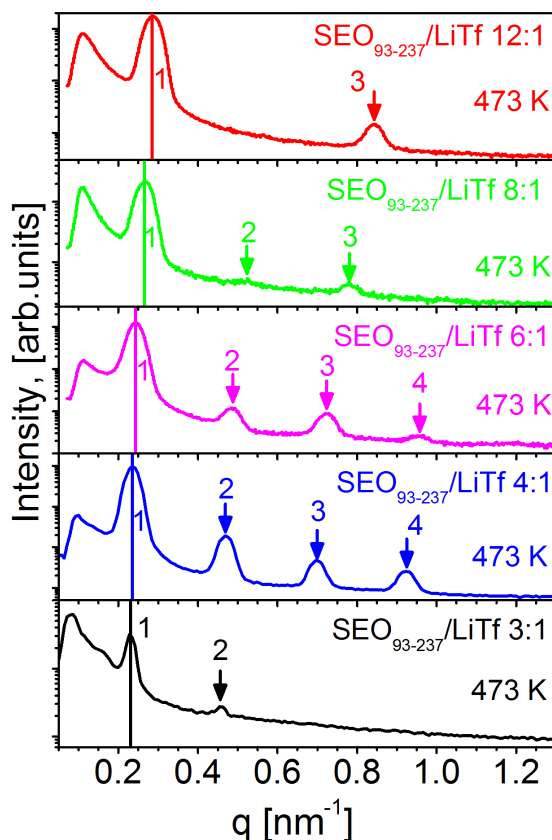
6.1.2 Χαρακτηριστικές δομές

Το πολυστυρένιο και το πολυαιθινοξείδιο είναι δύο πολυμερή τα οποία εξαιτίας της διαφορετικής πολωσιμότητας δεν μπορούν να αναμειχθούν μεταξύ τους.

Όταν τα δύο αυτά πολυμερή συνδεθούν στην ίδια αλυσίδα η τάση που έχουν να αποφεύγει το ένα το άλλο οδηγεί σε νανοφασικό διαχωρισμό και στη δημιουργία χαρακτηριστικών δομών. Τα συστήματα των ηλεκτρολυτών δισυσταδικών συμπολυμερών PS-*b*-PEO, μελετήθηκαν με την τεχνική σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες (SAXS). Στο σχήμα 6.3 φαίνονται οι γραφικές παραστάσεις της σχεδωζόμενης έντασης σε συνάρτηση με το κυματόνισμα, q , για τα συστήματα ηλεκτρολυτών μικρού μοριακού βάρους $SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$. Τα φάσματα αυτά έχουν ληφθεί σε θερμοκρασία 200 °C.

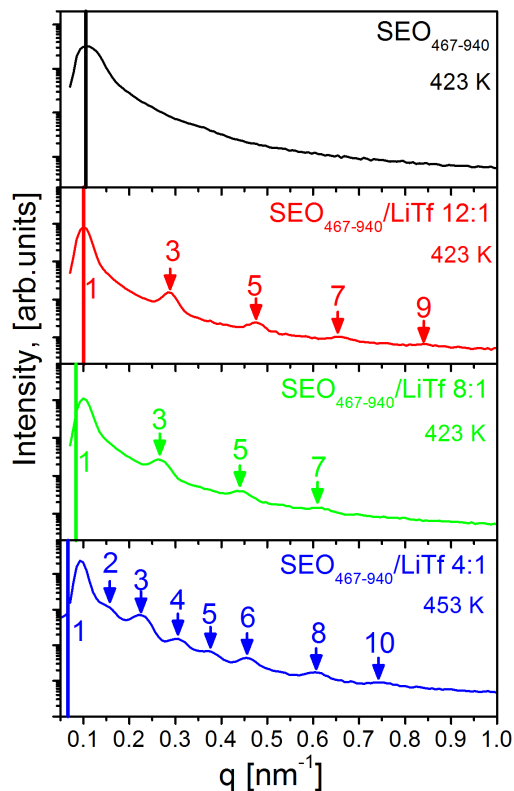
Ξεκινώντας από το σύστημα χαμηλής συγκέντρωσης σε άλας, $[EO] : [Li^+] = 12:1$, εμφανίζονται δύο κορυφές. Η πρώτη, με μέγιστο στα 0.285 nm^{-1} , αντιστοιχεί στην κύρια κορυφή ενώ η δεύτερη κορυφή που παρατηρείται στα 0.813 nm^{-1} αντιστοιχεί στο μέγιστο τρίτης τάξης. Το φάσμα αυτό αποκαλύπτει μια φυλλοειδή διάταξη. Από την θέση της κύριας κορυφής υπολογίζεται το πάχος με τη βοήθεια της σχέσης $d = 2\pi/q$, το οποίο προκύπτει 22.1 nm . Για τη σύσταση $[EO] : [Li^+] = 8:1$, στο φάσμα εμφανίζεται ισχυρά το κύριο μέγιστο, διακρίνεται το μέγιστο τρίτης τάξης και υπάρχει μια πολύ ασθενής κορυφή που αντιστοιχεί στο μέγιστο δεύτερης τάξης. Το κύριο μέγιστο βρίσκεται στη θέση 0.265 nm^{-1} , το οποίο αντιστοιχεί σε πάχος της φυλλοειδούς διάταξης 23.7 nm . Στο φάσμα του συστήματος $SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ 6:1 διακρίνονται πολύ καθαρά οι κορυφές μέχρι τέταρτης τάξης. Στο σύστημα αυτό το πάχος της φυλλοειδούς δομής υπολογίζεται σε 25.9 nm . Εξίσου ισχυρές κορυφές μέχρι τέταρτης τάξης διακρίνονται και στο σύστημα $[EO] : [Li^+] = 4:1$, με πάχος της φυλλοειδούς διαμόρφωσης 26.7 nm . Τέλος, στο σύστημα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση $[EO] : [Li^+] = 3:1$, το φάσμα παρουσιάζει την κύρια κορυφή και υπάρχει μια ένδειξη για την ύπαρξη και της κορυφής δεύτερης τάξης. Εδώ το πάχος της φυλλοειδούς διαμόρφωσης υπολογίζεται σε 27.3 nm . Από τη σύγκριση των φασμάτων είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος οδηγεί στην εμφάνιση κορυφών μεγαλύτερης τάξης. Αυτό σημαίνει ότι προκαλεί οργάνωση σε ευρύτερη κλίμακα στη φυλλοειδή διαμόρφωση. Αυτό συμβαίνει μέχρι να φτάσουμε στη στοιχειομετρική σύσταση, πάνω από την οποία καταστρέφεται η περιοδικότητα της δομής.

Στο σχήμα 6.4 παρουσιάζονται τα φάσματα που προήλθαν από πειράματα SAXS για τα συστήματα ηλεκτρολυτών μεγάλου μοριακού βάρους $SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$. Τα φάσματα αυτά έχουν ληφθεί σε θερμοκρασία 150 °C. Πρώτο φαίνεται το φάσμα του καθαρού συμπολυμερούς πριν ακόμα γίνει εμπολουτισμός με το άλας. Στο φάσμα υπάρχει μια ευρεία κορυφή σε μικρά κυματόνισμα γύρω από το $q = 0.101\text{ nm}^{-1}$, η οποία αντιστοιχεί σε ένα χαρακτηριστικό μήκος 59.8 nm . Η απουσία κορυφών μεγαλύτερης τάξης υποδηλώνει και την απουσία τάξης μεγαλύτερης εμβέλειας. Στα φάσματα του συστήματος χαμηλής συγκέντρωσης σε άλας, $[EO] : [Li^+] = 12:1$, εκτός από την κύρια κορυφή, εμφανίζονται και αυτές τρίτης και πέμπτης τάξης ενώ πιο αμυδρά διακρίνονται



Σχήμα 6.3: Καμπύλες σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες (SAXS), για τους ηλεκτρολύτες δισυσταδίων συμπολυμερών του συστήματος $SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$. Τα φάσματα αυτά αντιστοιχούν σε θερμοκρασία $200^\circ C$.

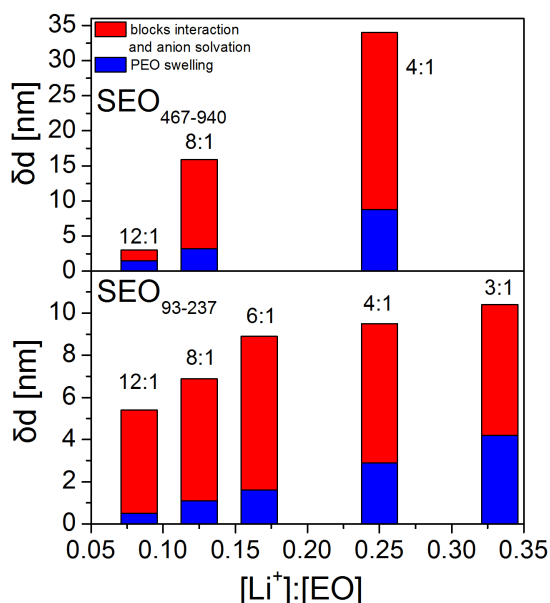
και οι κορυφές έβδομης και ένατης τάξης. Η σχετικά μικρή συγκέντρωση σε άλας που προστέθηκε έχει τεράστια επίδραση στο νανοφασικό διαχωρισμό και στην οργάνωση της δομής. Το γεγονός ότι εμφανίζονται μόνο οι κορυφές με περιττή τάξη σημαίνει ότι έχουμε στρώματα PS και PEO με το ίδιο πάχος. Η κύρια κορυφή βρίσκεται στη θέση $q = 0.101 \text{ nm}^{-1}$ η οποία αντιστοιχεί σε ένα χαρακτηριστικό μήκος 62.2 nm . Στο σύστημα $SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$ 8:1 εμφανίζονται και πάλι οι περιττές τάξεις των κορυφών μέχρι και αυτή έβδομης τάξης. Εδώ η θέση της κύριας κορυφής υπολογίζεται με βάση τις σχετικές θέσεις των κορυφών μεγαλύτερης τάξης σε $q = 0.083 \text{ nm}^{-1}$ και αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικό μήκος 75.7 nm . Η κύρια κορυφή βρίσκεται σε πολύ χαμηλά κυματανύσματα και δεν μπορεί να αναλυθεί από την πειραματική διάταξη. Τέλος για το σύστημα μεγάλης συγκέντρωσης σε άλας, $[EO] : [Li^+] = 4:1$,



Σχήμα 6.4: Καμπύλες σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες (SAXS) για τους ηλεκτρολύτες δισυσταδικών συμπολυμερών του συστήματος $SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$.

εμφανίζονται καθαρά και διακρίνονται όλες οι κορυφές μέχρι δέκατης τάξης. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση η κύρια κορυφή είναι εκτός των ορίων ανάλυσης της πειραματικής διάταξης και η θέση της υπολογίζεται με βάση τη σχετική θέση των υπόλοιπων κορυφών. Έτσι η κύρια κορυφή στην περίπτωση αυτή βρίσκεται σε $q = 0.067 \text{ nm}^{-1}$ με χαρακτηριστικό μήκος 93.8 nm .

Με βάση τις πληροφορίες που εξάγουμε από τα φάσματα των σχημάτων 6.3 και 6.4 συμπεραίνουμε ότι οι νανοπεριοχές που σχηματίζονται έχουν πολύ καλή οργάνωση σε ευρύτερη κλίμακα. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση σε άλας η κύρια κορυφή μετατοπίζεται σε μικρότερα κυματανύσματα. Το γεγονός αυτό είναι χαρακτηριστικό της αύξησης του πάχους της φυλλοειδούς διαμόρφωσης. Υπάρχουν τρεις παράγοντες οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν στην αλλαγή της γεωμετρίας τους περιοχών. Ο πρώτος παράγοντας είναι η μεταβολή της μέσης πυκνότητας. Το $LiCF_3SO_3$ εντοπίζεται μόνο στη φάση του PEO και κατά την



Σχήμα 6.5: Μεταβολή του πάχους της φυλλοειδούς δομής σε σχέση με την συγκέντρωση του άλατος, $[Li^+] : [EO]$, για τα δύο διαφορετικά μοριακά βάρη δισυσταδικών συμπολυμερών.

προσθήκη του έχει ως αποτέλεσμα τη διόγκωση της περιοχής του PEO. Ο δεύτερος παράγοντας έχει να κάνει με την αλληλεπίδραση μεταξύ των συστάδων PS και PEO. Ο σχηματισμός του συμπλόκου των ιόντων λιθίου με το PEO δημιουργεί μια τροποποιημένη αλυσίδα η οποία χαρακτηρίζεται από μια ενεργό παράμετρο αλληλεπίδρασης, χ_{eff} , με το PS. Ο τρίτος παράγοντας είναι η μεταβολή που προκαλείται από την επιδιалύτωση (solvation) των ανιόντων $CF_3SO_3^-$. Τα ανιόντα δεν αλληλεπιδρούν άμεσα με το PEO, όμως αλληλεπιδρούν με την τροποποιημένη αλυσίδα σχηματίζοντας ζεύγη ιόντων ή συσσωματώματα.

Στη συνέχεια θα πρέπει να προσδιορίσουμε κατά πόσο συνδράμει κάθε ένας από τους παραπάνω παράγοντες στην τελική διαμόρφωση της γεωμετρίας των νανοδομών. Στο σχήμα 6.5 φαίνεται παραστατικά η συνεισφορά της αλλαγής της μέσης πυκνότητας στην αύξηση του πάχους της φυλλοειδούς διαμόρφωσης, δd . Η μεγαλύτερη επίδραση προέρχεται από τη συνδυασμένη δράση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστάδων και της επιδιалύτωσης του ανιόντος. Ακόμα και στις μεγάλες συγκεντρώσεις άλατος $[EO] : [Li^+] = 4:1$ και $3:1$ η επίδραση της αλλαγής της μέσης πυκνότητας συνεισφέρει πολύ λιγότερο στη μεταβολή του πάχους της φυλλοειδούς δομής.

Η αλλαγή στο χαρακτηριστικό μήκος της φυλλοειδούς διαμόρφωσης προέρχεται από τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ λιθίου και

του PEO και της προτίμησης των ανιόντων για διάλυση στο συστατικό με την μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά (PEO). Η ενέργεια σύνδεσης του Li^+ με το οξυγόνο είναι τόσο μεγάλη ώστε τα κατιόντα να είναι ισχυρά δεσμευμένα από το PEO σχηματίζοντας ουσιαστικά έναν πολυηλεκτρολύτη. Η επίδραση αυτή περιγράφεται με την εισαγωγή μιας νέας παραμέτρου αλληλεπίδρασης χ_1 .

Η νέα αυτή αλυσίδα λειτουργεί ως μέσο επιδιάλυτωσης των ανιόντων. Τα ανιόντα μπορούν να βρίσκονται είτε ελεύθερα, είτε δεσμευμένα σε κάποιο $EO - Li^+$. Έτσι η προσάρτηση του $CF_3SO_3^-$ δίνει την τελική τροποποιημένη αλυσίδα με δύο συνεισφορές στην αρχική παράμετρο αλληλεπίδρασης. Η πρώτη, χ_1 , αντικατοπτρίζει την αλλαγή της φύσης του μονομερούς του EO σε $EO - Li^+$ και η δεύτερη ποσοτικοποιεί την ύπαρξη μονομερών $EO - Li^+ - CF_3SO_3^-$. Οι Nakamura et al τονίζουν, μέσα από μια θεωρητική αντιμετώπιση του φαινομένου του εμπλουτισμού συμπολυμερών PS-b-PEO με άλατα λιθίου, ότι το μεγαλύτερο μέρος της συνεισφοράς προέρχεται από την επιδιάλυτωση των ανιόντων και ότι ακόμα και σε συστήματα στα οποία η αρχική παράμετρος αλληλεπίδρασης είναι μηδέν, η προσθήκη των αλάτων θα προκαλούσε το διαχωρισμό των φάσεων εξαιτίας της τάσης των ανιόντων να συσσωρευτούν στο πολυμερές με τη μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά [119, 120, 121].

Το ερώτημα που γεννάται είναι πώς σχετίζεται το νέο χ_{eff} με τη συγκέντρωση του άλατος. Υπάρχει αρκετή θεωρητική και πειραματική δουλειά (ενδεικτικά αναφέρονται οι [122, 123]) η οποία δέχεται ότι η ενεργός παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταβάλλεται γραμμικά, $\chi_{eff} = \chi + mr$, όπου το r παριστάνει τον λόγο $[Li^+] : [EO]$. Αντίθετα οι Teran και Balsara παρατήρησαν σε συστήματα $SEO/LiTFSI$ ότι η εξάρτηση του χ_{eff} από τη συγκέντρωση του άλατος είναι μη γραμμική παρουσιάζοντας μια ισχυρή αύξηση για μικρές περιεκτικότητες ενώ στη συνέχεια αποκτάει μια σταθερή τιμή [124]. Όπως αναφέρουν οι Nakamouga et al σε χαμηλές συγκεντρώσεις, $[EO] : [Li^+] \geq 10 : 1$, το ποσοστό των ιοντικών ζευγών είναι πολύ μικρό, ενώ μια μη γραμμική συμπεριφορά υποδηλώνει την ύπαρξη ιοντικών ζευγών. Επομένως η βασική επίδραση προέρχεται από τα κατιόντα οπότε η ενεργός παράμετρος αλληλεπίδρασης περιλαμβάνει μόνο το χ_1 [119].

Ο προσδιορισμός της ενεργού παραμέτρου αλληλεπίδρασης είναι ένα δύσκολο εγχείρημα. Στη βιβλιογραφία σημειώνονται διαφορετικές προσεγγίσεις για τον προσδιορισμό της τροποποιημένης παραμέτρου αλληλεπίδρασης και της εξάρτησής της από τη συγκέντρωση σε άλας όπως ο προσδιορισμός:

- από τις αλλαγές του παράγοντα δομής, $S(q)$, στην άμορφη φάση [125].
- από το χαρακτηριστικό μήκος στην οργανωμένη φάση θεωρώντας ότι ισχύει η γραμμικότητα που διακρίνει και τα καθαρά συμπολυμερή [123].
- από τη μετατόπιση των ορίων μεταξύ των φάσεων ισορροπίας κατά τη

μετάβαση τάξης - αταξίας, $(\chi N)_c$ [122].

Ο πιο ορθός τρόπος από αυτούς που περιγράφονται είναι ο πρώτος, δηλαδή από τη μορφή του παράγοντα δομής της άμορφης φάσης.

Στα συμπολυμερή για τα οποία ο παράγοντας χN είναι μεγαλύτερος από το 10 θεωρείται ότι βρίσκονται στο όριο ισχυρού διαχωρισμού (Strong Segregation Limit). Οι δύο συστάδες αναγκάζονται σε πιο εκτεταμένες διαμορφώσεις. Το χαρακτηριστικό μήκος της φυλλοειδούς διάταξης σχετίζεται με τον συνολικό βαθμό πολυμερισμού ως $d \sim N^{2/3}$. Δηλαδή οι αλυσίδες εμφανίζονται πιο εκτεταμένες από ότι στην περίπτωση της γκαουσιανής αλυσίδας όπου η εξάρτηση του διανύσματος αρχής τέλους είναι $\sim N^{1/2}$. Σύμφωνα με τη θεωρία του Sempenon [126] η ελεύθερη ενέργεια, ανά αλυσίδα, για την περιοχή στο εσωτερικό του κάθε στρώματος (της φυλλοειδούς διάταξης) πρέπει να εξισορροπείται από την ενέργεια λόγω επιφανειακής τάσης, στη διεπιφάνεια που σχηματίζεται ανάμεσα στις δύο συστάδες [44]. Από εκεί προκύπτει ότι το χαρακτηριστικό μήκος της περιοδικότητας της φυλλοειδούς διάταξης θα ακολουθεί τη σχέση

$$d \sim N^{2/3} \chi^{1/6} \quad (6.1)$$

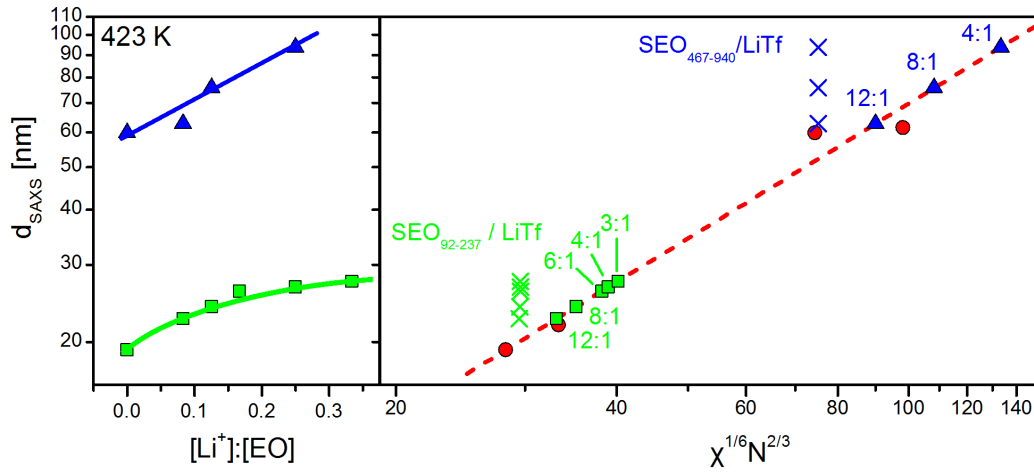
Κατά την παρούσα έρευνα για να εκτιμήσουμε την ενεργό παράμετρο αλληλεπίδρασης θεωρήσαμε τα εμπλουτισμένα συστήματα ακολουθούν την ίδια εξάρτηση, εξίσωση 6.1, με τα καθαρά συμπολυμερή.

Στο σχήμα 6.6 αριστερά σημειώνονται τα χαρακτηριστικά μήκη της φυλλοειδούς διάταξης όπως προέκυψαν από τα δεδομένα σκέδασης ακτίνων X σε θερμοκρασία 150 °C για τα δύο μοριακά βάρη του PS-*b*-PEO. Στο ίδιο σχήμα δεξιά η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή προέρχεται από την προσαρμογή σε δεδομένα, της βιβλιογραφίας [127, 128] για την εξάρτηση του χαρακτηριστικού μήκους από τον παράγοντα $\chi^{1/6} N^{2/3}$ για συστήματα δισυσταδικών συμπολυμερών PS-*b*-PEO. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και δίνεται από τη σχέση [129]

$$\chi_{SEO} = \frac{21.3}{T} - 7.05 \times 10^{-3} \quad (6.2)$$

επομένως η διακεκομμένη γραμμή παριστάνει ουσιαστικά την εξάρτηση από το μοριακό βάρος. Για να προσδιορίσουμε την ενεργό παράμετρο αλληλεπίδρασης, χ_{eff} , στα εμπλουτισμένα συστήματα προβάλλουμε το χαρακτηριστικό μήκος, που προέκυψε από τα δεδομένα σκέδασης ακτίνων X, επάνω στη διακεκομμένη γραμμή και προσδιορίζουμε την τετμημένη του σημείου αυτού στον άξονα $\chi^{1/6} N^{2/3}$. Γνωρίζοντας το N για κάθε ένα από τα μοριακά βάρη προκύπτει το χ_{eff} για κάθε μία από τις συγκεντρώσεις σε άλας.

Στο ίδιο σχήμα σημειώνονται με \times τα υπολογισμένα χ_{eff} σύμφωνα με τη σχέση [124]

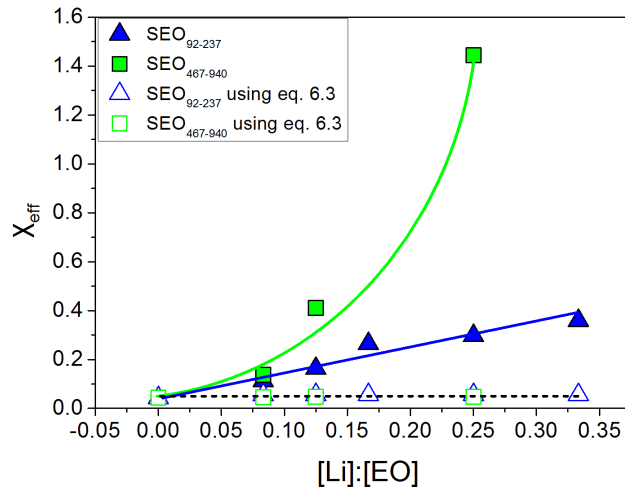


Σχήμα 6.6: Μεταβολή του χαρακτηριστικού μήκους της φυλλοειδούς δομής σε συνάρτηση με τη σχετική συγκέντρωση του άλατος για τα δύο μοριακά βάρη PS-*b*-PEO (αριστερά). Μεταβολή του χαρακτηριστικού μήκους συναρτήσει του $d \sim N^{2/3}\chi^{1/6}$ (δεξιά). Τα πράσινα τετράγωνα αντιστοιχούν στο σύστημα μικρού μοριακού βάρους ενώ τα μπλε τρίγωνα στο σύστημα μεγάλου μοριακού βάρους.

$$\chi_{eff} = \chi_0 + \frac{0.0101T}{N} \left[1 - \exp\left(-\frac{22.4Tr}{N}\right) \right] \quad (6.3)$$

όπου χ_0 είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης του καθαρού συμπολυμερούς (0.043 σε θερμοκρασία 150 °C), N είναι ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού, T η θερμοκρασία και $r = [Li^+] : [EO]$. Η σχέση αυτή προτείνεται από τους Teran και Balsara και περιγράφει πειραματικά δεδομένα τα οποία προέρχονται από την ανάλυση του παράγοντα δομής στην άμορφη φάση. Στην προκειμένη περίπτωση όλα τα συστήματα μετέβαιναν στην άμορφη κατάσταση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (110 °C). Στην παρούσα έρευνα αυτό ήταν αδύνατο να συμβεί αφού σε θερμοκρασίες 150°C και 200°C τα συστήματα διατηρούσαν τη φυλλοειδή διαμόρφωσή τους, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στα σχήματα 6.3 και 6.4, ενώ περαιτέρω θέρμανση θα προκαλούσε τον εκφυλισμό τους. Στο σχήμα 6.7 συγκρίνονται οι υπολογισμένες παράμετροι αλληλεπίδρασης με τις δύο μεθόδους. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι σύμφωνα με τη σχέση 6.3 η παράμετρος αλληλεπίδρασης παραμένει ουσιαστικά σταθερή και ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του άλατος ενώ χρησιμοποιώντας την εξάρτηση της εξίσωσης 6.1 υπάρχει η επίδραση από τη συγκέντρωση του άλατος.

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης είναι μια σημαντική ποσότητα γιατί από αυτή



Σχήμα 6.7: Οι υπολογισμένες παράμετροι αλληλεπίδρασης χρησιμοποιώντας τη γραμμικότητα της σχέσης 6.1 με γεμάτα σύμβολα και της σχέσης 6.3, με άδεια σύμβολα για τα δύο μοριακά βάρη.

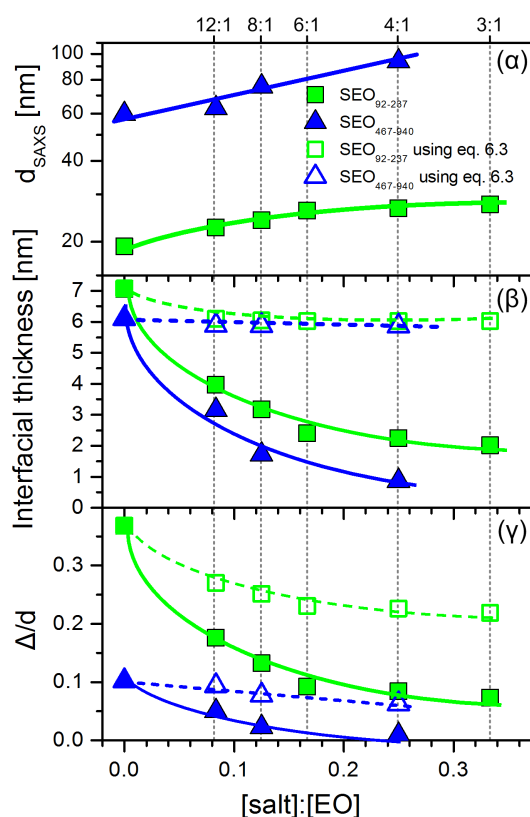
μπορούμε να υπολογίσουμε το πάχος της διεπιφάνειας των δύο συστάδων μέσω της σχέσης [130, 131]

$$\Delta = \frac{2\alpha}{\sqrt{6\chi}} \left(1 + \frac{1.34}{(\chi N)^{1/3}} \right) \quad (6.4)$$

όπου α το χαρακτηριστικό μήκος του τμήματος (segment) του πολυμερούς. Στο σχήμα 6.8 σημειώνονται το χαρακτηριστικό μήκος της φυλλοειδούς διαμόρφωσης, d , το πλάτος της διεπιφανειακής επιφάνειας, Δ , και ο λόγος τους Δ/d για όλες τις συγκεντρώσεις άλατος καθώς επίσης και για τα καθαρά συμπολυμερή. Οι υπολογισμοί όπως και στην προηγούμενη περίπτωση έγιναν και για τους δύο τρόπους εξαγωγής του χ_{eff} .

Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι το πλάτος της διεπιφάνειας είναι μικρότερο για το σύστημα με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος τόσο για το καθαρό συμπολυμερές όσο και για τα εμπλουτισμένα με λίθιο, σχήμα 6.8(β). Ο υπολογισμός με βάση τη σχέση 6.3 της βιβλιογραφίας οδηγεί σε μεγαλύτερη διεπιφάνεια, δηλαδή όχι τόσο ισχυρή τάση για διαχωρισμό μεταξύ των δύο συστάδων, σε σχέση με τον προσδιορισμό με βάση το σχήμα 6.6, όπου είναι χαρακτηριστική και η εξάρτηση από τη συγκέντρωση του άλατος.

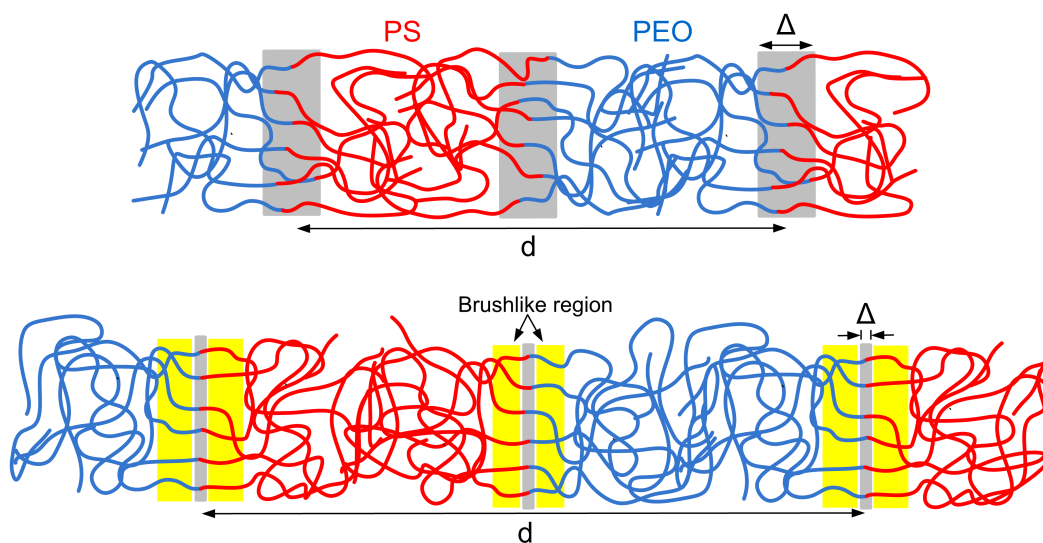
Το δομικό χαρακτηριστικό που θα μπορούσε να επηρεάσει την αγωγιμότητα είναι ο λόγος της διεπιφάνειας προς το συνολικό πάχος της φυλλοειδούς διαμόρφωσης. Στο σχήμα 6.8(γ) φαίνεται ότι ανεξαρτήτως του τρόπου με τον οποίο γίνεται ο προσδιορισμός του χ_{eff} ο λόγος αυτός είναι μεγαλύτερος για το



Σχήμα 6.8: (α) Η μεταβολή του χαρακτηριστικού μήκους της φυλλοειδούς δομής, d , (β) του πλάτους της διεπιφάνειας Δ και (γ) του λόγου, Δ/d , σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση άλατος. Τα πράσινα σύμβολα αντιστοιχούν στα συστήματα $SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ και τα μπλε στα συστήματα $SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$. Τα γεμάτα σύμβολα προέρχονται από τους υπολογισμούς με βάση τη γραμμικότητα της σχέσης 6.1 ενώ τα άδεια σύμβολα από τους υπολογισμούς της σχέσης 6.3.

σύστημα μικρού μοριακού βάρους. Γενικά εμφανίζεται τρεις φορές μεγαλύτερος από ότι στο σύστημα μεγάλου μοριακού βάρους.

Ενώ κατά απόλυτη τιμή το εύρος της διεπιφάνειας δεν αλλάζει σημαντικά, ο λόγος Δ/d παρουσιάζει την πραγματική εικόνα. Αυτό που ενδιαφέρει ουσιαστικά είναι ο προσδιορισμός του τοπικού περιβάλλοντος μέσα στο οποίο κινούνται τα ιόντα λιθίου. Έτσι στο σύστημα $SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ 12:1 μεγάλο ποσοστό, 18%, της περιοχής του PEO βρίσκεται σε διεπιφάνεια, ενώ το ποσοστό αυτό για το $SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$ 12:1 είναι 5%, δηλαδή σχεδόν τέσσερις φορές μικρότερο. Στα συστήματα συγκέντρωσης $[EO] : [Li^+] = 8:1$ η διεπιφάνεια καλύπτει το 13% στο συμπολυμερές μικρού μοριακού βάρους και



Σχήμα 6.9: Σχηματική απεικόνιση της χαρακτηριστικής δομή του συστήματος με μικρό μοριακό βάρος $SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ (επάνω) και του συστήματος με μεγάλο μοριακό βάρος, $SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$ (κάτω). Με Δ σημειώνεται το εύρος της διεπιφάνειας ενώ d είναι το χαρακτηριστικό μήκος της φυλλοειδούς δομής.

μόλις 2% στο συμπολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους. Τέλος για το σύστημα μεγάλης συγκέντρωσης $[EO] : [Li^+] = 4:1$ η διεπιφάνεια καλύπτει το 8% στο $SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ και μόλις ένα 0.9% στο $SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$.

Η περιοχή της φάσης του PEO προσφέρει δύο διαφορετικά περιβάλλοντα για την κίνηση των ιόντων λιθίου όπως φαίνεται στο σχήμα 6.9. Στις περιοχές κοντά στη διεπιφάνεια η ύπαρξη της φάσης του PS αλλάζει τοπικά τη διηλεκτρική σταθερά καθώς επίσης επιβάλλει πιο εκτεταμένες διαμορφώσεις στα τμήματα της αλυσίδας του PEO. Οι παράγοντες αυτοί έχουν ως συνέπεια τη δυσκολία σχηματισμού δεσμών ιόντος - διπόλου των ιόντων λιθίου με το PEO και τη μείωση της δράσης του τελευταίου ως διαλύτη. Το γεγονός αυτό μειώνει τον πληθυσμό των ιόντων λιθίου που βρίσκονται στην περιοχή. Αντίθετα, οι περιοχές κοντά στο κέντρο του στρώματος του PEO έχουν ιδιότητες που τείνουν σε αυτές του σώματος (bulk) παρέχοντας το κατάλληλο περιβάλλον για την επιδιόρθωση και τη μεταφορά των ιόντων λιθίου. Όσο μεγαλώνει το μοριακό βάρος στενεύει η διεπιφανειακή περιοχή και ταυτόχρονα αναπτύσσεται, παράλληλα με αυτή, ένα στρώμα όπου οι αλυσίδες του PEO αποκτούν πλήρως εκτεταμένες διαμορφώσεις, υιοθετώντας μια μορφή βούρτσας (brushlike structure). Η δομή αυτή απωθεί τελείως τα ιόντα λιθίου και τα αναγκάζει να μεταφερθούν στις κεντρικές περιοχές των επιπέδων του PEO. Στη συνέχεια θα μελετήσουμε πώς

οι διαμορφώσεις αυτές επηρεάζουν την ιοντική αγωγιμότητα.

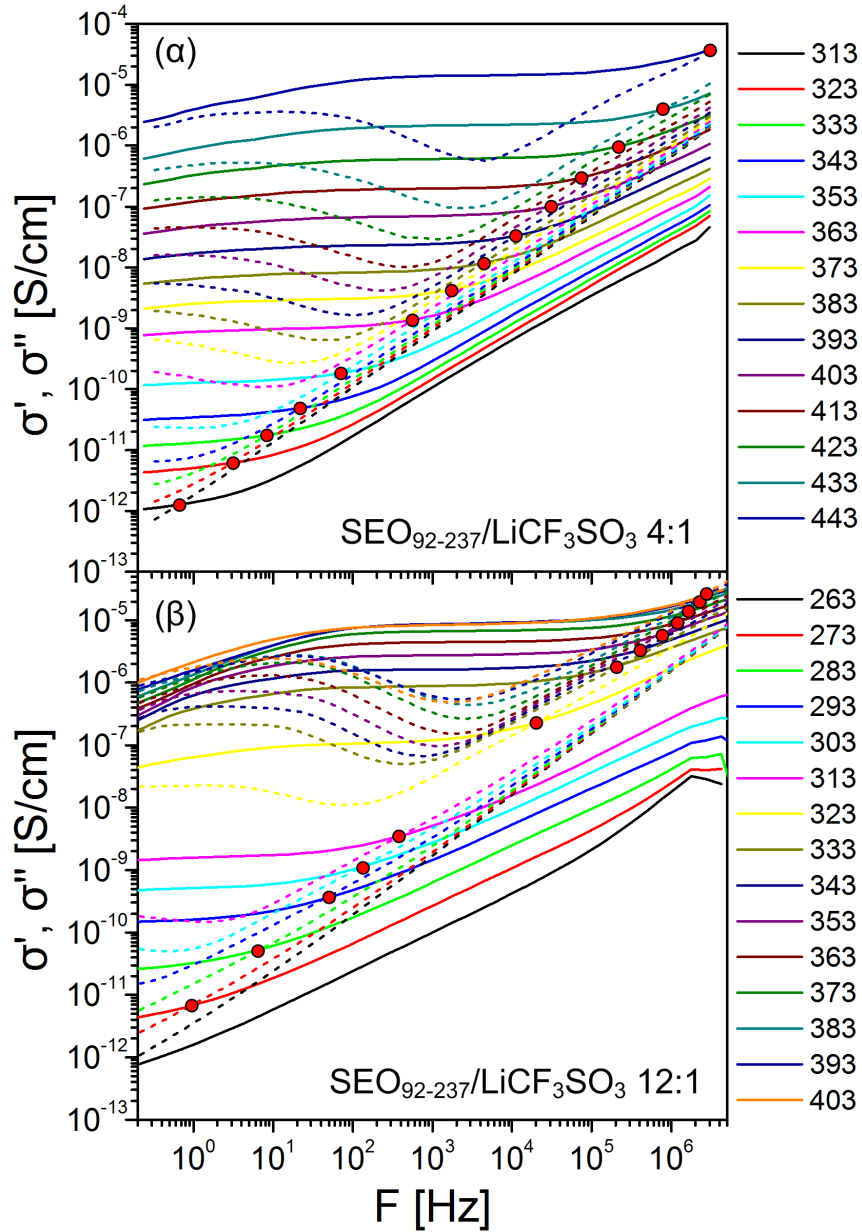
6.1.3 Ιοντική αγωγιμότητα

Η μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας έγινε με τη χρήση της πειραματικής τεχνικής της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας. Στο σχήμα 6.10 φαίνονται μερικά φάσματα της αγωγιμότητας, του συμπολυμερούς μικρού μοριακού βάρους, για το πραγματικό, σ' , και το φανταστικό μέρος, σ'' . Αντιπροσωπευτικά παρουσιάζονται δύο συστάσεις. Στο (α) του σχήματος 6.10 φαίνεται η σύσταση $[EO] : [Li^+] = 4:1$, η οποία βρίσκεται κοντά στη στοιχειομετρική αναλογία, για ένα εύρος θερμοκρασιών από $40\text{ }^\circ\text{C}$ (313K) μέχρι $170\text{ }^\circ\text{C}$ (443K). Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία τα φάσματα μετατοπίζονται με συνεχή τρόπο σε υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας. Στο (β) του σχήματος 6.10 φαίνεται η σύσταση $[EO] : [Li^+] = 12:1$, για ένα εύρος θερμοκρασιών από $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (263K) μέχρι $130\text{ }^\circ\text{C}$ (403K). Εδώ παρατηρούμε ότι μεταξύ των θερμοκρασιών $40\text{ }^\circ\text{C}$ (313K) και $60\text{ }^\circ\text{C}$ (333K) η αγωγιμότητα παρουσιάζει μια ασυνεχή μεταβολή. Στην περιοχή αυτή βρίσκεται η θερμοκρασία τήξης του PEO. Κατά την τήξη της κρυσταλλικής δομής του PEO αυξάνεται το ποσοστό της άμορφης φάσης που οδηγεί σε αύξηση της αγωγιμότητας. Ποιοτικά όμοια είναι και η συμπεριφορά της ιοντικής αγωγιμότητας στο σύστημα μεγάλου μοριακού βάρους που φαίνεται στο σχήμα 6.11, όπου απεικονίζονται οι ίδιες αντιπροσωπευτικές συστάσεις.

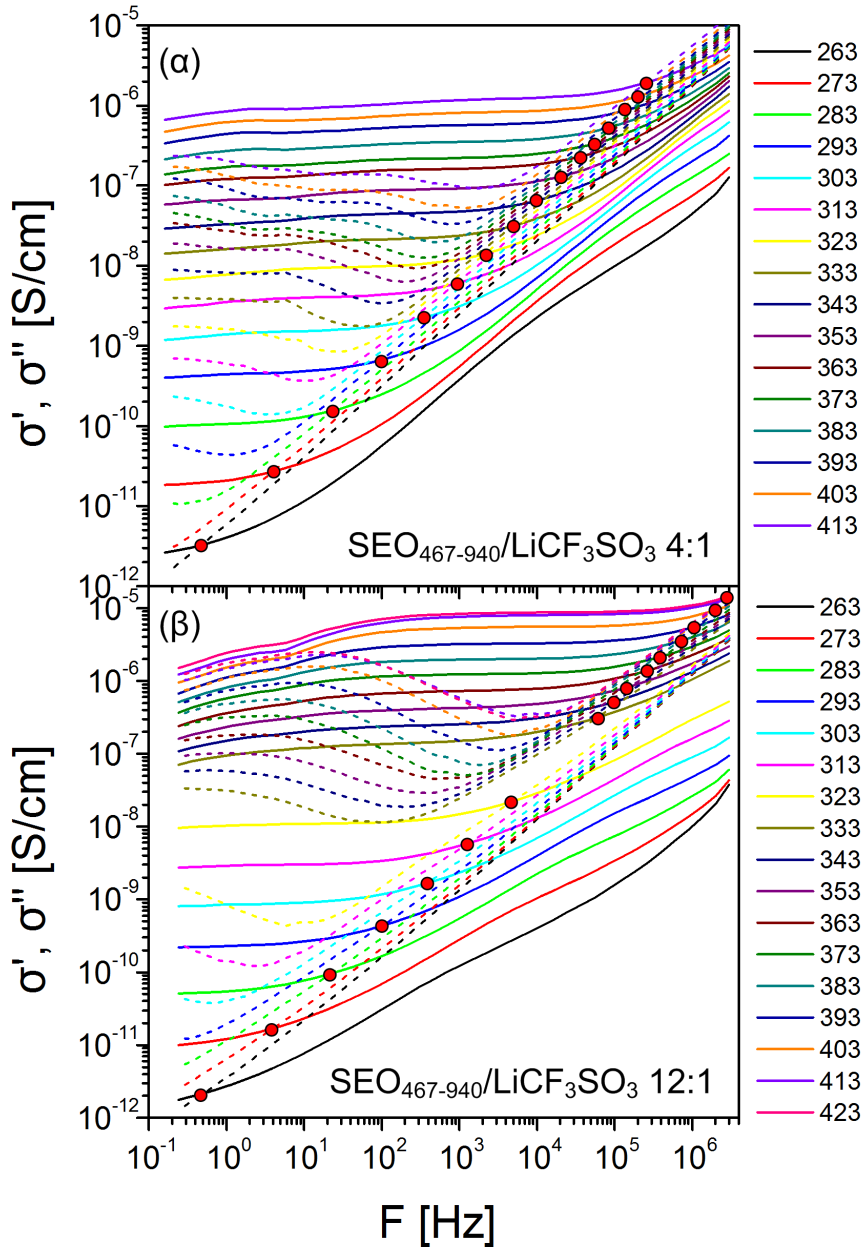
Στις υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζονται τρεις χαρακτηριστικές περιοχές. Η μία περιοχή αντιστοιχεί στις υψηλές συχνότητες στην οποία η αγωγιμότητα παρουσιάζει εξάρτηση από τη συχνότητα. Στη δεύτερη περιοχή η αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη από τη συχνότητα, οπότε εμφανίζεται ένα χαρακτηριστικό πλατό στα φάσματα. Η τιμή του, σ' στην οποία εμφανίζεται το πλατό αυτό αποτελεί και την τιμή της dc ιοντικής αγωγιμότητας. Τέλος στις χαμηλές συχνότητες η αγωγιμότητα μειώνεται εξαιτίας του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων. Τα κόκκινα σημεία στα σχήματα 6.10 και 6.11 αντιστοιχούν στο σημείο τομής του πραγματικού μέρους της αγωγιμότητας με το φανταστικό. Το σημείο τομής παρέχει μια ένδειξη της περιοχής συχνοτήτων στην οποία αρχίζει να εμφανίζεται ο μηχανισμός της dc αγωγιμότητα, ενώ η συχνότητα στην οποία εμφανίζεται το σημείο αυτό, παρέχει έναν χαρακτηριστικό χρόνο για τη μετακίνηση των ιόντων.

Καθώς ελαττώνεται η θερμοκρασία παρατηρούμε ότι όχι μόνο ελαττώνεται η τιμή της αγωγιμότητας αλλά τα φάσματα μετατοπίζονται προς τις χαμηλότερες συχνότητες. Όπως είδαμε στην παράγραφο 5.7 η ιοντική κίνηση είναι πλήρως συζευγμένη με την τμηματική κίνηση της αλυσίδας του PEO. Καθώς ελαττώνεται η θερμοκρασία αυξάνεται ο χαρακτηριστικός χρόνος του α - μηχανισμού και κατά συνέπεια αυξάνεται και ο χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης των ιόντων.

Από τα φάσματα των σχημάτων 6.10 και 6.11 και τα αντίστοιχα για τα υ-



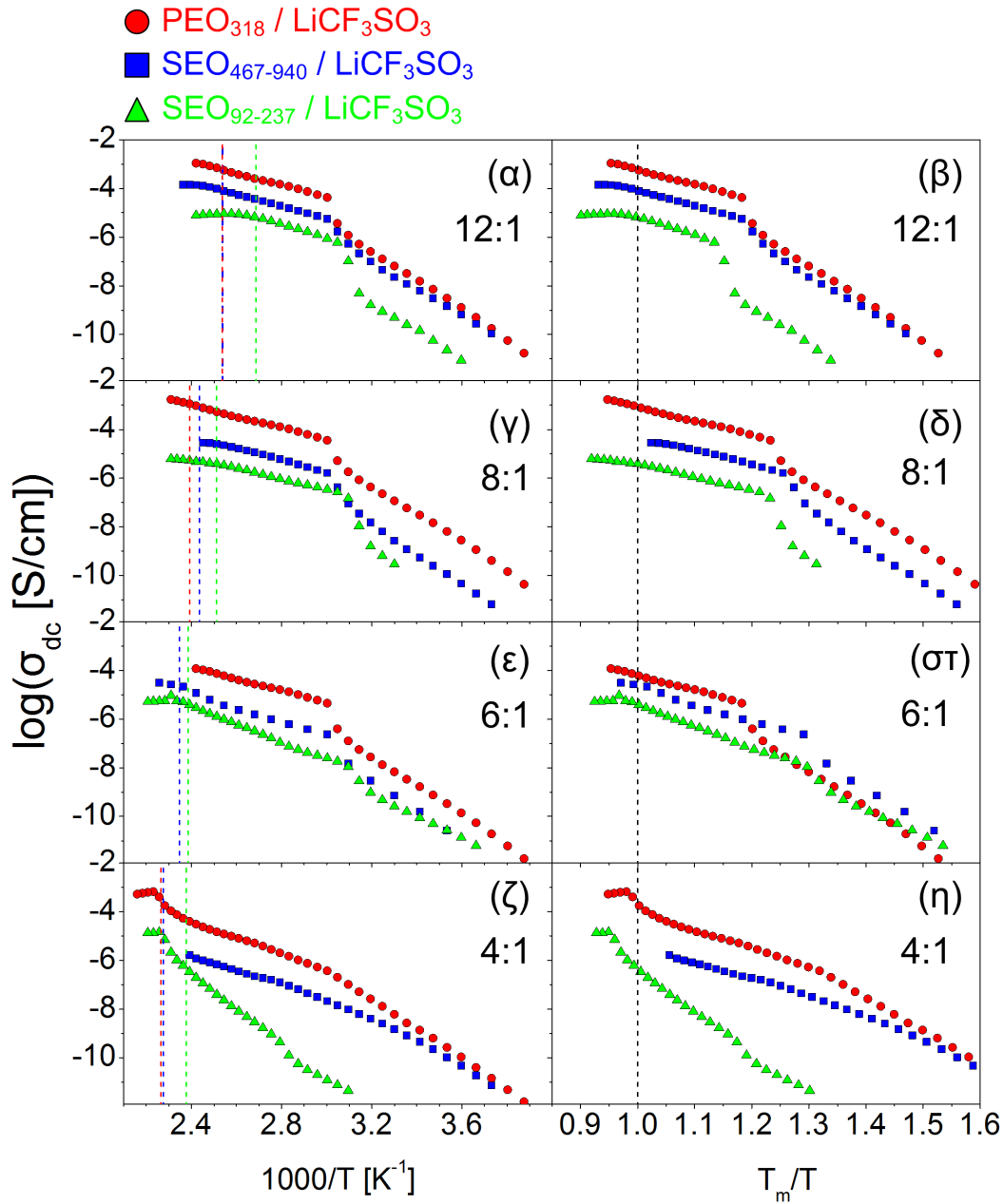
Σχήμα 6.10: Φάσματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, σε διάφορες θερμοκρασίες, από τη μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας των συστημάτων (α) $\text{SEO}_{92-237}/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 4:1 και (β) $\text{SEO}_{92-237}/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 12:1. Το πραγματικό, σ' , και το φανταστικό, σ'' , μέρος της αγωγιμότητας παριστάνονται με συνεχείς και διακεκομμένες γραμμές, αντίστοιχα. Οι κόκκινοι κύκλοι βρίσκονται επάνω στο σημείο τομής του πραγματικού μέρους με το φανταστικό.



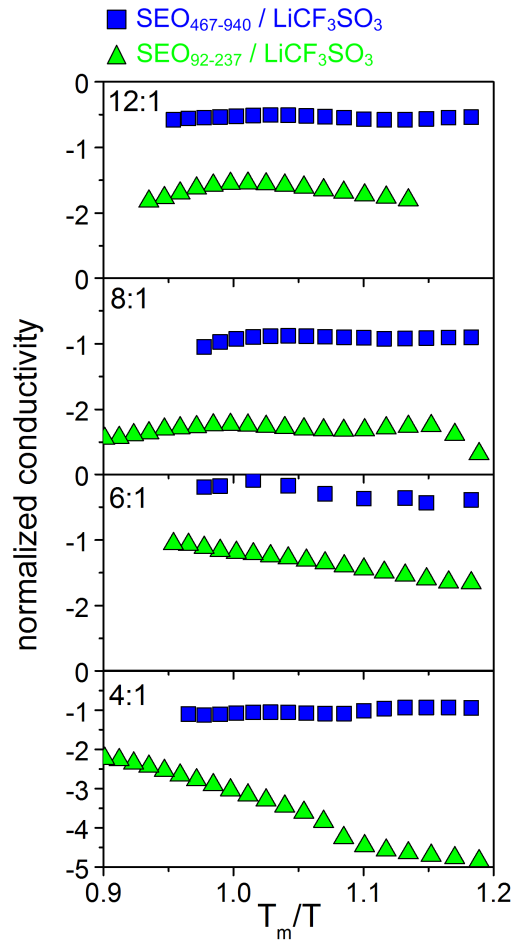
Σχήμα 6.11: Φάσματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, σε διάφορες θερμοκρασίες, από τη μέτρηση της ιοντική αγωγιμότητας των συστημάτων (α) $SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$ 4:1 και (β) $SEO_{467-940}/LiCF_3SO_3$ 12:1. Το πραγματικό, σ' , και φανταστικό, σ'' , μέρος της αγωγιμότητας παριστάνονται με συνεχείς και διακεκομμένες γραμμές, αντίστοιχα. Οι κόκκινοι κύκλοι βρίσκονται επάνω στο σημείο τομής του πραγματικού μέρους με το φανταστικό.

πόλοιπα συστήματα προκύπτουν οι αγωγιμότητες για όλους τους ηλεκτρολύτες PS-*b*-PEO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, και αποτυπώνονται στο σχήμα 6.12. Στην πρώτη στήλη των γραφικών παραστάσεων ((α), (γ), (ε) και (ζ)) αποτυπώνονται οι αγωγιμότητες όπως προσδιορίστηκαν από τα μετρημένα φάσματα για κάθε θερμοκρασία καθώς επίσης και οι θερμοκρασίες τήξης των συμπλόκων, όπως βρέθηκαν από τα πειράματα Διαφορικής Δερμιδομετρίας Σάρωσης (σχήμα 6.1). Το ερώτημα που τίθεται είναι πώς μπορούμε να συγκρίνουμε τις αγωγιμότητες μεταξύ τους όταν σε κάθε σύστημα το σύμπλοκο τήχεται σε διαφορετική θερμοκρασία. Δηλαδή στην ίδια θερμοκρασία το κάθε σύστημα βρίσκεται σε διαφορετικό στάδιο της τήξης του συμπλόκου και κατά συνέπεια σε διαφορετικό ποσοστό άμορφης φάσης. Για να γίνει πιο άμεση η σύγκριση, παριστάνονται γραφικά τα δεδομένα της αγωγιμότητας σε μια κανονικοποιημένη θερμοκρασία, T_m/T , με T_m τη θερμοκρασία τήξης του συμπλόκου για κάθε σύστημα, όπως φαίνεται στα (β), (δ), (στ), και (η) του σχήματος 6.12. Σε αυτή την αναπαράσταση η τετμημένη $x = 1$ αντιστοιχεί στη θερμοκρασία τήξης του συμπλόκου ενώ τιμές μεγαλύτερες του 1 αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία τήξης. Παρατηρούμε ότι το συμπολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους έχει συστηματικά μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε όλες τις συγκεντρώσεις άλατος. Παράλληλα βλέπουμε ότι οι αγωγιμότητες είναι αρκετά μικρότερες από αυτές του ομοπολυμερούς. Αυτό είναι κάτι αναμενόμενο αφού στο σύστημα συμμετέχει και η μη αγωγή φάση του πολυστυρενίου.

Για να γίνει άμεση σύγκριση της αγωγιμότητας με τη περίπτωση του ομοπολυμερούς κάνουμε κανονικοποίηση. Διαιρώντας την αγωγιμότητα του συμπολυμερούς με το κλάσμα όγκου της φάσης του PEO/LiCF₃SO₃ και με την αγωγιμότητα του ομοπολυμερούς προκύπτει ο λόγος: $\sigma_{SEO-Li}/f_{EO-Li}\sigma_{PEO-Li}$. Στο σχήμα 6.13 παριστάνεται ο λογάριθμος της έκφρασης αυτής, $\log\left(\frac{\sigma_{SEO-Li}}{f_{EO-Li}\sigma_{PEO-Li}}\right)$, σε συνάρτηση με την κανονικοποιημένη θερμοκρασία T_m/T . Αρχικά συγκρίνουμε την επίδραση του μοριακού βάρους. Παρατηρούμε ότι τα συστήματα με μεγάλο μοριακό βάρος παρουσιάζουν και μεγαλύτερη κανονικοποιημένη αγωγιμότητα. Από τον λόγο Δ/d του σχήματος 6.8(γ) βλέπουμε ότι το περιβάλλον στο οποίο κινούνται τα ιόντα, στα συστήματα SEO₉₂₋₂₃₇/LiCF₃SO₃, κατά μεγάλο ποσοστό βρίσκεται στη διεπιφανειακή περιοχή. Εκεί, όπως προαναφέρθηκε, είναι πολύ σημαντική η επίδραση της, υψηλής θερμοκρασίας υάλου, πολυστυρενίου, το οποίο επιβραδύνει την τμηματική κίνηση. Η θερμοκρασία υάλου του πολυστυρενίου δεν αλλάζει για μοριακά βάρη μεγαλύτερα από 20 kg/mol, ενώ για μοριακά βάρη μεταξύ 10 και 20 kg/mol η μεταβολή είναι μικρότερη από δέκα βαθμούς. Αντίθετα στα συστήματα SEO₄₆₇₋₉₄₀/LiCF₃SO₃ η διεπιφανειακή περιοχή καταλαμβάνει πολύ μικρότερο ποσοστό και κατά συνέπεια τα ιόντα αντιλαμβάνονται ένα περιβάλλον που προσεγγίζει περισσότερο το ομοπολυμερές PEO.



Σχήμα 6.12: (α), (γ), (ε), (ζ) dc αγωγιμότητα για τα συστήματα ηλεκτρολυτών μπλοκ συμπολυμερών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τις συγκεντρώσεις 12, 8, 6 και 4:1 αντίστοιχα. (β), (δ), (στ), (η) dc αγωγιμότητα ως συνάρτηση της κανονικοποιημένης θερμοκρασίας T_m/T , με T_m τη θερμοκρασία τήξης του συμπλόκου, για τις συγκεντρώσεις 12, 8, 6 και 4:1 αντίστοιχα.



Σχήμα 6.13: Κανονικοποιημένη αγωγιμότητα που εκφράζεται από το λόγο $\log\left(\frac{\sigma_{SEO-Li}}{f_{EO-Li}\sigma_{PEO-Li}}\right)$ για τα δύο μοριακά βάρη SEO στις διάφορες συγκεντρώσεις άλατος. Ο οριζόντιος άξονας είναι η κανονικοποιημένη θερμοκρασία με βάση τη θερμοκρασία τήξης του συμπλόκου σε κάθε σύστημα, T_m .

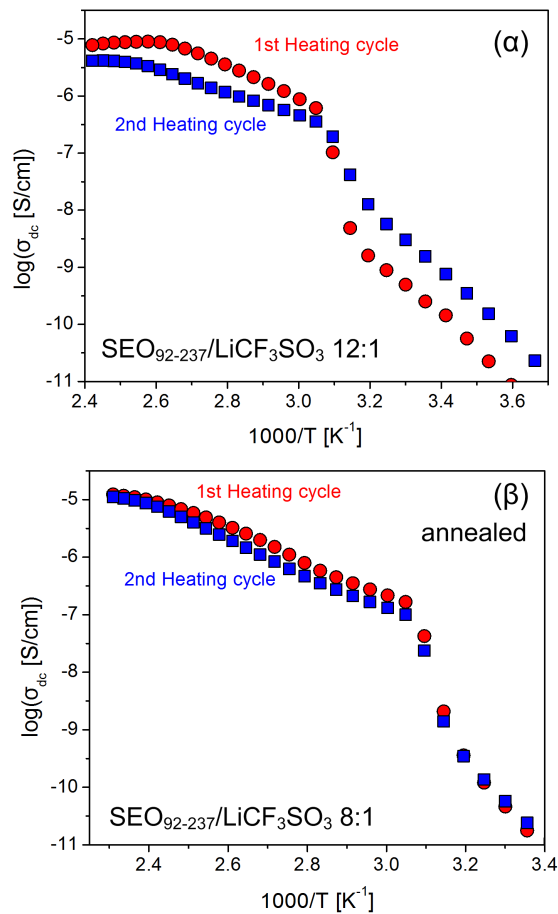
Στη συνέχεια συγκρίνουμε την αγωγιμότητα με αυτή στους ηλεκτρολύτες ομοπολυμερούς $PEO/LiCF_3SO_3$. Αφού έχουμε απαλείψει την ύπαρξη της φάσης του PS, θα περιμέναμε ότι στην ιδανική περίπτωση $\sigma_{SEO-Li} = f_{EO-Li}\sigma_{PEO-Li}$ και κατά συνέπεια ο λογάριθμος να είναι μηδέν. Παρόλα αυτά παρατηρούμε κάποιες αποκλίσεις. Για τα συστήματα μεγάλου μοριακού βάρους οι μετρημένες αγωγιμότητες προκύπτουν 0.3, 0.1, 0.5 και 0.01, για τις τέσσερις συγκεντρώσεις $[EO] : [Li^+] = 12, 8, 6$ και 4:1 αντίστοιχα, των αναμενόμενων τιμών. Ενώ για τα συστήματα του μικρού μοριακού βάρους οι αγωγιμότητες βρίσκονται ακόμα χαμηλότερα εξαιτίας της επίδρασης το νανοφασικού διαχωρισμού. Εξαιτίας του τυχαίου προσανατολισμού της φυλλοειδούς διαμόρφωσης σε

κάθε κόκκο κατά μέσο όρο το ένα τρίτο των αγώγιμων διαδρομών θα βρίσκεται παράλληλα με τα ηλεκτρόδια και επομένως θα συνεισφέρει στην αγωγιμότητα [132, 64]. Σύμφωνα με την υπόθεση αυτή η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα δε θα είναι μονάδα αλλά 0.67.

Ένας παράγοντας που θα μπορούσε να ελαττώσει περαιτέρω την αγωγιμότητα είναι η οργάνωση των κόκκων σε μικροσκοπικό επίπεδο. Όπως αναφέρουν οι Mullin και Chintapalli στα [67, 64] μια μορφολογία με περιορισμένη οργάνωση παρέχει ένα περισσότερο διασυνδεδεμένο δίκτυο από αγώγιμες διαδρομές. Αντίθετα σε ευρύτερα οργανωμένες φυλλοειδείς διατάξεις η ικανότητα μεταφοράς των ιόντων περιορίζεται. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο στα συστήματα μικρού μοριακού βάρους όπου έχει παρατηρηθεί ότι κατά την ανόπτηση ελαττώνεται η αγωγιμότητα (σχήμα 3.6). Στα υπό μελέτη συστήματα έχουμε δει ότι υπάρχει πολύ καλή οργάνωση σε μικροσκοπική κλίμακα, όπως φαίνεται και στα φάσματα σκέδασης ακτίνων X των σχημάτων 6.3 και 6.4, κάτι που δικαιολογεί τις ελαττωμένες αγωγιμότητες. Επίσης έχουμε παρατηρήσει ότι κατά τη διάρκεια της μέτρησης, εξαιτίας του γεγονότος ότι το σύστημα μένει αρκετό χρόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, η αγωγιμότητα μεταβάλλεται κατά τους διάφορους κύκλους ψύξης θέρμανσης. Στο σχήμα 6.14(α) φαίνονται δύο κύκλοι θέρμανσης κατά τις μετρήσεις Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας για το σύστημα $SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ 12:1. Ο μεγάλος χρόνος παραμονής στις υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί ουσιαστικά ανόπτηση στο σύστημα οπότε κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης η αγωγιμότητα εμφανίζεται ελαττωμένη, σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις της βιβλιογραφίας. Αντίθετα στο σχήμα 6.14(β) το σύστημα $SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ 8:1 έχει ήδη υποστεί ανόπτηση στους 120 °C για 20 ώρες, οπότε δεν υπάρχει ουσιαστική μεταβολή στην αγωγιμότητα από τον πρώτο στο δεύτερο κύκλο θέρμανσης τόσο πριν όσο και μετά την τήξη του PEO.

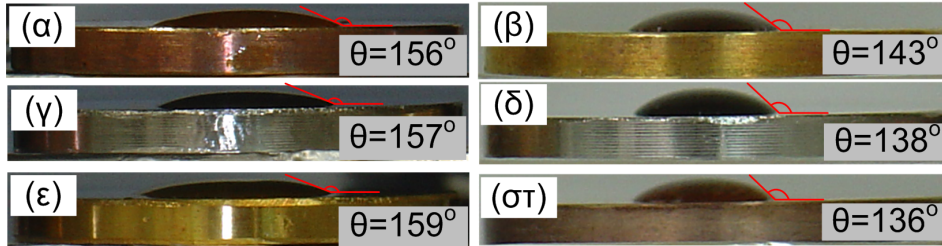
Ένας δεύτερος παράγοντας που επιδρά στην αγωγιμότητα είναι το φαινόμενο της διαβροχής των ηλεκτροδίων. Στο σχήμα 6.15 φαίνεται πώς συμπεριφέρεται μια σταγόνα από πολυστυρένιο με μοριακό βάρος 10 kg/mol και μια σταγόνα από $PEO_{318}/LiCF_3SO_3$ 4:1 ($M_w = 14$ kg/mol) σε διάφορα είδη ηλεκτροδίων. Η θερμοκρασία είναι 185 °C, δηλαδή αμέσως μετά την τήξη του συμπλόκου. Παρατηρούμε ότι στη θερμοκρασία αυτή η γωνία συνεπαφής του πολυστυρενίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του ηλεκτρολύτη. Αν στον ηλεκτρολύτη του διδουδαδικού συμπολυμερούς η φάση του PS έχει μεγαλύτερη τάση να διαβρέχει τα ηλεκτρόδια, κάποια στρώματα της φυλλοειδούς διαμόρφωσης θα είναι προσανατολισμένα παράλληλα με τα ηλεκτρόδια. Έτσι κοντά σε αυτά θα υπάρχουν στρώματα τα οποία παγιδεύουν τα ιόντα και αποκόπτουν μερικώς τη μετακίνησή τους.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της αγωγιμότητας, της παρούσας έρευνας, με αυτά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία βλέπουμε ότι, σε απόλυτες τιμές οι

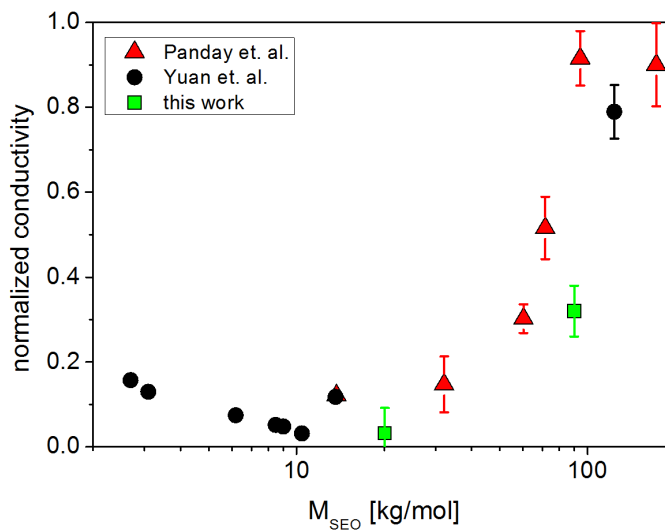


Σχήμα 6.14: Επίδραση της ανόπτησης στη μετρούμενη αγωγιμότητα για τα συστήματα $SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ (α) 12:1 το οποίο φαίνεται να υφίσταται ανοπτηση κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης και (β) 8:1 στο οποίο έχει προηγηθεί της μέτρησης ένα στάδιο ανόπτησης στους $120^\circ C$ για 20 ώρες.

αγωγιμότητες που παρατηρούμε είναι χαμηλότερες. Οι Shiau et al παρουσιάζουν, με βάση προσομοιώσεις σε κβαντομηχανικό επίπεδο συστημάτων αλάτων λιθίου με PEO, ότι η επιδιαλύτωση του $LiN(CF_3SO_3)_2$ είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερη από ότι του $LiCF_3SO_3$ [133]. Επίσης στην περίπτωση του LiTFSI η μεταφορά των ιόντων λιθίου είναι κυρίως διαμοριακή, αντίθετα με το $LiCF_3SO_3$ που είναι κυρίως ενδομοριακή. Έτσι οι διαφορές αυτές που σχετίζονται με τη χρήση διαφορετικών αλάτων είναι αυτές που προκαλούν και τη διαφορά στην παρατηρούμενη αγωγιμότητα. Στο σχήμα 6.16 παρουσιάζονται οι μετρημένες αγωγιμότητες, με κανονικοποιημένη μορφή, από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Με τον τρόπο αυτό απαλείφουμε τη συμπεριφορά του ίδιου του ηλεκτρολύτη



Σχήμα 6.15: Διαβροχή των ηλεκτροδίων από μια σταγόνα PS με μοριακό βάρος 10 kg/mol (α), (γ) και (ε) και από μια σταγόνα του ομοπολυμερούς ηλεκτρολύτη $PEO_{318}/LiCF_3SO_3$ 4:1 με μοριακό βάρος 14 kg/mol (β), (δ) και (στ). Σε τρία είδη ηλεκτροδίων (α), (β) επίχρυσα, (γ), (δ) από ανοξείδωτο ατσάλι και (ε), (στ) μπρούτζινα. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η σύγκριση είναι $185^\circ C$.



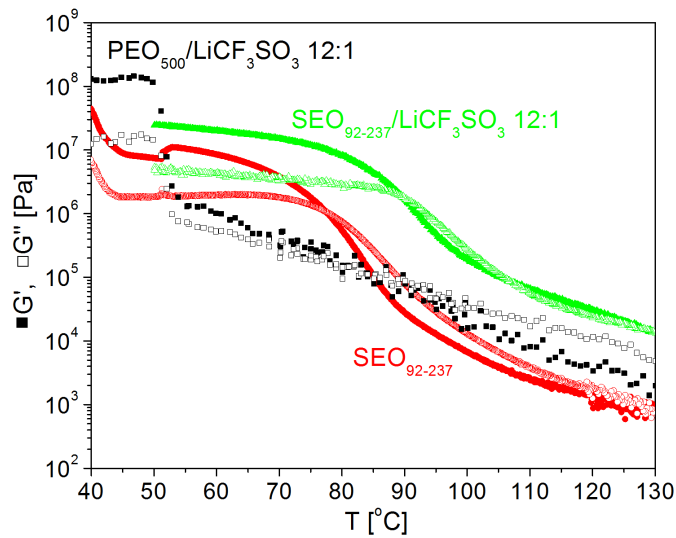
Σχήμα 6.16: Κανονικοποιημένη αγωγιμότητα σε συνάρτηση με το μοριακό βάρος του SEO. Τα κόκκινα τρίγωνα προέρχονται από την αναφορά [132] και οι πράσινοι κύκλοι προέρχονται από την αναφορά [62]. Το άλας που χρησιμοποιήθηκε σε αυτές τις μελέτες είναι το $LiN(CF_3SO_3)_2$ (LiTFSI). Τα μπλε τετράγωνα προέρχονται από την παρούσα μελέτη.

και μπορούμε να εστιάσουμε στο ρόλο της δομής. Τα συστήματα που απεικονίζονται αφορούν σε ηλεκτρολύτες δισυσταδικών συσμπολυμερών PS-*b*-PEO. Βλέπουμε ότι τα δεδομένα ακολουθούν την γενικότερη τάση αλλά υπάρχουν κάποιες αποκλίσεις οι οποίες προέρχονται από την οργάνωση σε ευρύτερη κλίμακα που χαρακτηρίζει τα συστήματά μας.

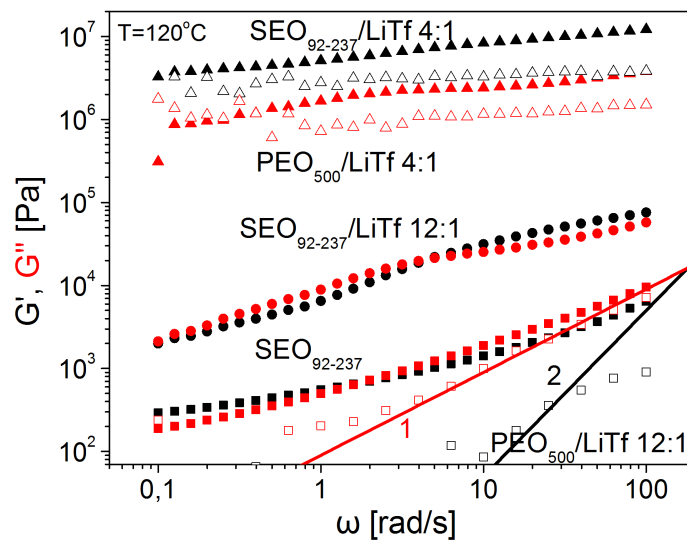
6.1.4 Ιξωδοελαστική συμπεριφορά

Ο αντικειμενικός σκοπός της μελέτης των ηλεκτρολυτών δισυσταδικών συσπολυμερών είναι η διερεύνηση του κατά πόσο αυτοί ανταποκρίνονται στις απαιτούμενες μηχανικές ιδιότητες. Στο σχήμα 6.17 φαίνεται η ελαστική συμπεριφορά σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για το ομοπολυμερές $PEO_{500}/LiCF_3SO_3$ 12:1 και για το συσπολυμερές $SEO_{92-237}/LiCF_3SO_3$ 12:1. Το ομοπολυμερές εμφανίζει μια σημαντική πτώση του μέτρου ελαστικότητας στη θερμοκρασία τήξης του PEO ενώ στη συνέχεια αυτό μειώνεται σταδιακά καθώς τήκεται το σύμπλοκο. Στον ηλεκτρολύτη συσπολυμερούς και σε θερμοκρασίες μεταξύ 50 °C και 90 °C έχει τηχθεί το κρυσταλλικό PEO ενώ το σύμπλοκο υπάρχει ακόμα. Το μέτρο ελαστικότητας στην περιοχή αυτή είναι σχετικά υψηλό. Πάνω από τους 90 °C δύο παράγοντες επηρεάζουν τα ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά. Ο πρώτος είναι ότι σε θερμοκρασία περίπου 90 °C βρίσκεται η μετάβαση ύαλου του πολυστυρενίου οπότε ξεπαγώνει η τμηματική κίνησή του. Ο δεύτερος παράγοντας είναι η ολοκλήρωση της τήξης του συμπλόκου. Οι αλλαγές αυτές ελαττώνουν το μέτρο ελαστικότητας το οποίο παρόλα αυτά είναι μεγαλύτερο από ότι στην περίπτωση του ομοπολυμερούς ηλεκτρολύτη. Αυτό οφείλεται στον τυχαίο προσανατολισμό της φυλλοειδούς διάταξης σε κάθε κόκκο οπότε σχηματίζεται στο σύστημα ένα δίκτυο από περιοχές PS με αργή δυναμική συμπεριφορά.

Αναλυτικές πληροφορίες σχετικά με τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες μπορούν να προκύψουν από τη μελέτη της απόκρισης, των διαφόρων φάσεων, στην περιοχή των συχνοτήτων. Στο σχήμα 6.18 φαίνεται η εξάρτηση των μέτρων ελαστικότητας, για το καθαρό συσπολυμερές SEO_{92-237} , τους δύο ηλεκτρολύτες με $[EO] : [Li^+] = 12:1$ και 4:1 και για τους αντίστοιχους ηλεκτρολύτες του ομοπολυμερούς PEO_{500} . Τα φάσματα αντιστοιχούν σε θερμοκρασία 120°C. Στη θερμοκρασία αυτή παρατηρούμε ότι οι δύο ηλεκτρολύτες με τη μεγάλη συγκέντρωση σε άλας έχουν μέτρο αποθήκευσης, G' , μεγαλύτερο από το μέτρο απωλειών, G'' και είναι ανεξάρτητα από τη συχνότητα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ελαστική συμπεριφορά. Στη περίπτωση του συσπολυμερούς βλέπουμε ότι ακόμα και μια μικρή ποσότητα άλατος αλλάζει σημαντικά το μέτρο ελαστικότητας. Στη συγκέντρωση $[EO] : [Li^+] = 12:1$, όπου εμφανίζονται και οι μεγαλύτερες αγωγιμότητες παρατηρούμε ότι υπάρχει σημαντική διαφορά στη συμπεριφορά συγκρίνοτάς το με το ομοπολυμερές. Ενώ το ομοπολυμερές στη



Σχήμα 6.17: Μέτρο αποθήκευσης (γεμάτα σύμβολα) και μέτρο απωλειών (άδεια σύμβολα) κατά την θερμοκρασιακή σάρωση των ηλεκτρολυτών του ομοπολυμερούς και του συμπολυμερούς για συγκέντρωση άλατος $[\text{EO}] : [\text{Li}^+] = 12:1$. Ο ρυθμός ψύξης είναι 1 K/min και η συχνότητα 10 rad/s.



Σχήμα 6.18: Εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης (μαύρα σύμβολα) και του μέτρου απωλειών (κόκκινα σύμβολα) για το δισυσταδικό συμπολυμερές και τους ηλεκτρολύτες του $[\text{EO}] : [\text{Li}^+] = 12:1$ και 4:1, (γεμάτα σύμβολα) από τη συχνότητα. Με τα άδεια σύμβολα παριστάνονται οι ηλεκτρολύτες του ομοπολυμερούς PEO με τις ίδιες συγκεντρώσεις άλατος. Η θερμοκρασία είναι 120 $^{\circ}\text{C}$.

συγκεκριμένη θερμοκρασία βρίσκεται στην περιοχή όπου χαλαρώνει ολόκληρη η αλυσίδα και αρχίζει να ρέει το συμπολυμερές διατηρεί τα ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά και η συμπεριφορά του καθορίζεται από τον ερπισμό των αλυσίδων.

6.1.5 Συμπεράσματα

Τα ηλεκτρολυτικά συστήματα δισυσταδικών συμπολυμερών SEO ακολουθούν τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά των αντίστοιχων ηλεκτρολυτών ομοπολυμερούς PEO, με το $LiCF_3SO_3$ να εντοπίζεται μόνο στη φάση του PEO. Σε μικροσκοπικό επίπεδο η ύπαρξη ενός συστατικού με υψηλή θερμοκρασία υάλου και σε μακροσκοπικό επίπεδο ο σχηματισμός νανοδομημένων περιοχών PS και PEO αυξάνουν σημαντικά το μέτρο ελαστικότητας [44].

Οι αλληλεπιδράσεις του PEO με το PS οδηγούν σε διαχωρισμό των δύο φάσεων. Με κλάσμα όγκου των φάσεων κοντά στο 0.5 τα συστήματα χαρακτηρίζονται από φυλλοειδή διαμόρφωση. Η προσθήκη του άλατος οδηγεί σε ευρύτερης κλίμακας οργάνωση ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται το χαρακτηριστικό πάχος της φυλλοειδούς διάταξης. Η μεταβολή αυτή σχετίζεται με τρεις παράγοντες. Τη διόγκωση των περιοχών του PEO εξαιτίας της προσθήκης του άλατος, τις ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστάδων και την επιδιалύτωση του ανιόντος. Η εισαγωγή του άλατος οδηγεί στο σχηματισμό μιας νέας τροποποιημένης αλυσίδας στην οποία τα ιόντα λιθίου σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς ιόντος διπόλου με το PEO ενώ τα ανιόντα αλληλεπιδρούν με το λίθιο και προσαρτώνται και αυτά στην αλυσίδα. Η τροποποιημένη αλυσίδα φέρει χαρακτηριστικά πολυ-ηλεκτρολύτη με μια θετικά φορτισμένη ραχοκοκαλιά και ελεύθερα να κινηθούν ανιόντα. Για να περιγραφεί η αλληλεπίδραση με το PS είναι απαραίτητη η εισαγωγή μιας ενεργού παραμέτρου αλληλεπίδρασης η οποία περιλαμβάνει την αλλαγή που έχουν υποστεί τα στατιστικά τμήματα (segments) του PEO. Η προτίμηση των ανιόντων για επιδιалύτωση στο μέσο με τη μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά ενισχύει τον νανοφασικό διαχωρισμό.

Για να μπορέσουμε να καταλάβουμε πώς επιδρά ο νανοφασικός διαχωρισμός στην ιοντική αγωγιμότητα είναι απαραίτητο να δούμε πως αλλάζει η γεωμετρία της διεπιφάνειας μεταξύ των δύο περιοχών. Ο λόγος της διεπιφάνειας προς το συνολικό πάχος της φυλλοειδούς διαμόρφωσης υπολογίστηκε με δύο διαφορετικούς τρόπους σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Η μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα, στο σύστημα μεγάλου μοριακού βάρους, μπορεί να συσχετιστεί με τον μικρότερο λόγο Δ/d που παρουσιάζει. Παρόλα αυτά οι ανηγμένες αγωγιμότητες που παρατηρήθηκαν είναι αρκετά μικρότερες από τις αναμενόμενες. Μελετώντας την ικανότητα για διαβροχή του πολυστυρενίου και του PEO-Li σε διάφορους τύπους ηλεκτροδίων καταλήξαμε ότι αυτή δεν είναι ίδια στις δύο περιπτώσεις. Το πολυστυρενίο εμφανίζεται να έχει μεγαλύτερη τάση να διαβρέχει τα ηλεκτρόδια. Αυτό σημαίνει ότι, στην περίπτωση των δισυσταδικών συμπο-

λυμερών, κοντά στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων θα προσκολλάται η συστάδα του πολυστυρενίου αναγκάζοντας τη φυλλοειδή διαμόρφωση να προσανατολιστεί παράλληλα με αυτά. Έτσι υπάρχουν στρώματα στα οποία παγιδεύεται ένα ποσοστό των ιόντων και εμποδίζεται η κίνησή τους. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της ιοντικής αγωγιμότητας. Συγκρίνοντας τις αγωγιμότητες που μετρήσαμε με αυτές της βιβλιογραφίας βλέπουμε ότι τα δεδομένα ακολουθούν τη γενικότερη τάση της εξάρτησης της αγωγιμότητας από το μοριακό βάρος. Ταυτόχρονα όμως υπάρχει μια απόκλιση η οποία προέρχεται από της οργάνωση σε ευρεία κλίμακα της φυλλοειδούς διαμόρφωσης.

6.2 Ηλεκτρολυτικά συστήματα με βάση το PI-*b*-PEO

Μια ομάδα εναλλακτικών συστατικών η οποία έχει αποσπάσει το ερευνητικό ενδιαφέρον σχετικά με τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες, το τελευταίο διάστημα είναι τα ιοντικά υγρά (Ionic Liquids) [134, 135, 136, 137, 138, 139, 140]. Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα τα οποία βρίσκονται σε μορφή τήγματος σε θερμοκρασία δωματίου. Αποτελούνται κυρίως από οργανικά ιόντα και έχουν τις απαραίτητες φυσικές και χημικές ιδιότητες για την εφαρμογή τους σε συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Για παράδειγμα δεν είναι εύφλεκτα, έχουν χαμηλή τάση ατμών, παρουσιάζουν πολύ καλή θερμική σταθερότητα, δεν είναι τοξικά και χαρακτηρίζονται από μεγάλες ιοντικές αγωγιμότητες [141, 142, 143, 144, 145]. Οι ιδιότητές τους οφείλονται στο γεγονός ότι συνδυάζουν ένα μεγάλο ασύμμετρο ανιόν και ένα κατιόν μεταξύ των οποίων οι αλληλεπιδράσεις είναι αρκετά ασθενείς. Τα πιο συνηθισμένα κατιόντα που χρησιμοποιούνται στα ιοντικά υγρά μπορούν να καταταγούν σε τρεις κατηγορίες, τα αλκυλοπυρολιδίνια (alkyl pyrrolidiniums) [146, 147], τα αλκυλοϊμιδαζόλια (alkyl imidazoliums) [148, 149] και τα αλκυλοσυφλόνια (alkyl sulfoniums) [150, 151, 152] ενώ το είδος των ανιόντων με τα οποία συνδυάζονται μπορεί να αλλάζει. Όταν τα ιοντικά υγρά προστίθενται σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες PEO εμπλουτισμένο με άλατα λιθίου τότε παρατηρούνται βελτιωμένες αγωγιμότητες που κυμαίνονται μεταξύ $10^{-4} S/cm$ με $10^{-3} S/cm$ [148, 153]. Οι αγωγιμότητες αυτές ξεπερνάνε τα ανώτερα όρια των στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών αλλά βρίσκονται χαμηλότερα από αυτές των συμβατικών υγρών ηλεκτρολυτών [154, 155].

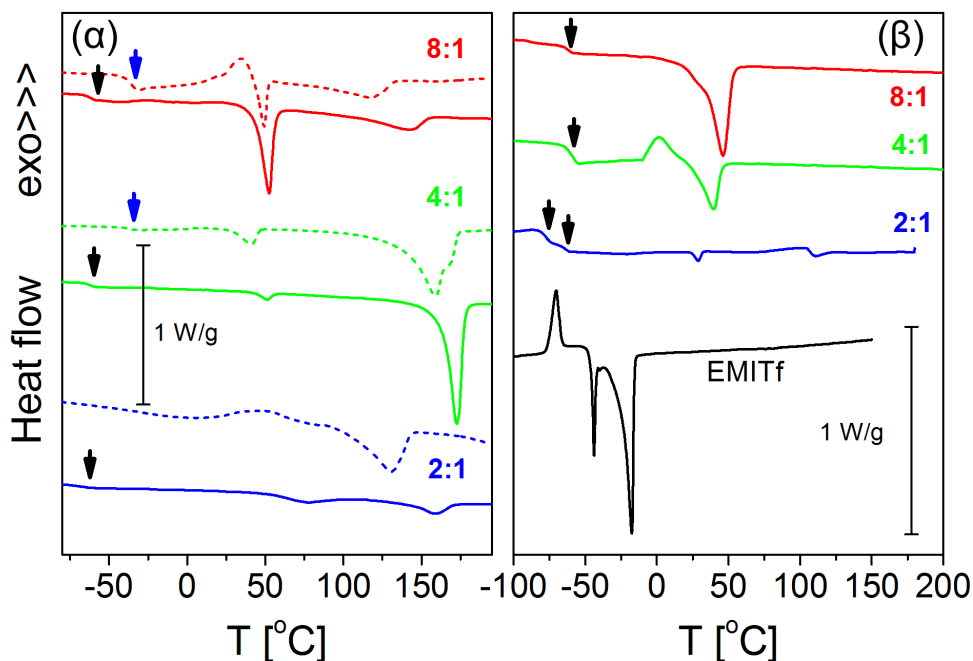
Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής έρευνας μελετήθηκε η συμπεριφορά και οι ιδιότητες των δισυσταδικών συμπολυμερών πολυϊσοπρενίου - πολυεθυλενοξειδίου, PI-*b*-PEO, ως μήτρα για το σχηματισμό πολυμερικών ηλεκτρολυτών. Τα συμπολυμερή αυτά εμπλουτίστηκαν είτε με $LiCF_3SO_3$ είτε με το ιοντικό υγρό 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethane sulfonate ($CF_3SO_3 - C_6H_{11}N_2$), σε συντομογραφία *EMITf*, σε διάφορες αναλογίες $[EO] : [Salt]$. Η μελέτη των συστημάτων αυτών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδια-

φέρουν αφενός εξαιτίας της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ των PI και PEO και αφετέρου εξαιτίας της πολύ καλής γνώσης του διαγράμματος ισορροπίας φάσεων [112, 111]. Ως ομοπολυμερή τόσο το PI όσο και το PEO έχουν χαμηλή θερμοκρασία υάλου οπότε, σε θερμοκρασία δωματίου, συμπεριφέρονται ως υγρά με μεγάλο ιξώδες, κάνοντάς τα ακατάλληλα για εφαρμογές σε στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες. Παρόλα αυτά όταν συνδυάζονται με τη μορφή δι-συσταδικού συμπολυμερούς σχηματίζεται ένα νανοδομημένο υλικό με ελαστικές ιδιότητες στις αντίστοιχες θερμοκρασίες [111].

Ο σκοπός της έρευνας αυτής είναι η σύγκριση της επίδρασης που έχουν τα δύο αυτά διαφορετικά άλατα, στην αυτο-οργάνωση και στην ιοντική αγωγιμότητα μέσα στη ίδια μήτρα του PI-*b*-PEO. Χρησιμοποιώντας άλατα με το ίδιο ανιόν αλλά διαφορετικού μεγέθους κατιόντα μπορούμε να τροποποιήσουμε το τοπικό ενεργειακό προφίλ στο οποίο κινούνται τα τμήματα του PEO. Αυτό έχει ως συνέπεια την διαφοροποίηση τόσο των φάσεων που σχηματίζονται όσο και του χαρακτηριστικού μήκους των αναπτυσσόμενων νανοδομών. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δύο δι-συσταδικά συμπλυμερή PI-*b*-PEO: ένα συμμετρικό με συνολικό μοριακό βάρος 16.4 kg/mol και ποσοστό κατά βάρος σε PEO 54%, το οποίο θα αναφέρεται στη συνέχεια ως $IEO_{111-201}$ (οι κάτω δείκτες αναφέρονται στο αριθμό των επαναλαμβανόμενων μονάδων του PI και του PEO) και ένα ασύμμετρο με συνολικό μοριακό βάρος 29.9 kg/mol και ποσοστό κατά βάρος σε PEO 30%, το οποίο θα αναφέρεται στη συνέχεια ως $IEO_{307-204}$.

6.2.1 Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά

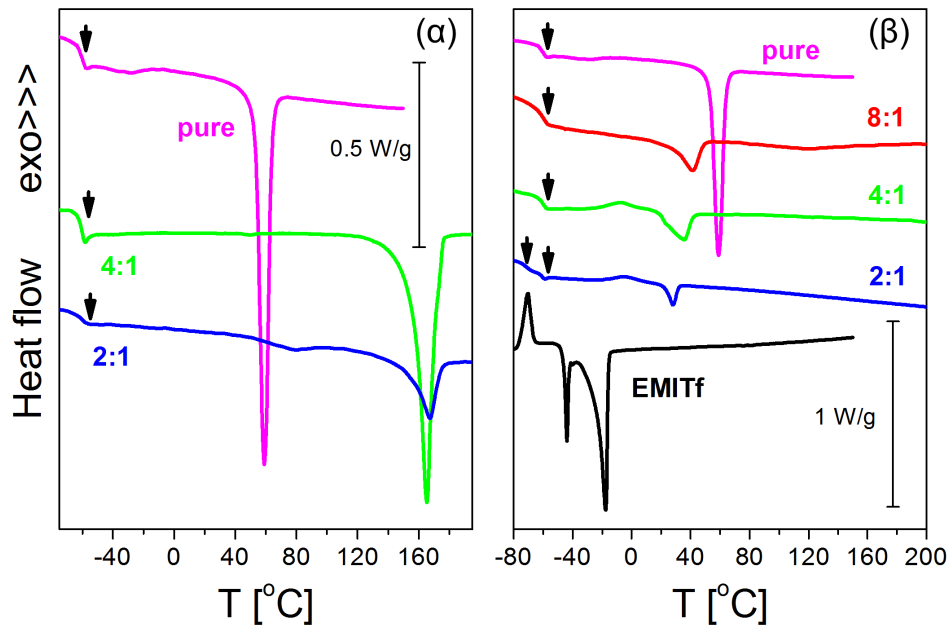
Από τις μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, στα καθαρά συμπολυμερή και στα εμπλουτισμένα με άλας, προέκυψαν τα δεδομένα των σχημάτων 6.19, και 6.20 για τα συμμετρικά και τα ασύμμετρα συστήματα αντίστοιχα. Ξεκινώντας από την περίπτωση του συμμετρικού συστήματος, στις υψηλές συγκεντρώσεις σε $LiCF_3SO_3$, $[EO] : [Li^+] = 4:1$ και $[EO] : [Li^+] = 2:1$, η κρυστάλλωση του PEO καταστέλλεται ενώ στη χαμηλή συγκέντρωση υπάρχει κρυστάλλωση αλλά το ποσοστό είναι πολύ χαμηλό. Στον πίνακα 6.2 συνοψίζονται τα θερμοδυναμικά δεδομένα από όλα τα συστήματα. Η ελαττωμένη κρυστάλλωση ή η απουσία κρυστάλλωσης εξηγείται από το γεγονός ότι τα οξυγόνα της αλυσίδας του PEO σχηματίζουν παροδικούς σταυροδεσμούς με τα ιόντα λιθίου. Η εμφάνιση και μιας δεύτερης ενδόθερμης κορυφής πάνω από τους $120 \text{ }^\circ\text{C}$ συνδέεται με τον σχηματισμό του συμπλόκου [156, 93, 157]. Η συμπεριφορά αυτή είναι ποιοτικά όμοια με την συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών του ομοπολυμερούς PEO/ $LiCF_3SO_3$ που μελετήθηκε στο κεφάλαιο 5. Οι ενδόθερμες κορυφές που παρατηρούνται στα διαγράμματα του σχήματος 6.19(α) στους περίπου $50 \text{ }^\circ\text{C}$ και πάνω από τους $100 \text{ }^\circ\text{C}$ αντιστοιχούν στην τήξη του κρυσταλλικού PEO και του συμπλόκου. Η ενθαλπία κατά την τήξη του PEO



Σχήμα 6.19: Θερμογραφήματα από τα πειράματα $\Delta\theta\Sigma$ των ηλεκτρολυτών του συμμετρικού συμπολυμερούς $IEO_{111-201}$ εμπλουτισμένο με (α) $LiCF_3SO_3$ και (β) με $EMITf$ σε διάφορες συγκεντρώσεις. Οι διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζουν τα αντίστοιχα θερμογραφήματα των ηλεκτρολυτών $PEO/LiCF_3SO_3$. Στο (β) με μαύρη γραμμή σημειώνεται το θερμογράφημα του καθαρού ιοντικού υγρού. Τα βέλη υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες υάλου σε κάθε σύστημα.

ελαττώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση σε $LiCF_3SO_3$, ενώ αντίθετα η ενθαλπία τήξης του συμπλόκου αυξάνεται με τη συγκέντρωση. Το σύμπλοκο αναπτύσσεται σε βάρος του κρυστάλλου του PEO καθώς τα οξυγόνα του καταναλώνονται από τα ιόντα λιθίου για να σχηματίσουν το σύμπλοκο. Στις χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται κάποια σκαλοπάτια στα θερμογραφήματα τα οποία σχετίζονται με τη θερμοκρασία υάλου του $PEO/LiCF_3SO_3$. Τα σκαλοπάτια αυτά μετατοπίζονται προς υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με το καθαρό PEO, εξαιτίας των δεσμών ιόντος - διπόλου μεταξύ του λιθίου και των οξυγόνων. Ένα αντίστοιχο σκαλοπάτι δεν διακρίνεται στα θερμογραφήματα των ηλεκτρολυτών του $IEO_{111-201}/LiCF_3SO_3$. Αυτό που διακρίνεται στην προκειμένη περίπτωση είναι η θερμοκρασία υάλου του πολυίσοπρενίου στους περίπου $-60\text{ }^\circ\text{C}$ και σημειώνεται με τα μαύρα βέλη στο σχήμα 6.19(α).

Ο εμπλουτισμός του PEO με το ιοντικό υγρό, το οποίο φέρει μεγαλύτερο κατιόν, έχει ως αποτέλεσμα τελείως διαφορετικά χαρακτηριστικά, όπως φαίνε-



Σχήμα 6.20: Θερμογραφήματα από τα πειράματα $\Delta\Theta\Sigma$ των ηλεκτρολυτών του ασύμμετρου συμπολυμερούς $IEO_{307-204}$ εμπολουτισμένο με (α) $LiCF_3SO_3$ και (β) με $EMITf$ σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα βέλη υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες υάλου για κάθε σύστημα.

ται στο σχήμα 6.19(β). Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται μόνο μια ενδόθερμη κορυφή για όλες τις συγκεντρώσεις $[EO] : [EMITf]$ και η οποία προέρχεται από την τήξη του κρυσταλλικού PEO. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού επηρεάζει την κρυσταλλική φάση του PEO ελαττώνοντας τόσο το ποσοστό κρυστάλλωσής του όσο και την θερμοκρασία τήξης [146, 148]. Παρόμοια επίδραση έχει παρατηρηθεί και σε άλλα συστήματα στα οποία έχει προστεθεί το EMITf, όπως στην περίπτωση του PVDF-HPF (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)) [158] και αποδίδεται στον πιθανό ρόλο πλαστικοποιητή που διαδραματίζει το EMITf. Η θερμοκρασία υάλου του PI είναι και πάλι εμφανής σε θερμοκρασίες περίπου $-60^\circ C$ όπως σημειώνονται από τα βέλη στο σχήμα 6.19(β). Στο σύστημα με τη μεγάλη συγκέντρωση σε ιοντικό υγρό, $[EO] : [EMITf] = 2:1$, παρατηρείται και μια δεύτερη θερμοκρασία μετάβασης υάλου στους $-70^\circ C$ η οποία αντιστοιχεί στο πλαστικοποιημένο PEO. Το καθαρό ιοντικό υγρό, που σημειώνεται από τη μαύρη καμπύλη στο σχήμα 6.19(β), εμφανίζει θερμοκρασία υάλου στους $-100^\circ C$ μια κορυφή που υποδηλώνει ψυχρή κρυστάλλωση στους $-70^\circ C$ και δύο ενδόθερμες κορυφές όπου τήκεται το άλας σε θερμοκρασίες $-45^\circ C$ και $-17^\circ C$ [159].

Πίνακας 6.2: Θερμοδυναμικά δεδομένα για τα ηλεκτρολυτικά συστήματα διυ-σταδιακών συμπολυμερών $IEO/LiCF_3SO_3$ και $IEO/EMITf$.

Σύστημα	T_m^{PEO} ($^{\circ}C$)	X_c^{PEO} (%)	T_m^{compl} ($^{\circ}C$)	X_c^{compl} (%)
$IEO_{111-201}/LiCF_3SO_3$ 8:1	52	31	142	18
$IEO_{111-201}/LiCF_3SO_3$ 4:1	51	3	172	54
$IEO_{111-201}/LiCF_3SO_3$ 2:1	-	-	158	9
$IEO_{111-201}/EMITf$ 8:1	45	50	-	-
$IEO_{111-201}/EMITf$ 4:1	39	28	-	-
$IEO_{111-201}/EMITf$ 2:1	29	3	-	-
$IEO_{307-204}$	59	76.9	-	-
$IEO_{307-204}/LiCF_3SO_3$ 8:1	49	2	157	23
$IEO_{307-204}/LiCF_3SO_3$ 4:1	-	-	165	97
$IEO_{307-204}/LiCF_3SO_3$ 2:1	-	-	167	23
$IEO_{307-204}/EMITf$ 8:1	41	30	-	-
$IEO_{307-204}/EMITf$ 4:1	35	30	-	-
$IEO_{307-204}/EMITf$ 2:1	38	12	-	-

Η περίπτωση των ηλεκτρολυτικών συστημάτων με το ασύμμετρο συμπολυμερές, $IEO_{307-204}$, φαίνεται στο σχήμα 6.20. Στο καθαρό συμπολυμερές ανιχνεύεται μια ενδόθερμη κορυφή στους $49^{\circ}C$ εξαιτίας της τήξης των κρυστάλλων του PEO και το ποσοστό κρυστάλλωσης υπολογίζεται σε περίπου 77%. Όπως και στα συστήματα του συμμετρικού IEO το $LiCF_3SO_3$ εντοπίζεται στη φάση του PEO και αποτρέπει την κρυστάλλωσή του. Η ύπαρξη του στοιχειομετρικού $(PEO)_3LiCF_3SO_3$ είναι εμφανής από την ύπαρξη ενδόθερμων κορυφών σε $T > 120^{\circ}C$. Τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά όπως διαμορφώνονται από της εισαγωγή του ιοντικού υγρού φαίνονται στο σχήμα 6.20(β). Στην περίπτωση αυτή φαίνεται πολύ καθαρά η ελάττωση του ποσοστού κρυστάλλωσης του PEO και της θερμοκρασία τήξης εξαιτίας του ιοντικού υγρού. Η θερμοκρασία υάλου που παρατηρείται προέρχεται και πάλι από το πάγωμα της τμηματικής κίνησης του PI σε θερμοκρασία περίπου $-60^{\circ}C$, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του ιοντικού υγρού. Στο σύστημα μεγάλης συγκέντρωσης, $[EO] : [EMITf] = 2:1$, εμφανίζονται και πάλι μια δεύτερη χαμηλότερη θερμοκρασία υάλου, $-73^{\circ}C$, εξαιτίας του πλαστικοποιημένου PEO.

Συνοψίζοντας τα θερμοδυναμικά δεδομένα, η εισαγωγή του $LiCF_3SO_3$ στα δύο συμπολυμερή IEO προκαλεί μεταβολές οι οποίες είναι ποιοτικά όμοιες με αυτές των ηλεκτρολυτών του ομοπολυμερούς $PEO/LiCF_3SO_3$. Υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ των κρυσταλλικών φάσεων του PEO και του συμπλόκου η

οποία εξαρτάται αποκλειστικά από τη συγκέντρωση. Αντίθετα η εισαγωγή του ιοντικού υγρού, EMITf, δεν οδηγεί στο σχηματισμό δεσμών ιόντος - διπόλου με το PEO που υποδηλώνει ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ του PEO και των κατιόντων EMI^+ . Αυτές οι θερμοδυναμικές και δομικές διαφορές που προέρχονται από την επίδραση των δύο αλάτων έχουν και τις ανάλογες επιπτώσεις στα χαρακτηριστικά της ιοντικής μεταφοράς.

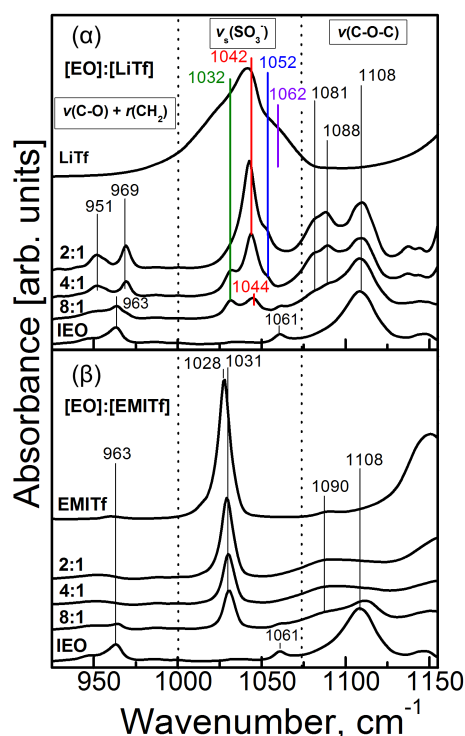
6.2.2 Τοπικό περιβάλλον και ιοντικός συσχετισμός

Η τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (ΦΥ) παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά σε μοριακό επίπεδο. Με την τεχνική αυτή μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τόσο τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και των ιόντων όσο και τις καταστάσεις ιοντικού συσχετισμού. Εμφανίζεται ιδιαίτερα χρήσιμη για την μελέτη των ιοντικών οντοτήτων στις οποίες συμμετέχει το $CF_3SO_3^-$, αφού οι μοριακές δονήσεις του ανιόντος είναι πολύ ευαίσθητες στο τοπικό περιβάλλον, και στους δεσμούς στους οποίους συμμετέχει.

Οι μετρήσεις ΦΥ πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Δρ. Ε. Καμίτσου στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών. Το σύστημα που μελετήθηκε είναι το ασύμμετρο $IEO_{307-204}$ καθώς και τα εμπλουτισμένα με $LiCF_3SO_3$ ή $EMITf$. Στο σχήμα 6.21 παρουσιάζονται τα φάσματα για τις τρεις συγκεντρώσεις σε άλας 8:1, 4:1 και 2:1, καθώς επίσης για το καθαρό συμπολυμερές. Τα ιόντα λιθίου αλληλεπιδρούν έντονα τόσο με τα οξυγόνα της αλυσίδας του PEO όσο και με τα ανιόντα. Το γεγονός αυτό επηρεάζει τους τρόπους δόνησης C-O-C του PEO εξαιτίας των δεσμών ιόντος - διπόλου που σχηματίζονται. Κατά συνέπεια η ανίχνευση των δονήσεων του $CF_3SO_3^-$ αποτελεί έναν χαρακτηριστικό τρόπο ανάλυσης της τοπικής δομής στις περιοχές όπου εντοπίζονται τα ιόντα, όπως αναλύθηκε και στην παράγραφο 5.4.

Η δόνηση $\nu(C-O-C)$ των οξυγόνων του PEO που δε συμμετέχουν σε δεσμούς ιόντος - διπόλου για το καθαρό $IEO_{307-204}$ εμφανίζει απορρόφηση στα 1108 cm^{-1} (σχήμα 6.21). Το ποσοστό απορρόφησης σε αυτή τη μπάντα αλλάζει σταδιακά καθώς προστίθεται το $LiCF_3SO_3$ όπως φαίνεται στο σχήμα 6.21(α) και εμφανίζεται απορρόφηση σε δύο νέες περιοχές γύρω από τα 1088 cm^{-1} και 1081 cm^{-1} . Το γεγονός αυτό συνδέεται με τις δονήσεις της τροποποιημένης αλυσίδας από τα ιόντα λιθίου, καθώς τα οξυγόνα αρχίζουν και περιβάλλουν κάθε κατιόν για να σχηματίσουν δεσμούς. Το γεγονός ότι συνεχίζει να υπάρχει απορρόφηση και στα 1108 cm^{-1} σημαίνει ότι υπάρχουν τμήματα του PEO τα οποία δεν αλληλεπιδρούν με κάποιο κατιόν.

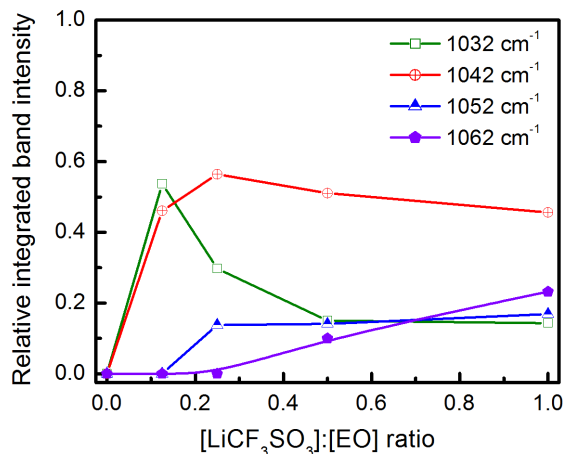
Η δεύτερη περιοχή απορρόφησης προέρχεται από το κρυσταλλικό PEO και βρίσκεται γύρω στα 963 cm^{-1} εξαιτίας των δονήσεων $\nu(C-O) + r(CH_2)$ [160]. Καθώς προστίθεται το $LiCF_3SO_3$ η μπάντα αυτή διευρύνεται και τελικά δια-



Σχήμα 6.21: Φάσματα απορρόφησης υπεράυθρου για το ασύμμετρο δισυσταδικό συμπολυμερές $IEO_{307-204}$ και τα αντίστοιχα ηλεκτρολυτικά συστήματα με (α) $LiCF_3SO_3$ και (β) $EMITf$ σε θερμοκρασία 293 K.

χωρίζεται σε δύο 951 cm^{-1} και 969 cm^{-1} . Οι δύο νέες περιοχές απορρόφησης προέρχονται από τις δονήσεις $\nu(C-O) + r(CH_2)$ του συμπλόκου καθώς εξαφανίζονται όταν τήκεται το στοιχειομετρικό $(PEO)_3LiCF_3SO_3$ [161].

Μια τρίτη περιοχή έντονης απορρόφησης εμφανίζεται μεταξύ 1000 cm^{-1} και 1070 cm^{-1} . Η περιοχή αυτή σχετίζεται με τη δόνηση συμμετρικής έκτασης $\nu_S(SO_3^-)$ του ανιόντος $CF_3SO_3^-$. Οι διαφορετικές μπάντες προέρχονται από τα διαφορετικά περιβάλλοντα δυναμικού στα οποία μπορεί να βρεθεί το ανιόν. Συγκεκριμένα, στις χαμηλές συγκεντρώσεις σε άλας, εμφανίζεται απορρόφηση στα 1032 cm^{-1} εξαιτίας των ανιόντων τα οποία είναι ελεύθερα και στα 1044 cm^{-1} εξαιτίας των ανιόντων τα οποία συμμετέχουν στη δημιουργία ζευγών με τα κατιόντα (ion pairs). Καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε άλας η μπάντα των 1042 cm^{-1} αποκτάει τη μεγαλύτερη ένταση, που σημαίνει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των ανιόντων απαντώνται με τη μορφή ζευγών ιόντων. Επίσης παρατηρείται ένα αυχέννας γύρω από τα 1052 cm^{-1} , όπου η απορρόφηση προέρχεται από τα ιοντικά συσσωματώματα του τύπου $(Li_2CF_3SO_3)^+$.



Σχήμα 6.22: Επίδραση της αύξησης του $LiCF_3SO_3$ στη σχετική ολοκληρωμένη ένταση για τις τέσσερις μπάντες απορρόφησης 1032 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 1052 cm^{-1} και 1062 cm^{-1} για τα ηλεκτρολυτικά σύστημα $IEO_{307-204}/LiCF_3SO_3$.

Στη γραφική παράσταση του σχήματος 6.22 σημειώνονται οι ολοκληρωμένες σχετικές εντάσεις της κάθε ιοντικής οντότητας στην περιοχή απορρόφησης 1000 cm^{-1} με 1080 cm^{-1} . Παρατηρούμε ότι στις χαμηλές συγκεντρώσεις άλατος ένα σημαντικό ποσοστό των ιόντων είναι ελεύθερα. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση ευνοείται η δημιουργία ζευγών ιόντων ενώ για μεγάλες συγκεντρώσεις κάνουν την εμφάνισή τους διάφοροι τύποι ιοντικών συσσωματωμάτων. Οι διαφορετικοί τύποι ιοντικών οντοτήτων έχουν τη δική τους συνεισφορά στην αγωγιμότητα, για παράδειγμα η εμφάνιση ζευγών ιόντων ελαττώνει τον αριθμό των φορέων φορτίου και περιορίζει την αγωγιμότητα.

Στο σχήμα 6.21(β) φαίνεται η επίδραση της προσθήκης του ιοντικού υγρού, η οποία είναι τελείως διαφορετική. Η ένταση των ασύμμετρων δονήσεων $\nu(C-O-C)$ στο καθαρό $IEO_{307-204}$ στα 1108 cm^{-1} ελαττώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού στη φάση του PEO. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μια ασθενής αλληλεπίδραση με το EMI^+ . Η απορρόφηση εξαιτίας της συνδυασμένης δόνησης $\nu(C-O) + r(CH_2)$, στο κρυσταλλικό PEO, γύρω από τα 963 cm^{-1} επίσης εξασθενεί. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται από την ελάττωση του ποσοστού κρυστάλλωσης κατά την εισαγωγή του ιοντικού υγρού, σε συμφωνία με τα δεδομένα της Διαφορικής Θερμοδομετρίας Σάρωσης του σχήματος 6.20(β).

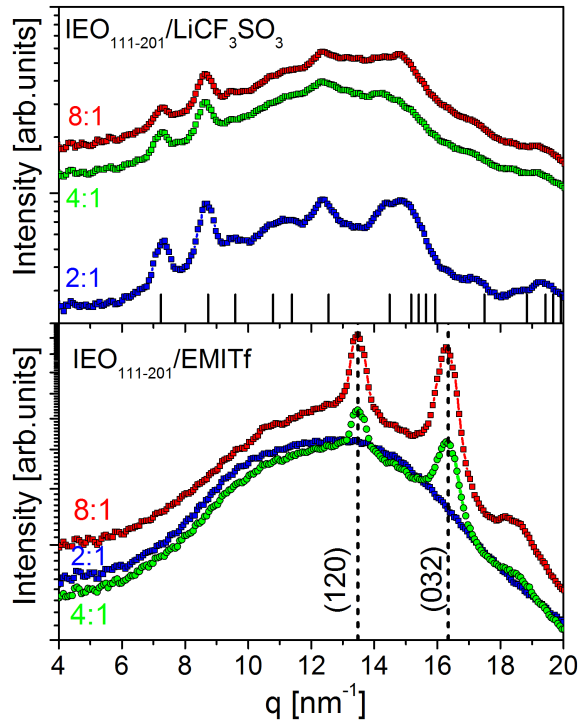
Το ανιόν είναι κοινό και στα δύο άλατα, παρόλα αυτά η φασματική περιοχή που σχετίζεται με το τοπικό ενεργειακό περιβάλλον το οποίο αντιλαμβάνε-

ται στις δύο περιπτώσεις έχει μεγάλη διαφορά. Στις χαμηλές συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού εμφανίζεται μία μπάντα απορρόφησης στα 1031 cm^{-1} , η οποία απαντάται και στο καθαρό *EMITf*. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση, η σχετική ένταση στην περιοχή αυτή ενισχύεται και μετατοπίζεται ελαφρώς στα 1028 cm^{-1} . Το γεγονός ότι παρατηρείται μία μοναδική μπάντα σημαίνει ότι το ανιόν, $CF_3SO_3^+$, αντιλαμβάνεται ένα μοναδικό ενεργειακό περιβάλλον ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση. Συγκεκριμένα το ανιόν δε συμμετέχει σε ιοντικά ζεύγη ή συσσωματώματα αλλά παραμένει ελεύθερο. Αυτές οι διαφορές μεταξύ των δύο αλάτων, αναφορικά με το τοπικό περιβάλλον στο οποίο κινούνται προέρχεται από τις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις με τη φάση του PEO. Προφανώς αναμένουμε ότι αποτέλεσμα αυτών, θα είναι και μια τελείως διαφορετική επίδραση στην ιοντική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτικών συστημάτων.

6.2.3 Δομικά χαρακτηριστικά

Η προσθήκη του $LiCF_3SO_3$ οδηγεί μέσω του σχηματισμού δεσμών ιόντος - διπόλου στη δημιουργία του συμπλόκου με τη δομή όπως αυτή παρουσιάζεται στην παράγραφο 5.3. Στο σχήμα 6.23 φαίνονται τα φάσματα από πειράματα σκέδασης ακτίνων X ευρείας γωνία (WAXS) του συμμετρικού συμπολυμερούς, $IEO_{111-201}$, για τις δύο περιπτώσεις αλάτων στις διάφορες συγκεντρώσεις. Στην περίπτωση του $LiCF_3SO_3$, (σχήμα 6.23(α)) διακρίνονται οι ανακλάσεις που σχετίζονται με την ύπαρξη του συμπλόκου, με χαρακτηριστικά της μοναδιαίας κυψελίδας $a = 1.676\text{ nm}$, $b = 0.8613\text{ nm}$, $c = 1.007\text{ nm}$ και $\beta = 121.02^\circ$. Από τα ίδια φάσματα απουσιάζουν οι ανακλάσεις του χρυσταλλικού PEO. Αντίθετα στην περίπτωση του ιοντικού υγρού (σχήμα 6.23(β)) δεν παρατηρείται κάποια χαρακτηριστική δομή, αφού η αλληλεπίδραση του EMI^+ με το PEO είναι πολύ ασθενής. Στη περίπτωση αυτή το PEO έχει τη δυνατότητα να χρυσταλλωθεί στη γνωστή μοναδιαία κυψελίδα με παραμέτρους $a = 0.805\text{ nm}$, $b = 1.304\text{ nm}$, $c = 1.948\text{ nm}$ και $\beta = 125.04^\circ$.

Για να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης αλάτων στο νανοφασικό διαχωρισμό και την περιοδικότητά του, πραγματοποιήθηκαν πειράματα περίθλασης ακτίνων X μικρών γωνιών (SAXS) τόσο στο συμμετρικό όσο και στο ασύμμετρο συμπολυμερές. Στο σχήμα 6.24 φαίνονται κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα για τα καθαρά συμπολυμερή και τα εμπλουτισμένα με $LiCF_3SO_3$ ή ιοντικό υγρό για την ίδια σύσταση $[EO] : [salt] = 8 : 1$. Στο συμμετρικό σύστημα, σχήμα 6.24(α), εμφανίζονται κορυφές στις σχετικές θέσεις 1:2:3 οι οποίες προέρχονται από μια φυλλοειδή διαμόρφωση. Στο ασύμμετρο σύστημα, σχήμα 6.24(β), εμφανίζεται η κύρια κορυφή με κυματόνισμα 0.21 nm , ενώ υπάρχουν αμυδρά και κάποιες κορυφές μεγαλύτερης τάξης στις σχετικές θέσεις $1 : \sqrt{4} : \sqrt{7}$. Οι ανακλάσεις αυτές αντιστοιχούν σε κυλίνδρους με εξαγωνική διάταξη και οι οποίοι εμφανίζουν ανακλάσεις στις σχετικές θέσεις $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9} \dots$

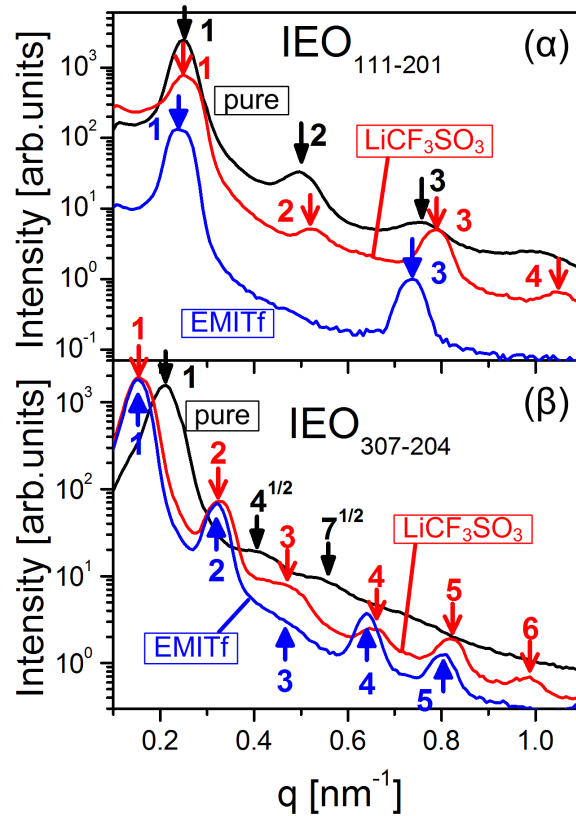


Σχήμα 6.23: Καμπύλες περίθλασης ακτίνων X σε ευρείες γωνίες (WAXS) από το συμμετρικό συμπολυμερές $IEO_{111-201}$ εμπλουτισμένο με (α) $LiCF_3SO_3$ και (β) με $EMITf$ σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, σε θερμοκρασία 293 K. Οι κατακόρυφες γραμμές στο (α) σημειώνουν τις θέσεις από τις πιο ισχυρές ανακλάσεις του συμπλόκου με τη στοιχειομετρική αναλογία $PEO_3LiCF_3SO_3$. Οι διακεκομμένες κατακόρυφες γραμμές στο (β) σημειώνουν στις ανακλάσεις (120) και (032) της μονοκλινούς μοναδιαίας κυψελίδας του PEO.

Η απουσία κάποιων ανακλάσεων από τις αναμενόμενες θέσεις υποδηλώνει την έλλειψη περιοδικότητας ευρείας κλίμακας (short range order).

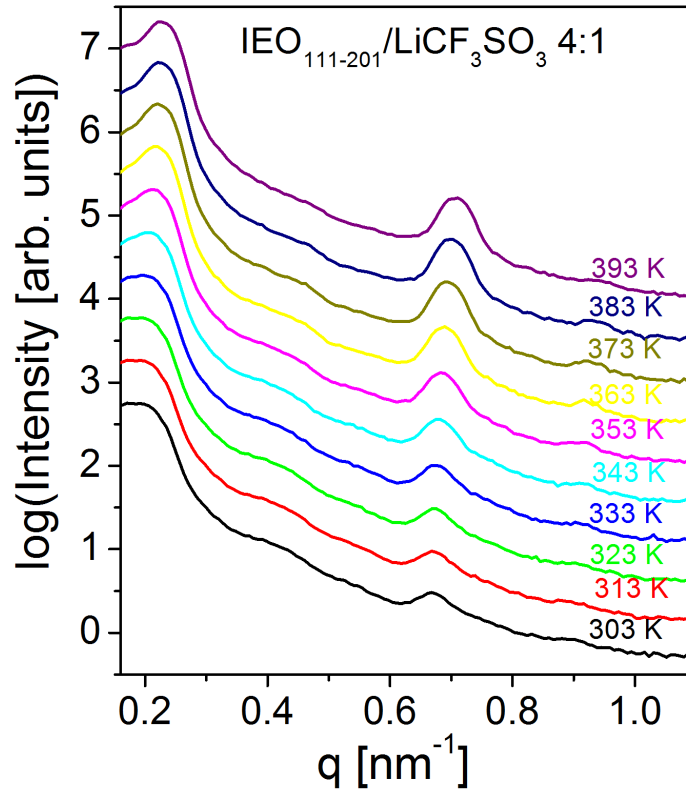
Η εισαγωγή του άλατος στη φάση του PEO στην περίπτωση του $IEO_{307-204}$ έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των θέσεων των ανακλάσεων σε χαμηλότερα κυματανύσματα καθώς επίσης εμφανίζονται νέες ανακλάσεις μεγαλύτερης τάξης στις σχετικές θέσεις 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6. Η μετατόπιση των ανακλάσεων υπονοεί αύξηση της χαρακτηριστικής απόστασης του νανοφασικού διαχωρισμού εξαιτίας των τροποποιημένων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο συστάδων. Η εμφάνιση καινούριων ανακλάσεων υποδηλώνει ότι τα συστήματα αποκτούν περιοδικότητα σε μεγάλη κλίμακα.

Από υπολογισμούς της μέσης πυκνότητας για το $LiCF_3SO_3$ προκύπτει ότι η αλλαγή στο χαρακτηριστικό μήκος δεν μπορεί να προέρχεται εξ' ολοκλήρου



Σχήμα 6.24: Καμπύλες περίθλασης ακτίνων X μικρών γωνιών (SAXS) για (α) το συμμετρικό συμπολυμερές $IEO_{111-201}$ και (β) το ασύμμετρο συμπολυμερές $IEO_{307-204}$. Τα φάσματα αντιστοιχούν σε αναλογία $[EO] : [salt] = 8 : 1$ και αναφέρονται σε θερμοκρασία 293 K.

από την αλλαγή του όγκου εξαιτίας την ανάμειξης. Σημαντική αλλαγή στο χαρακτηριστικό μήκος της φυλλοειδούς διάταξης προέρχεται από την τροποποίηση της παραμέτρου αλληλεπίδρασης, χ_{eff} , των δύο συστάδων. Οι δεσμοί ιόντος - διπόλου που σχηματίζει το λίθιο με το PEO έχουν ως αποτέλεσμα την ακαμψία της αλυσίδας του PEO και οδηγούν σε εντονότερο διαχωρισμό των περιοχών του PEO από το PI. Σύμφωνα με αυτή την εικόνα η ενεργός παράμετρος αλληλεπίδρασης μπορεί να προσδιοριστεί αν θεωρήσουμε ότι στα συστήματα που περιέχουν $LiCF_3SO_3$ το χαρακτηριστικό μήκος ακολουθεί την ίδια εξάρτηση από τον παράγοντα χN με αυτή των καθαρών συμπολυμερών. Τα δυσσταδικά συμπολυμερή $PI - b - PEO$ κατατάσσονται στην περιοχή του έντονου διαχωρισμού (Strong Segregation Limit) στα οποία η εξάρτηση είναι $d \sim \chi^{1/6} N^{2/3}$. Κατά συνέπεια η αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος οδηγεί σε μεγαλύτερο

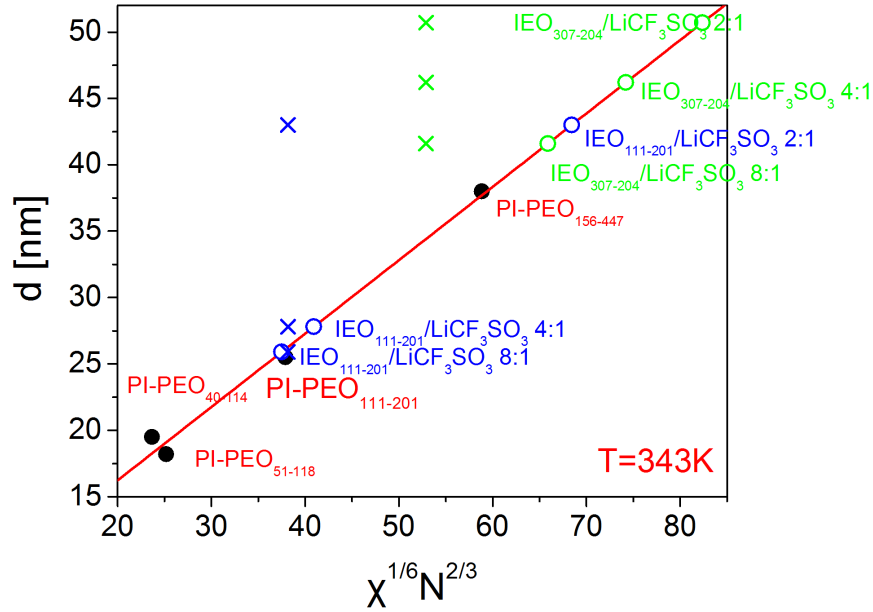


Σχήμα 6.25: Καμπύλες περίθλασης ακτίνων X μικρών γωνιών του συστήματος $IEO_{111-201}/LiCF_3SO_3$ 4:1 από θερμοκρασία 303 K μέχρι 393 K ανά 10 βαθμούς. Ο νανοφασικός διαχωρισμός διατηρείται μέχρι τη μέγιστη μετρημένη θερμοκρασία.

χ_{eff} και σε στενότερη διεπιφανειακή περιοχή μεταξύ των συστάδων.

Στην ιδανική περίπτωση η ενεργός παράμετρος αλληλεπίδρασης προσδιορίζεται μέσω του παράγοντα δομής στην άμορφη φάση. Όμως στην προκειμένη περίπτωση τα συστήματα $IEO/LiCF_3SO_3$ διατηρούν τη φυλλοειδή δομή και τον νανοφασικό διαχωρισμό μέχρι την υψηλότερη θερμοκρασία η οποία μελετήθηκε, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.25. Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα της ισχυρής εξάρτησης της παραμέτρου αλληλεπίδρασης από τη θερμοκρασία $\chi = 65/T + 0.125$ [112, 111].

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 6.1.2 ο υπολογισμός της ενεργού παραμέτρου αλληλεπίδρασης μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι να θεωρήσουμε ότι ισχύει η γραμμικότητα $d \sim \chi^{1/6} N^{2/3}$. Σύμφωνα με αυτή τη θεώρηση κατασκευάζεται η ευθεία η οποία ισχύει για τα καθαρά συμπολυμερή όπως φαίνεται στο σχήμα 6.26. Τα σημεία τα οποία περιγράφουν τα



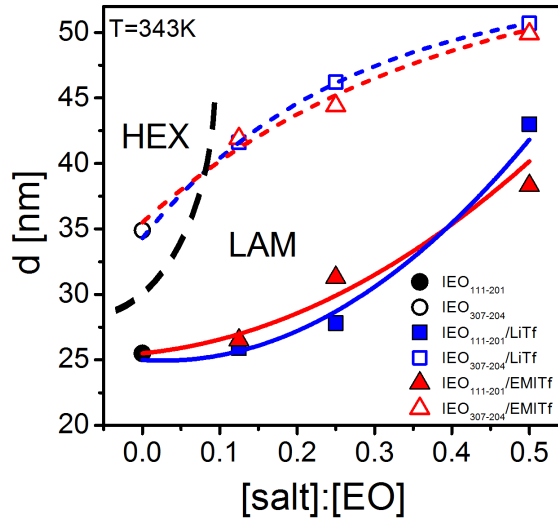
Σχήμα 6.26: Το χαρακτηριστικό μήκος ως συνάρτηση του $\chi^{1/6} N^{2/3}$ για συστήματα *IEO* και *IEO/LiCF₃SO₃*. Η κόκκινη γραμμή αποτελεί προσαρμογή στα σημεία των καθαρών πολυμερών *PI – PEO*_{40–114}, *PI – PEO*_{51–118} και *PI – PEO*_{156–447} από το [112].

ηλεκτρολυτικά συστήματα θα πρέπει να βρίσκονται επάνω σε αυτή την ευθεία. Δεδομένου του χαρακτηριστικού μήκους που προέρχεται από τα δεδομένα SAXS προσδιορίστηκε το χ_{eff} για κάθε έναν από τους ηλεκτρολύτες και τα σημεία αυτά τοποθετήθηκαν στο διάγραμμα του σχήματος 6.26, με μπλε κύκλους για τους ηλεκτρολύτες του συμμετρικού συμπολυμερούς και με κόκκινους κύκλους για τους ηλεκτρολύτες του ασύμμετρου συμπολυμερούς.

Ο δεύτερος τρόπος είναι να θεωρήσουμε ότι ισχύει η εξάρτηση $\chi_{eff}(N, r)$ για συστήματα *PS – PEO/LTFSI* όπως παρουσιάζεται στο [124]

$$\chi_{eff} = \chi_0 + \frac{0.0101T}{N} \left[1 + \exp\left(-\frac{22.4 \cdot T \cdot r}{N}\right) \right] \quad (6.5)$$

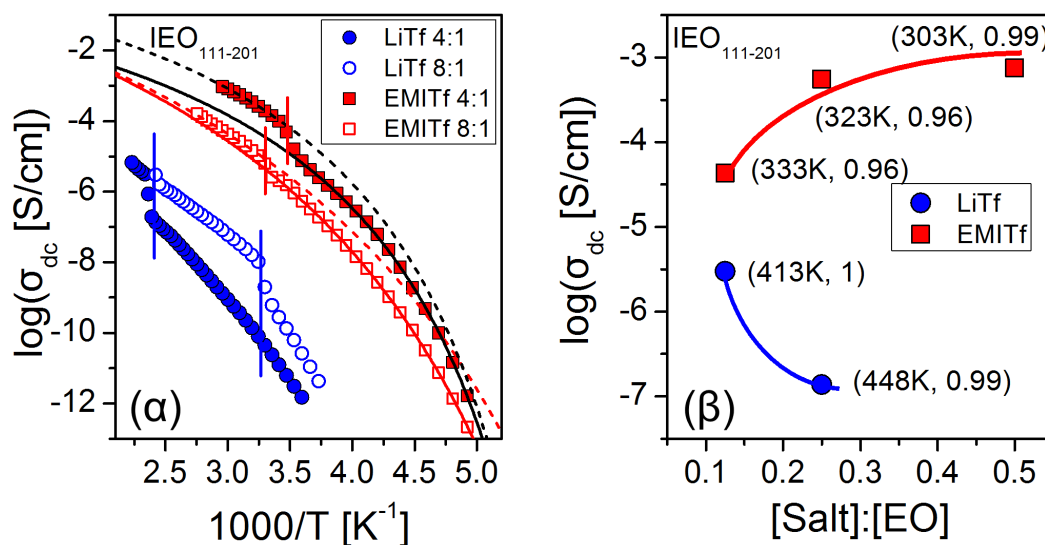
όπου χ_0 είναι ο παράγοντας αλληλεπίδρασης του καθαρού συμπολυμερούς ($\chi_0 = 0.3145$ στους 343 K), N είναι ο συνολικός αριθμός των μονομερών, T είναι η θερμοκρασία και r είναι ο λόγος $[Li^+] : [EO]$. Τα υπολογισμένα χ_{eff} με αυτό τον τρόπο σημειώνονται στο διάγραμμα του σχήματος 6.26 με \times (το χρώμα είναι αντίστοιχο όπως και παραπάνω). Εδώ φαίνεται ότι η περιεκτικότητα σε άλας



Σχήμα 6.27: Χαρακτηριστικό μήκος της φυλλοειδούς διάταξης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε άλας για το $IEO_{111-201}$ και το $IEO_{307-204}$ σε θερμοκρασία 343 K.

έχει πολύ μικρή επίδραση στο χ_{eff} . Οι δύο διαφορετικοί τρόποι υπολογισμού οδηγούν σε πολύ διαφορετικές τιμές της ενεργού παραμέτρου αλληλεπίδρασης. Θα πρέπει να σημειωθεί όμως το γεγονός ότι αναμένουμε ισχυρή εξάρτηση από τη συγκέντρωση του αλάτος αφού στα υπό μελέτη συστήματα το ποσοστό των ελεύθερων ιόντων και των ζευγών ιόντων, που διαμορφώνουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των συστάδων, επηρεάζεται αποκλειστικά από τη συγκέντρωση.

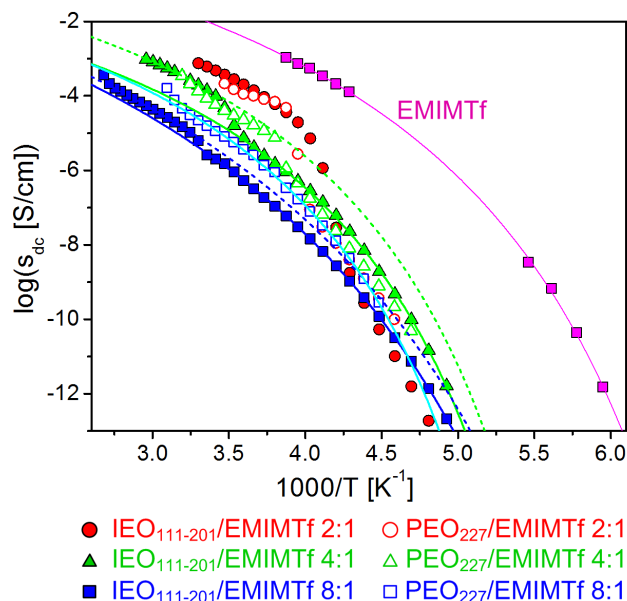
Στη γραφική παράσταση του σχήματος 6.27 σημειώνεται το πάχος της φυλλοειδούς διάταξης έτσι όπως υπολογίστηκε από τα δεδομένα SAXS για τα δύο δισυσταδικά συμπολυμερή και για τους ηλεκτρολύτες που προκύπτουν με την προσθήκη των δύο αλάτων. Η εξάρτηση του πάχους d από τη συγκέντρωση των αλάτων είναι παρόμοια. Παρόλα αυτά στην περίπτωση του $LiCF_3SO_3$ η αύξηση του d προέρχεται από τη μεταβολή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης εξαιτίας των δεσμών ιόντος - διπόλου με τα Li^+ και της έμμεσης αλληλεπίδρασης του PEO με τα ανιόντα μέσω των Li^+ , ενώ στην περίπτωση του ιοντικού υγρού η αύξηση του d οφείλεται στη διόγκωση της φυλλοειδούς διάταξης λόγω της μεταβολής της μέσης πυκνότητας στη φάση του PEO. Τα συστήματα αυτά παρέχουν τη δυνατότητα να μελετήσουμε τον μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας στο ίδιο περιβάλλον από άποψη νανοφασικού διαχωρισμού και για το ίδιο d , αλλά σε διαφορετικές συνθήκες τοπικών αλληλεπιδράσεων.



Σχήμα 6.28: (α) Ιοντική dc αγωγιμότητα για τα ηλεκτρολυτικά συστήματα του συμπολυμερούς $IEO_{111-201}$ με συγκεντρώσεις αλάτων $[EO] : [salt] = 8:1$ και $4:1$. Οι καμπύλες αποτελούν προσαρμογή σύμφωνα με τη σχέση VFT και οι κατακόρυφες γραμμές σημειώνουν την τήξη του PEO ($\sim 30^\circ C$) και την τήξη του συμπλόκου ($\sim 126^\circ C$). (β) Σύγκριση των αγωγιμοτήτων σε θερμοκρασία αμέσως μετά την πλήρη τήξη του συμπλόκου για την περίπτωση του $LiCF_3SO_3$ και αμέσως μετά την τήξη του PEO για την περίπτωση του ιοντικού υγρού. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις σημειώνουν τις θερμοκρασίες και τις κανονικοποιημένες θερμοκρασίες με βάση την τήξη του PEO και του συμπλόκου.

6.2.4 Ιοντική Αγωγιμότητα

Στο σχήμα 6.28(α) παρουσιάζονται οι ιοντικές αγωγιμότητες για τα ηλεκτρολυτικά συστήματα του συμμετρικού συμπολυμερούς $IEO_{111-201}$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τα χαρακτηριστικά των συστημάτων με το $LiCF_3SO_3$ είναι ποιοτικά όμοια με αυτά του ομοπολυμερούς ηλεκτρολύτη $PEO/LiCF_3SO_3$. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας για το σύστημα με $[EO] : [Li^+] = 8:1$ δεν έχει μορφή Arrhenius ή VFT εξαιτίας της συνεχούς τήξης του συμπλόκου σε ένα εύρος θερμοκρασιών, ξεκινώντας αμέσως μετά την τήξη του PEO. Αντίστοιχα και η εξάρτηση του συστήματος με $[EO] : [Li^+] = 4:1$ δεν ανήκει σε κάποια από τις δύο κατηγορίες. Το σύστημα με τη χαμηλότερη συγκέντρωση σε άλας παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα, εξαιτίας του μεγαλύτερου ιοντικού διαχωρισμού και κατά συνέπεια του μεγαλύτερου ποσοστού ελεύθερων ιόντων, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στα φάσματα υπερύθρου. Στην περι-

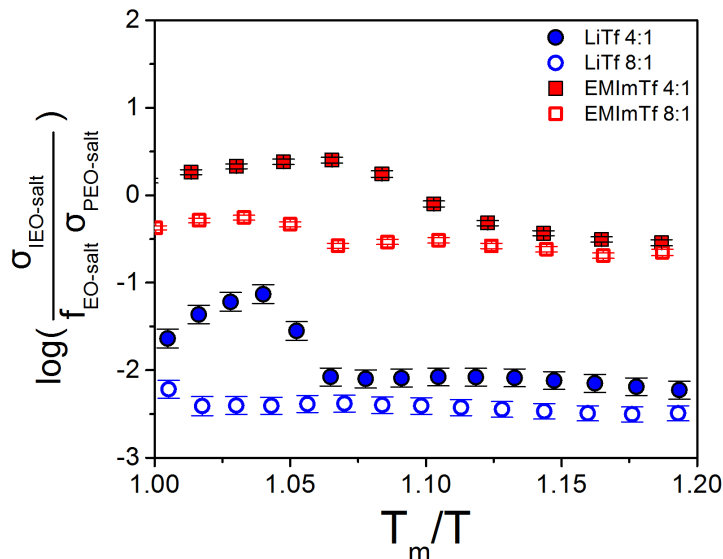


Σχήμα 6.29: Dc αγωγιμότητας του καθαρού ιοντικού υγρού $EMITf$ του $PEO_{227}/EMITf$ (ανοιχτά σύμβολα) και του $IEO_{111-201}/EMITf$ (γεμάτα σύμβολα) σε συγκεντρώσεις $[EO] : [EMITf] = 2:1, 4:1$ και $8:1$. Οι καμπύλες αποτελούν προσαρμογή σύμφωνα με την εξίσωση VFT.

πτωση του μεγαλύτερου ποσοστού άλατος, $[EO] : [Li^+] = 4:1$ η αγωγιμότητα ελαττώνεται σημαντικά, αποτέλεσμα αφενός του αυξημένου ποσοστού ζευγών ιόντων και αφ' ετέρου του μεγάλου ποσοστού που κατέχει το σύμπλοκο.

Οι ιοντικές αγωγιμότητες του $IEO_{111-201}$ εμπλουτισμένου με το ιοντικό υγρό είναι τελείως διαφορετικές. Οι τιμές του είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες συγκρινόμενες με το $LiCF_3SO_3$. Η εξάρτησή τους από την περιεκτικότητα σε άλας είναι αντίθετη, δηλαδή οι αγωγιμότητες αυξάνονται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του ιοντικού υγρού. Τέλος η θερμοκρασιακή εξάρτηση ακολουθεί τη σχέση VFT τόσο πριν όσο και μετά την τήξη το PEO. Στο σχήμα 6.28(β) γίνεται σύγκριση των αγωγιμοτήτων για τα δύο άλατα στις υπό μελέτη συγκεντρώσεις, για θερμοκρασίες αμέσως μετά την πλήρη τήξη του συμπλόκου, για τις περιπτώσεις του $LiCF_3SO_3$, και αμέσως μετά την τήξη του PEO για τις περιπτώσεις του $EMITf$. Εδώ είναι εμφανής η μεγάλη διαφορά στην ιοντική αγωγιμότητα μεταξύ των δύο αλάτων και προέρχεται από το γεγονός ότι ο μηχανισμός μεταφοράς των ιόντων είναι πολύ διαφορετικός.

Στα συστήματα $IEO/EMITf$ τα ιόντα είναι πλήρως διαχωρισμένα και επίσης το ιοντικό υγρό δρα ως πλαστικοποιητής του PEO διευκολύνοντας την τμηματική κίνηση, παράγοντες που αυξάνουν τη διάχυση των ιόντων. Στο σχή-



Σχήμα 6.30: Κανονικοποιημένες αγωγιμότητες των συστημάτων $IEO_{111-201}$ με $LiCF_3SO_3$ και $EMITf$. Ο οριζόντιος άξονας είναι η κανονικοποιημένη θερμοκρασία ως προς τη θερμοκρασία τήξης του συμπλόκου για τις περιπτώσεις του $LiCF_3SO_3$ και του PEO για τις περιπτώσεις του $EMITf$.

μα 6.29 συγκρίνονται οι ιοντικές αγωγιμότητες των ηλεκτρολυτών $IEO_{111-201}/EMITf$ με αυτές του ομοπολυμερούς $PEO_{227}/EMITf$ καθώς επίσης και με το ίδιο το ιοντικό υγρό. Από την προσαρμογή της εξίσωσης VFT, $\sigma = \sigma_0 \exp(B/(T-T_0))$, στα δεδομένα του ιοντικού υγρού προκύπτει η οριακή αγωγιμότητα $\sigma_0 = 13 S/cm$, η παράμετρος ενεργοποίησης $B = 1230 K$ και η ιδανική θερμοκρασία υάλου $T_0 = 127 K$. Οι αγωγιμότητες των $IEO_{111-201}/EMITf$ βρίσκονται πολύ κοντά με αυτές των $PEO_{227}/EMITf$. Από την προσαρμογή με την παραπάνω εξίσωση προκύπτουν για το $IEO_{111-201}/EMITf$ 4:1 οι τιμές της παραμέτρου ενεργοποίησης και της ιδανικής θερμοκρασίας υάλου $B = 1280 \pm 67 K$ και $T_0 = 150 \pm 2 K$ αντίστοιχα. Η προσαρμογή στο $IEO_{111-201}/EMITf$ 8:1 δίνει $B = 2050 \pm 25 K$ και $T_0 = 130 \pm 1 K$. Οι αγωγιμότητες που παρατηρούμε σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται περίπου στην τιμή του $1 mS/cm$ για το σύστημα $IEO_{111-201}/EMITf$ 4:1. Η τιμή αυτή είναι τυπική για πολλά ιοντικά υγρά, με τη διαφορά όμως ότι στην προκειμένη περίπτωση βρίσκεται στην ελαστική μήτρα του IEO.

Επιπλέον πληροφορίες σχετικά με την επίδραση της τοπικής δομής και των τοπικών αλληλεπιδράσεων στην ιοντική αγωγιμότητα μπορούν να εξαχθούν από τη σύγκριση των ηλεκτρολυτών συμπολυμερών με του αντίστοιχους των ομο-

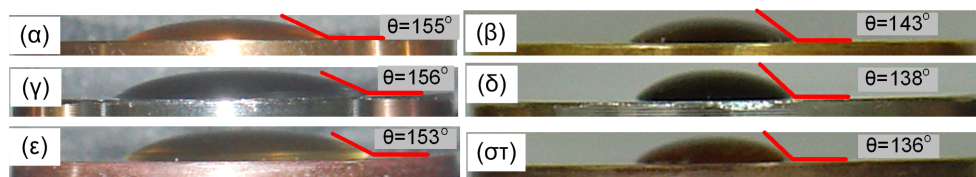
πολυμερών. Στο σχήμα 6.30 φαίνεται αυτή η σύγκριση μεταξύ των $IEO_{111-201}/LiCF_3SO_3$ και $IEO_{111-201}/EMITf$ με τα ομοπολυμερή $PEO/LiCF_3SO_3$ και $PEO/EMITf$. Το μέγεθος που απεικονίζεται είναι η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα

$$\sigma_n = \frac{\sigma_{IEO/X}}{f_{EO-X}\sigma_{PEO/X}} \quad (6.6)$$

όπου το X αντιστοιχεί στο είδος του άλατος ($LiCF_3SO_3$ ή $EMITf$), $\sigma_{IEO/X}$ είναι η μετρημένη αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη δισυσταδικού συμπολυμερούς, f_{EO-X} είναι το κλάσμα όγκου που καταλαμβάνει η εμπλουτισμένη με άλας φάση του PEO στο συμπολυμερές και $\sigma_{PEO/X}$ είναι η μετρημένη αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη ομοπολυμερούς. Έτσι λοιπόν η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών με το ιοντικό υγρό είναι κυμαίνεται κοντά στη μονάδα, που σημαίνει ότι δεν υπάρχει επίδραση της περιοδικής ναοδομής, που σχηματίζεται στο δισυσταδικό συμπολυμερές, κατά τη διάχυση των ιόντων.

Στους ηλεκτρολύτες με $LiCF_3SO_3$ η κανονικοποιημένη αγωγιμότητα είναι μία με δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από την αναμενόμενη, με βάση τη διόρθωση του κλάσματος όγκου. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται μειωμένες κανονικοποιημένες αγωγιμότητες σε συστήματα $PS - PEO/LiCF_3SO_3$, εξαιτίας του τυχαίου προσανατολισμού των επιπέδων της φυλλοειδούς διαμόρφωσης για τα μεγάλα μοριακά βάρη, ή εξαιτίας της επίδρασης της θερμοκρασίας υάλου της μη αγωγίσιμης φάσης, για τα μικρά μοριακά βάρη [62]. Όπως και στην περίπτωση του $PS - b - PEO/LiCF_3SO_3$, για να ερμηνεύσουμε την προέλευση της μειωμένης αγωγιμότητας εξετάζουμε την ικανότητα διαβροχής της κάθε ναοφάσης, δηλαδή του PI και του $PEO/LiCF_3SO_3$, στα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της γωνίας συνεπαφής (contact angle) σε θερμοκρασία δωματίου για το PI και σε θερμοκρασία 458 K για το $PEO/LiCF_3SO_3$, όπου αυτό περνάει στην υγρή φάση. Στο σχήμα 6.31 φαίνονται εικόνες από τις σταγόνες των δύο συστημάτων σε τρεις τύπους ηλεκτροδίων. Παρά τη μεγάλη θερμοκρασιακή διαφορά, το PI φαίνεται να έχει μεγαλύτερη γωνία συνεπαφής κατά 12° με 18° . Η προτίμηση που δείχνει το ένα από τα δύο συστατικά για τα ηλεκτρόδια έχει ως αποτέλεσμα τον προσανατολισμό αρκετών επιπέδων της φυλλοειδούς διαμόρφωσης παράλληλα με τα ηλεκτρόδια μπλοκάροντάς τα. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μεγάλη ελάττωση της αγωγιμότητας που παρατηρούμε πειραματικά.

Στο σχήμα 6.32(α) γίνεται η σύγκριση των δομικών χαρακτηριστικών των δύο συστημάτων $PS - b - PEO$ και $PI - b - PEO$. Παρατηρούμε ότι ενώ το χαρακτηριστικό μήκος της φυλλοειδούς διαμόρφωσης των μικρών μοριακών βαρών SEO_{92-237} και $IEO_{111-201}$ είναι παρόμοια, η διεπιφάνεια στο δεύτερο είναι αρκετά μικρότερη. Επίσης ο λόγος της διεπιφάνειας προς το συνολικό



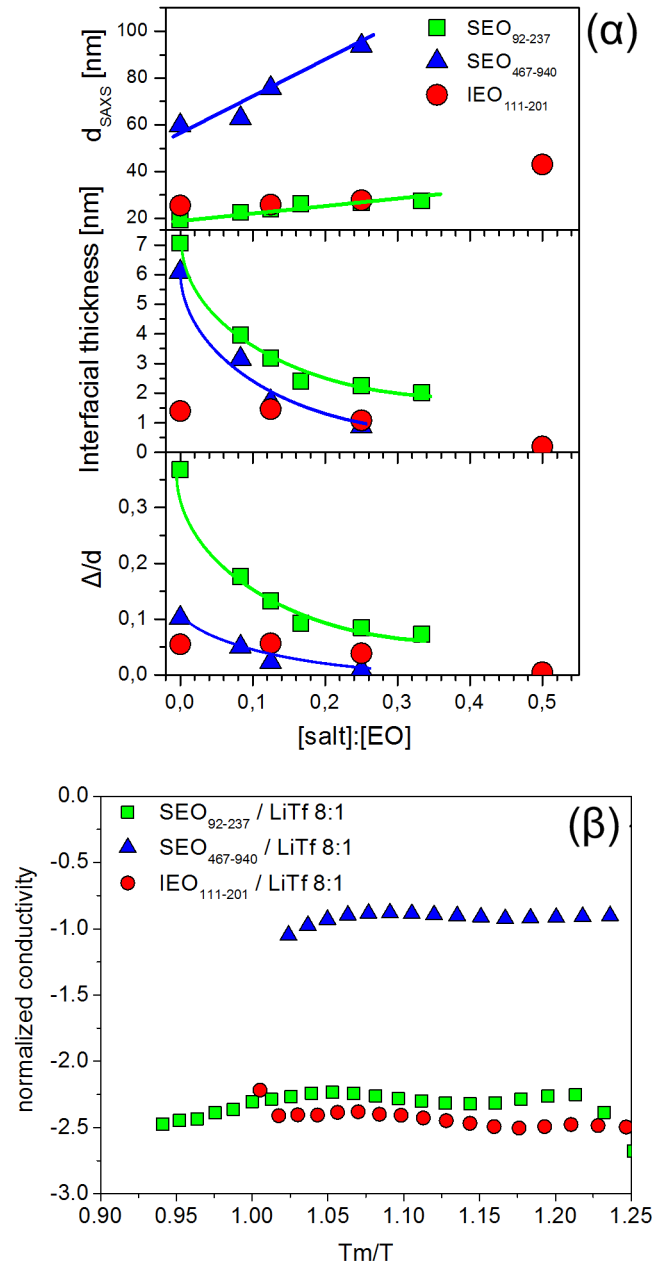
Σχήμα 6.31: Διαβροχή των ηλεκτροδίων από το PI ($M_W 20kg/mol$) στα (α), (γ) και (ε) και από το $PEO/LiCF_3SO_3$ στα (β), (δ) και (στ). Τα ηλεκτρόδια είναι επιχρυσωμένα (α) και (β), από ανοξείδωτο ατσάλι στα (γ) και (δ) και μπρούτζινα στα (ε) και (στ).

μήκος της φυλλοειδούς διαμόρφωσης διαφέρει σημαντικά και είναι συγκρίσιμος με αυτόν του μεγάλου μοριακού βάρους $SEO_{467-940}$. Στο σχήμα 6.32(β) συγκρίνονται οι κανονικοποιημένες αγωγιμότητες για $[EO] : [Li^+] = 8 : 1$ λαμβάνοντας υπόψη τα δομικά χαρακτηριστικά μπορούμε να πούμε ότι αυτό που επηρεάζει την αγωγιμότητα είναι το μήκος τη φυλλοειδούς διαμόρφωσης.

6.2.5 Συμπεράσματα

Η προσθήκη καθενός από τα άλατα $LiCF_3SO_3$ και $EMITf$, με το ίδιο ανιόν και διαφορετικά κατιόντα, σε δισυσταδικά συμπλυμερή $PI - b - PEO$ έχει τελείως διαφορετική επίδραση στα δομικά, τα θερμοδυναμικά και τα δυναμικά χαρακτηριστικά, με τις αντίστοιχες επιπτώσεις στον μηχανισμό της διάχυσης των ιόντων. Στους ηλεκτρολύτες του τύπου $IEO/LiCF_3SO_3$ υπάρχει ο παράγοντας της κρυσταλλικότητας του PEO και του συμπλόκου που εξαρτάται αποκλειστικά από τη συγκέντρωση. Αντίθετα το $EMITf$ δεν συνεισφέρει στο σχηματισμό συμπλόκου εξαιτίας της πολύ ασθενούς αλληλεπίδρασης του PEO με το EMI^+ . Τα φάσματα υπερύθρου αποκαλύπτουν έναν κυμαινόμενο βαθμό διαχωρισμού των ιόντων Li^+ και $CF_3SO_3^-$, με μεγαλύτερο ποσοστό ελεύθερων ιόντων στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Το κοινό ανιόν παραμένει ελεύθερο και στα δύο συστήματα και κινείται σε παρόμοια ενεργειακά περιβάλλοντα.

Η προσθήκη και των δύο αλάτων αυξάνει τη χαρακτηριστική απόσταση του νανοφασικού διαχωρισμού κατά ένα ποσοτικά όμοιο τρόπο. Παρόλα αυτά η προέλευση της αλλαγής αυτής είναι διαφορετική σε κάθε άλας. Το $LiCF_3SO_3$ προκαλεί μεταβολή στην παράμετρο αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο συστάδων εξαιτίας του συμπλόκου που σχηματίζει το PEO με το κατιόν και με την έμμεση επιδιαιτύωση του ανιόντος. Στο ιοντικό υγρό προκαλείται η διόγκωση του συμπολυμερούς εξαιτίας της μεταβολής της μέσης πυκνότητας στη φάση του PEO . Με αυτό τον τρόπο τα δύο είδη συστημάτων παρέχουν τη δυνατότητα να μελετήσουμε τη διάχυση των ιόντων στα ίδια περιβάλλοντα από άποψη δομής



Σχήμα 6.32: (α) Δομικά χαρακτηριστικά για τα συστήματα SEO_{92-237} , $\text{SEO}_{467-940}$ και $\text{IEO}_{111-201}$ και τους ηλεκτρολύτες αυτών. (β) Σύγκριση της κανονικοποιημένης αγωγιμότητας για $[\text{EO}] : [\text{Li}^+] = 8 : 1$.

αλλά υπό διαφορετικές αλληλεπιδράσεις.

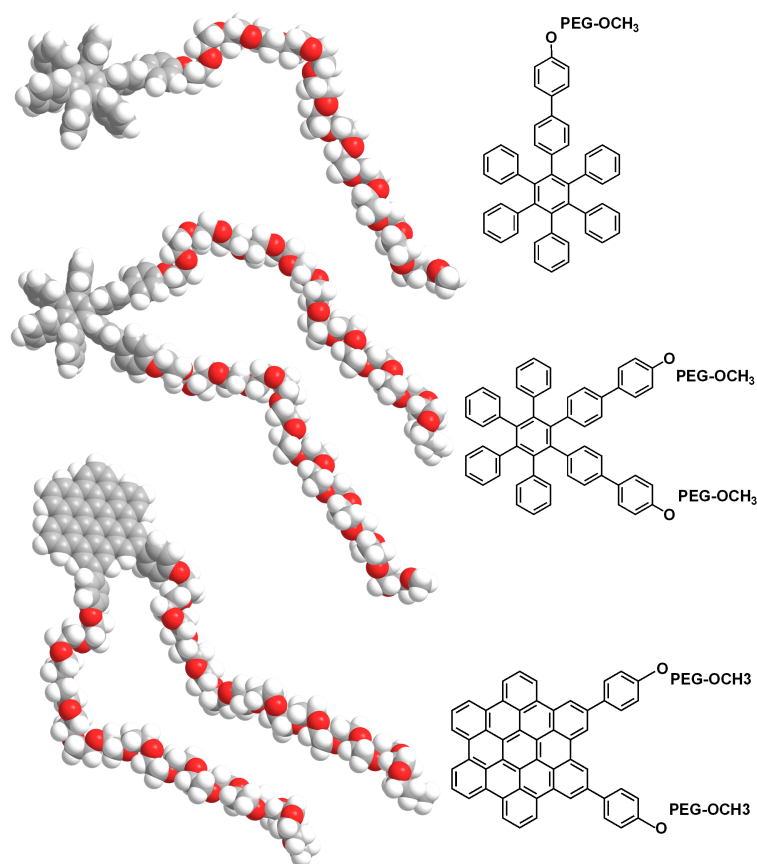
Οι μετρημένες αγωγιμότητες στη περίπτωση του ιοντικού υγρού είναι κάποιες τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές του $LiCF_3SO_3$ για τις ίδιες συγκεντρώσεις. Επίσης ενώ η αγωγιμότητα στο ιοντικό υγρό αυξάνεται με τη συγκέντρωση, στο $LiCF_3SO_3$ συμβαίνει το αντίθετο. Η σύγκριση με τους ηλεκτρολύτες των ομοπολυμερών, μέσω της κανονικοποιημένης αγωγιμότητας, δείχνει επιπλέον μείωση στην περίπτωση του $LiCF_3SO_3$. Η μείωση αυτή ερμηνεύεται από την προτίμηση που δείχνει η μία από τις δύο φάσεις στο να διαβρέχει τα ηλεκτρόδια μπλοκάροντας την κίνηση των ιόντων.

Συνολικά τα αποτελέσματα δείχνουν την υπεροχή της αγωγιμότητας στα συστήματα που εμπλουτίζονται με ιοντικό υγρό έναντι αυτών με $LiCF_3SO_3$. Γίνονται πολλές προσπάθειες προς την κατεύθυνση της ενίσχυσης της αγωγιμότητας των στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών, με ιόντα λιθίου, οι οποίοι παράλληλα εμπλουτίζονται και με κάποιο ιοντικό υγρό. Η παρούσα μελέτη καθορίζει τα όρια στα οποία μπορεί να κυμανθεί η ιοντική αγωγιμότητα εξετάζοντας τις δύο ακραίες περιπτώσεις.

6.3 Ιοντική αγωγιμότητα σε αμφίφιλα μόρια μικρού μοριακού βάρους αλλά ισχυρών αλληλεπιδράσεων

Τα παράγωγα του εξα-φαίνυλο-βενζολίου (hexaphenylbenzene, HPB) τα οποία αποτελούνται από μία σταθερή μοριακή δομή, όμοια με προπέλα, έχουν αποσπάσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας της λειτουργίας τους ως προπομποί για τη σύνθεση του γραφενίου, πολυχυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων [162, 163, 164, 165] ή ως ικρίωματα για την εξύφανση μοριακών κρυστάλλων με πρωτονιακή αγωγιμότητα [166, 167, 168, 169]. Οι εφαρμογές αυτές βασίζονται στο γεγονός ότι το HPB παρέχει τεράστιες δυνατότητες σύνθεσης με ακριβή χημικό εμβολιασμό (grafting) με πολυμερικές αλυσίδες. Οι πυρήνες αποτελούν ένα υδρόφοβο μέρος ενώ οι αλυσίδες είναι υδρόφιλες. Η αμφίφιλη μοριακή αρχιτεκτονική είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για να ρυθμιστεί η αυτο-οργάνωση και οι ιδιότητες τόσο σε διαλύματα [170] όσο και σε τήγματα [171, 172].

Τα συστήματα αυτά σχηματίζουν δομές στις οποίες οι γραφιτικοί πυρήνες πακετάρονται ο ένας επάνω στον άλλο, εξαιτίας αλληλεπιδράσεων π^* , δημιουργώντας κίονες, οι οποίοι με τη σειρά τους διατάσσονται σε τετραγωνικά ή εξαγωνικά πλέγματα. Χαρακτηρίζονται από σχετικά μεγάλες ηλεκτρονιακές αγωγιμότητες εξαιτίας της μεταφοράς των ηλεκτρονίων κατά μήκος των κίωνων (μοριακά σύρματα) [162, 163, 173]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη από άποψη δομής και δυναμικής αντίστοιχων συστημάτων τα οποία θα μπορούσαν



Σχήμα 6.33: Στερεοχημικοί και συντακτικοί τύποι του hexaphenylbenzene με μία και δύο προσαρτημένες αλυσίδες PEG και του hexa-peri-hexabenzocoronene με δύο προσαρτημένες αλυσίδες PEG. Με γκρι χρώμα αποτυπώνονται τα άτομα άνθρακα, με άσπρο τα άτομα υδρογόνου και με κόκκινο τα άτομα οξυγόνου.

να συνδυάσουν την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, μέσω της κιονικά οργανωμένης φάσης των πυρήνων, με την ιοντική αγωγιμότητα, μέσω της μαλακής φάσης των πλευρικών ομάδων.

Η προσάρτηση αλυσίδων πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) σε συγκεκριμένες θέσεις επάνω στον πυρήνα HPB μπορεί να προάγει περισσότερο την αυτο-οργάνωση, εξαιτίας των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αυτών και του πυρήνα. Αυτέ έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση νανοφασικά διαχωρισμένων περιοχών PEG και HPB. Παρόλα αυτά δεν είναι πλήρως κατανοητό πώς η τάση του PEG για χρυστάλλωση επηρεάζει την οργάνωση και τη δυναμική των πυρήνων. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής έρευνας μελετήθηκαν τέτοιου είδους συστήματα με τη συγκεκριμένη μοριακή αρχιτεκτονική. Τα μόρια

αυτά συντέθηκαν από την ομάδα του καθηγητή Klaus Müllen στο Ινστιτούτο Mac Planck for Polymer Research και αποτελούνται από έναν πυρήνα επάνω στον οποίο έχουν προσαρτηθεί, σε ελεγχόμενες θέσεις, μικρές αλυσίδες PEG. Στο σχήμα 6.33 απεικονίζεται ο συντακτικός και ο στερεοχημικός τύπος των μορίων αυτών και συγκεκριμένα του hexaphenylbenzene με μία αλυσίδα PEG (HPB-PEG1), του hexaphenylbenzene με δύο αλυσίδες PEG (HPB-PEG2), και του hexa-peri-hexabenzocoronene με δύο αλυσίδες PEG (HBC-PEG2). Οι πυρήνες των μορίων αποτελούνται από επτά βενζολικούς δακτυλίους και οι αλυσίδες PEG περιλαμβάνουν περίπου 17 μονομερή. Τα χαρακτηριστικά τους καταγράφονται στον πίνακα 6.3.

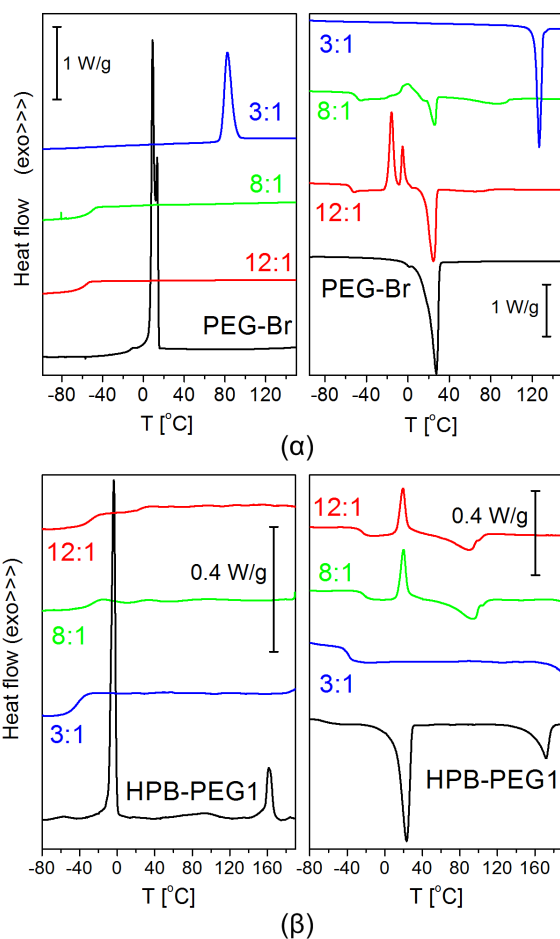
Πίνακας 6.3: Χαρακτηριστικά των μορίων hexaphenylbenzene και hexa-peri-hexabenzocoronene με προσαρτημένες αλυσίδες PEG.

Σύστημα	HPB-PEG1	HPB-PEG2	HBC-PEG2
M_W (g/mol)	1387	2245	2233
M_{W-PEO} (g/mol)	780	1560	1560
M_{W-core} (g/mol)	610	685	673
%wtPEG	56.1	69.5	69.9

Τα μόρια αυτά μπορούν να θεωρηθούν ως δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου rod-coil, όπου το ένα μέρος αποτελείται από τον άκαμπτο πυρήνα και το άλλο μέρος από την εύκαμπτη αλυσίδα του PEG. Το ενδιαφέρον εστίαστηκε και στα παραπάνω συστήματα εμπλουτισμένα με $LiCF_3SO_3$ σε τρεις αναλογίες $[EO] : [Li^+] = 12:1, 8:1$ και $3:1$ ώστε να δημιουργήσουν πολυμερικούς ηλεκτρολύτες. Σε αυτές τις δομές οι πυρήνες παρέχουν μια μηχανικά σταθερή φάση ενώ το PEG, αποτελεί και πάλι την ιοντικά αγωγική φάση.

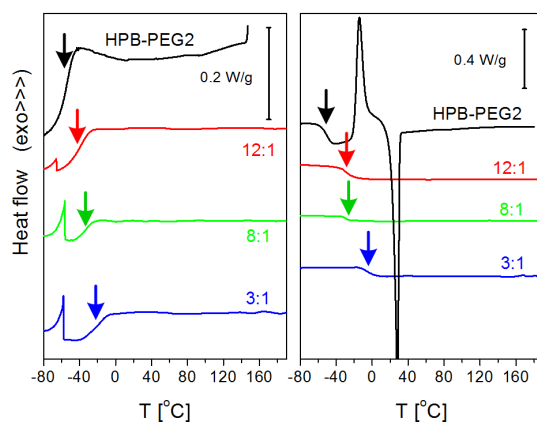
6.3.1 Θερμικά χαρακτηριστικά

Στο σχήμα 6.34(α) φαίνεται η θερμική συμπεριφορά του ομοπολυμερούς PEG-BI και των ηλεκτρολυτών του. Η μικρή αυτή αλυσίδα PEG έχει το ίδιο μοριακό βάρος με τις αλυσίδες οι οποίες είναι προσαρτημένες στους πυρήνες HPB και HBC, με τη διαφορά ότι περιέχει στο ένα της άκρο και ένα άτομο βρωμίου. Τα θερμικά τους χαρακτηριστικά είναι όμοια με αυτά των μεγαλύτερων μοριακών βαρών PEO που μελετήθηκαν και αναλύθηκαν νωρίτερα, με τη χαρακτηριστική εμφάνιση των χρυστάλλων του PEG και του συμπλόκου σε χαμηλές συγκεντρώσεις και με την αποκλειστική εμφάνιση του συμπλόκου στη στοιχειομετρική σύσταση.

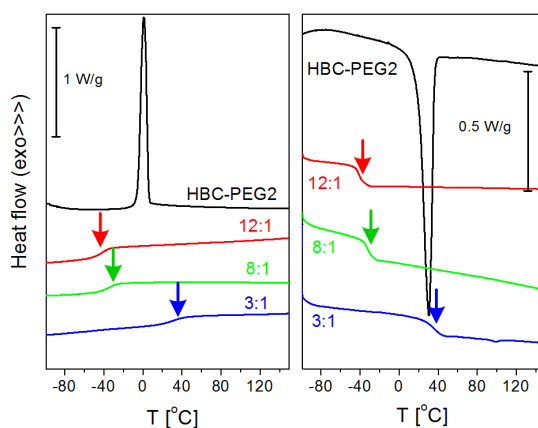


Σχήμα 6.34: θερμογραφήματα για τα καθαρά συστήματα και τους ηλεκτρολύτες τους (α) PEG-Br και (β) HPB-PEG1, με συγκεντρώσεις $[EO] : [Li^+] = 12, 8$ και 3:1. Αριστερά φαίνονται οι κύκλοι ψύξης και δεξιά οι κύκλοι θέρμανσης.

Στο σχήμα 6.34(β) φαίνεται η θερμική συμπεριφορά του συστήματος HPB-PEG1 καθώς επίσης και των ηλεκτρολυτών του. Στο καθαρό HPB-PEG1 παρατηρούμε τη χαρακτηριστική τήξη του PEG στους 23.2 °C. Μετά την τήξη υπάρχει μια σταθερή μεσοφάση με θερμοκρασία μετάβασης τάξης - αταξίας στους 172 °C, πάνω από την οποία μεταβαίνει στην υγρή φάση. Τα ηλεκτρολυτικά συστήματα παρουσιάζουν πολύ λίγες ποιοτικές ομοιότητες με αυτά του ομοπολυμερούς PEG. Τα HPB-PEG1/ $LiCF_3SO_3$ 12:1 και 8:1 εμφανίζουν μια πολύ ασθενή ψυχρή κρυστάλλωση στους περίπου 20 °C κατά την οποία σχηματίζονται οι κρύσταλλοι του PEG και του συμπλόκου, αλλά με πολύ μικρά ποσοστά κρυσταλλικότητας. Αντίθετα στη στοιχειομετρική σύσταση 3:1, είναι αναμενόμενη η απουσία του κρυσταλλικού PEG αλλά παρατηρούμε και την



(α)



(β)

Σχήμα 6.35: θερμογραφήματα για τα συστήματα (α) HPB-PEG2 και (β) HBC-PEG2 και τους ηλεκτρολύτες τους με συγκεντρώσεις $[EO] : [Li^+] = 12, 8$ και $3:1$. Αριστερά φαίνονται οι κύκλοι ψύξης και δεξιά οι κύκλοι θέρμανσης. Με βέλη σημειώνονται οι θερμοκρασίες υάλου.

καταστολή της κρυστάλλωσης του συμπλόκου.

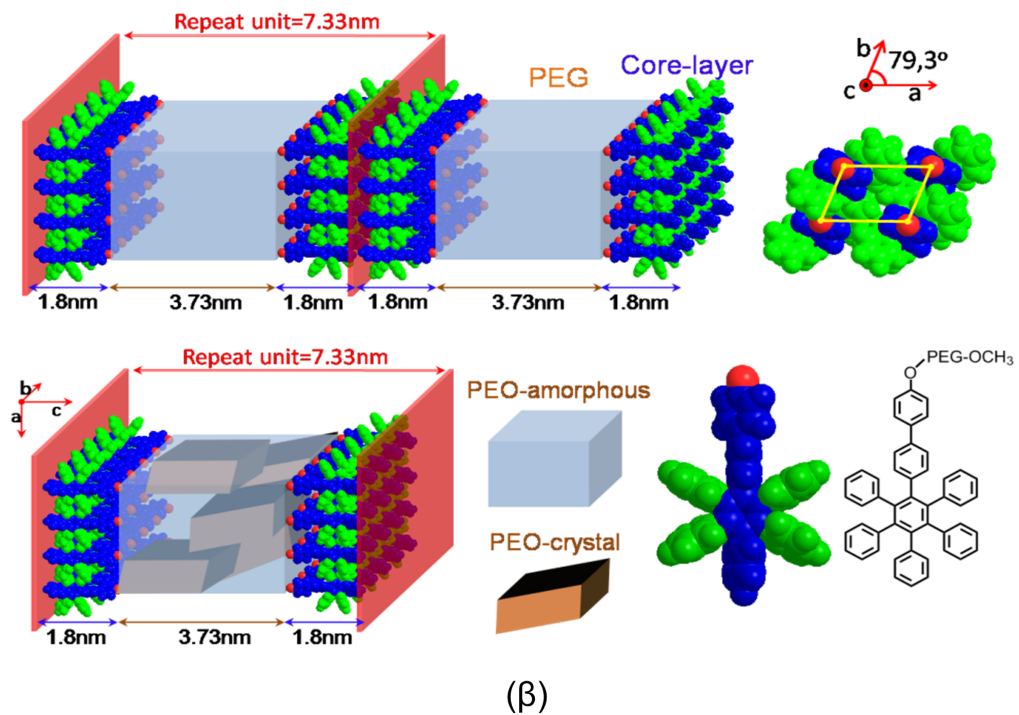
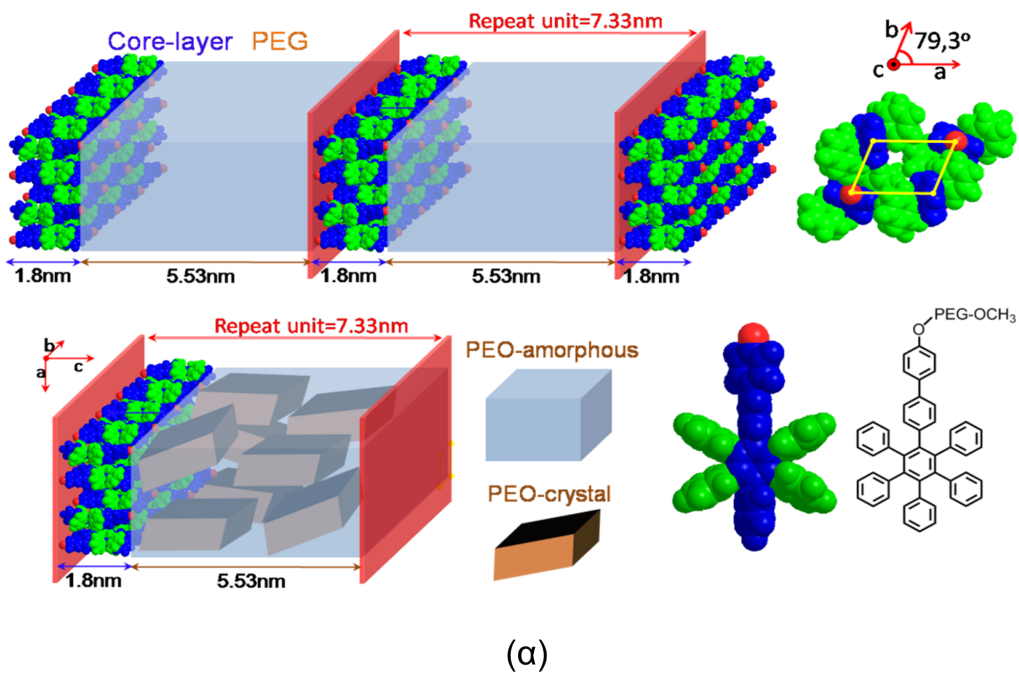
Στο σχήμα 6.35 φαίνονται τα θερμογραφήματα των συστημάτων με δύο προσαρτημένες αλυσίδες, HPB-PEG2 και HBC-PEG2. Παρά την αρχιτεκτονική διαφορά των πυρήνων τους, συγκρίνοντας τόσο τα καθαρά συστήματα μεταξύ τους όσο και τις αντίστοιχες συστάσεις των ηλεκτρολυτών, παρατηρούμε ποιoτικές ομοιότητες. Η ψυχρή κρυστάλλωση του HPB-PEG2 υποδηλώνει μια αργή κινητική σε σχέση με το ρυθμό ψύξης των $10 K/min$. Η προσθήκη του άλατος και στα δύο συστήματα έχει ως συνέπεια την πλήρη καταστολή της κρυστάλλωσης του PEG ακόμα και στη μικρότερη συγκέντρωση του 12:1. Ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει το γεγονός ότι δεν εμφανίζεται ούτε η φάση του συμπλόκου.

Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο συνδυασμό του μικρού μεγέθους των αλυσίδων και του δεσμού του ενός άκρου στην πυρήνα. Τα δομικά αυτά στοιχεία επιβάλλουν περιορισμούς στις διαμορφώσεις των τμημάτων της αλυσίδας οι οποίες είναι ακατάλληλες για το σχηματισμό του συμπλόκου. Η κυριαρχία της άμορφης φάσης έχει ως συνέπεια την ξεκάθαρη εμφάνιση της μετάβασης υάλου. Έτσι παρατηρούμε μια σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας υάλου από τους -60°C στα καθαρά συστήματα προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα στους ηλεκτρολύτες με τη στοιχειομετρική σύσταση, 3:1, η θερμοκρασία υάλου έχει φτάσει στους 0°C και 35°C για τα HPB-PEG2/ LiCF_3SO_3 και HBC-PEG2/ LiCF_3SO_3 , αντίστοιχα.

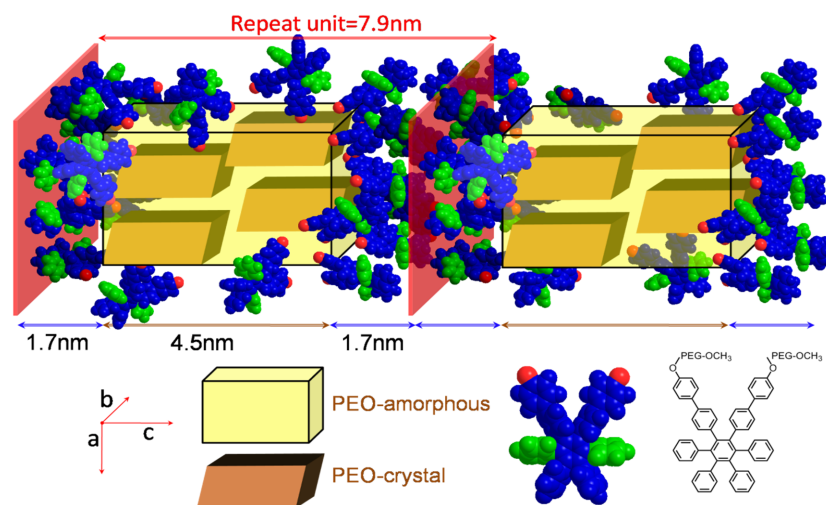
6.3.2 Δομικά στοιχεία

Η τάση για αυτο-οργάνωση του καθαρού συστήματος HPB-PEG1 φαίνεται στο σχήμα 6.36. Εδώ παρουσιάζονται δύο εναλλακτικές δομές οι οποίες θα μπορούσαν να ερμηνεύσουν τις μετρημένες καμπύλες περίθλασης ακτίνων X. Και στις δύο περιπτώσεις εμφανίζεται μια φυλλοειδής διαμόρφωση εξαιτίας του διαχωρισμού των πυρήνων HPB από τη φάση του PEG. Η διαφοροποίηση έγκειται στον τρόπο με τον οποίο οργανώνονται οι πυρήνες. Στο 6.36(α) το πάχος του στρώματος των πυρήνων είναι 1.8 nm με το μέρος των αλυσίδων να είναι στραμμένο εναλλάξ στα δύο γειτονικά επίπεδα της φυλλοειδούς διάταξης. Η μοναδιαία κυψελίδα που προέρχεται από αυτή τη διαμόρφωση έχει χαρακτηριστικά μήκη $a = 0.838\text{ nm}$, $b = 0.6\text{ nm}$, $c = 7.33\text{ nm}$ και $\gamma = 79.3^{\circ}$. Στη δεύτερη περίπτωση 6.36(β) οι πυρήνες HPB υιοθετούν μια διάταξη κεφαλή - προς - κεφαλή δίνοντας τα ίδια χαρακτηριστικά μήκη για τη μοναδιαία κυψελίδα. Η ύπαρξη της μεσοφάσης που παρατηρείται στα θερμογραφήματα μπορεί να αιτιολογηθεί αντιμετωπίζοντας το μόριο ως ένα συμπολυμερές όπου ο πυρήνας αποτελεί μια συστάδα τύπου ράβδου ενώ η αλυσίδα PEG αποτελεί τη δεύτερη συστάδα. Η νανοφασική συμπεριφορά ελέγχεται από τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση, το κλάσμα όγκου, και τη συνολική συμμετρία του μορίου, όπου στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι $w_{PEO} = 0.56$.

Τα συστήματα HPB-PEG2 και HBC-PEG2 μπορούν να αντιμετωπιστούν ως κατά συστάδες συμπολυμερή του τύπου AB_2 τα οποία γενικότερα χαρακτηρίζονται από μια διευρυμένη άμορφη φάση, εξαιτίας του γεγονότος ότι είναι πιο δύσκολο να διαχωριστούν σε σύγκριση με τα δυσσταδικά συμπολυμερή AB [174]. Επιπλέον η γεωμετρική ασυμμετρία που παρουσιάζουν, ως προς τις διαμορφώσεις τους, έχει ως αποτέλεσμα να μετατοπίζονται τα όρια του διαγράμματος ισορροπίας φάσεων προς συστάσεις πλουσιότερες στη συστάδα με τη μεγαλύτερη ασυμμετρία. Οι διαπιστώσεις αυτές φαίνεται να ισχύουν για το HPB-PEG2. Στο σχήμα 6.37 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση της δομής του συστήματος HPB-PEG2 στην οποία οι ημικρυσταλλικές περιοχές του



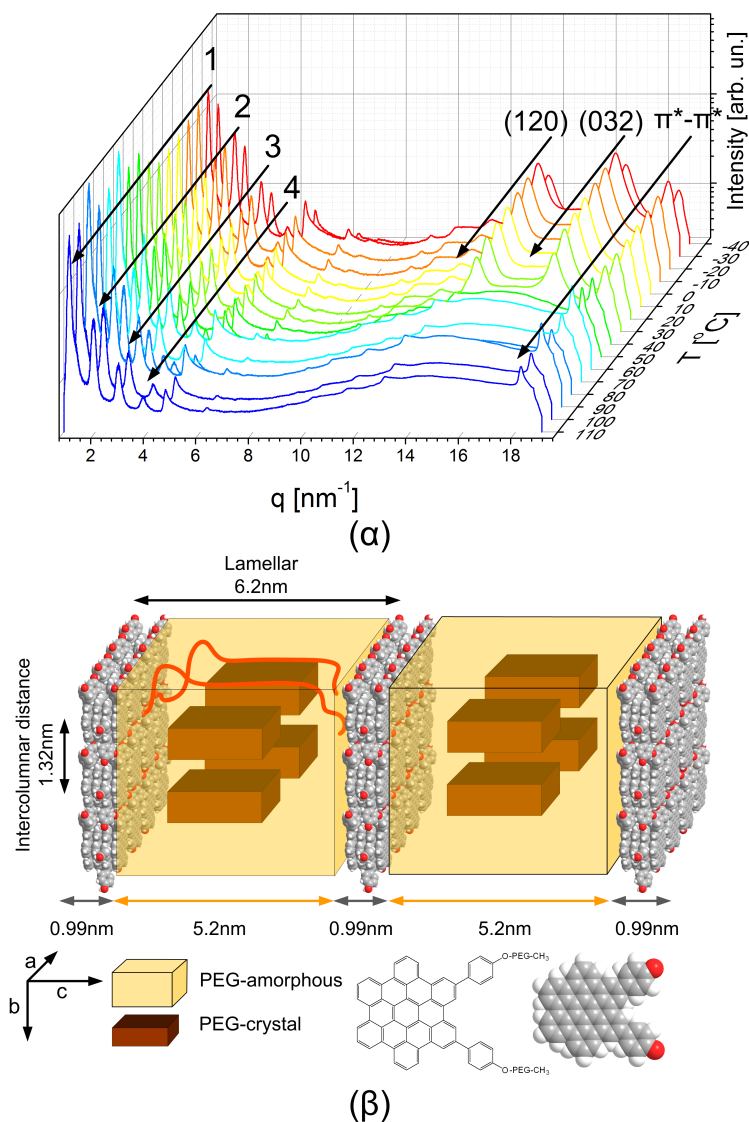
Σχήμα 6.36: Δύο διαφορετικές πιθανές αναπαραστάσεις των δομών που μπορεί να σχηματίσει το καθαρό σύστημα HPB-PEG1, όπως προκύπτει από τις καμπύλες περίθλασης ακτίνων X.



Σχήμα 6.37: Σχηματική αναπαράσταση της αυτο-οργάνωσης του συστήματος HPB-PEG2 όπου οι αλυσίδες PEG βρίσκονται στην ημικρυσταλλική φάση.

PEG περικλείονται από άτακτα χωροθετημένους πυρήνες HPB. Κατά την κρυστάλλωση του PEG η όλη κινητική επιβραδύνεται εξαιτίας του πυρήνα HPB που πρέπει να «τραβάει» κάθε αλυσίδα και κατά συνέπεια μειώνεται ο συντελεστής διάχυσης. Αυτή η αργή κινητική αντικατοπτρίζεται και στην καμπύλη του θερμογραφήματος του HPB-PEG2 του σχήματος 6.35(α), μέσω της απουσίας κρυστάλλωσης κατά την ψύξη.

Αντίθετα, η δομή που σχηματίζει το σύστημα HBC-PEG2 είναι σαφώς οργανωμένη. Στο σχήμα 6.38(α) φαίνονται οι καμπύλες περίθλασης ακτίνων X σε θερμοκρασίες από $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ μέχρι $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Είναι ξεκάθαρο το γεγονός του νανοφασικού διαχωρισμού εξαιτίας της ύπαρξης μιας φυλλοειδούς διαμόρφωσης που υποδηλώνεται από τις ανακλάσεις μέχρι τέταρτης τάξης ($q < 4\text{ nm}^{-1}$). Επίσης φαίνονται οι κύριες ανακλάσεις (120) και (032) εξαιτίας της ύπαρξης του κρυσταλλικού PEG και οι οποίες χάνονται μετά τους $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, εξαιτίας της τήξης του PEG. Η τόσο διαφορετική συμπεριφορά τους αναφορικά με την αυτοοργάνωση συγκρινόμενο με το HPB-PEG2 οφείλεται στο γεγονός της ύπαρξης των ισχυρών αλληλεπιδράσεων $\pi^*-\pi^*$ μεταξύ των πυρήνων. Οι πυρήνες πακετάρονται εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων αυτών στη χαρακτηριστική απόσταση των 0.33 nm , όπως φαίνεται και από την κορυφή των 18 nm^{-1} στο σχήμα 6.38(α). Έτσι το σύστημα οδηγείται στο σχηματισμό της φυλλοειδούς διαμόρφωσης όπως απεικονίζεται στο σχήμα 6.38(β). Η δομή αυτή είναι σταθερή λόγω των ισχυρών $\pi^*-\pi^*$ αλληλεπιδράσεων και γι' αυτό δεν παρατηρούμε τη μετάβαση τάξης - αταξίας τόσο στα θερμογραφήματα του σχήματος 6.35(β) όσο και στις καμπύλες περίθλασης ακτίνων X.



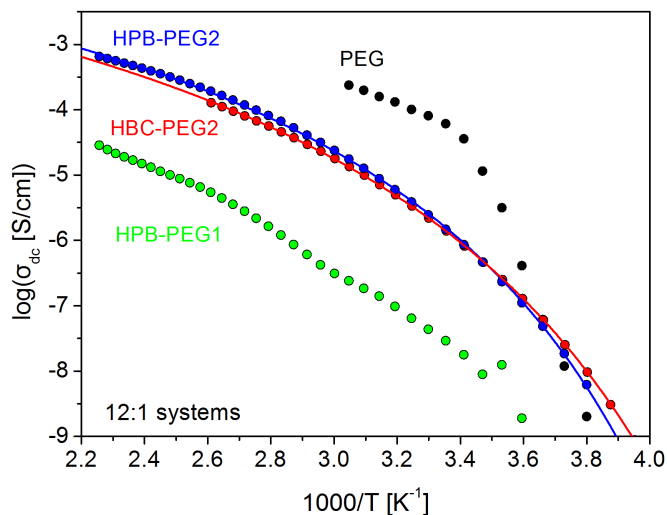
Σχήμα 6.38: (α) Καμπύλες περίθλασης ακτίνων X σε διάφορες θερμοκρασίες για το HBC-PEG2. Οι αριθμοί 1-4 σημειώνουν τις θέσεις των ανακλασεων πρώτης μέχρι τέταρτης τάξης της φυλλοειδούς διαμόρφωσης. Επίσης σημειώνονται οι κύριες ανακλάσεις (120) και (032) του κρυσταλλικού PEG και η χαρακτηριστική απόσταση εξαιτίας της αλληλεπίδρασης π*-π*. (β) Σχηματική αναπαράσταση της αυτο-οργάνωσης του παραπάνω συστήματος με σαφώς διαχωρισμένες περιοχές του ημικρυσταλλικού PEG και των πυρήνων HBC.

6.3.3 Ιοντική αγωγιμότητα

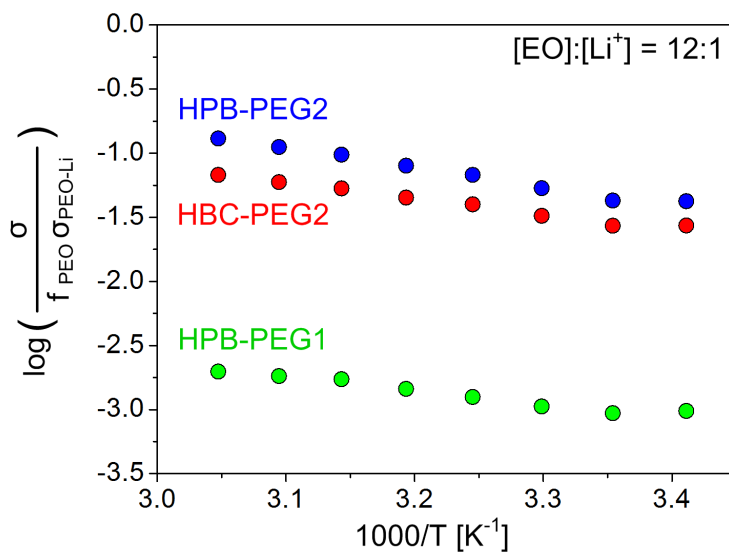
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της ιοντικής αγωγιμότητας στα συστήματα αυτά. Στο σχήμα 6.39 φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των αγωγιμοτήτων από όλα τα συστήματα για την μικρότερη συγκέντρωση άλατος $[EO] : [Li^+] = 12:1$. Η συμπεριφορά του ομοπολυμερούς PEG-Br/ $LiCF_3SO_3$ είναι η αναμενόμενη με σημαντική αύξηση της αγωγιμότητας που ακολουθεί την τήξη του κρυσταλλικού PEG. Η ιδιαίτερα αυξημένη αγωγιμότητα οφείλεται στο γεγονός ότι στους μηχανισμούς της ιοντικής κίνησης συνδράμει και η διάχυση των αλυσίδων εξαιτίας του πολύ μικρού μοριακού βάρους (μικρότερο από το κρίσιμο μοριακό βάρος).

Τα HPB-PEG2 και HBC-PEG2 με $[EO] : [Li^+] = 12:1$ έχουν σχεδόν ίδια θερμοκρασιακή εξάρτηση που περιγράφεται από τη σχέση VFT. Από την προσαρμογή στα δεδομένα του HPB-PEG2 προκύπτει η οριακή αγωγιμότητα, σε πολύ μεγάλες θερμοκρασίες, $\sigma_0 = 0.048 S/cm$ η ενέργεια ενεργοποίησης της ιοντικής κίνησης $E = 8.5 kJ/mol$ και η ιδανική θερμοκρασία υάλου $T_0 = 199K$. Αντίστοιχα για το HBC-PEG2 από την προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα προκύπτει η οριακή αγωγιμότητα $\sigma_0 = 0.046 S/cm$ η ενέργεια ενεργοποίησης της ιοντικής κίνησης $E = 9.4 kJ/mol$ και η ιδανική θερμοκρασία υάλου $T_0 = 190K$. Παρατηρούμε ότι οι διαφορές που εμφανίζονται στην αρχιτεκτονική του πυρήνα δεν αντικατοπτρίζονται στην ιοντική αγωγιμότητα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι ενώ το καθαρό HBC-PEG2 παρουσιάζει πολύ καλή οργάνωση με την προσθήκη του λιθίου εμφανίζεται οργάνωση σε πιο περιορισμένη κλίμακα, όπως συμβαίνει και στο HPB-PEG2. Όμως το κοινό χαρακτηριστικό και των δύο, το οποίο καθορίζει την αγωγιμότητα, είναι η έλλειψη κρυστάλλωσης τόσο του PEG όσο και του συμπλόκου.

Η επίδραση των δύο κρυσταλλικών φάσεων φαίνεται στην θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας του HPB-PEG1/ $LiCF_3SO_3$ 12:1. Η αγωγιμότητα είναι σημαντικά χαμηλότερη χωρίς να περιγράφεται ούτε από την Arrhenius ούτε από την VFT εξάρτηση. Οι ισχυροί δεσμοί ιόντος - διπόλου, στο σύμπλοκο παραμένουν ακόμα και μετά την τήξη του συμπλόκου οδηγώντας στο σχηματισμό ζευγών ιόντων και κατά συνέπεια στη μειωμένη αγωγιμότητα. Στο σχήμα 6.40 φαίνονται οι κανονικοποιημένες αγωγιμότητες. Οι τιμές των HPB-PEG2 και HBC-PEG2 είναι συγκρίσιμες με αυτές των αντίστοιχων δισυσταδικών συμπολυμερών SEO και είναι σχετικά χαμηλές. Στην προκειμένη περίπτωση το γεγονός αυτό οφείλεται στην υψηλή αγωγιμότητα που παρουσιάζει το PEG εξαιτίας της διάχυσης των αλυσίδων. Έτσι παρά το γεγονός ότι οι απόλυτες τιμές της αγωγιμότητας είναι σχετικά υψηλές στα αμφύφιλα ιοντικά συστήματα, ο μειωμένος συντελεστής διάχυσης οδηγεί σε μια χαμηλή κανονικοποιημένη αγωγιμότητα.



Σχήμα 6.39: Οι ιοντικές αγωγιμότητες για τους ηλεκτρολύτες με τη χαμηλότερη συγκέντρωση σε άλας, $[EO] : [Li^+] = 12:1$ των συστημάτων PEG-Br, HPB-PEG1, HPB-PEG2 και HBC-PEG2. Οι καμπύλες προέρχονται από την προσαρμογή της εξίσωσης VFT στα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 6.40: Κανονικοποιημένη αγωγιμότητα για τα τρία αμφίφιλα συμπολυμερή για την ίδια συγκέντρωση άλατος $[EO] : [Li^+] = 12:1$.

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν πολυμερικοί ηλεκτρολύτες στην υγρή και στη στερεά φάση. Το πρώτο μέρος της έρευνας επικεντρώθηκε σε μια νέα τάξη ουσιών γνωστών ως ασθενώς συσχετισμένα ανιόντα. Μια νέα μέθοδος σύνθεσης ιδιαίτερα μεγάλων και σταθερών κατιόντων και ανιόντων είχε ως αποτέλεσμα την εξύφανση μοριακών ιόντων, που ανοίγουν το δρόμο προς τον τελικό σκοπό της δημιουργίας πραγματικά διαχωρισμένων ιόντων σε διαλύτες μικρής πολικότητας. Συνδυάζοντας το μεγάλο ανιόν βορίου με κατιόντα στα οποία μεταβάλλεται συστηματικά το μέγεθος έγινε εφικτή η προσέγγιση της θεωρητικής απόστασης Bjerrum. Η διαδικασία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε υπερ-ασθενή κατιόντα με πιθανές εφαρμογές στην κατάλυση. Παρά το μεγάλο βαθμό ιοντικού διαχωρισμού που επιτεύχθηκε, η επίδραση του αυξανόμενου μεγέθους του κατιόντος στην *dc* αγωγιμότητα είναι σχετικά μικρή. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζει την ισορροπία μεταξύ του ιοντικού διαχωρισμού - ο οποίος ευνοείται στα μεγάλα ιόντα - και της περιορισμένης δυνατότητάς τους για διάχυση. Καταφέραμε να προσδιορίσουμε το ποσοστό διαχωρισμού των ιόντων αφενός μέσω της ιοντικής αγωγιμότητας και αφετέρου μέσω της διηλεκτρικής σταθεράς. Με τον τρόπο αυτό μπορέσαμε να ερμηνεύσουμε και την απόκλιση που παρουσιάζουν οι μετρημένοι συντελεστές διάχυσης από τους θεωρητικά υπολογισμένους.

Το δεύτερο μέρος της έρευνας επικεντρώθηκε σε στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες του ομοπολυμερούς PEO εμπλουτισμένου με το άλας $LiCF_3SO_3$ (LiTf) καθώς και δισυσταδικών συμπολυμερών *PS-b-PEO* και *PI-b-PEO* με το ίδιο άλας με εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Μελετήθηκε η επίδραση που έχει η ύπαρξη του συμπλόκου στην αγωγιμότητα εξετάζοντας δύο διαφορετικά είδη αλάτων, του στερεού άλατος $LiCF_3SO_3$ και του ιοντικού υγρού *EMITf* τα οποία φέρουν το ίδιο ανιόν. Η χρήση των πολυμερών ως ηλεκτρολύτες συνδράμει στην ασφαλέστερη λειτουργία όμως ταυτόχρονα τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται από μια πιο πολύπλοκη συμπεριφορά. Σε πρώτο

στάδιο ήταν απαραίτητη η μελέτη του πιο απλού πολυμερικού ηλεκτρολυτικού συστήματος, του PEO εμπλουτισμένου με το άλας λιθίου $LiCF_3SO_3$. Στο σύστημα αυτό απαντώνται τρεις φάσεις ισορροπίας, η κρυσταλλική του PEO, η κρυσταλλική του συμπλόκου και η άμορφη φάση. Παρατηρήθηκε ότι ακόμα και στις μεγάλες συγκεντρώσεις άλατος, όπου η φάση που κυριαρχεί είναι αυτή του συμπλόκου, εμφανίζεται μια μικρή αλλά μετρήσιμη ιοντική αγωγιμότητα ($\sim 10^{-5} S/cm$). Αυτό υποδηλώνει ότι το ίδιο το σύμπλοκο παρουσιάζει μια δυναμική συμπεριφορά ως προς την αγωγιμότητα.

Παρόλα αυτά η φάση η οποία προσδίδει την ηλεκτρολυτική συμπεριφορά είναι η άμορφη. Παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη αγωγιμότητα εμφανίζεται στη σχετικά μικρή συγκέντρωση άλατος $[EO] : [Li^+] = 12 : 1$. Βρέθηκε ότι η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία είναι αρκετά πολύπλοκη και δεν μπορεί να προσεγγιστεί με Arrhenius ή VFT εξαρτήσεις όπως είχε προταθεί στο παρελθόν. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη συνεχή αποδόμηση του συμπλόκου σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών κατά την οποία απελευθερώνονται συνεχώς, στην άμορφη φάση, νέα ιόντα έτοιμα να συνδράμουν στην αγωγιμότητα. Συνδυάζοντας δεδομένα της παρούσας μελέτης και της βιβλιογραφίας έγινε μια εκτίμηση για το μέγεθος των ιοντικών αλμάτων, το οποίο προέκυψε της τάξης του στατιστικού μήκους (segment) της αλυσίδας. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η κίνηση των ιόντων είναι πλήρως συζευγμένη με την τμηματική κίνηση του πολυμερούς σε όλες τις συστάσεις.

Έχοντας μια ολοκληρωμένη εικόνα για τη σχέση μεταξύ δομής και δυναμικής στον αρχέτυπο πολυμερικό ηλεκτρολύτη έγινε η μελέτη των πιο σύνθετων ηλεκτρολυτικών συστημάτων δισυσταδικών συμπολυμερών $PS - b - PEO$ και $PI - b - PEO$. Η επιλογή αυτή έγινε εξαιτίας της πολύ διαφορετικής παραμέτρου αλληλεπίδρασης που έχει κάθε ένα από τα PS και PI με το PEO ($\chi_{SEO} = 0.043$, $\chi_{IEO} = 0.31$ σε θερμοκρασία δωματίου). Βρήκαμε ότι εξαιτίας αυτής της διαφοράς ο νανοφασικός διαχωρισμός στη περίπτωση του $PI - b - PEO$ είναι εντονότερος και οδηγεί στο σχηματισμό μιας διεπιφάνειας με μικρότερο εύρος, παρόλα αυτά και στις δύο περιπτώσεις σχηματίστηκε φυλλοειδής διαμόρφωση με το ίδιο χαρακτηριστικό μήκος. Οι κανονικοποιημένες αγωγιμότητες των δύο τύπων ηλεκτρολυτών βρέθηκαν πολύ κοντά. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι με βάση τους παραπάνω δομικούς παράγοντες η αγωγιμότητα ελέγχεται κυρίως από το χαρακτηριστικό μήκος της φυλλοειδούς διαμόρφωσης, το οποίο ρυθμίζεται από το μοριακό βάρος.

Παράλληλα έγινε σύγκριση της αγωγιμότητας των ηλεκτρολυτών $PS - b - PEO$ με αντίστοιχους της βιβλιογραφίας, οι οποίοι έφεραν διαφορετικό ανιόν. Οι κανονικοποιημένες αγωγιμότητες βρέθηκε ότι ακολουθούν τη γενική τάση της εξάρτησης από το μοριακό βάρος. Παρόλα αυτά υπήρχε μια μικρή απόκλιση προς χαμηλότερες τιμές η οποία συνδέεται με την επίδραση που έχει η συμπεριφορά του ηλεκτρολυτικού συστήματος κοντά στα ηλεκτρόδια και συγκεκριμένα

η τάση μιας από τις συστάδες να τα διαβρέχει. Σε απόλυτες τιμές η ιοντική αγωγιμότητα βρέθηκε σχετικά χαμηλή εξαιτίας του μικρού ποσοστού διαχωρισμού κάτι που υποδηλώνει τη σημασία των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του του ανιόντος με το κατιόν.

Τα ιοντικά υγρά φαίνεται να διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο στις μελλοντικές εφαρμογές συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας, σε συνδυασμό με τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγινε σύγκριση μεταξύ των ηλεκτρολυτών που προκύπτουν με προσθήκη του άλατος $LiCF_3SO_3$ και του ιοντικού υγρού $EMITf$ στο δισυσταδικό συμπολυμερές $PI - b - PEO$. Παρόλο που τα δύο άλατα έχουν το ίδιο ανιόν τα δομικά και δυναμικά χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτικών συστημάτων είναι πολύ διαφορετικά. Βρέθηκε ότι στην περίπτωση του ιοντικού υγρού η μοναδική οργανωμένη φάση είναι αυτή του κρυσταλλικού PEO. Η αλληλεπίδραση τόσο μεταξύ των αντίθετων ιόντων όσο και με το πολυμερές είναι πολύ ασθενής και κατά συνέπεια οι αγωγιμότητες που προσδιορίστηκαν είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από την περίπτωση του άλατος λιθίου.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι τα ιδανικά συστήματα για εφαρμογές ως ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες ιόντων λιθίου θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από τις παρακάτω ιδιότητες:

1. Πολύ χαμηλή θερμοκρασία υάλου της αγωγίμης φάσης (PEO).
2. Μικρή κρυσταλλικότητα της αγωγίμης φάσης (PEO).
3. Υψηλή θερμοκρασία υάλου και μεγάλο μέτρο ελαστικότητας της μη αγωγίμης φάσης.
4. Απουσία σχηματισμού του συμπλόκου ή ασθενές σύμπλοκο.
5. Απουσία τάσης διαβροχής των ηλεκτροδίων από μία από τις συστάδες.

Οι δύο πρώτες συνθήκες μπορούν να εκπληρωθούν με την προσθήκη ιοντικού υγρού δηλαδή σε μείγματα $PEO/IL + LiTf$, ενώ οι συνθήκες 2 και 4 μπορούν να ρυθμιστούν με τη χρήση π.χ. διακλαδισμένων αλυσίδων PEO ή ακόμη με PEO διαφορετικής αρχιτεκτονικής (π.χ. εμβολιασμός).

Επίσης μελετήθηκαν ηλεκτρολυτικά συστήματα αμφίφυλων μορίων, τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ως τα μικρότερα δισυσταδικά συμπολυμερή αλλά με ισχυρές αλληλεπιδράσεις. Τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν υψηλές τιμές αγωγιμότητας συγκρινόμενα με τα προηγούμενα δισυσταδικά συμπολυμερή. Αυτό είναι αποτέλεσμα της αδυναμίας σχηματισμού του συμπλόκου εξαιτίας των ισχυρών $\pi^* - \pi^*$ αλληλεπιδράσεων και της τοπολογίας των αλυσίδων.

Bibliography

- [1] N. Williard, W. He, C. Hendricks, and M. Pecht. Lessons learned from the 787 dreamliner issue on lithium - ion battery reliability. *Energies*, 6:4682–4695, 2013.
- [2] D.E. Fenton, J.M. Parker, and P.V. Wright. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 14(11):589, 1973.
- [3] R. C. Agrawal and G. P. Pandey. Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(22):223001, 2008.
- [4] M. M. E. Jacob, E. Hackett, and E. P. Giannelis. From nanocomposite to nanogel polymer electrolytes. *J. Mater. Chem.*, 13:1–5, 2003.
- [5] J.-M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, and P.C. Warren. Performance of bellcore’s plastic rechargeable li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 86 - 88, Part 1(0):49 – 54, 1996.
- [6] M. Almagir and K. M. Abraham. Elsevier, 1994.
- [7] W. Wieczorek, K. Such, J. Przulski, and Z. Florianczyk. Blend-based and composite polymer solid electrolytes. *Synthetic Metals*, 45(3):373 – 383, 1991.
- [8] J.E. Weston and B.C.H. Steele. Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 7(1):75 – 79, 1982.
- [9] F. Croce, L. Persi, F. Ronci, and B. Scrosati. Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology. *Solid State Ionics*, 135(1 - 4):47 – 52, 2000. Proceedings of the 12th International Conference on Solid State.

- [10] D. Golodnitsky, G. Ardel, and E. Peled. Ion-transport phenomena in concentrated peo-based composite polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 147(1 - 2):141 – 155, 2002.
- [11] G.B. Appetecchi, F. Croce, L. Persi, F. Ronci, and B. Scrosati. Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 45(8 - 9):1481 – 1490, 2000.
- [12] J.Y. Song, Y.Y. Wang, and C.C. Wan. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 77(2):183 – 197, 1999.
- [13] J. Evans, C. A. Vincent, and P. G. Bruce. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer*, 28(13):2324 – 2328, 1987.
- [14] P. G. Bruce, M. T. Hardgrave, and C.n A. Vincent. The determination of transference numbers in solid polymer electrolytes using the hittorf method. *Solid State Ionics*, 53 - 56, Part 2(0):1087 – 1094, 1992.
- [15] M. Doyle and J. Newman. Analysis of transference number measurements based on the potentiostatic polarization of solid polymer electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(10):3465–3468, 1995.
- [16] J.-M Tarascon and M Armand. issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414.
- [17] Proc. Manganese Dioxide Symp. Vol I. eds. A. Kozawa, R. Brodd, 1975.
- [18] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough. LiCoO_2 ($0 < x \leq -1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6):783 – 789, 1980.
- [19] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, and J.B. Goodenough. Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*, 18(4):461 – 472, 1983.
- [20] J. B. Goodenough and K.-S. Park. The li-ion rechargeable battery: A perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4):1167–1176, 2013.
- [21] D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, J.N. Carides, and J.V. Waszczak. Topochemical reactions of rutile related structures with lithium. *Materials Research Bulletin*, 13(12):1395 – 1402, 1978.

-
- [22] M. Lazzari and B. Scrosati. A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(3):773–774, 1980.
- [23] C. A. C. Sequeira and D. M. F. Santos. Introduction to polymer electrolyte materials. In C. Sequeira and D. Xantos, editors, *Polymer electrolytes fundamentals and applications*. Woodhead publishing, 2010.
- [24] M. Faraday. *Experimental researches in electricity*. Taylor & Francis, London, 1839.
- [25] Xu Xiao T. Zhai J. Dai F. Zhang B. Hu X. Wang L. Gong J. Chen C. Hu Y. Tong J. Zhou L. Yuan, .Lu and Z. L. Wang. Flexible solid-state supercapacitors based on carbon nanoparticles/mno₂ nanorods hybrid structure. *ACS Nano*, 6(1):656–661, 2012.
- [26] J. A. Rogers and Y. G. A. Huang. Stretchy future for electronics. *Electronics Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 106:10875–10876, 2009.
- [27] T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Noguchi Y, Y. Murase, H. Kawaguchi, and T. Sakurai. Conformable, flexible, large area networks of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrixes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 102:12321–12325, 2005.
- [28] D. H. Kim, N. Lu, R. Ma, Y. S. Kim, R. H. Kim, S. Wang, J. Wu, S. Won, H. Tao, and A. Islam et al. Epidermal electronics. *Science*, 333:838–843, 2011.
- [29] C. Meng, C. Liu, L. Chen, C. Hu, and S. Fan. Highly flexible and all solid state paperlike polymer supercapacitors. *Nano Letters*, 10:4025–4031, 2010.
- [30] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, and F. Beguin. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. *J Power Sources*, 153:413–418, 2006.
- [31] K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao, and J. Wu. Graphene/ polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chem. Mater.*, 22:1963–1970, 2010.
- [32] Q. Wu, Y. Xu, Z. Yao, A. Liu, and G. Shi. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. *ACS Nano*, 4:1745–1752, 2010.

- [33] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, and Y. Qiu. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(5):549 – 573, 2006.
- [34] S. Hao P. Li J. Lin M. Huang L. Fang J. Wu, Z. Lan and Y. Huang. Revprogress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Pure and Applied Chemistry*, 80(11):2241 – 573, 2008.
- [35] D. Li, D. Qin, M. Deng, Y. Luo, and Q. Meng. Optimization the solid-state electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2:283–291, 2009.
- [36] Y. Wang. Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8):1167 – 1175, 2009.
- [37] F. Feng J. P. Ferraris K. J. Balkus Jr. Z. Yang, D. Coutinho. Novel inorganic/organic hybrid electrolyte membranes. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, 42(2):299–600, 2004.
- [38] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, and S. Walbran. Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(17):3646–3662, 2001.
- [39] G. S. Manning. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. I. Colligative properties. *Journal of Chemical Physics*, 51:924–933, 1969.
- [40] J. Ray and G. S. Manning. An attractive force between two rodlike polyions mediated by the sharing of condensed counterions. *Langmuir*, 10(7):2450–2461, 1994.
- [41] H. Mehrer. *Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer, 2007.
- [42] A. Einstein. Elementare Theorie der Brownschen Bewegung - Elementary Theory of Brownian Motion. *Zeitschrift für Elektrochemie und Physikalische Chemie*, 14:235–239, 1908.
- [43] M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stepniak. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51(26):5567 – 5580, 2006.
- [44] G. Floudas N. Hadjichristidis, S. Pispas. John Wiley & Sons, 2003.

-
- [45] A. J. Meuler, M. A. Hillmyer, and F. S. Bates. Ordered network mesostructures in block polymer materials. *Macromolecules*, 42(19):7221–7250, 2009.
- [46] A. K. Khandpur, S. Foerster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, and K. Mortensen. Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. *Macromolecules*, 28(26):8796–8806, 1995.
- [47] B. J. Dair, C. C. Honeker, D. B. Alward, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, M. Capel, and E. L. Thomas. Mechanical properties and deformation behavior of the double gyroid phase in un-oriented thermoplastic elastomers. *Macromolecules*, 32(24):8145–8152, 1999.
- [48] W.-S. Young, W.-F. Kuan, and T. H. Epps. Block copolymer electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 52(1):1–16, 2014.
- [49] A.-V. G. Ruzette, P. P. Soo, D. R. Sadoway, and A. M. Mayes. Melt-formable block copolymer electrolytes for lithium rechargeable batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(6):A537–A543, 2001.
- [50] M. Singh, O. Odusanya, G. M. Wilmes, H. B. Eitouni, E. D. Gomez, A. J. Patel, V. L. Chen, M. J. Park, P. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, D. Cookson, and N. P. Balsara. Effect of molecular weight on the mechanical and electrical properties of block copolymer electrolytes. *Macromolecules*, 40(13):4578–4585, 2007.
- [51] T. H. Epps, T. S. Bailey, H. D. Pham F. S., and Bates. Phase behavior of lithium perchlorate-doped poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-ethylene oxide) triblock copolymers. *Chemistry of Materials*, 14(4):1706–1714, 2002.
- [52] B.-K. Cho, A. Jain, S. M. Gruner, and U. Wiesner. Mesophase structure-mechanical and ionic transport correlations in extended amphiphilic dendrons. *Science*, 305(5690):1598–1601, 2004.
- [53] T. H. Epps, T. S. Bailey, R. Waletzko, and F. S. Bates. Phase behavior and block sequence effects in lithium perchlorate-doped poly(isoprene-*b*-styrene-*b*-ethylene oxide) and poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-ethylene oxide) triblock copolymers. *Macromolecules*, 36(8):2873–2881, 2003.
- [54] T. Niitani, M. Shimada, K. Kawamura, K. Dokko, Y.-H. Rho, and K. Kanamura. Synthesis of Li^+ Ion Conductive PEO-PSt Block

- Copolymer Electrolyte with Microphase Separation Structure. *Electrochemical and Solid State Letters*, 8(8):A385–A388, 2005.
- [55] S. H. Kim, M. J. Misner, L. Yang, O. Gang, B. M. Ocko, and T. P. Russell. Salt complexation in block copolymer thin films. *Macromolecules*, 39(24):8473–8479, 2006.
- [56] J.-Y. Wang, T. Xu, J. Leiston-Belanger, S. Gupta, and T. Russell. Ion complexation: A route to enhanced block copolymer alignment with electric fields. *Phys. Rev. Lett.*, 96(4):128301, 2006.
- [57] W.-S. Young and T. H. Epps. Ionic conductivities of block copolymer electrolytes with various conducting pathways: Sample preparation and processing considerations. *Macromolecules*, 45(11):4689–4697, 2012.
- [58] C. Wang, T. Sakai, O. Watanabe, K. Hirahara, and T. Nakanishi. All solid-state lithium-polymer battery using a self-cross-linking polymer electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(9):A1166–A1170, 2003.
- [59] C. Monroe and J. Newman. The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(2):A396–A404, 2005.
- [60] D. T. Hallinan, S. A. Mullin, G. M. Stone, and N. P. Balsara. Lithium metal stability in batteries with block copolymer electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(3):A464–A470, 2013.
- [61] E. D. Gomez, A. Panday, E. H. Feng, V. Chen, G. M. Stone, A. M. Minor, C. Kisielowski, K.H. Downing, O. Borodin, G. D. Smith, and N. P. Balsara. Effect of ion distribution on conductivity of block copolymer electrolytes. *Nano Letters*, 9(3):1212–1216, 2009.
- [62] R. Yuan, A. A. Teran, I. Gurevitch, S. A. Mullin, N. S. Wanakule, and N. P. Balsara. Ionic conductivity of low molecular weight block copolymer electrolytes. *Macromolecules*, 46(3):914–921, 2013.
- [63] L. J. Fetters, D. J. Lohse, and R. H. Colby. Chain dimensions and entanglement spacings. In Mark J. E., editor, *Physical properties of polymers handbook*. Springer, 2007.
- [64] M. Chintapalli, X. C. Chen, J. L. Thelen, A. Teran, X. Wang, N. P. B. A. Garetz, and Balsara. Effect of grain size on the ionic conductivity of a block copolymer electrolyte. *Macromolecules*, 47(15):5424–5431, 2014.

-
- [65] H. Jinnai, K. Sawa, and T. Nishi. Direct observation of twisted grain boundary in a block copolymer lamellar nanostructure. *Macromolecules*, 39(17):5815–5819, 2006.
- [66] Y. Nishikawa, H. Kawada, H. Hasegawa, and T. Hashimoto. Grain boundary morphology of lamellar microdomains. *Acta Polymerica*, 44(4):192–200, 1993.
- [67] S. A. Mullin, A. A. Teran, R. Yuan, and N. P. Balsara. Effect of thermal history on the ionic conductivity of block copolymer electrolytes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51(12):927–934, 2013.
- [68] J. Sax and J. M. Ottino.
- [69] A. Bosmann and G. Francio and E. Janssen and M. Solinas and W. Leitner and P. Wasserscheid. Activation, tuning, and immobilization of homogeneous catalysts in an ionic liquid/compressed co2 continuous-flow system. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14):2697–2699, 2001.
- [70] I. Krossing and A. Reisinger. Chemistry with weakly-coordinating fluorinated alkoxyaluminate anions: Gas phase cations in condensed phases? *Coordination Chemistry Reviews*, 250(21-22):2721 – 2744, 2006.
- [71] W. E. Geiger and F. Barriere. Organometallic electrochemistry based on electrolytes containing weakly-coordinating fluoroarylborate anions. *Accounts of Chemical Research*, 43(7):1030–1039, 2010.
- [72] M. P. Stewart, L. M. Paradee, I. Raabe, N. Trapp, J. S. Slattery, I. Krossing, and W. E. Geiger. Anodic oxidation of organometallic sandwich complexes using $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ or $[\text{AsF}_6]$ as the supporting electrolyte anion. *Journal of Fluorine Chemistry*, 131(11):1091 – 1095, 2010.
- [73] I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Gratzel, G. Santiso-Quinones, and Ingo I. Krossing. Tetraalkylammonium salts of weakly coordinating aluminates: Ionic liquids, materials for electrochemical applications and useful compounds for anion investigation. *Chemistry - A European Journal*, 15(8):1966–1976, 2009.

- [74] E. Y.-X. Chen and T. J. Marks. Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure - Activity Relationships. *Chemical Reviews*, 100(4):1391–1434, 2000.
- [75] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, and S. H. Strauss. $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{Ph})(\text{CF}_3)_2)_4$: A Hydrocarbon-Soluble Catalyst for Carbon - Carbon Bond-Forming Reactions. *Organometallics*, 15(18):3776–3778, 1996.
- [76] I. Krossing and I. Raabe. Noncoordinating anions - fact or fiction? a survey of likely candidates. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(16):2066–2090, 2004.
- [77] D. Turp, and M. Wagner, and V. Enkelmann, and K. Mullen. Synthesis of nanometer-sized, rigid, and hydrophobic anions. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(21):4962–4965, 2011.
- [78] D.E. Ulberg, N.V. Churaev, V.V. Ilyin, and G.L. Malashenko. Molecular dynamics simulation of the aggregation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 80(2-3):93 – 102, 1993.
- [79] M. E. Parent, J. Yang, Y. Jeon, M. F. Toney, Z.-L. Zhou, and D. Henze. Influence of surfactant structure on reverse micelle size and charge for nonpolar electrophoretic inks. *Langmuir*, 27(19):11845–11851, 2011.
- [80] K. Mpoukouvalas, D. Turp, M. Wagner, K. Mullen, H.-J. Butt, and G. Floudas. Dissociation and charge transport in salts of dendronized ions in solvents of low polarity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(19):5801–5806, 2011.
- [81] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, 1976.
- [82] L. Onsager. Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 58(8):1486–1493, 1936.
- [83] E. A. Guggenheim. A proposed simplification in the procedure for computing electric dipole moments. *Trans. Faraday Soc.*, 45:714–720, 1949.
- [84] R. D. Lundberg, F. E. Bailey, and R. W. Callard. Interactions of inorganic salts with poly(ethylene oxide). *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 4(6):1563–1577, 1966.

-
- [85] J.-F. Moulin, P. Damman, and M. Dosiere. Poly(ethylene oxide)/lithium triflate phase diagram. *Polymer*, 40(21):5843 – 5850, 1999.
- [86] A. Vallee, S. Besner, and J. Prud'Homme. Comparative study of poly(ethylene oxide) electrolytes made with $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCF_3SO_3 and LiClO_4 : Thermal properties and conductivity behaviour. *Electrochimica Acta*, 37(9):1579 – 1583, 1992.
- [87] P. G. Bruce, S. A. Campbell, P. Lightfoot, and M. A. Mehta. Polymer electrolytes: structure and electrode processes. *Solid State Ionics*, 78(4):191 – 198, 1995.
- [88] Susan K. Fullerton-Shirey and J. K. Maranas. Effect of LiClO_4 on the structure and mobility of peo-based solid polymer electrolytes. *Macromolecules*, 42(6):2142–2156, 2009.
- [89] G.S. MacGlashan, Y.G. Andreev, and P.G. Bruce. Structure of the polymer electrolyte $\text{poly}(\text{ethylene oxide})_6\text{:LiAsF}_6$. *Nature*, 398:792–793, 1999.
- [90] Z. Gadjourova, Y.G. Andreev, D.P. Tunstall, and P.G. Bruce. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. *Nature*, 412:520–523, 2001.
- [91] A.M. Christie, S.J. Lilley, E. Staunton, Y.G. Andreev, and P.G. Bruce. Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes. *Nature*, 433:50–53, 2005.
- [92] Y.G. Andreev and P.G. Bruce. Using crystallography to understand polymer electrolytes. *J. Physics: Condensed Matter*, 13:8245–8255, 2001.
- [93] P. Lightfoot, M.A. Mehta, and P.G. Bruce. Crystal structure of the polymer electrolyte $\text{poly}(\text{ethylene oxide})_3\text{:LiCF}_3\text{SO}_3$. *Science*, 262:883–885, 1993.
- [94] C.-I. Huang and J.-R. Chen. Crystallization and chain conformation of semicrystalline and amorphous polymer blends studied by wide-angle and small-angle scattering. *J. Polymer Sci. Polym. Phys.*, 39:2705 – 2715, 2001.
- [95] W. Huang, R. Frech, and R. A. Wheeler. Molecular structures and normal vibrations of trifluoromethane sulfonate (CF_3SO_3^-) and its lithium ion pairs and aggregates. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(1):100–110, 1994.

- [96] S. Chintapalli and R. Frech. Kinetic effects in the ionic association of poly(ethylene oxide)-lithium triflate complexes. *Electrochimica Acta*, 43(11):1395 – 1400, 1998.
- [97] R. Frech, S. Chintapalli, P.G. Bruce, and C.A. Vincent. Crystalline and amorphous phases in the poly(ethylene oxide) - LiCF_3SO_3 system. *Macromolecules*, 32(3):808–818, 1999.
- [98] H. Matsuura and K. Fukuhara. Vibrational spectroscopic studies of conformation of poly(oxyethylene). II. conformation – spectrum correlations. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 24(7):1383–1400, 1986.
- [99] T. Yoshihara, H. Tadokoro, and S. Murahashi. Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation. IV. polyethylene oxide and polyethylene – d4 oxide. *The Journal of Chemical Physics*, 41(9):2902–2911, 1964.
- [100] C. P. Rhodes and R. Frech. Local Structures in Crystalline and Amorphous Phases of Diglyme- LiCF_3SO_3 and Poly(ethylene oxide)- LiCF_3SO_3 Systems: Implications for the Mechanism of Ionic Transport. *Macromolecules*, 34(8):2660–2666, 2001.
- [101] A. Brodin, B. Mattsson, K. Nilsson, L.M. Torell, and J. Hamara. Ionic configurations in PEO based electrolytes endcapped by CH_3^- , OH^- and SO_3^- groups. *Solid State Ionics*, 85(1-4):111 – 120, 1996. *Solid Electrolytes Science and Technology*.
- [102] L. Edman. Ion Association and Ion Solvation Effects at the Crystalline - Amorphous Phase Transition in PEO - LiTFSI . *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(31):7254–7258, 2000.
- [103] T. Caruso, S. Capoleoni, E. Cazzanelli, R. G. Agostino, P. Villano, and S. Passerini. Characterization of PEO-lithium triflate polymer electrolytes: Conductivity, DSC and Raman Investigations. *Ionics*, 8(1-2):36–43, 2002.
- [104] F. Alloin, G. Hirankumar, and T. Pagnier. Temperature-Dependent Raman Spectroscopy of Lithium Triflate - PEO Complexes: Phase Equilibrium and Component Interactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(52):16465–16471, 2009.

-
- [105] R. Frech, S. Chintapalli, P. G. Bruce, and C. A. Vincent. Structure of an Amorphous Polymer Electrolyte, poly(ethylene oxide)₃:LiCF₃SO₃. Chem. Commun., pages 157–158, 1997.
- [106] A. A. Teran, M. H. Tang, S. A. Mullin, and N. P. Balsara. Effect of molecular weight on conductivity of polymer electrolytes. Solid State Ionics, 203(1):18 – 21, 2011.
- [107] J. Shi and C. A. Vincent. The effect of molecular weight on cation mobility in polymer electrolytes. Solid State Ionics, 60(1-3):11 – 17, 1993.
- [108] H. Henning T. Nijenhuis, K. Winter. Mechanical properties at the gel point of a crystallizing poly(vinyl chloride) solution. Macromolecules, 22(1):411–414, 1989.
- [109] G. M. Kavanagh and S. B. Ross-Murphy. Rheological characterisation of polymer gels. Progress in Polymer Science, 23(3):533 – 562, 1998.
- [110] J. Zhao, B. Majumdar, M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, D. A. Hajduk, and S. M. Gruner. Phase behavior of pure diblocks and binary diblock blends of poly(ethylene)-poly(ethylethylene). Macromolecules, 29(4):1204–1215, 1996.
- [111] G. Floudas, R. Ulrich, and U. Wiesner. Microphase separation in poly(isoprene-b-ethylene oxide) diblock copolymer melts. I. Phase state and kinetics of the order-to-order transitions. The Journal of Chemical Physics, 110(1):652–663, 1999.
- [112] G. Floudas, B. Vazaiou, F. Schipper, R. Ulrich, U. Wiesner, H. Iatrou, and N. Hadjichristidis. Poly(ethylene oxide-b-isoprene) diblock copolymer phase diagram. Macromolecules, 34(9):2947–2957, 2001.
- [113] G. Floudas. Dielectric spectroscopy. In K. Matyjaszewski and K. Moller, editors, Polymer Science: A Comprehensive Reference. Amsterdam: Elsevier BV, 2012.
- [114] S. Bhattacharja, S.W. Smoot, and D.H. Whitmore. Cation and anion diffusion in the amorphous phase of the polymer electrolyte (PEO)₈LiCF₃SO₃. Solid State Ionics, 18-19:306 – 314, 1986.
- [115] G. Zardalidis and G. Floudas. Pressure effects in the dynamics heterogeneity of miscible poly(vinyl acetate)/poly(ethylene oxide) blends. Macromolecules, 45:6272–6280, 2012.

- [116] A. Maitra and A. Heuer. Cation transport in polymer electrolytes: A microscopic approach. *Phys. Rev. Lett.*, 98:227802–1–4, 2007.
- [117] D. Diddens and A. Heuer. Lithium ion transport mechanism in ternary polymer electrolyte-ionic liquid mixtures: A molecular dynamics simulation study. *ACS Macro Letters*, 2(4):322–326, 2013.
- [118] D. Diddens and A. Heuer. Simulation study of the lithium ion transport mechanism in ternary polymer electrolytes: The critical role of the segmental mobility. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(4):1113–1125, 2014.
- [119] I. Nakamura, N. P. Balsara, and Z.-G. Wang. Thermodynamics of ion-containing polymer blends and block copolymers. *Phys. Rev. Lett.*, 107:198301, 2011.
- [120] I. Nakamura and Z.-G. Wang. Salt-doped block copolymers: ion distribution, domain spacing and effective χ parameter. *Soft Matter*, 8:9356–9367, 2012.
- [121] I. Nakamura and Z.-G. Wang. Thermodynamics of salt-doped block copolymers. *ACS Macro Letters*, 3(8):708–711, 2014.
- [122] N. S. Wanakule, J. M. Virgili, A. A. Teran, Z.-G. Wang, and N. P. Balsara. Thermodynamic properties of block copolymer electrolytes containing imidazolium and lithium salts. *Macromolecules*, 43(19):8282–8289, 2010.
- [123] W.-S. Young and T. H. Epps. Salt doping in peo-containing block copolymers: Counterion and concentration effects. *Macromolecules*, 42(7):2672–2678, 2009.
- [124] A. A. Teran and N. P. Balsara. Thermodynamics of block copolymers with and without salt. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(1):4–17, 2014.
- [125] J. Y. Wang, W. Chen, and T. P. Russell. Ion-complexation-induced changes in the interaction parameter and the chain conformation of ps-b-pmma copolymers. *Macromolecules*, 41(13):4904–4907, 2008.
- [126] A. N. Semenov. Contribution to the theory of microphase layering in block-coopolymer melts. *Soviet Phys. JETP*, 61(4):733–742, 1985.

-
- [127] W.-S. Young, J. N. L. Albert, A. B. Schantz, and T. H. Epps. Mixed-salt effects on the ionic conductivity of lithium-doped peo-containing block copolymers. *Macromolecules*, 44(20):8116–8123, 2011.
- [128] Y. Li and A. Kaito. Highly oriented structure formed in a lamella-forming diblock copolymer with high molar mass. *European Polymer Journal*, 42(9):1986 – 1993, 2006.
- [129] L. Zhu, S.Z.D. Cheng, B.H. Calhoun, Q. Ge, R.P. Quirk, E.L. Thomas, B.S. Hsiao, F. Yeh, and B. Lotz. Phase structures and morphologies determined by self-organization, vitrification, and crystallization: confined crystallization in an ordered lamellar phase of peo-b-ps diblock copolymer. *Polymer*, 42(13):5829 – 5839, 2001.
- [130] D. Broseta, G. H. Fredrickson, E. Helfand, and L. Leibler. Molecular weight and polydispersity effects at polymer-polymer interfaces. *Macromolecules*, 23(1):132–139, 1990.
- [131] A. N. Semenov. Theory of block copolymer interfaces in the strong segregation limit. *Macromolecules*, 26(24):6617–6621, 1993.
- [132] A. Panday, E. D. S. Mullin, Gomez, N. Wanakule, V. L. Chen, A. Hexemer, J. Pople, and N. P. Balsara. Effect of molecular weight and salt concentration on conductivity of block copolymer electrolytes. *Macromolecules*, 42(13):4632–4637, 2009.
- [133] S. Shiau 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. *The Journal of Chemical Physics*, 139(20):204905–1, 2013.
- [134] M. J. Park, I. Choi, J. Hong, and O. Kim. Polymer electrolytes integrated with ionic liquids for future electrochemical devices. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(5):2363–2376, 2013.
- [135] L. Gwee, J.-H. Choi, K. I. Winey, and Y. A. Elabd. Block copolymer/ionic liquid films: The effect of ionic liquid composition on morphology and ion conduction. *Polymer*, 51(23):5516 – 5524, 2010.
- [136] M. L. Hoarfrost, M. S. Tyagi, R. A. Segalman, and J. A. Reimer. Effect of confinement on proton transport mechanisms in block copolymer/ionic liquid membranes. *Macromolecules*, 45(7):3112–3120, 2012.

- [137] O. Kim, S. Y. Kim, H. Ahn, C. W. Kim, Y. M. Rhee, and M. J. Park. Phase behavior and conductivity of sulfonated block copolymers containing heterocyclic diazole-based ionic liquids. *Macromolecules*, 45(21):8702–8713, 2012.
- [138] D. Zhou, R. Zhou, C. Chen, W.-A. Yee, J. Kong, G. Ding, and X. Lu. Non-volatile polymer electrolyte based on poly(propylene carbonate), ionic liquid, and lithium perchlorate for electrochromic devices, 2013.
- [139] M. D. Green, J.-H. Choi, K. I. Winey, and T. E. Long. Synthesis of imidazolium-containing aba triblock copolymers: Role of charge placement, charge density, and ionic liquid incorporation. *Macromolecules*, 45(11):4749–4757, 2012.
- [140] M. D. Green, D. W., S. T. Hemp, J.-H. Choi, K. I. Winey, J. R. Heflin, and T. E. Long. Synthesis of imidazolium {ABA} triblock copolymers for electromechanical transducers. *Polymer*, 53(17):3677 – 3686, 2012.
- [141] J. B. Goodenough and Y. Kim. Challenges for rechargeable li batteries. *Chemistry of Materials*, 22(3):587–603, 2010.
- [142] E. Quartarone and P. Mustarelli. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 40:2525–2540, 2011.
- [143] Y.-S. Ye, J. Rick, and B.-J. Hwang. Ionic liquid polymer electrolytes. *J. Mater. Chem. A*, 1:2719–2743, 2013.
- [144] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B Scrosati. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials*, 8:621–629, 2009.
- [145] J. Kusters, M. Schonhoff, and N. A. Stolwijk. Ion transport effects in a solid polymer electrolyte due to salt substitution and addition using an ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(8):2527–2534, 2013.
- [146] J.-H. Shin, W. A. Henderson, and S. Passerini. Ionic liquids to the rescue? overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 5(12):1016 – 1020, 2003.
- [147] J.-H. Shin, W. A. Henderson, and S. Passerini. Peo-based polymer electrolytes with ionic liquids and their use in lithium metal-polymer electrolyte batteries. *152(5):A978–A983*, 2005.

-
- [148] Y. Kumar, S.A. Hashmi, and G.P. Pandey. Ionic liquid mediated magnesium ion conduction in poly(ethylene oxide) based polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, 56(11):3864 – 3873, 2011.
- [149] S. H. Yeon, K.-S. Kim, S. Choi, J.-H. Cha, and H. Lee. Characterization of pvdf(hfp) gel electrolytes based on 1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(38):17928–17935, 2005.
- [150] A. S. Fisher, M. B. Khalid, M. Widstrom, and P. Kofinas. Solid polymer electrolytes with sulfur based ionic liquid for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 196(22):9767 – 9773, 2011.
- [151] A. S. Fisher, M. B. Khalid, M. Widstrom, and Peter P. Kofinas. Anion effects on solid polymer electrolytes containing sulfur based ionic liquid for lithium batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(5):A592–A597, 2012.
- [152] W. H. Meyer. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 10(6):439–448, 1998.
- [153] B. Singh and S. S. Sekhon. Polymer electrolytes based on room temperature ionic liquid: 2,3-dimethyl-1-octylimidazolium triflate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(34):16539–16543, 2005.
- [154] A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, and S. Kohjiya. High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers. *Electrochimica Acta*, 43(10 - 11):1177 – 1184, 1998.
- [155] G.B. Appetecchi, J. Hassoun, B. Scrosati, F. Croce, F. Cassel, and M. Salomon. Hot-pressed, solvent-free, nanocomposite, peo-based electrolyte membranes: Ii. all solid-state li/lifepo4 polymer batteries. *Journal of Power Sources*, 124(1):246 – 253, 2003.
- [156] C. D. Robitaille and D. Fauteux. Phase diagrams and conductivity characterization of some peo-lix electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(2):315–325, 1986.
- [157] G. Zardalidis, E. Ioannou, S. Pispas, and G. Floudas. Relating structure, viscoelasticity, and local mobility to conductivity in peo/litf electrolytes. *Macromolecules*, 46(7):2705–2714, 2013.

- [158] J. J. Xu, H. Ye, and J. Huang. Novel zinc ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquids. *Electrochemistry Communications*, 7(12):1309 – 1317, 2005.
- [159] P. K. Singh, K.-W. Kim, and H.-W. Rhee. Development and characterization of ionic liquid doped solid polymer electrolyte membranes for better efficiency. *Synthetic Metals*, 159(15 - 16):1538 – 1541, 2009.
- [160] Frech R and W. Huang. Conformational changes in diethylene glycol dimethyl ether and poly(ethylene oxide) induced by lithium ion complexation. *Macromolecules*, 28(4):1246–1251, 1995.
- [161] J. Manning and R. Frech. The structure of associated ionic species in poly(propylene oxide)-alkali metal trifluoromethanesulphonate complexes. *Polymer*, 33(16):3487 – 3494, 1992.
- [162] S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. P. Rabe, and K. MG'Ollen. Synthesis and self-assembly of functionalized hexa-peri-hexabenzocoronenes. *Chemistry - A European Journal*, 6(23):4327–4342, 2000.
- [163] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, and J. D. MacKenzie. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science*, 293(5532):1119–1122, 2001.
- [164] J. Wu, M. D. Watson, and K. Müllen. The versatile synthesis and self-assembly of star-type hexabenzocoronenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(43):5329–5333, 2003.
- [165] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, and Klaus K. Müllen. Big Is Beautiful - "Aromaticity" Revisited from the Viewpoint of Macromolecular and Supramolecular Benzene Chemistry. *Chemical Reviews*, 101(5):1267–1300, 2001.
- [166] M. Takase, R. Ismael, R. Murakami, M. Ikeda, D. Kim, H. Shinmori, H. Furuta, and A. Osuka. Efficient synthesis of benzene-centered cyclic porphyrin hexamers. *Tetrahedron Letters*, 43(29):5157 – 5159, 2002.
- [167] K. E. Maly, E. Gagnon, T. Maris, and J. D. Wuest. Engineering hydrogen-bonded molecular crystals built from derivatives of hexaphenylbenzene and related compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 129(14):4306–4322, 2007.

-
- [168] L. Jimenez-Garcia, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. Gutmann, M. Klapper, and K. MG'Ollen. Phosphonated hexaphenylbenzene: A crystalline proton conductor. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(52):9951–9953, 2009.
- [169] L. Jimenez-Garcia, A. Kaltbeitzel, V. Enkelmann, J. S. Gutmann, M. Klapper, and K. MG'Ollen. Organic proton-conducting molecules as solid-state separator materials for fuel cell applications. *Advanced Functional Materials*, 21(12):2216–2224, 2011.
- [170] K. Wunderlich, A. Larsen, J. Marakis, G. Fytas, M. Klapper, and K. Müllen. Controlled hydrogel fiber formation: The unique case of hexaphenylbenzene-poly(ethylene glycol) amphiphiles. *Small*, 10(10):1914–1919, 2014.
- [171] K. Kobayashi, N. Kobayashi, M. Ikuta, B. Therrien, Sakamoto S, and K. Yamaguchi. Syntheses of hexakis(4-functionalized-phenyl)benzenes and hexakis[4-(4-functionalized-phenylethynyl)phenyl]benzenes directed to host molecules for guest-inclusion networks. *The Journal of Organic Chemistry*, 70(2):749–752, 2005.
- [172] M. M. Elmahdy, C. G. Clark, H.-J. Butt, K. Müllen, and G. Floudas. Dynamics and kinetics of structure formation in molecularly tethered fluorocarbon/hydrocarbon amphiphiles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(46):13812–13820, 2012.
- [173] J. Wu, W. Pisula, and K. Müllen. Graphenes as potential material for electronics. *Chemical Reviews*, 107(3):718–747, 2007.
- [174] G. Floudas, N. Hadjichristidis, Y. Tselikas, and I. Erukhimovich. Microphase separation in model 4-miktoarm star copolymers of the ab₃ type. *Macromolecules*, 30(10):3090–3096, 1997.