

5<sup>ο</sup> ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ  
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ  
ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

Θεσσαλονίκη, 26 - 28 Μαΐου 2005  
Συνεδριακό Κέντρο 'Νικόλαος Γερμανός', HELEXPO

**Χορηγοί**

Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΑΠΘ  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΠΠ  
Επιτροπή Ερευνών ΑΠΘ  
Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος  
Υπουργείο Μακεδονίας - Θράκης  
Υπουργείο Εθνικής Παιδείας & Θρησκευμάτων

**ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΟΙ ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΕ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ**

Γατσούλη Κ. Δ., Πίσπας Σ., Βαρσάμης Χ. Π. Ε., Καμίτσος Ε. Ι.  
*Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών,  
Βασ. Κωνσταντίνου 48, Αθήνα 11635*

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Μικροφασικά διαχωρισμένα συμπολυμερή κατά συστάδες πολυστυρενίου-πολυ(αιθυλενοξειδίου) με ποικιλία συστάσεων, που συντέθηκαν με την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού σε συνθήκες υπερυψηλού κενού, χρησιμοποιήθηκαν σαν μήτρες για την παρασκευή νανοδομημένων υβριδικών στερεών ηλεκτρολυτών. Ιόντα λιθίου, προερχόμενα από υπερχλωρικά άλατα, αποτελούν το ενεργό συστατικό, που συντελεί στην ιοντική αγωγιμότητα των υβριδικών αυτών υλικών. Για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των υλικών χρησιμοποιήθηκαν επίσης υπερχλωρικά άλατα του νατρίου, του καλίου και του ρουβιδίου. Τα υβριδικά υλικά παρασκευάστηκαν με μεθόδους υγρής χημείας, που περιλαμβάνουν συνδιάλυση των ανόργανων και οργανικών συστατικών σε κοινό διαλύτη και τελική απομάκρυνσή του. Τα υλικά μελετήθηκαν σε αμιγή στερεή μορφή ή σε μορφή λεπτών υμενίων με υπέρυθρη φασματοσκοπία, φασματοσκοπία Raman και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Με τη βοήθεια των παραπάνω μεθόδων έγινε διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών τους καθώς και αποτύπωση της φασικής κατάστασης της συστάδας του πολυ(αιθυλενοξειδίου) που συμμετέχει στην αγωγή φάση, ώστε να διευκρινιστούν οι βασικοί μηχανισμοί και ιδιότητες που διέπουν τη συμπεριφορά τους.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Τα υβριδικά σύμπλοκα πολυμερών/ανόργανων αλάτων παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια καθώς βρίσκουν εφαρμογή ως στερεοί πολυηλεκτρολύτες σε προηγμένες ηλεκτροχημικές συσκευές, μπαταρίες, κελιά καυσίμου, φωτοηλεκτροχημικά ηλιακά κελιά, χημικούς αισθητήρες, κ.α.<sup>1,2,3</sup> Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στα σύμπλοκα αυτά πρέπει να περιέχουν άτομα δότες ηλεκτρονίων, όπως οξυγόνο, άζωτο ή θείο. Η συνδιαλύτως τους με άλατα οδηγεί στη δημιουργία στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών με σχετικά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα.<sup>4</sup> Η πληθώρα των εφαρμογών τους οδηγεί στην ανάγκη για θεμελιώδη κατανόηση των παραγόντων που ελέγχουν την ιοντική αγωγιμότητα με στόχο την βελτίωσή της. Οι ιδιότητες των στερεών ηλεκτρολυτών πρέπει να λαμβάνουν υπόψη τους την υψηλή ιοντική κινητικότητα. Είναι γνωστό ότι η αγωγιμότητα εμφανίζεται κυρίως στην άμορφη φάση των πολυμερικών ηλεκτρολυτών<sup>5</sup>, με τις αλληλεπιδράσεις κατιόντος-ανιόντος και κατιόντος-πολυμερούς<sup>6</sup> να παίζουν ρόλο στο μηχανισμό μεταφοράς των ιόντων. Επίσης, η μεταφορά των ιόντων συνδέεται άμεσα με τις τοπικές κινήσεις της πολυμερικής αλυσίδας<sup>7</sup> και συνεπώς η

υψηλή τοπική ευκινησία είναι βασική απαίτηση. Ο στόχος αυτός επιτυγχάνεται με την χρήση πολυμερών με χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και με χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας.

Το πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PEO) με άλατα λιθίου είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα συστήματα ως στερεοί ηλεκτρολύτες, όμως οι αγωγιμότητές τους σε θερμοκρασίες δωματίου είναι σχετικά χαμηλές.<sup>8</sup> Αιτία της παρατηρούμενης συμπεριφοράς είναι ότι το PEO είναι ημικρυσταλλικό, ενώ οι φορείς φορτίου μπορούν να κινηθούν μόνο μέσα στην άμορφη φάση, και το ότι η αγωγιμότητα καθορίζεται από την συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων, ενώ ο βαθμός διάσπασης των ιοντικών ζευγών μειώνεται καθώς η συγκέντρωση του άλατος αυξάνεται και η σύμπλεξη των μονάδων PEO με τα ιόντα λιθίου εμποδίζει την κίνηση των ιόντων λιθίου. Τα συμπολυμερή πολυ(στυρενίου-*b*-αιθυλενοξειδίου) (SEO) έχουν μικρότερο βαθμό κρυσταλλικότητας από το ομοπολυμερές PEO και αυτο-οργανώνονται σε κλίμακα νανομέτρων, οπότε και αναμένονται μεγαλύτερες τιμές αγωγιμότητας για τα υβριδικά υλικά που αναπτύχθηκαν στην εργασία αυτή.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα συμπολυμερή πολυ(στυρενίου-*b*-αιθυλενοξειδίου) (SEO) παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού με την τεχνική υψηλού κενού, με διαφορετικές αναλογίες της κάθε συστάδας. Μετά τον καθαρισμό των αντιδραστηρίων (διαλύτες και μονομερή), πολυμερίστηκε πρώτα το στυρένιο χρησιμοποιώντας *n*-βουτυλολίθιο ως απαρχητή και στη συνέχεια προστέθηκε το αιθυλενοξειδίο συνοδευόμενο από φωσφαζίνη, ως επιταχυντής του πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός τερματίστηκε με την προσθήκη μεθανόλης.<sup>9</sup> Τα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (NMR) και με φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR), και τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

**Πίνακας 1.** Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν

Πολυμερές	$M_w$	I ( $M_w/M_n$ )	Σύσταση (%κ.β.) NMR	Μορφολογία στη στερεά κατάσταση
SEO-2	31900	1,01	75% PS	Κύλινδροι PEO
SEO-3	20100	1,01	48% PS	Φύλλα

Σε διάλυμα των συμπολυμερών σε THF (5% κ.β) προστέθηκε ποσότητα διαλύματος υπερχλωρικών αλάτων  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  και  $Rb^+$  ώστε να σχηματιστεί η επιθυμητή αναλογία EO:ίόν (12:1, 8:1, 4:1, 2:1 και 1:1). Τα υλικά μελετήθηκαν σε αμιγή στερεή μορφή ή σε μορφή λεπτών υμενίων με φασματοσκοπία IR (Mid και Far) και Raman καθώς και με DSC.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

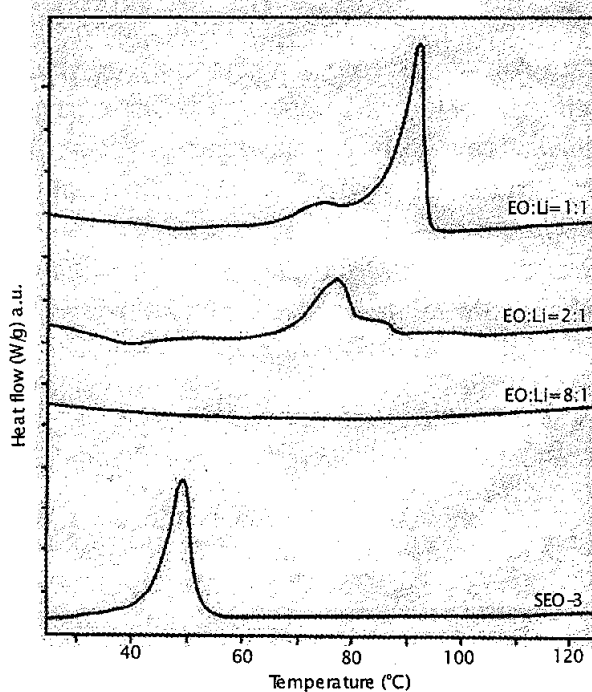
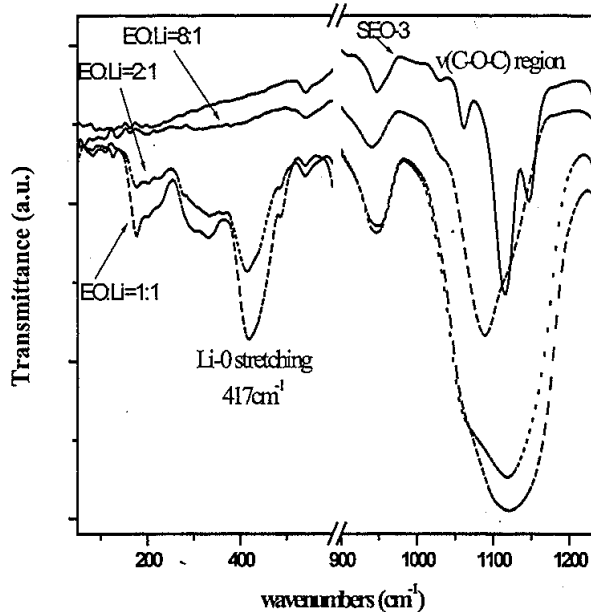
Η δονητική φασματοσκοπία είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο έρευνας των συστημάτων PEO-αλάτων και συνεπώς έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί στη μελέτη αυτών, καθώς δίνει πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις ανιόντος-κατιόντος και για τις αλλαγές στη τοπική δομή του πολυμερούς.

Ενδεικτικά παρουσιάζονται στο σχήμα 1 τα φάσματα IR του SEO-3 με  $LiClO_4$  σε διάφορες αναλογίες EO:Li. Στα φάσματα του μέσου υπέρυθρου, παρατηρούνται οι συχνότητες δόνησης του δεσμού C-O-C στους  $1061\text{ cm}^{-1}$ ,  $1114\text{ cm}^{-1}$  και στους  $1147\text{ cm}^{-1}$  για το καθαρό συμπολυμερές. Οι τρεις αυτές κορυφές είναι καλά καθορισμένες και ευδιάκριτες γεγονός που καταδεικνύει την καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή του. Με την προσθήκη του άλατος οι ταινίες των κορυφών φαρδαίνουν και αλληλεπικαλύπτονται, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται μια

μετατόπιση του μεγίστου της κορυφής προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Οι αλλαγές αυτές φανερώνουν την σύμπλεξη των ιόντων Li με τα οξυγόνα του αιθυλενοξειδίου, την χαλάρωση του δεσμού C-O-C και την μείωση της κρυσταλλικότητας του PEO.

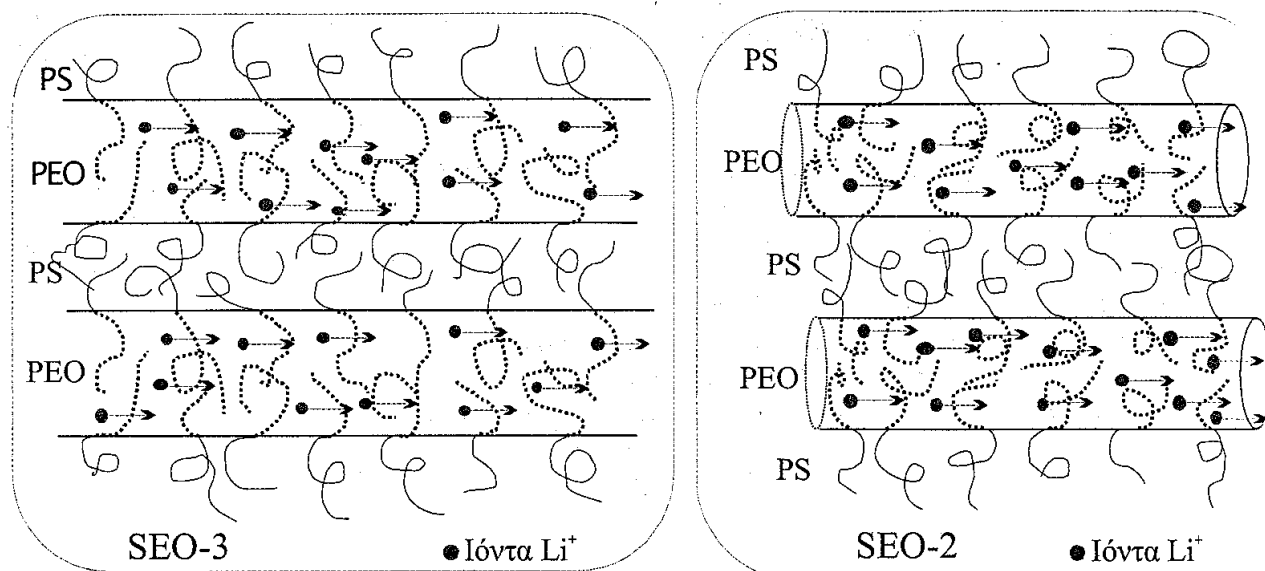
Στα φάσματα του άπω υπερέυθρου μπορεί να παρατηρηθεί η δόνηση έκτασης του Li-O. Στο καθαρό συμπολυμερές δεν παρουσιάζεται αντίστοιχη κορυφή, ενώ όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του άλατος σχηματίζεται η κορυφή της δόνησης αυτής στους  $417\text{ cm}^{-1}$ . Οι ταινίες που εμφανίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος υποδηλώνουν την συσσωμάτωση των ιόντων Li η οποία παρουσιάζεται πάνω από μια συγκέντρωση άλατος.<sup>10</sup>

Στο σχήμα 1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις του συστήματος SEO-3 με  $\text{LiClO}_4$  με διάφορες αναλογίες EO:Li. Οι θερμοκρασιακή περιοχή σάρωσης με το DSC ήταν από  $-10^\circ\text{C}$  έως  $150^\circ\text{C}$ . Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του καθαρού SEO-3 είναι  $49^\circ\text{C}$ , ενώ το SEO-2 δεν εμφανίζει κρυσταλλικότητα. Μελετώντας το σύστημα SEO-3 με ιόντα Li παρατηρείται ότι η προσθήκη άλατος μειώνει την κρυσταλλικότητα του συστήματος τόσο πολύ που το υβριδικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί άμορφο. Με περαιτέρω αύξηση του άλατος επανεμφανίζεται η κρυσταλλικότητα με μεγαλύτερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του άλατος τόσο αυξάνεται και το σημείο τήξεως. Πιθανώς με την προσθήκη του άλατος να δημιουργείται μια διαφορετική κρυσταλλική φάση από αυτή του καθαρού συμπολυμερούς. Αντίθετα, στο σύστημα SEO-2 με ιόντα Li, με την προσθήκη του άλατος εμφανίζεται ένα είδος κρυσταλλικής φάσης ενώ το καθαρό πολυμερές είναι άμορφο στην εξεταζόμενη θερμοκρασιακή περιοχή.



Σχήμα 1. Φάσματα διαπερατότητας IR (Far και Mid) (αριστερά) και φάσματα DSC (δεξιά) του SEO-3 με  $\text{LiClO}_4$  σε διαφορετικές συγκεντρώσεις EO:Li.

Η σύμπλεξη των ιόντων  $\text{Li}^+$  με την φάση του πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) οδηγεί στην εμφάνιση ιοντικής αγωγιμότητας μόνο μέσα στα φύλλα PEO όσον αφορά το SEO-3, ή μέσα στους κυλίνδρους του PEO όσον αφορά το SEO-2 (σχήμα 2). Κατά ανάλογο τρόπο, ανάλογα με την μικροδομή του πολυμερούς μπορεί να περιοριστεί η ιοντική αγωγιμότητα στις επιθυμητές διευθύνσεις μέσα σε ένα υλικό.



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση της αγωγής ιόντων Li σε νανοδομημένους υβριδικούς στερεούς ηλεκτρολύτες βασισμένων σε συμπολυμερή κατά συστάδες

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Επιτεύχθηκε η σύνθεση στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών βασισμένων σε συμπολυμερή κατά συστάδες (πολυστυρενίου και πολυ(αιθυλενοξειδίου)). Στα φάσματα IR (Mid και Far) παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές των συστατικών και η μεταβολή τους με την συγκέντρωση του άλατος. Επίσης, είναι εμφανής η σύμπλεξη των κατιόντων Li και Na στη φάση του πολυ(αιθυλενοξειδίου), γεγονός που καταδεικνύει την επιτυχή σύνθεση των υβριδικών υλικών. Μετρήσεις DSC έδειξαν ότι η προσθήκη αλάτων λιθίου και νατρίου αρχικά μειώνει την κρυσταλλικότητα της συστάδας πολυ(αιθυλενοξειδίου), ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις άλατος παρατηρείται δημιουργία διαφορετικής κρυσταλλικής φάσης με υψηλότερο σημείο τήξεως, ακόμα και στην περίπτωση του SEO-2 όπου το καθαρό πολυμερές δεν εμφανίζει κρυσταλλικότητα. Τα σημεία τήξεως,  $T_m$ , βρέθηκαν ανάμεσα στις αντίστοιχες τιμές  $T_m$  των καθαρών συστατικών (πολυ(αιθυλενοξειδίου) και υπερχλωρικών αλάτων).

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. A. Ratner, P. Johanson, D. F. Shriver, "Polymer Electrolytes: Ionic Transport Mechanisms and Relaxation Coupling", MRS Bulletin, March 2000
- [2] M. Winter, R. J. Brodd, Chem. Rev. 2004, 104, 4245-4269
- [3] J. M. Tarascon, M. Armand, Nature 2001, 414, 359
- [4] D. R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth, Nature 1999, 402, 792
- [5] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Rigaud, Solid State Ionics 1983, 11, 91
- [6] J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Eds. Polymer Electrolyte Reviews-I; Elsevier Applied Science Publ., LTD: New York, 1987
- [7] M. A. Ratner, A. Nitzan, Faraday discuss. Chem. Soc. 1989, 88, 19
- [8] C. A. Angell, C. Liu, E. Sanchez, Nature 1993, 362, 137
- [9] Hadjichristidis N., Iatrou H., Pispas S., Pitsikalis M., J. Polym. Sci. part A, 38 (2000), 3211
- [10] V. D. Mattera, Jr., S. L. Peluso, A. T. Tsatsas, W. N. Risen in Coulombic Interactions in Macromolecular Systems, A. Eisenberg, F. E. Bailey, ACS Symposium Series 302, American Chemical Society, Washington, DC 1986