

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Přírodovědecká fakulta

**Studium segmentové dynamiky vybraných fluorovaných
methakrylátů pomocí NMR pevné fáze**

Bakalářská práce

Lydie Plačková

Vedoucí práce: RNDr. Sabina Nováková, Ph.D.

České Budějovice 2013

Plačková, L., 2013: Studium segmentové dynamiky vybraných fluorovaných methakrylátů pomocí NMR pevné fáze.

[The study of segmental dynamics of selected fluorinated methacrylates using solid state NMR. Bc. Thesis, in Czech.] – 36 p.,

Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Annotation

The theoretical part of the Bachelor thesis describes the principles of nuclear magnetic spectroscopy (NMR spectroscopy) and the usage of the method for measurements of gel electrolytes characteristics.

The experimental part was focused on preparation and NMR spectroscopy examination of two samples of polymer gel electrolytes differing in the content of liquid phase and therefore in interactions and conductivity.

Anotace

Teoretická část bakalářské práce charakterizuje principy NMR spektroskopie a použití metod pro měření charakteristik gelových elektrolytů.

Experimentální část byla zaměřena na přípravu a prozkoumání dvou vzorků gelových elektrolytů metodou NMR spektroskopie, které se lišily obsahem kapalně fáze, a proto interakcemi a vodivostí.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury. Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 9. 12. 2013

.....

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí své bakalářské práce, RNDr. Sabině Novákové, Ph.D., za odborné vedení a především za velikou ochotu a trpělivost.

Pracovníkům Ústavu makromolekulární chemie AV ČR bych ráda poděkovala za umožnění provést experimentální část této práce, a také za jejich spolupráci, přátelský přístup a ochotu.

Obsah

Teoretická část	2
Nukleární magnetická rezonance	2
Úvod do NMR.....	2
Spinové vlastnosti jádra.....	3
Magnetický moment.....	4
Magnetizace	5
Relaxace.....	6
Chemický posun.....	7
NMR spektrum.....	9
NMR spektrometr.....	9
Interakce v NMR spektroskopii	11
Techniky k rušení interakcí v pevných látkách	12
Gelové polyelektrolyty	16
Obecná charakteristika	16
Příprava gelového polymerního elektrolytu	17
Složení gelového polyelektrolytu.....	18
Iontová vodivost.....	20
Experimentální část.....	22
Úvod.....	22
Materiály a metody	23
Výsledky.....	25
Diskuze.....	31
Závěr	33
Seznam použité literatury.....	34

Teoretická část

Nukleární magnetická rezonance

Úvod do NMR

Nukleární magnetická rezonance je spektroskopická metoda, která využívá absorpce radiofrekvenčního (RF) záření vzorkem umístěným ve vnějším magnetickém poli.^{1,2} K vysvětlení jevu slouží dva modely, a to kvantově mechanický a makroskopický fyzikální (Blochův). Kvantová teorie objasňuje mechanismus interakce fotonů RF signálu s protony a vznik vektoru magnetizace spolu se změnami jeho orientace. Blochova interpretace využívá vektorovou reprezentaci a umožňuje objasnit nejen vznik vektoru magnetizace, ale také existenci jeho libovolné orientace, vznik indukovaného proudu v cívkách přijímače a tím vznik měřitelného signálu.³

Za základní experiment, který předurčil vznik NMR spektroskopie, se považuje Sternův a Gerlachův pokus provedený v roce 1921⁴. Tento experiment prokázal možnost sledování energetických stavů elektronů.¹ Tato metoda po svém objevu byla výhradně doménou fyziků a její využití bylo dost omezené. K využití v chemii došlo až po pochopení vztahu mezi chemickou strukturou a polohou NMR signálu.⁵ První vědec, který pozoroval možnost manipulovat s jaderným spinem, byl ve 30. letech Isidor Isaac Rabi, který v roce 1938 publikoval metodu měření jaderného magnetického momentu.⁶ První prvek užitý v experimentu, který vedl k rezonančnímu jevu, byl vodík, z roku 1946 ve Standfordu v pokusu Felixe Blocha⁷ a ve stejné době v parafinu Milla Purcella⁸. K širšímu využívání metody došlo se zavedením chemického posunu v roce 1949 společně s rozvojem přístrojové techniky. Počátkem 70. let se začaly vyrábět první série pulzních NMR aparatur a na konci 70. let se začaly užívat počítače jako řídicí jednotka celého NMR experimentu.¹ Od 2. pol. 70. let byly dostupné NMR spektrometry s Fourierovou transformací (FT). FT umožňuje převedení spektra ze závislosti časové na frekvenční, tedy na tzv. absorpční spektrum.^{1,3,9} V současnosti se velmi rozvíjí NMR spektroskopie pevného stavu, přičemž absence izotropního pohybu molekul v pevných látkách působí vzhledem k řadě anizotropních interakcí výrazné rozšíření signálů a pokles spektrálního rozlišení.^{10,11}

NMR spektroskopie je jedna z důležitých dostupných metod studia chemických látek. Metoda je využívána chemiky a fyziky pro studium plynů, kapalin, kapalných krystalů a pevných látek (včetně polymerů). V biochemii se tato metoda používá pro stanovení

struktur peptidů a proteinů a je také široce využívána v medicíně (zde často nazvané Magnetic Resonance Imaging – MRI). S příchodem spektrometrů, které využívají velmi silná magnetická pole, se tato metoda stává extrémně citlivou. Metodou lze studovat mnohá jádra nejen v organických látkách, ale i organokovových a anorganických. Kombinace vysokého rozlišení a točení pod magickým úhlem pevných vzorků poskytuje bohatství strukturální informace, která je doplňková k těm získaným rentgenovou krystalografií.^{12,13}

Spinové vlastnosti jádra

Jev nukleární magnetické rezonance je nerozlučně spjat s existencí spinu, označovaného jako „vnitřní“ moment hybnosti.^{10,12} Spin, který nevzniká rotací částice, ale je její skutečnou vlastností, poprvé předpověděl v roce 1924 Wolfgang Pauli prostřednictvím čtvrtého kvantového čísla. K interpretaci jakožto spinu, tedy čtvrtého kvantového čísla, však došlo až o rok později. Vzhledem k tomu, že nabývá pouze určitých hodnot, říkáme, že je kvantován.^{5,10} Spin částice smí být orientován tak, aby jeho průmět do požadovaného směru byl násobkem jedné poloviny Planckovy konstanty dělené π , což znamená, že se magnetický moment nemůže uplatnit celou svou velikostí.⁵ Spin má konkrétní hodnotu pro každou elementární částici, která tvoří hmotu (elektron, proton, neutron), proto se prvky periodické soustavy a jejich izotopy liší celkovou hodnotou spinu.¹⁰

Hodnotu spinu jádra lze vypočítat na základě znalosti spinu stavebních kamenů atomu – protonu a neutronu. Máme-li například jádro atomu vodíku s nukleonovým číslem dvě a protonovým číslem jedna, má toto jádro jeden proton a jeden neutron. Jsou-li spiny spárovány antiparalelně, je celkový spin roven nule, naopak, je-li konfigurace paralelní, je celkový spin jedna. Paralelní spárování odpovídá stavu s nižší energií, tzv. základnímu stavu. Vzhledem k tomu, že atom vodíku má v základním stavu spin jedna, lze jej zkoumat metodou NMR.¹⁰ Platí jedno obecné pravidlo pro určování hodnoty spinu u jader s větším počtem protonů a neutronů. Je-li nukleonové i protonové číslo sudé, je výsledná hodnota spinu nulová (například ¹²C), je-li nukleonové číslo liché, tedy součet protonů i neutronů je lichý, nabývá spin jádra poločíselných hodnot ($I = 1/2, 3/2, \dots$), je-li nukleonové číslo sudé, nabývá spin jádra hodnot celočíselných ($I = 1, 2, 3, \dots$). V případě nulového spinu jádra v základním stavu říkáme, že jádro je nemagnetické, a proto jej nelze zkoumat metodou NMR.^{10,14} Jádra se spinem $1/2$ mají kulovitě symetrické rozložení náboje a jsou často využívána pro studium vnitřní struktury. Jádra se spinem větším než jedna mají nesymetricky rozložený elektrický náboj, což vyjadřuje tzv. elektrický kvadrupólový moment.¹⁰

Magnetický moment

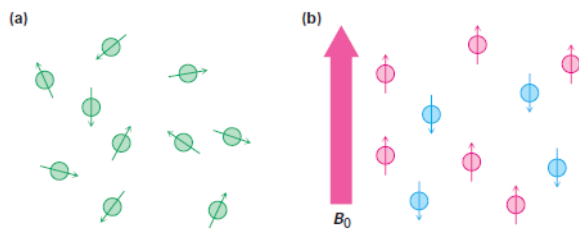
V souvislosti se spinem se hovoří často o momentu hybnosti a magnetickém momentu. Moment hybnosti si lze představit jako vektor směřující podél osy, kolem níž objekt rotuje. Na rozdíl od spinu vzniká při pohybu částice. V kvantové mechanice je stejně jako spin kvantován. Každá rotující molekula představuje sadu stabilních rotačních stavů, ve které celkový moment hybnosti má jednu konkrétní hodnotu v určitém bodě. Vzhledem k tomu, že rotační energie molekuly je úměrná čtverci celkového momentu hybnosti, je také energie kvantována. Celkový moment hybnosti určuje rychlost rotace molekuly, nicméně nevypovídá nic o ose rotace.¹⁰

Větší detaily o rotaci molekuly nám poskytuje magnetické kvantové číslo, které vypovídá i o směru rotace. Jinými slovy magnetické kvantové číslo vymezuje složky momentu hybnosti a magnetického momentu ve směru vnějšího magnetického pole.^{10,14} Kvantově-mechanické výběrové pravidlo povoluje pouze takové energetické změny, při kterých se mění magnetické kvantové číslo o jednotku.¹⁴

Magnetický moment charakterizuje magnetické vlastnosti daného jádra a je přímým důsledkem existence jaderného spinu.^{5,14} Magnetický moment je přímo úměrný spinu jádra a gyromagnetickému poměru (konstanta charakteristická pro určité jádro) a vypočítá se z rovnice:

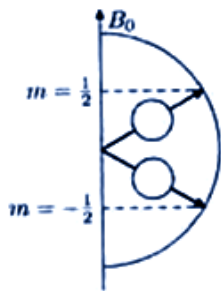
$$\mu = \frac{\gamma I \hbar}{2\pi}, \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta, I je hodnota spinu (neboli spinového kvantového čísla) a γ je gyromagnetický poměr. Ačkoliv je magnetický moment jádra velmi slabý, interaguje s vnějším magnetickým polem podobně jako tyčový magnet. Bez přítomnosti vnějšího magnetického pole jsou magnetické momenty jednotlivých atomových jader orientovány různým směrem a celkový magnetický moment látky je obvykle nulový.^{2,3,10} Aplikace vnějšího magnetického pole způsobí zorientování vektoru magnetického momentu v tomto poli (obr. 1).¹²



Obr. 1: Orientace spinů (a) bez přítomnosti vnějšího magnetického pole (b) v přítomnosti vnějšího magnetického pole¹²

Obecně z kvantové mechaniky vyplývá $(2I + 1)$ možných orientací v magnetickém poli, což vyplývá z kvantové mechaniky, a proto pro jádro s hodnotou spinu $\frac{1}{2}$ existují dvě možné orientace, a to paralelní ($m = \frac{1}{2}$) a antiparalelní ($m = -\frac{1}{2}$) vzhledem k magnetickému poli, jak ukazuje obr. 2.¹⁵



Obr. 2: Kvantování orientace jader vlivem vnějšího magnetického pole.³

Magnetizace

Celkový magnetický moment pro všechna jádra ve zkoumané látce, který je dán vektorovým součtem jednotlivých momentů, se definuje jako magnetizace M . Magnetizace je úměrná počtu jader v jednotce objemu, magnetickému momentu jader, indukci magnetického pole a roste se snižováním teploty. K pochopení chování jaderných spinů a vlivů vnějšího pole se používají Blochovy rovnice, které popisují chování vektoru magnetizace v magnetickém poli:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma[M_y B_0 - M_z B_1 \sin(\omega t)] - \frac{M_x}{T_2} \quad (2)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma[M_x B_0 - M_z B_1 \cos(\omega t)] - \frac{M_y}{T_2} \quad (3)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma[M_x B_1 \sin(\omega t) + M_y B_1 \cos(\omega t)] - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (4)$$

V rovnicích 2 – 4 jsou M_x , M_y a M_z složky vektoru magnetizace, M_0 je rovnovážná magnetizace, B_0 je vnější statické magnetické pole a B_1 je pole radiofrekvenčního pulzu, T_1 a T_2 jsou spin-mřížkový a spin-spinový relaxační čas a ω je frekvence. $B_1 \cos(\omega t)$ je složka B_1 podél osy x , $B_1 \sin(\omega t)$ je složka B_1 podél osy y . B_1 pole radiofrekvenčního záření naruší rovnováhu spinového systému a dochází tak k relaxaci podél osy x , y a z .^{1,15,16}

Blochovy rovnice tedy charakterizují vývoj chemického posunu a relaxaci, která následuje po uplatnění radiofrekvenčního pulzu. Tyto rovnice umožňují vypočítat rychlost návratu systému do rovnovážného stavu po aplikování RF pulzu. Rychlost tohoto návratu je řízena časovými konstantami T_1 a T_2 , nazývané relaxační čas.^{1,15,16}

Relaxace

V důsledku štěpení energetických hladin v přítomnosti vnějšího magnetického pole vzniká rozdíl populací jader s různými spinovými stavy a tento rozdíl je popsán Boltzmannovým rozdělením:¹⁵

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (5)$$

V rovnici (5) odpovídá N_2 počtu jader na vyšší energetické hladině, N_1 počtu jader na nižší energetické hladině (těchto jader je více v základním stavu), ΔE je rozdíl mezi těmito energetickými hladinami, k je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. Je-li zastoupení na energetických hladinách stálé, hovoří se o rovnovážném neboli ustáleném stavu. Pochody, jimiž se jádro vrací z excitovaného stavu do stavu základního a kterými dochází k obnově rovnovážného rozdělení populace stavů podle Boltzmannova rozdělovacího zákona, nazýváme relaxací.^{1,2} Životnost excitovaného stavu pak označujeme jako relaxační čas. Rozlišujeme dva základní druhy relaxace, a to longitudinální (relaxace spin-mřížková) a transversální (relaxace spin-spinová).^{10,14}

U longitudinální relaxace se mřížkou rozumí okolí pozorovaného jádra (atomy a molekuly obklopující jádro). Při tomto typu relaxace se energie spinového systému přemění na tepelnou energii molekulárního systému obsahujícího magnetická jádra. Proces je zodpovědný za udržování nerovných populací spinových stavů. Doba potřebná k vyrovnání rovnovážného Boltzmannova rozdělení jader mezi stavy populací se označuje jako spin-mřížkový relaxační čas.^{2,14} Relaxační čas závisí na typu jader ve vzorku, teplotě a viskozitě, je-li vzorek kapalný. Přítomnost paramagnetické látky, interakce jaderných spinů s jádry

mající kvadrupólový moment (^{14}N) a zvýšená viskozita měřených roztoků značně tento čas sníží.^{10,14} Naopak jádra se spinem $\frac{1}{2}$ podstatně zvyšují relaxační čas, což je způsobeno komplikovanými intermolekulárními a intramolekulárními interakcemi ovlivněnými strukturou molekul.⁹

Transverzální relaxace je založena na velkém počtu ekvivalentních jader obsažených ve vzorku, z nichž se přibližně jedna polovina nachází v excitovaném stavu a druhá polovina ve stavu základním. Procesem nedochází ke změně počtu jader v obou stavech, poněvadž jádro v excitovaném stavu předá svou energii jádru téhož druhu ve stavu základním, čímž se “vymění” orientace spinu. Dochází pouze ke zkrácení doby života excitovaného stavu.¹⁴ Tato relaxace neovlivňuje populační stav spinů.² Spin-spinový relaxační čas se zkracuje s rostoucí molekulovou hmotností a tedy nižší molekulovou pohyblivostí, naopak spin-mřížkový relaxační čas se zvětšuje.⁹

Chemický posun

Ačkoliv se magnetické pole jeví na makroskopické úrovni jako homogenní, vždycky má “výkyvy” na mikroskopické úrovni. Na jádro vložené do vnějšího magnetického pole působí ve skutečnosti místní magnetické pole, jehož indukce se mírně liší oproti indukci vnějšího magnetického pole na osamocené jádro.^{10,14} Z tohoto důvodu Larmorova frekvence (frekvence precesního pohybu) jádra závisí na okolí atomu. Existují v podstatě dva důležité mikroskopické vlivy, které tuto frekvenci ovlivní, a to elektronové okolí jádra a přítomnost jiných magnetických spinů.¹⁰ Na základě typu vazeb a povahy atomových uskupení kolem měřeného jádra se rezonanční frekvence jader stejných izotopů poněkud liší v závislosti na typu sloučeniny za stejných podmínek měření.¹⁴ Vliv závislosti rezonanční frekvence na elektronovém okolí jader se označuje jako chemický posun.¹⁰ Obecně je chemický posun závislý na velikosti aplikovaného pole, a proto je definován jako rozdíl rezonanční frekvence zkoumaného jádra od referenční frekvence, aby jeho hodnota byla konstantní a nezávislá na pracovní frekvenci přístroje. Obvykle se označuje δ a udává v jednotkách ppm.^{3,12}

Když molekula obsahující různá jádra je umístěna do vnějšího magnetického pole, elektrony uvnitř molekuly stíní jádro od vnějšího aplikovaného pole. Pohyb elektronu je ekvivalentní elektrickému proudu tekoucímu v uzavřené smyčce a jako takový je spojen se sekundárním polem, které odporuje vnějšímu aplikovanému poli na jádro, čímž se původní pole mírně sníží. Pak se pozorovaná rezonanční frekvence protonu jeví mírně menší než předpokládaná

z hodnoty vnějšího pole a gyromagnetického poměru protonu. Rezonanční frekvence se tak vypočte ze vzorce:

$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi}, \quad (6)$$

kde γ je gyromagnetický poměr konkrétního jádra, B_0 je aplikované vnější magnetické pole a σ je stínící konstanta.² Stínící konstanta závisí většinou silně na hybridizaci. Elektrony v π orbitalech mohou ovlivnit chemické posuny. Při chemické výměně dochází k velkým změnám v místním magnetickém poli okolo jader, což způsobí změny v pozici a tvaru píků ve výsledných spektrech. Chemická výměna zahrnuje konformační izomerii látek, tautomerii a vliv tzv. kyselých vodíků. V důsledku chemické výměny se ve spektru může objevit místo více píků jen jeden pík, anebo naopak v případě tautomerie při pomalé výměně píky odpovídající oběma formám.^{14,15}

U pevných látek mohou v souvislosti s měřením chemických posunů nastat komplikace. Chemický posun je orientačně závislý a tuto závislost označujeme jako anizotropii chemického posunu (Chemical-Shift Anisotropy – CSA).¹⁷ V případě izotropních kapalin dochází díky rychlému molekulárnímu pohybu a reorientaci molekul ke zprůměrování všech hodnot, a tedy je měřitelný pouze izotropní chemický posun.¹⁸

CSA se jinak projevuje v izotropních kapalinách a jinak v pevných látkách. V roztoku se díky rychlému izotropnímu molekulárnímu pohybu zdá silně asymetrické rozdělení elektronů jako sférické a lze získat jen izotropní chemický posun δ_{iso} , tj. průměrná hodnota z jednotlivých orientací δ_{11} , δ_{22} a δ_{33} , viz rovnice 7:

$$\delta_{iso} = \frac{(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})}{3} \quad (7)$$

CSA vyplývá ze skutečnosti, že atomům v molekulách zřídka odpovídají sféricky symetrické elektronové distribuce, elektronová hustota může být modelována jako elipsoid. Ovlivnění rezonanční frekvence jader elektronovou hustotou závisí na orientaci elektronového oblaku vzhledem ke směru vnějšího magnetického pole. K nejmenšímu stínění jádra (největší chemický posun) dochází při orientaci nejužší části elektronového oblaku podél osy B_0 , k největšímu stínění naopak při orientaci nejširší části elektronového oblaku podél osy B_0 . Tyto dva chemické posuny odpovídající uvedeným dvěma orientacím se označují δ_{11} a δ_{33} a

tvorí dvě ze tří hlavních hodnot tenzoru chemického posunu. Třetí hodnota posunu, δ_{22} , vzniká molekulovou orientací kolmou na osy δ_{11} a δ_{33} .¹⁷

Obecně je chemický posun popsán Hamiltoniánem chemického posunu, viz rovnice 8:

$$\widehat{H}_{CS} = (\sigma_{iso} + \sigma_{aniso})\gamma B_0 \widehat{I}_z = \left[\sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CSA} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \gamma B_0 \widehat{I}_z, \quad (8)$$

kde γ je gyromagnetický poměr, B_0 intenzita vnějšího magnetického pole, σ tenzor chemického stínění a I_z je spinový operátor.¹⁷

V pevných látkách chybí rychlý izotropní pohyb, a proto anizotropní složku chemického posunu nelze odstranit pouhým RF pulzem. V pevných látkách lze odstranit anizotropní složku rotací vzorku pod magickým úhlem, viz dále.¹⁷

NMR spektrum

Jako NMR spektrum označujeme závislost intenzity signálu na frekvenci elektromagnetického záření (dříve na indukci vnějšího magnetického pole). Spektra lze tedy měřit dvojím způsobem, a to plynulou změnou frekvence radiofrekvenčního záření při konstantním magnetickém poli nebo plynulou změnou magnetické indukce při konstantní frekvenci záření.¹⁴ V současnosti se do spekter vynáší frekvence, která roste zleva doprava, což znamená, že jádra vlevo rezonují při nižší frekvenci než jádra vpravo.¹⁰ Spektra se měří za takových podmínek, aby se projevila rezonance jediného typu jader.¹⁴ Ve spektrech se mohou objevit jednoduché signály, ale většinou bývá signál rozštěpen na multiplet, tedy na více píků, což je důsledek interakcí ve zkoumané látce. Chemicky ekvivalentní jádra (např. vodíky) dávají jeden signál, signály tedy nejsou štěpeny spin-spinovou interakcí. Obvykle nedochází ke štěpení signálu ^{13}C díky jeho nízkému přírodnímu zastoupení.¹²

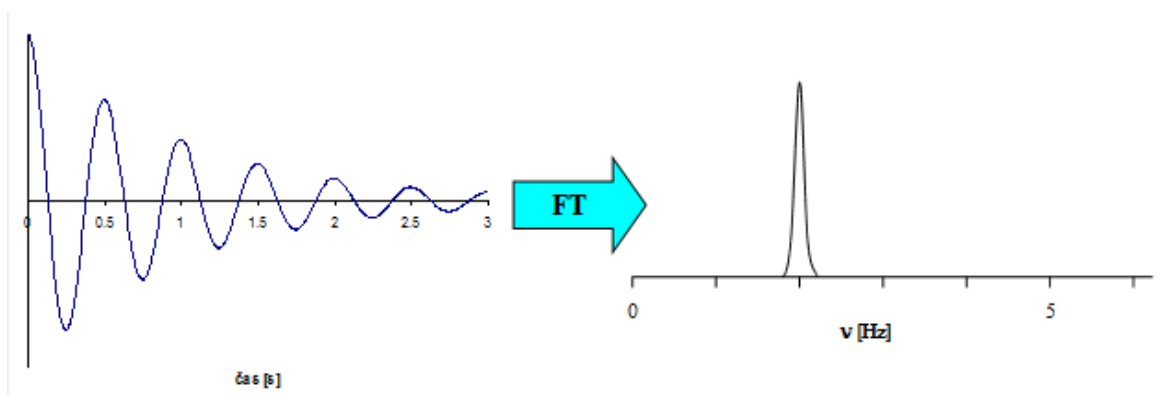
NMR spektrometr

NMR spektrometry s vysokým rozlišením se dělí do dvou kategorií, a to na kontinuální (CW) a pulzní s Fourierovou transformací (FT), oba vyžadující zdroj radiofrekvenčního záření a magnetické pole.²

Vzorek v kyvetě se vkládá do sondy, která je umístěna ve vnějším magnetickém poli. Kyveta stále rotuje okolo svých os použitím průtoku vzduchu turbínou (obvykle 15 – 20 Hz), aby zprůměrovala magnetické pole pozorované v každé části vzorku okolo točících se os, vytvářející zvýšené rozlišení spektra. Radiofrekvenční záření je přenášeno cívkou na sondě a

detekováno buď stejnou cívkou, nebo jinou další. Je-li splněna rezonanční podmínka, vzorek absorbuje radiofrekvenční záření a následující signál je detekován na přijímací cívkě zesílený a je zaznamenán.²

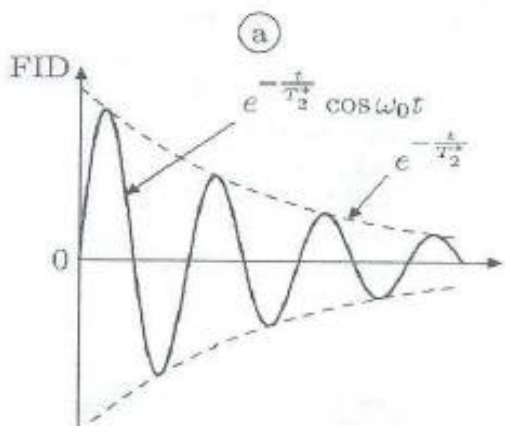
V pulzním FT spektrometru je RF ozáření provedeno krátkým vysoce energetickým radiofrekvenčním pulzem s frekvencí, známou jako nosná frekvence. Když krátký pulz s trváním v sekundách (pulzní šířka) je spuštěn a přerušen, nezíská se jedna frekvence, ale řada frekvencí. Použitím velmi krátkého pulzu s dostatečným výkonem, je možné excitovat nebo ozářit všechna jádra dané látky zároveň. Při ozáření systému RF pulzem o frekvenci, která odpovídá frekvenci spinové precese, dojde ke zřázování precesního pohybu a všechny spiny začnou rotovat ze stejné výchozí orientace. Precesní pohyb je tak fázově koherentní. Současně se populace obou energetických hladin vyrovnají a vektorový součet dá příčnou magnetizaci, která v detekční cívkě indukuje napětí, které se snímá ve formě volně doznívající indukce (FID – Free Induction Decay), která nese strukturní informaci.^{2,5} FID představuje spektrum v časové škále. Pomocí Fourierovy transformace FIDu se získá spektrum jako závislost na frekvenci (obr. 3).^{2,10}



Obr. 3: Vlevo na obrázku je získané spektrum v časové škále a vlevo po FT spektrum jako závislost na frekvenci.

(<http://www.studiumchemie.cz/NMR/index.php?stranka=skripta&kapitola=6>, staženo 10. 11. 2013)

FID signál trvá tak dlouho, dokud nedojde k úplné ztrátě fázové koherence jader v důsledku příčné relaxace. FID signál má dvě složky, a to harmonický signál na Larmorově frekvenci a jeho exponenciální útlum daný velikostí relaxačního času T_2 .³



Obr. 4: FID signál, který má dvě složky, harmonický signál a jeho exponenciální útlum.³

Je-li RF pulz B_1 aplikován po τ sekund, celková magnetizace vektoru M_0 je sklopená z jeho rovnovážné pozice podél B_1 o úhel α , který se nazývá pulzní úhel. Pro jednopulzní experiment se maximální signál dosáhne pro pulz 90° .²

Intenzita RF pulzu je obvykle určena pulzním neboli flip úhlem α , který je definován jako

$$\alpha = \frac{\omega}{2\pi} \tau = \frac{\gamma B_1}{2\pi} \tau, \quad (9)$$

kde τ je délka trvání RF pulzu (v s), ω je úhlová frekvence, γ je gyromagnetický poměr a B_1 je amplituda RF pole.²

Ve zkoumané látce je obrovský počet spinů, všechny mají stejnou Larmorovu frekvenci s náhodnou distribucí v jejich fázi rotace. Celková magnetizace vzorku je konstantní a vyrovnaná podél osy z směru magnetické indukce B_0 . RF pulz je oscilující magnetické pole v rovině x - y , které může být považované za ekvivalentní rotaci vektorů magnetizace s Larmorovou frekvencí. Interakce mezi celkovým magnetickým momentem M_0 podél osy z a magnetickým polem B_1 (RF magnetické pole) podél osy x působí, že M_0 vykonává precesi okolo B_1 .²

Interakce v NMR spektroskopii

V NMR spektroskopii se uplatňuje více interakcí, a to elektromagnetické, přímé dipól-dipól (DD interakce) interakce a nepřímé dipól-dipól interakce (J-interakce) a spinově rotační interakce.¹⁰

Podstatou přímé DD interakce je vzájemná interakce jaderných spinů mezi sebou bez zahrnutí elektronového oblaku. Jaderný spin ovlivňuje magnetické pole sousedních jader a

zároveň jeho pole je ovlivňováno okolními jádry. Tato interakce je popsána Hamiltoniánem a interakční konstantou, závisí silně na tom, zda spinový systém je homonukleární nebo heteronukleární. Velikost interakce závisí na vzdálenosti obou dipólů a na orientaci vůči magnetickému poli. V případě izotropních kapalin je působení dipolárních interakcí omezené díky jejich rychlému pohybu: intramolekulární DD interakce nulové, intermolekulární interakce na kratší dosah také a nenulové jsou pouze interakce intermolekulární na delší vzdálenost, nicméně jsou velmi malé a lze je ve většině případů zanedbat. Naopak v pevných látkách nejsou interakce inter i intramolekulární zanedbatelné, a proto jsou měřitelné.¹⁰

J-interakce je magnetická interakce jaderných spinů mezi sebou přes zahrnutí vazebných elektronů. Je to výhradně intramolekulová interakce. Narozdíl od chemického posunu nezávisí tato interakce na aplikovaném magnetickém poli. Tato interakce poskytuje informace o vzájemných vazbách. Narozdíl od DD interakce u izotropních kapalin není J-interakce nulová, poněvadž vazebné elektrony mění orientační závislost interakce mezi spiny v magnetickém poli. V některých případech závisí J-interakce nějakým způsobem na molekulových strukturních parametrech, jako jsou vazebné úhly a torzní úhly. Takové vztahy jsou obzvlášť důležité pro zkoumání molekulové struktury v anorganické chemii.¹⁰

Spinově-rotační interakce jsou interakce jaderných spinů s magnetickým polem vytvářeným rotačním pohybem molekul. Molekula sestává z kladných a záporných nábojů, a pokud rotuje, vytváří místní magnetické pole, které interaguje s magnetickými momenty jader. V NMR spektroskopii mají tyto interakce význam jen v případě plynných vzorků a velmi malých molekul kapalin. V pevných látkách je pohyb značně omezený, a proto tyto interakce pozbývají na významu.¹⁰

Techniky k rušení interakcí v pevných látkách

Narozdíl od kapalin je pohyb molekul pevné fáze v prostoru omezen a ve spektru je zaznamenána jak izotropní tak anizotropní složka chemického posunu, což se ve spektru projeví širokým neinterpretovatelným píkem. Pro rozlišení těchto píků je třeba využít metody, které vedou k odstranění anizotropní složky chemického posunu.^{10,11,17}

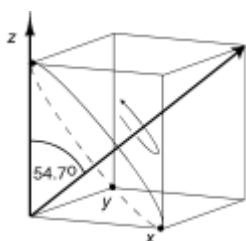
Magic Angle Spinning (MAS)

Anizotropní charakter jaderných interakcí způsobuje u pevných látek ztrátu spektrálního rozlišení, naopak izotropní pohyb molekul v kapalinách potlačí působení anizotropních

interakcí.¹⁰ U pevných látek dochází ke vzniku širokého neinterpretovatelného píku, proto je třeba anizotropii odstranit. Technika rotace vzorku pod magickým úhlem byla poprvé navržena E. R. Andrewem a I. J. Lowem v letech 1958 a 1959.⁵

Když vektor mezi dvěma jádry svírá úhel $\theta=54.74^\circ$ (magický úhel) se statickým magnetickým polem, hodnota výrazu $(3\cos^2\theta-1)$ z rovnice 8 v heteronukleární dipolární interakci Hamiltoniánu je nulová. Rotace vzorku pod tímto magickým úhlem působí vznik izotropního posunu a tedy neměřitelnost jeho anizotropní části.¹⁷

Na obr. 5 je patrné, že osa nakloněná pod úhlem $54,74^\circ$ představuje úhel tělesové úhlopříčky v krychli. MAS lze tedy považovat za dynamickou realizaci kubické symetrie, která ruší anizotropní část. Magický úhel je úhel, který svírá tělesová úhlopříčka krychle s osou z.¹⁷



Obr. 5: Znázornění magického úhlu.¹⁷

V NMR spektru se tento jev projeví tak, že při nízkých frekvencích rotace se původně široký signál rozpadne na centrální signál, který odpovídá izotropnímu chemickému posunu, a sérii rotačních pásů, které odpovídají násobkům frekvence rotace. Je-li frekvence rotace větší než CSA, postranní rotační pásy zmizí.^{19,20}

Dipolární dekaplink (decoupling)

Dvojitá rezonance neboli spinový dekaplink může poskytnout účinný prostředek pro zjednodušení složitého spektra. Dekaplink může být homonukleární nebo heteronukleární, v závislosti na tom, zda ruší interakci stejných jader mezi sebou nebo jader různých prvků.^{11,16}

Heteronukleární dipolární dekaplink je důsledek interakce mezi magnetickými poli vytvářenými odlišnými sousedními jadernými spiny (př. ^1H a ^{13}C), homonukleární je interakcí mezi stejnými typy jader. Různé jaderné spiny mají velmi odlišné rezonanční frekvence (^1H při 500 MHz, ^{13}C při 125 MHz). Homonukleární dipolární interakci lze často odstranit MAS, poněvadž interakční konstanta nepřekračuje 5 kHz. Heteronukleární

dipolární interakce má největší dopad na ^1H NMR spektroskopii pevné fáze, protože síla této interakce mezi dvěma protony může dosáhnout až 100 kHz díky jejich velkému gyromagnetickému poměru a technika MAS obvykle nestačí.¹⁷

Heteronukleární interakce je zodpovědná za většinu rozšiřování spekter, např. ve spektru glycinu, kde zahrnuje interakci ^1H spinů k detekovaným ^{13}C jaderným spinům. Typická interakční konstanta ^1H - ^{13}C páru je přibližně 30 kHz. Existují dva způsoby odstranění interakcí k získání užších čar, a to MAS a dipolární dekaplink. Dipolární dekaplink je užít, aby se odstranil vliv ^1H jader na ^{13}C spektrum, kdy se ovlivňují protonové spiny takovým způsobem, že jejich vliv na ^{13}C jádra je rovný nule. K získání spektra vysokého rozlišení však samotný dekaplink nestačí, ale je nutné jej kombinovat s technikou MAS.^{16,17}

Pro odstranění dipolárního působení ^1H atomů na jádra ^{13}C se používá ozařování ^1H jaderných spinů kontinuálním RF polem během detekce NMR signálu, což způsobí, že průměrná orientace ^1H magnetických momentů míří k nule. Tato metoda se velmi využívá v pevné NMR spektroskopii k odstranění heterojaderných interakcí. Metoda je založena na skutečnosti, že spin protonu je paralelní k vnějšímu poli a působí na frekvenci ^{13}C jádra opačně než spin s orientací antiparalelní. V kapalinové spektroskopii je však kontinuální technika méně častá, spíše se využívá multipulzní technika.^{11,17} Kontinuální ozařování je nahrazeno sérií krátkých fázově posunutých RF pulzů, jež nejsou obvykle synchronní s frekvencí rotace, čímž se zvýší účinnost rušení dipolárních interakcí při vysokých rotacích vzorku a dosáhne se tak velkého rozlišení v NMR spektru.¹¹

Cross-polarizace (CP)

Nevýhody přímého detekování jader s nízkým gyromagnetickým poměrem (^{13}C , ^{15}N) jsou nízké izotopické zastoupení, malá spinová polarizace a nízká intenzita detekovaného signálu. Tyto nevýhody lze obejít pevnou NMR technikou, která kombinuje vysokou polarizaci a krátkou relaxační dobu, která je typická pro ^1H NMR spektroskopii s vysokým rozlišením. Touto technikou je cross-polarizace, která využívá jader s velkým gyromagnetickým poměrem a vysokým izotopovým zastoupením (^1H).^{11,17}

Proces CP nastává díky tendenci magnetizace téci z jader vysoce polarizovaných na jádra méně polarizovaná, podobně jako teplo teče z horkého objektu na studený objekt, když jsou v tepelném propojení. Podmínkou využití CP je existence dipolární interakce mezi jádry a splnění tzv. Hartmann-Hahnovy (HH) podmínky, tedy rovnice 10:

$$\omega_{1H}^{rf} = \gamma_{1H} B_{1H} = \gamma_{13C} B_{1C} = \omega_{13C}^{rf} \quad (10)$$

Z rovnice (10) γ je gyromagnetický poměr (konstanta) závislý na povaze jádra, B_I je amplituda či intenzita použitého radiofrekvenčního pole.^{11,17}

Přenos magnetizace nastává při spinové výměně tzv. překlopnými (flip-flop) přechody, při které dochází ke změně orientace dvou dipolárně interagujících spinů ve stejný okamžik ze stavu $\uparrow\downarrow$ do stavu $\downarrow\uparrow$.^{11,17}

HH metoda vyžaduje současné použití dvou souvislých RF polí, jednoho při rezonanční frekvenci spinu I a jednoho při rezonanční frekvenci spinu S . Vlivem každého RF pole získáme vektor magnetizace rotující v jeho ose. Rychlost rotace závisí na frekvenci a amplitudě RF pole. Frekvence rotace spinů musí být shodné, aby HH podmínka byla splněna. V případě H-C je tedy aplikované pole B_{1C} čtyřikrát větší než použité pole B_{1H} . Dipolárním kontaktem je polarizace přenesena mezi I a S spiny.^{11,17}

Gelové polyelektrolyty

Obecná charakteristika

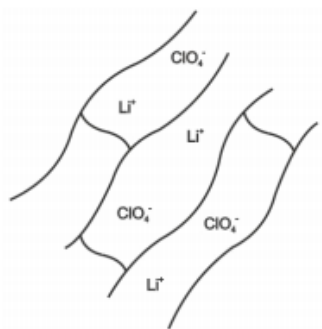
Studie polymerních elektrolytů byla započata Fentonem a kol. v roce 1973,²¹ ale jejich technologický význam nebyl oceněn až do výzkumu provedeného a publikovaného Armandem a kol. v roce 1978²². V práci Song at al. autoři zjistili, že krystalické komplexy utvořené ze solí alkalických kovů a poly(ethylen)oxidu (PEO) projevily významnou iontovou vodivost a v důsledku těchto zjištění předpověděli jejich možné využití jako elektrolytů v bateriích.²³

Polymerní elektrolyty jsou více tvarově proměnlivé než konvenční anorganické skleněné či keramické elektrolyty. Tato charakteristika umožňuje konstrukci pevných znovu nabíjitelných baterií, ve kterých se polymer přizpůsobuje objemovým změnám obou elektrod, které nastávají během cyklu nabíjení a vybíjení. Polymerní elektrolytická baterie je více odolná proti otřesům, vibracím, mechanickým deformacím a navíc v důsledku minimálního obsahu kapalné fáze, respektive její úplné absence, zároveň snižuje riziko exploze.²³

Potenciál využití polymerních elektrolytů v bateriích, chemických senzorech a elektrochemických zařízeních je akcentován zejména tím, že umožňují naplnit takové požadavky jako je vysoká iontová vodivost, dobré mechanické vlastnosti a elektrochemická stabilita.²⁴

V současnosti patří polymerní gelové polyelektrolyty mezi široce studované materiály. Jedná se o systémy polymerů, v jejichž strukturách je zakotveno aprotické rozpouštědlo a v něm rozpuštěné ionty nebo soli. Doposud byla připravena celá řada gelových polyelektrolytů s nejrůznějšími polymery a zakotvenými organickými i anorganickými látkami (anorganické soli, iontové kapaliny, organické látky apod.). První generace polyelektrolytů je založena na bázi poly(ethylen)oxidu neboli PEO. Obvykle se jedná o binární systémy (polymer-sůl) nebo ternární systémy (polymer-rozpouštědlo-sůl). U gelových ternárních elektrolytů jsou ionty lokalizovány hlavně v mikroskopické kapalně fázi, a proto vykazují vodivost o dva až tři řády vyšší ve srovnání se systémem binárním, kde se ionty pohybují podél organických řetězců PEO. Vodivost ternárního polyelektrolytu je dána poměrem obsahu rozpouštědla a soli.²⁵

Materiály použité pro výrobu elektrolytu jsou nejčastěji lithiové soli jako např. LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , organická rozpouštědla, např. ethyl methyl karbonát (EMC), dimethyl karbonát (DMC), diethyl karbonát (DEC), propylen karbonát (PC), ethylen karbonát (EC). Materiály pro tvorbu gelových elektrolytů mohou být poly(ethylen)oxid (PEO), polyakrylonitril (PAN), poly(vinyliden)fluorid (PVdF), poly(methyl)methakrylát (PMMA) aj.²⁶



Obr. 6: Schéma struktury gelového polymerního elektrolytu s volně se pohybujícími ionty.²⁵

Polymerní elektrolyty nabízejí výhody v lithiových bateriích, např. flexibilitu designu a snadnost zpracování polymeru ve srovnání s krystalickými pevnými materiály a skelnými materiály. Oblast začala intenzivním výzkumem na PEO obsahujícím lithiové soli, avšak při pokojových teplotách Li-ion vodivosti polymerních elektrolytů na bázi PEO stále brzdí jejich komerční využití.²⁴

Další zkoumaná třída elektrolytů je založena na iontových kapalinách (Ionic Liquids -ILs), což jsou soli s teplotou tání nižší než 100°C mající konkrétní vlastnosti. Typické ILs jsou utvořeny kombinací slabě interagujícího velkého kationtu, např. typu imidazolu a velkého aniontu s delokalizovaným nábojem, př. N,N-bis(trifluoromethansulfonyl) imidu (TFSI). Iontové kapaliny jsou stabilní, nehořlavé, vysoce vodivé, přijatelné z hlediska životního prostředí a mohou bezpečně fungovat v širokém rozsahu teplot. Tato jedinečná kombinace příznivých vlastností činí ILs velmi atraktivními materiály, neboť představují stabilní a bezpečná média elektrolytu v lithiových bateriích.^{27,28}

Příprava gelového polymerního elektrolytu

Principem přípravy gelových elektrolytů je kombinace tří složek, a to polymerní sítě vhodného složení, chemických vlastností a síťování, aprotického rozpouštědla a lithné soli s objemným aniontem.²⁹

V praxi se používají dva způsoby přípravy gelových elektrolytů, přičemž první je tzv. casting metoda, kdy je polymer o vhodné molekulové hmotnosti rozpuštěn v roztoku anorganické soli ve směsi nízko a vysoko vroucího aprotického rozpouštědla, poté roztok odlit na teflonovou desku a těkavé rozpouštědlo je odpařeno ve vakuu. Takto vznikne ternární gelový elektrolyt. U této metody tedy odpadá polymerizace výchozí směsi, nicméně vzorek často není dokonale homogenní. Druhým způsobem je smíchání monomeru s roztokem (lithné) soli, iniciátorem polymerizace a sít'ovadlem v aprotickém rozpouštědle. Po homogenizaci a odstranění kyslíku proudem dusíku je tepelně nebo UV zářením iniciována polymerizace, po jejímž ukončení je opět získán ternární gelový elektrolyt. Díky této metodě odpadá mnohahodinové rozpouštění polymeru, ale vzniká poněkud odlišná mikroskopická struktura. Elektrolyty se připravují v podobě průhledných elastických fólií, které jsou mechanicky stále na vzduchu.²⁹

Složení gelového polyelektrolytu

Polymery

Mezi zkoumané polymery pro gelové polyelektrolyty patří poly(ethylen)oxid (PEO), polyakrylonitril (PAN), poly(methyl)metakrylát (PMMA), poly(propylen)oxid (PPO), poly(vinyl)alkohol (PVA), poly(vinylidenfluorid-hexafluoropropylen) neboli P(VdF-HFP) a mnohé další.^{24,26,30-32}

Nejvíce zkoumaný iontově vodivý polymerní materiál je založen na bázi poly(ethylen)oxidu. Etherové kyslíky díky částečnému zápornému náboji a vhodnému rozestupu dvou uhlíkatých skupin umožňují solvataci mnoha různých solí.³⁰ Gelové polyelektrolyty založené na tomto polymeru spolu s obsahem chloristanu sodného patří mezi 1. generaci polymerních polyelektrolytů.²⁹ Na PEO založené polymerní elektrolyty mají vodivosti při pokojové teplotě 10^{-8} až 10^{-5} S/cm, což je velmi málo pro praktické využití.³³ Ačkoliv má PEO silnou solvatační kapacitu vůči solím lithia, pevné polymerní elektrolyty na něm založené při okolních teplotách mají nízkou iontovou vodivost díky existenci krystalických oblastí, které interferují s transportem iontů a závislost transportu iontů na segmentových pohybech hlavního řetězce. K získání větší vodivosti je třeba získat větší objem amorfní fáze v polymerní matici a snížení jeho teploty skelného přechodu T_g . Přidávkem vhodného změkčovadla ztrácejí dimenzionální stabilitu, proto bylo využito zachycení kapalného roztoku elektrolytu v polymerních maticích (gelový elektrolyt). Tyto elektrolyty mají vysoké vodivosti při běžné pokojové teplotě řádu 10^{-3} S/cm a jsou rozměrově stabilní.^{24,33,34}

Poly(propylen)oxid (PPO) byl také zkoumán, ale jeho vodivost spolu s lithiovou solí byla o dost nižší ve srovnání s ekvivalentní směsí PEO, protože má nižší dielektrickou konstantu a methylová skupina brání segmentálnímu pohybu polymerního řetězce. Jeho výhodou je však ve srovnání s PEO jeho amorfní povaha.^{32,35}

Zkoumaný polyakrylonitril (PAN) je dost vodivý, má dobrou elektrochemickou stabilitu a dobrý přenos lithia, ale není kompatibilní s kovovou lithiovou anodou, poněvadž působí závažnou pasivaci lithiové elektrody a ovlivňuje opakovaný cyklus nabíjení a vybíjení a nakonec vede k ohrožení bezpečnosti, proto je vyloučeno z praktického využití.³²

PMMA poprvé použil Iijima³⁶ a poté O. Bohnke³⁷⁻³⁹ jako součást gelového elektrolytu pro elektrochromní zařízení. Výhodou jsou dobré elektrochemické vlastnosti tohoto polymeru, dobrá kompatibilita s různými rozpouštědly a nízká toxicita monomeru i polymeru, což umožnilo připravit řadu nových materiálů.²⁹ Tento polymer zvyšuje viskozitu bez snížení vodivosti, proto vodivost gelu zůstává blízká kapalnému elektrolytu, avšak při jeho vyšší koncentraci zde mohou být větší interakce mezi polymerními řetězci a vodivostním elektrolytem.⁴⁰

Kromě jednotlivých polymerů se také zkoumají kopolymery. Příkladem je kombinace PEO-PPO nebo PMMA-PEMA (poly(ethoxyethyl)methakrylát). PEMA vykazuje dobré mechanické vlastnosti a vyhovující vodivost při pokojové teplotě. Výhodou ethylmethakrylátu je nižší těkavost a vyšší bod varu ve srovnání s methylmethakrylátem.⁴¹

Soli

Jedním z nejvíce studovaných kationtů je monovalentní lithium pro jeho malý poloměr, který mu umožňuje snadný pohyb v polymerní matici. Kationty velkého poloměru a náboje nejsou vhodné vzhledem k malé iontové pohyblivosti.^{30,42} V současné době je snaha u lithium-iontových baterií nahradit kapalné elektrolyty pevnými, aby se zabránilo nebezpečí mechanického poškození obalu vedoucího k vylití rozpouštědla, které je obvykle hořlavé nebo jedovaté. Ačkoliv hlavní zaměření pozornosti zůstává na vodivé polymerní elektrolyty s obsahem lithia kvůli jejich možným aplikacím, soli téměř každého prvku periodické tabulky byly inkorporovány do polymerů, aby utvořily elektrolyty.⁴³

Je-li solvatace kationtu příliš silná, inhibuje iontový transport, který narozdíl od pohybu v kapalných elektrolytech nemůže nastat transportem aniontu spolu se solvatací jeho obalu. V polymerních elektrolytech se musí kation oddělit přinejmenším z části od svého

koordinačního místa, aby se pohyboval. Proto kation-polymer interakce musí být dostatečně silná, aby podpořila rozpuštění, ale ne tak silná, aby inhibovala iontovou výměnu. Kation-polymer interakce lze klasifikovat podle teorie silných a slabých kyselin a bází.⁴³

Pro polymery jsou vhodné velké anionty s delokalizovaným nábojem, které mají nízké mřížkové energie, což podporuje dobrou solvataci soli a slabé interakce s kationtem v roztoku.³⁰ Anionty solí byly také navrženy tak, aby podporovaly amorficitu a pomohly změkčit velký segmentální pohyb. Svého zenitu dosáhl návrh soli s aniontem $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, který má velmi malou mřížkovou energii, podporující rozpuštění v polymeru a strukturu aniontu, která podporuje amorficitu a plasticitu polymeru.⁴³

Do určité koncentrace soli v polymeru má další přídavek soli za následek zvýšení iontové vodivosti systému. Nicméně nad určitou max. koncentrací v polymerní matici naopak způsobí, že vodivost klesá kvůli tvorbě iontových párů.³⁵

Změkčovadla

Změkčovadla jsou nízkomolekulární aprotická organická rozpouštědla někdy přidávaná do polymerní matrice, původně za účelem snížení nechtěné krystalinity PEO, jelikož tato krystalinita snižuje vodivost systému o několik řádů. Rozpouštědla mohou být přidána také pro zlepšení dynamiky plně amorfního elektrolytického systému. Mezi změkčovadla běžně užívaná v lithium iontové a lithium polymerové baterii patří propylen karbonát (PC), ethylen karbonát (EC), dimethyl karbonát (DMC) či diethyl karbonát (DEC). Tato rozpouštědla jsou kompatibilní s anodou i katodou, stejně jako se solí a polymerem a jsou ekologicky přijatelná. Každé změkčovadlo se chová jinak, a proto vytváří jedinečný polymerní elektrolytický materiál. Výběr vhodného změkčovadla je důležitý, protože pomáhá rozpustit sůl nebo oddělit kationty od polymerních řetězců, poněvadž změkčovadla nejen snižují teplotu skelného přechodu, ale i zeslabují ion-polymer a ion-ion interakce.^{30,35}

Iontová vodivost

Iontová vodivost v pevných polymerních elektrolytech vzniká pohybem rozpuštěných iontů (kationtů a aniontů) v polymerní matici. Ve většině případů probíhá v amorfní fázi nad teplotou skelného přechodu T_g pohybem spojeným se segmentálními reorientacemi sousedních řetězců.²⁴

Nejvyšší vodivosti bylo dosaženo v amorfních polymerech s nejnižšími T_g mající za následek nejvyšší místní segmentální pohyb, a proto nejvyšší vodivosti iontů. Amorfní

polymerní elektrolyty byly získány různými metodami včetně tvorby náhodných a blokových kopolymerů, hřebenově větvených polymerů, zesíťovaných sítí aj. Zatímco nízké T_g amorfních polymerů maximalizuje iontovou pohyblivost, nízká dielektrická konstanta polymerů založených na ethylenoxidu vede k silným ion-iontovým interakcím a tvorbě iontových párů a větších agregátů. Tvorba iontových párů snižuje koncentraci nábojových nosičů a pak vodivost ve srovnání s plně disociovanou solí. Síla spojení závisí na dielektrické konstantě, ale je také ovlivněna nábojovou hustotou tak, že náboj aniontu je dostatečně delokalizován, aby zmírnil sílu ion-iontové interakce vedoucí k téměř plně disociované soli i při vyšších koncentracích soli.^{35,43}

Ke zvýšení vodivosti byly zváženy různé metody jako přidavek změkčovadel, např. organických kapalin propylen karbonátu nebo ethylen karbonátu nebo nízkomolekulárních ethylenglykolů. Pro překonání problému vodivosti při nízkých teplotách při zachování možnosti opakovaného nabíjení lithiové anody a vysoké úrovně bezpečnosti, je použito „pevných změkčovadel“, tj. pevných přísad, které podporují amorficitu při okolní teplotě bez ovlivnění mechanických a povrchových vlastností elektrolytu. Příkladem takových přísad jsou keramické prášky, např. TiO_2 , Al_2O_3 a SiO_2 utvořené z nanometrických částic. Příprava těchto polymerních elektrolytů zahrnuje disperzi vybraného keramického prášku a lithiové soli v rozpouštědle s nízkým bodem varu, např. acetonitrilu, následované přidávkem PEO polymerní složky a mícháním následující řídkou kaší, která je pak odlita, tvoří homogenní a mechanicky stabilní membrány. Nanočástice mohou působit jako síťovací centra pro části PEO řetězců, které nejen inhibují krystalizaci, ale také destabilizují koordinaci okolo kationtů zmírňující migraci lithiových iontů. Interakce Lewisova kyselina-zásada mezi keramickým povrchem a anionty budou soutěžit s interakcemi mezi kationty a anionty podporující disociaci soli tvorbou ion-keramického komplexu. Oba vlivy podporují mobilitu a koncentraci volných iontů a mohou zlepšit vodivost v celém teplotním rozsahu.⁴³

Alternativní metoda k dosažení vysoké iontové vodivosti při zachování užitečných vlastností polymerních elektrolytů v aplikacích jako lithiové baterie, palivové články, solární články, je použití iontových kapalin (ILs) buď jako hlavní vodivé médium v polymerní membráně, nebo jako změkčující složka v polymerních elektrolytech.⁴³

Experimentální část

Úvod

NMR je univerzální metoda pro zkoumání struktury mnoha různých vzorků. K získání informací o struktuře, dynamice a dalších vlastnostech pevných látek slouží specifické metody NMR jako dekaplink, cross-polarizace, MAS, vícerozměrné techniky apod., které zajistí dostatečné rozlišení i u pevných látek, kde je pohyb molekul podstatně omezený ve srovnání s kapalinami. Mimo jiné lze dosáhnout u gelových polyelektrolytů vyššího rozlišení spekter zvýšením obsahu kapalné fáze (rozpuštědla se solí lithia) nebo zvýšením teploty. Lithná sůl je zdrojem lithných iontů, které vedou proud ve vzorku.

Vzhledem k narůstajícím požadavkům na výdrž, bezpečnost a ochranu životního prostředí jsou vyvíjeny nové materiály do lithiových baterií, které by splnily tyto požadavky. Proto je nutné optimalizovat složení elektrolytu výběrem vhodné polymerní matrice, soli, rozpouštědel, případně dalších složek tak, aby tyto složky byly kompatibilní s anodou a katodou v lithiových bateriích a stejně tak navzájem mezi sebou a zároveň elektrochemicky stabilní, bezpečné a levné. Metoda NMR je tedy užitečnou metodou, která umožňuje zkoumat dynamiku složek ve vzorku a jejich vzájemné interakce, z čehož lze následně posuzovat možnost využití polymerních gelových elektrolytů v elektrických aplikacích.

Experimentální část této bakalářské práce byla provedena na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i. v Praze. Pomocí metody NMR byly studovány dva vzorky připravených gelových polyelektrolytů, které se lišily obsahem kapalné fáze – viz tab. 1. V této studii byla použita kombinace EOEMA (2-ethoxy(ethyl)methakrylát) a $C_{14}H_9F_{17}O_2$ (heptadekafluorodecyl methakrylát). Fluorované kopolymery byly do trojrozměrné polymerní struktury zabudovány s cílem snížit hořlavost systému, neboť halogeny obecně působí jako zhašedla.

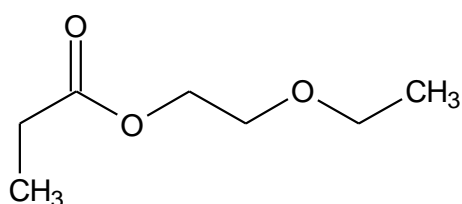
Materiály a metody

V tab. 1 je uvedeno složení dvou zkoumaných vzorků gelových polyelektrolytů metodou NMR.

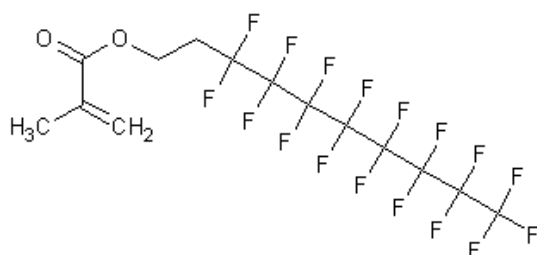
Tab. 1: Složení dvou vzorků gelových polyelektrolytů pro studium metodou NMR.

Vzorek/Jednotky	EOEMA	$C_{14}H_9F_{17}O_2$	Síťovadlo	$LiClO_4$ v PC
	hm. %	hm. %	hm. %	hm. % z celku
F5	91,52	7,89	0,59	30
F13	91,52	7,89	0,59	50

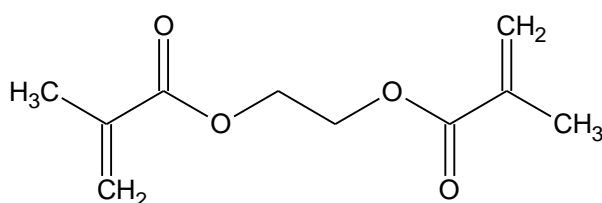
Připravené vzorky uvedené v tab. 1 byly tvořeny monomery 2 – ethoxy(ethyl)methakrylátem (EOEMA) – obr. 1, a heptadekafluorodecylmethakrylátem ($C_{14}H_9F_{17}O_2$) – obr. 2, dále síťovadlem ethylendimethakrylátem (EDMA) – obr. 3, chloristanem lithným ($LiClO_4$) rozpuštěným v propylen karbonátu (PC) – obr. 4. Jako iniciátor byl použit benzoinethylether (BEE) – obr. 5.



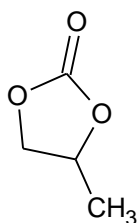
Obr. 1: Chemický vzorec EOEMA.



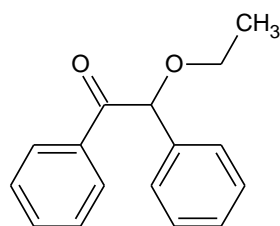
Obr. 2: Chemický vzorec heptadekafluorodecyl methakrylátu.



Obr. 3: Chemický vzorec ethylen(glykol)dimethakrylátu.



Obr. 4: Chemický vzorec PC.



Obr. 5: Chemický vzorec BEE.

Gelový polyelektrolyt byl připraven ze směsi dvou monomerů s iniciátorem a síťovadlem a roztokem lithné soli v propylen karbonátu. Celá směs byla nasycena dusíkem, naplněna do sestavené formy a polymerizována po dobu tří hodin pod UV lampou (290 – 390 nm).

Poté byla kyveta, rotor, naplněna vzorkem a měřila se postupně jádra ^1H , ^{19}F , ^7Li obou vzorků na spektrometru Bruker Avance 500. Všechny NMR experimenty byly provedeny na uvedeném spektrometru v ZrO_2 kyvetách. ^1H NMR spektra byla měřena při frekvenci 500,18 MHz a stupnice byla kalibrována alaninem (1,2 ppm). ^{19}F NMR spektra byla měřena při frekvenci 470,58 MHz a stupnice byla kalibrována teflonem (-122 ppm). ^7Li NMR spektra byla měřena při frekvenci 125,77 a stupnice byla kalibrována LiCl (0 ppm). Získaná spektra byla upravena softwarově pomocí programu ACDFREE12.

V tab. 2 jsou uvedeny podmínky, za kterých byla vybraná jádra ve vzorcích F5 a F13 měřena.

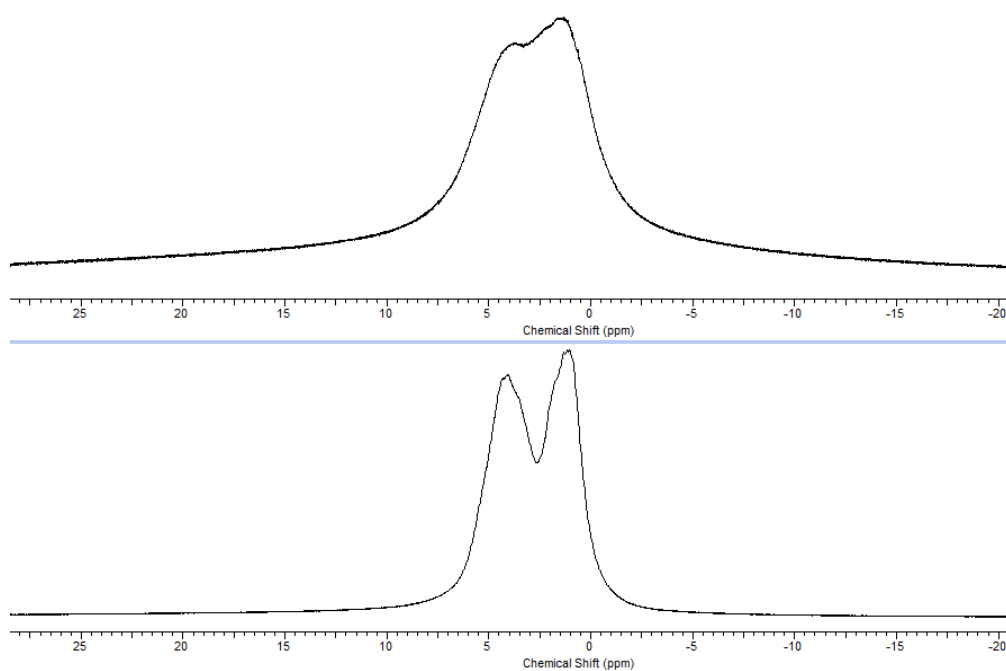
Tab. 2: Parametry měřených jader ve vzorku F5 a F13.

Vzorek	Vzorek	Jádro	f [kHz]	T [K]	Dekaplink	Standard	Spin
F5	F13	^1H	0/-	297,5	-	alanin	1/2
F5	F13	^1H	10	297,5	-	alanin	1/2
F5	F13	^{19}F	10	300	1	teflon	1/2
F5	F13	^{19}F	10	330	1	teflon	1/2
F5	F13	^7Li	11	297,5	-	LiCl	3/2

V tab. 2 u dekaplinku použita pomlčka znamená, že tato metoda nebyla při měření použita, naopak 1 znamená, že metoda byla při zkoumání daného jádra využita. Pomlčka u frekvence f znamená, že vzorek F13 nebyl měřený bez techniky točení pod magickým úhlem (MAS).

Výsledky

Obr. 1 ukazuje statické spektrum ^1H vzorků F5 a F13 měřené při teplotě 297,5 K.

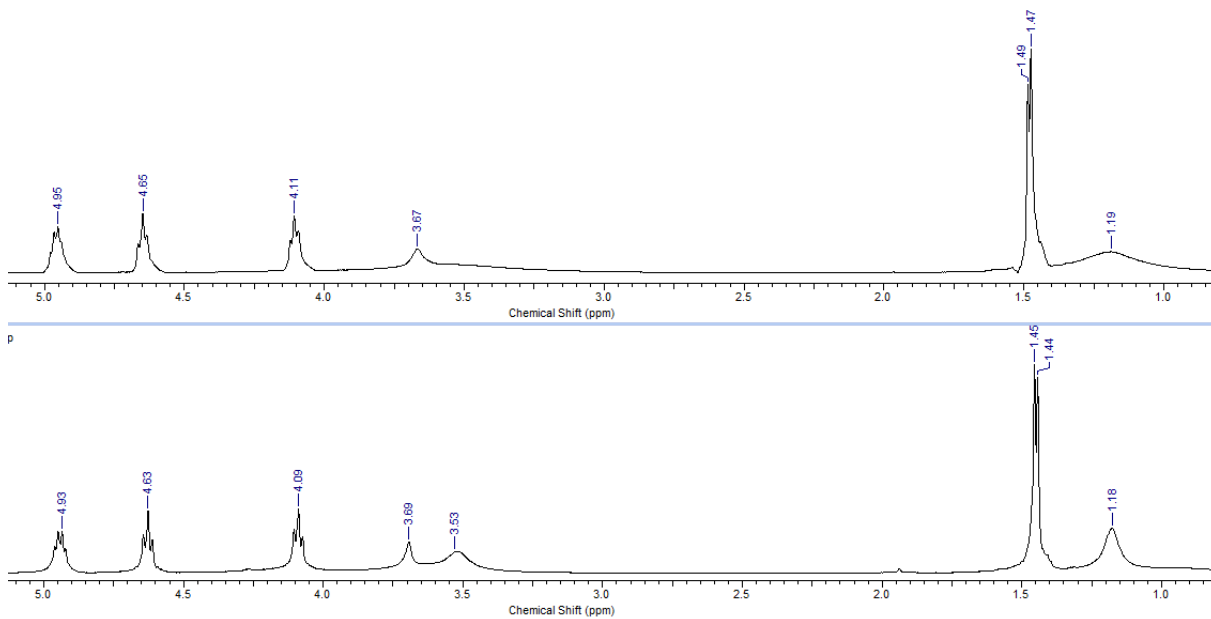


Obr. 1: Statické spektrum ^1H vzorků F5 (nahore) a F13 (dole).

Na ose x je chemický posun v jednotkách ppm u všech změřených spekter.

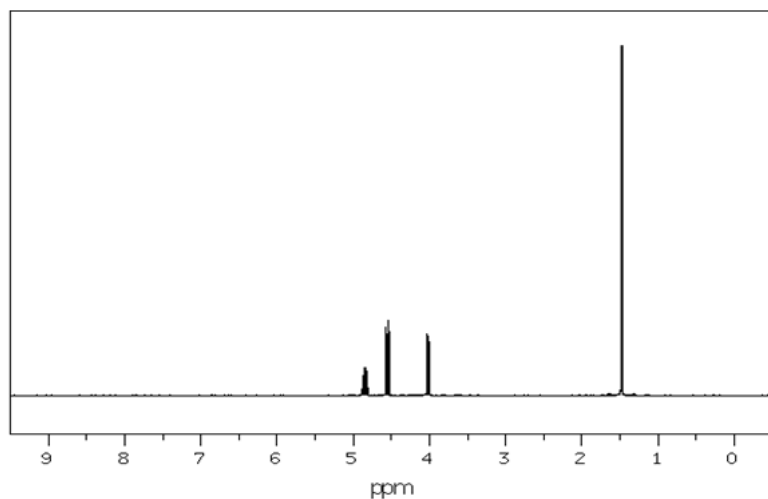
Z obr. 1 je patrné, že ve spektru je dramaticky rozšířený pík. Toto rozšíření je dáno anizotropií pevného gelu, která následně byla odstraněna rotací pod magickým úhlem při frekvenci 10 kHz (obr. 2).

Obr. 2 ukazuje spektrum ^1H vzorků F5 a F13 rotované při frekvenci 10 kHz a teplotě 297,5 K.

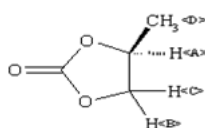


Obr. 2: ^1H MAS spektrum vzorků F5 (nahore) a F13 (dole) získané při rotaci 10 kHz a teplotě 297,5 K.

Na obr. 2 jsou spektra atomu vodíku vzorků F5 a F13 získané jejich rotací pod magickým úhlem, jež simuluje izotropní pohyb molekul a odstraňuje tak nežádoucí interakce, které rozšiřují píky. Největší pík ve spektru druhý zprava u obou spekter je dublet, vlevo jsou potom triplety a kvartet, které vznikly štěpením v důsledku interakcí jader. Tato spektra odpovídají propylen karbonátu (PC) ve vzorku, které je na obr. 3. Píky navíc ve spektru mohou být způsobeny interakcemi lithia s polymerní maticí ve vzorku.



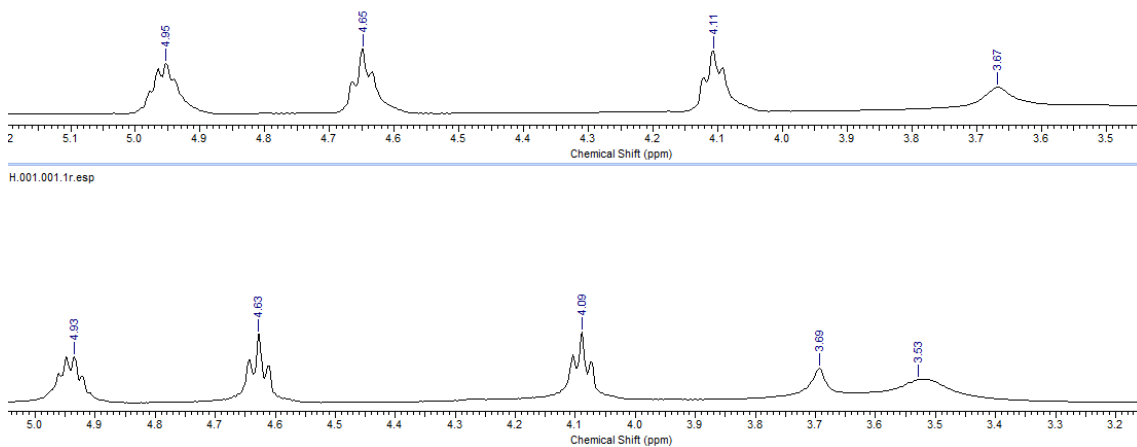
A	4.863
B*	4.562
C*	4.031
D	1.497



Obr. 3: Teoretické spektrum čistého propylen karbonátu (PC) použitého ve zkoumaných vzorcích. (staženo 10. 4. 2013 z http://www.hanhonggroup.com/nmr/nmr_en/6738.html)

Na obr. 3 je spektrum čistého PC, ve kterém nejvyšší pík vpravo odpovídá skupině CH₃, za ním dva píky odpovídají skupině CH a poslední pík vlevo odpovídá skupině CH na téže uhlíku jako CH₃.

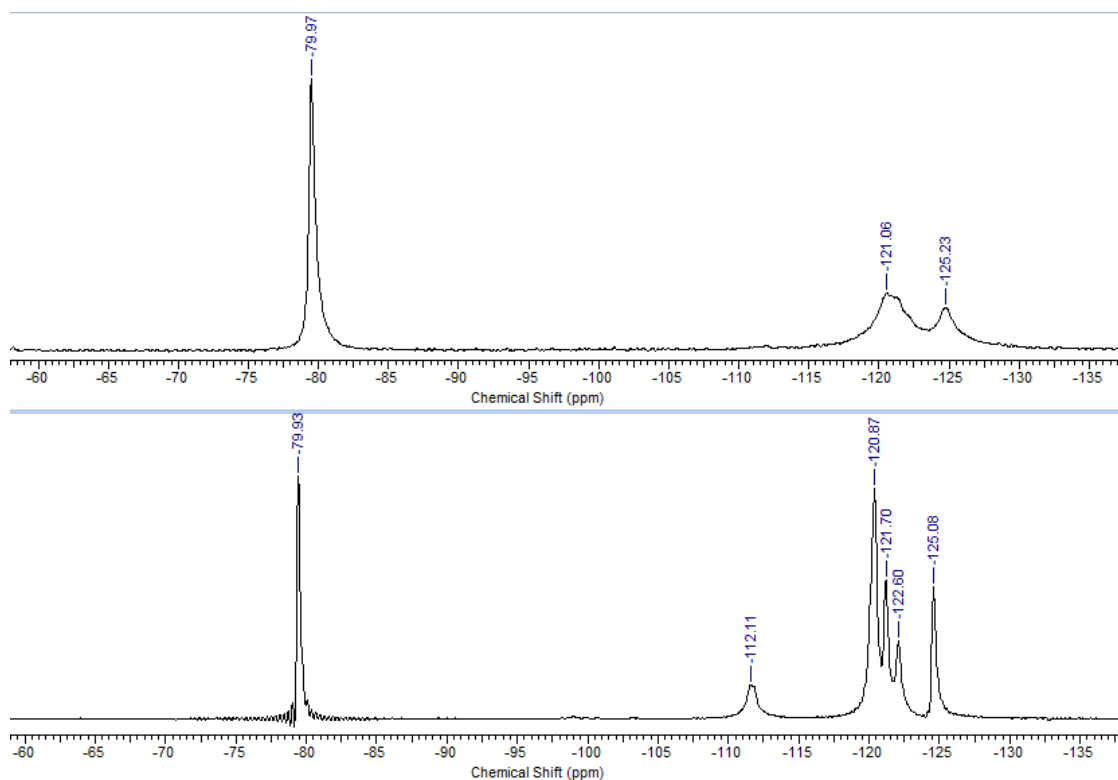
Na obr. 4 jsou přiblíženy multiplety vzniklé štěpením ¹H vzorků spekter z obr. 2.



Obr. 4: Přiblížená multipletová struktura ¹H vzorků F5 a F13 z obr. 2.

Na obr. 4 jsou zleva kvartet, dva triplety vzniklé štěpením signálu a píky, které vznikly pravděpodobně v důsledku jiných interakcí v polymerním elektrolytu.

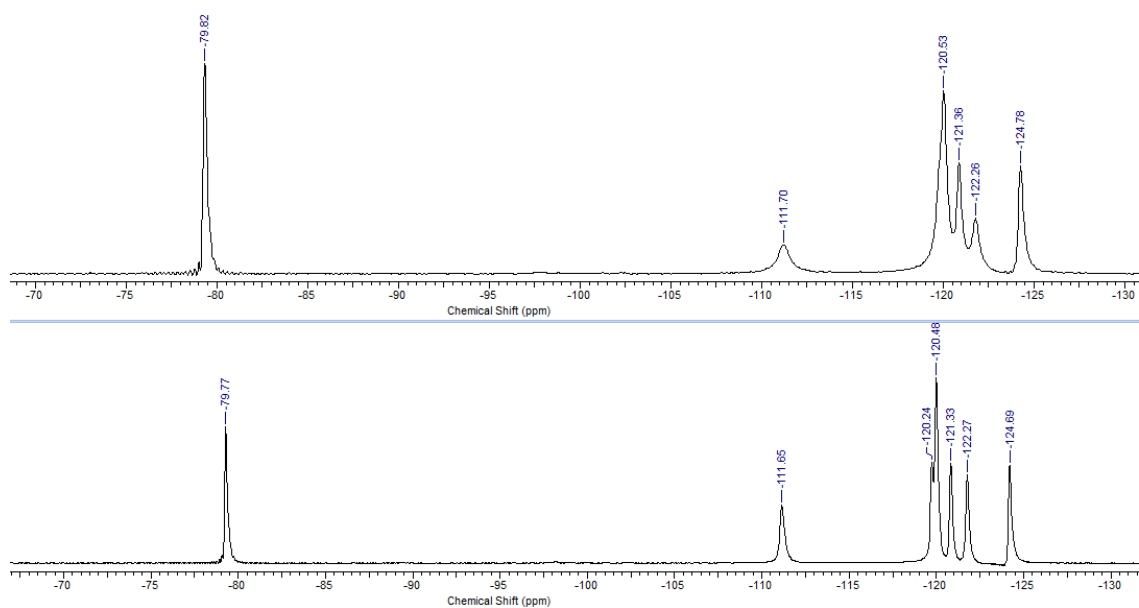
Na obr. 5 jsou rotovaná spektra ^{19}F vzorků F5 a F13 při teplotě 297,5 K.



Obr. 5: ^{19}F MAS spektrum vzorků F5 (nahore) a F13 (dole) při frekvenci 10 kHz a teplotě 297,5 K.

Na obr. 5 jsou spektra atomu ^{19}F vzorků F5 a F13, u kterých však nelze určit, čemu odpovídají jednotlivé píky, poněvadž by bylo nutné mít k dispozici spektrum teoretické, které nebylo možné namodelovat v programu.

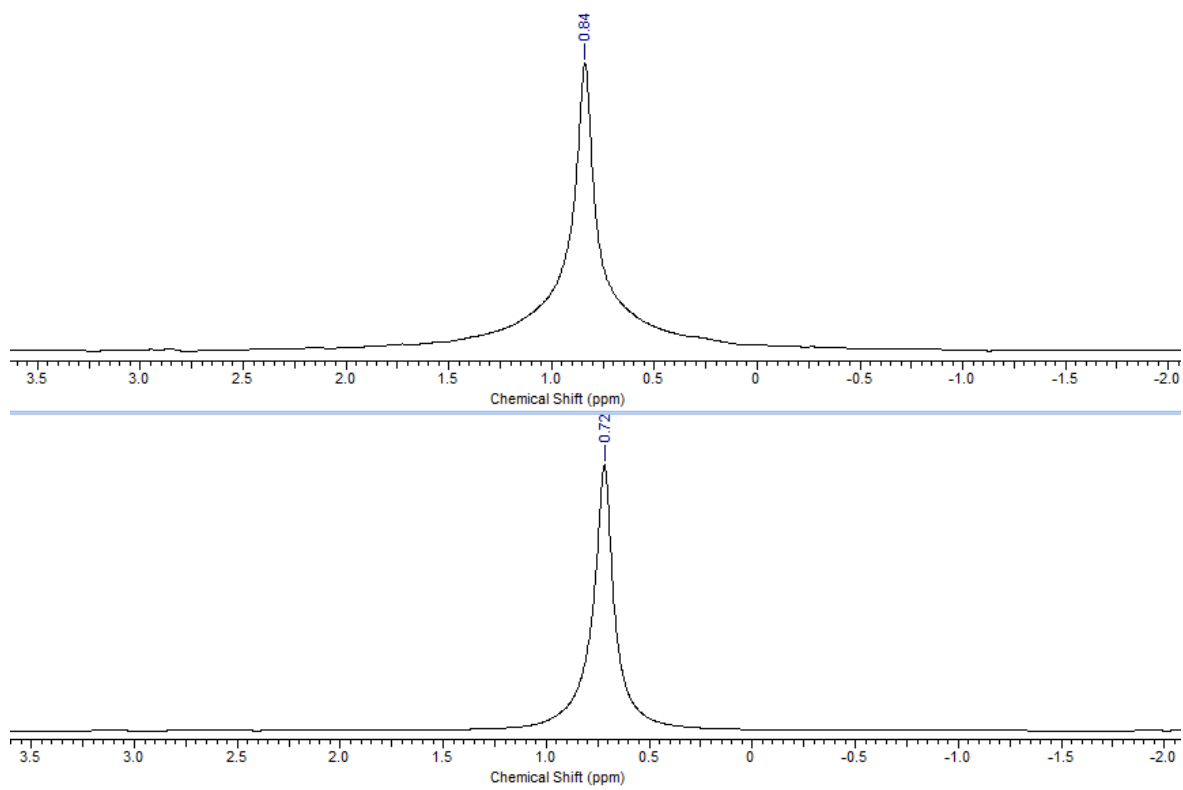
Na obr. 6 jsou rotovaná spektra ^{19}F vzorků F5 a F13 při teplotě 330 K.



Obr. 6: ^{19}F MAS spektrum vzorků F5 a F13 při teplotě 330 K.

Na obr. 6 jsou spektra atomu ^{19}F vzorků F5 a F13, u kterých také nelze určit, čemu odpovídají jednotlivé píky. Tato spektra jsou více rozlišené díky vyšší teplotě použité při měření vzorků. Srovnáním se spektrem na obr. 5 lze usoudit, že měřením vzorku při vyšší teplotě lze dosáhnout lepšího rozlišení a získat tedy více informací o měřeném vzorku.

Dalším měřeným jádrem bylo lithium vzorků F5 a F13 na obr. 7 rotované frekvencí 11 kHz při teplotě 297,5 K. Frekvence rotace je vyšší, poněvadž jádro lithia má spin 3/2, což znamená, že má kvadrupólový moment.



Obr. 7: ^7Li MAS spektrum vzorků F5 (nahore) a F13 při frekvenci 11 kHz a teplotě 297,5 K.

Na obr. 7 jsou spektra ^7Li vzorků F5 a F13, ve kterých se vyskytuje pík jen jeden, což odpovídá rychlé výměně lithia mezi různými polohami.

Diskuze

Anizotropní charakter jaderných interakcí způsobuje u pevných látek vznik širokého signálu.⁵ Obr. 1 zachycuje statické spektrum vodíku, ze kterého je patrný výrazně rozšířený pík. Pro odstranění těchto anizotropních rozšíření pevné látky je potřeba využít techniky MAS (rotace pod magickým úhlem).

Na obr. 2 jsou spektra atomů vodíku získané rotací zkoumaných vzorků pod magickým úhlem. Tato rotace simuluje izotropní pohyb molekul a odstraňuje tak nežádoucí interakce^{5,11}, které rozšiřují píky. Takové spektrum je již možno interpretovat. Zvýšení obsahu rozpouštědla, tedy kapalné fáze, vede k zúžení píků a silnějšímu signálu protonů^{44,45}, proto ve spodním spektru na obr. 2 jsou píky méně široké v přiblížení a více rozlišené, poněvadž vzorek F13 obsahuje více kapalné složky (vyšší obsah soli), což má za následek vyšší pohyblivost iontů ve vzorku a tedy užší pík.

Z obr. 2 jsem zjistila, že nejvyšší pík ve spektrech je dublet, který s velkou pravděpodobností odpovídá vazbě CH₃ v propylen karbonátu (PC) na základě teoretického spektra PC na obr. 3. V přiblížení na obr. 4 jsou vidět další píky, které jsou však štěpeny na multiplety, a to na dva triplety a kvartet. Toto štěpení je způsobeno interakcemi složek ve vzorku a umožňuje spektrum interpretovat.

Z obr. 5 pro ¹⁹F je patrné, že spodní spektrum má píků více a jsou více rozlišené. Předpokládá se, že úzké píky odpovídají pohyblivému stavu rozpouštědlem koordinovaného lithia, zatímco široký pík může být spojen s lithiovými ionty koordinovanými polymerní maticí⁴⁵. Vyšší obsah kapalné fáze ve vzorku F13 má tedy za následek slabší dipólové interakce a tak snazší pohyb lithia v polymerní matici.

Bylo zjištěno, že vyšší teplota použitá při měření má za následek užší píky ve spektru, což naznačilo nárůst pohyblivosti lithia s rostoucí teplotou.^{46,47} Na obr. 6 jsou ve spektrech obou vzorků (F5 a F13) píky lépe rozlišené a ve vzorku F5 je jich více, než u spektra měřeného při teplotě 297,5 K. Zlepšení rozlišení je dosaženo díky vyšší teplotě (330 K) měření, jelikož vyšší teplota má za následek větší energii molekul.

U spekter na obr. 5 a 6 nebyly identifikovány jednotlivé píky, jelikož jedinou možností by byla teoretická kalkulace spektra, což je časově náročné. Nicméně pro srovnání daných vzorků není nutno přesně identifikovat píky fluoru, protože je přidáván do matrice polymeru

pro snížení hořlavosti systému a neočekávají se žádné větší interakce s ostatními složkami gelu a tedy žádné větší chemické posuny.

Obecně se přijímá, že iontová vodivost elektrolytu se snižuje s rostoucí viskozitou systému. Lithiová sůl je zdrojem lithných iontů, které přenášejí náboj.⁴⁸ Na obr. 7 jsou spektra změřeného ^7Li , ze kterých je patrný užší pík pro vzorek F13. To opět koresponduje s obsahem kapalně fáze, poněvadž větší procento soli ve vzorku má za následek více nosičů náboje a tedy vyšší pohyblivost iontů.

Srovnáním všech spekter atomů lze zjistit, že píky ve vzorku F13 jsou užší a multiplety o něco lépe rozlišené. Z toho lze usuzovat vzhledem k většímu obsahu soli lithia v polymerním gelu, že ionty lithia jsou zde pohyblivější a vzorek tedy vykazuje vyšší vodivost. Srovnáním teoretického čistého spektra propylen karbonátu s naměřenými spektry jsem zjistila, že hodnoty chemických posunů naměřených u vzorků F5 a F13 se příliš neliší. Mírné odlišnosti jsou způsobeny tím, že propylen karbonát ve zkoumaných vzorcích je smíchán s různým množstvím chloristanu lithného a polymerem. Chloristan lithný i polymer obsahují silně elektronegativní kyslíky, což ovlivní získané chemické posuny.

Ve spektru lithia se objevuje pouze jeden pík, což je s velkou pravděpodobností způsobeno rychlou výměnou mezi různými polohami lithia, které zajišťuje v gelovém polyelektrolytu vodivost.

Závěr

Ze zjištěných výsledků vyplývá, že v důsledku rozdílného obsahu kapalné složky ve vzorcích F5 a F13, se liší interakce ve zkoumaných polyelektrolytech a tím pádem jejich vodivost. Z výsledků vyplynulo, že u vzorku F13 s větším obsahem kapalné složky jsou píky více rozlišené a u spekter fluoru také vyšší teplota při měření má za následek větší spektrální rozlišení, což je v souladu s teorií o chování kapalin a pevných látek a jejich chováním při zkoumání metodou NMR. Metodou NMR spektroskopie tedy bylo zjištěno na základě měření vzorků a nastudování teorie NMR a gelových polyelektrolytů, že vzorek s vyšším obsahem kapalné fáze (F13) by měl být vodivější.

Seznam použité literatury

1. Hájek M.: *Kvantitativní FT NMR spektroskopie v chemické praxi*; Československá akademie věd, Praha, 1989.
2. Kitayama T., Hatada K.: *NMR Spectroscopy of Polymers*, Springer, Berlin, 2004.
3. Drastich A.: *Tomografické zobrazovací systémy*, Vysoké učení technické, Brno, 2004.
4. Stern O., Gerlach W., *Ann. Phys.*, **74**, 673 (1924). (citováno z Hájek M. (1))
5. Brus J., Kříž J., *Chem. listy*, **101**, 122 (2007).
6. Rabi I. I., Zacharias R. J., Millman S., Kusch P., *Phys. Rev.*, **53**, 318 (1938).
7. Bloch F., Hansen W. W., Packard M., *Phys. Rev.*, **70**, 474 (1946).
8. Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V., *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).
9. Novák F., Hrabal R., *Chem. listy*, **105**, 752 (2011).
10. Levitt M. H.: *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, England, 2001.
11. Brus J., *Chem. listy*, **99**, 99 (2005).
12. McMurry J.: *Organická chemie*, Vutium, Praha, 2007.
13. Costisella B., Mitchell N. T.: *NMR – From Spectra to Structures*, Springer, Berlín, 2007.
14. Jandera P.: *Atomová a molekulová spektroskopie*, VŠCHT, Pardubice, 1984.
15. Mirau P. A.: *Practical Guide to Understanding the NMR of Polymers*, Wiley, Canada, 2005.
16. Bovey F. A., Mirau P. A.: *NMR of Polymers*, Academic Press, California, 1996.
17. Laws D. D., Bitter H. M., Jerschow A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3096 (2002).
18. Schmidt-Rohr K., Spiess H. W.: *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London, 1994.
19. Wu G., Sun B., Wasylshen R. E., Griffin R. G., *J. Magn. Reson.*, **124**, 366 (1997).
20. Boer I.: *Modeling of chlorosomal light-harvesting antennae: Molecular control of self-assembly of chlorins resolved by MAS NMR*. Diplomová práce. Leiden 1976.
21. Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V., *Polymer*, **14**, 589 (1973). (citace z Song J. (23))
22. Armand M. B., Chabagno J. M., Duclot M., *Ext. Abstr.*, **22** (1978). (citace z Song J. (23))

23. Song J. Y., Wang Y. Y., Wan C. C., *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999).
24. Saikia D., Chen-Yang Y. W., Chen Y. T., Li Y. K., Lin S. I., *Electrochim. Acta*, **54**, 1218 (2009).
25. Reiter J., Michálek J., Přádný M., Chmelíková D., Širc J., *Chem. listy*, **103**, 832 (2009).
26. Lowe M., Tokuoka S., Trigg T., Gereffi G.: *Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles: THE U.S. VALUE CHAIN.*, CGGC, 2010.
27. Scrosati B., Garche J., *J. Power Sources*, **195**, 2419 (2010).
28. Wilkesa J. S., *Green Chem.*, **4**, 73 (2002).
29. Reiter J., Vondrák J., Velická J., Mička Z., *Chem. listy*, **100**, 133 (2006).
30. Abbrent S.: *Lithium Ion Interactions in Polymer Gel Electrolytes. Effects on Structure, Dynamics and Morphology.* Dizertace. Uppsala 2000.
31. Smith M., Silva M. M., Cerqueira S., MacCallumb J. R., *Solid State Ionics*, **140**, 345 (2001).
32. Stephan A. M.: *Eur. Polym. J.*, **42**, 21 (2006).
33. Jayathilaka P., Dissanayake M., Albinsson I., Mellander B., *Solid State Ionics*, **156**, 179 (2003).
34. Dissanayake M., Bandara L., Bokalawala R., Jayathilaka O., Ileperuma O., Somasundaram S., *Mater. Res. Bull.*, **37**, 867 (2002).
35. Lauenstein A.: *Comprehensive Summaries of Uppsala from the Faculty of Science and Technology.* Dizertace. Uppsala 1996.
36. Iijima T., Toyoguchi Y., Eda N., Kagaku D., *Chem. Abstr.*, **103**, 619 (1985). (citace z Reiter J. at al. (29))
37. Bohnke O., Rousselot C., Gillet P. A., Truche C. J., *Electrochem. Society*, **139**, 1862 (1992).
38. Bohnke O., Frand G., Rezrazi M., Rousselot C., Truche C., *Solid State Ionics*, **66**, 97 (1993).
39. Bohnke O., Frand G., Rezrazi M., Rousselot C., Truche C., *Solid State Ionics*, **66**, 105 (1993).
40. Song J. Y., Wang Y. Y., Wan C. C., *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999).
41. Reiter J., Michálek J., Vondrák J., Chmelíková D., Přádný M., Mička Z., *J. Power Sources*, **158**, 509 (2006).
42. Gray F. M.: *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*; VCH Publisher, New York, 1991.

43. Armand M. B., Bruce P. G., Forsyth M., Scrosati B., *Polymer Electrolytes*, Wiley/ENMA, 2011.
44. Marinin A. A., Khatmullina K. G., Volkov V. I., Yarmolenko O. V., Zabrodin V. A., *Russ. Chem. Bull.*, **60**, 1096 (2011).
45. Marinin A. A., Khatmullina K. G., Volkov V. I., Yarmolenko O. V., *Russ. J. Electrochem.*, **47**, 717 (2011).
46. Sekhon S. S., Kaura D. P., Park J. S., Yamada K., *Electrochim. Acta*, **60**, 366 (2012).
47. Kumar Y., Hashmi S. A., Pandey G. P., *Solid State Ionics*, **201**, 73 (2011).
48. Saito Y., Okano M., Kubota K., Sakai T., Fujioka J., Kawakami T., *The J. Phys. Chem.*, **116**, 10089 (2012).