



Diplomová práce

Spektroskopické měření roztoků zvlákňování střídavým elektrickým polem

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Autor práce:

Bc. Aleš Vidrich

Vedoucí práce:

doc. Ing. Petr Mikeš, Ph.D.

Katedra fyziky

Liberec 2023



Zadání diplomové práce

Spektroskopické měření roztoků zvlákňování střídavým elektrickým polem

Jméno a příjmení:

Bc. Aleš Vidrich

Osobní číslo:

M20000161

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Zadávající katedra:

Katedra fyziky

Akademický rok:

2021/2022

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na dané téma
2. Navrhněte experimenty s ohledem na použité roztoky a proveďte první měření
3. V závislosti na výsledcích měření navrhněte a realizujte rozšíření experimentu o další polymerní roztoky
4. Analyzujte výsledky měření a porovnejte je s parametry AC zvlákňování
5. Vyhodnoťte výsledky a navrhněte pokračování výzkumu v této oblasti.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 50
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

- [1] ATKINS, P. W. a Julio DE PAULA. *Fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [2] FEYNMAN, Richard P., Robert B. LEIGHTON a Matthew L. SANDS. *The Feynman lectures on physics*. New millennium ed. New York: Basic Books, 2011. ISBN 978-0-465-02414-8.
- [3] LUKÁŠ, D., A. SARKAR, L. MARTINOVÁ, K. VODSEDÁLKOVÁ, D. LUBASOVÁ, J. CHALOUPEK, P. POKORNÝ, P. MIKEŠ, J. CHVOJKA a M. KOMÁREK. Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century). *Textile Progress*. 2009, **41**(2), 59–140. ISSN 0040-5167, 1754-2278.
- [4] MACDONALD, J. Ross, ed. *Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*. New York: Wiley, 1987. ISBN 978-0-471-83122-8.

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Mikeš, Ph.D.
Katedra fyziky

Datum zadání práce: 8. února 2022
Předpokládaný termín odevzdání: 28. dubna 2023

L.S.

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

prof. Mgr. Jiří Erhart, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 11. dubna 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

Poděkování

Na tomto místě by rád poděkoval vedoucímu diplomové práce doc. Ing Petru Mikešovi Ph.D. za pomoc, trpělivost, cenné rady a mnohé konzultace při zpracování této práce. Rád bych také zvláště poděkoval Ing. Štěpánu Kuncovi Ph.D., který se významně podílel na práci především nespočtem konzultací a rad při měření a jeho porozumění. Dík patří dále celému kolektivu studentů oboru nanotechnologií, s jejichž podporou a společností byl čas strávený studiem o tolik radostnější. V neposlední řadě chci také poděkovat za neutuchající podporu ze strany rodiny, díky které jsem mohl posledních šest let rozvíjet své znalosti a přátelství na této univerzitě.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá studiem dielektrických vlastností polymerních roztoků s využitím metody elektrochemické impedanční spektroskopie s ohledem ke zvláknování střídavým elektrickým polem. Teoretická část je zaměřena na představení různých aplikací EIS a také na základní popis impedance a od ní odvozených veličin, používaných pro interpretaci výsledků z provedených analýz. V experimentální části bylo provedeno měření impedančního spektra roztoků želatiny, PVA, PVP a PEO. S využitím konduktometru a vztahů představených v teoretické části byla ověřena důvěryhodnost naměřených spekter. Na závěr byl zkoumán vliv přítomnosti kyseliny v roztocích PVA na naměřená data, která byla porovnána se subjektivním pozorováním jejich zvláknitelnosti střídavým elektrickým polem.

Klíčová slova

EIS, elektrické zvláknování, polymerní roztoky, dielektrická relaxační spektroskopie

Abstract

This thesis deals with the use of electrochemical impedance spectroscopy to study the dielectric properties of polymer solutions with respect to AC electrospinning. The theoretical part is focused on the introduction of various applications of EIS and also on the basic description of impedance and the quantities derived from it, used for the interpretation of the results from the performed analyses. Measurements of the impedance spectra of gelatin, PVA, PVP and PEO solutions were performed in this work. Using a conductivity meter and the relations presented in the theoretical section, the reliability of the measured spectra was verified. Finally, the effect of the presence of acid in PVA solutions on the measured data was investigated and compared with the observation of their spinnability by AC electrospinning.

Key words

EIS, electrospinning, polymer solutions, dielectric relaxation spectroscopy

Obsah

Abstrakt.....	5
1 Úvod.....	13
2 Teoretická část.....	16
2.1 Impedanční spektroskopie a její aplikace	16
2.1.1 Charakterizace materiálů.....	16
2.1.2 Charakterizace baterií.....	19
2.1.3 Aplikace v medicíně a biologii.....	21
2.1.4 Senzory založené na principu impedanční spektroskopie	22
2.1.5 Dielektrická relaxační spektroskopie.....	23
2.2 Impedance	25
2.2.1 Veličiny související s impedancí.....	26
2.3 Modely náhradních obvodů.....	27
2.3.1 Speciální obvodové prvky.....	29
2.3.2 Randlesův náhradní obvod	31
3 Experimentální část.....	33
3.1 Seznam použitých přístrojů a materiálů.....	33
3.1.1 Použité chemikálie.....	33
3.1.2 Použité přístroje.....	34
3.2 Metody práce.....	34
3.2.1 Měření impedance	34
3.2.2 Pozorování zvláknitelnosti.....	35
3.3 Výsledky a jejich diskuze	36
3.3.1 Úvodní měření impedance	36
3.3.2 Další polymerní vzorky.....	40
3.3.3 Čištění elektrody	41
3.3.4 Měření měrné vodivosti	42

3.3.5	Charakterizace polymeru pomocí EIS.....	46
3.3.6	Zvláknování střídavým elektrickým polem.....	55
4	Závěr.....	57

Seznam obrázků

Obrázek 2.1: Polymerní nanokompozit s obsahem CNT (a) Bez působení tlaku – dochází k tunelování, převládá kapacitní chování. (b) Kompozit pod tlakem – převládá odporové chování díky kontaktu mezi CNTs (Kanoun 2018).....	18
Obrázek 2.2: Impedanční spektrum 10 m koaxiálního kabelu s různým koncovým odporem. Amplituda je ovlivněna koncovým odporem a perioda je ovlivněna polohou poruchy (Shi a Kanoun 2013).....	19
Obrázek 2.3: Typické impedanční spektrum baterie ve formě Nyquistova diagramu. Upraveno z (Kanoun 2018).....	20
Obrázek 2.4: Nyquistův diagram hovězího masa v průběhu času (Guermazi et al. 2014).....	21
Obrázek 2.5: Struktura elektrod pro různé kapacitní senzory založené na měření impedančního spektra (Kanoun 2018)	22
Obrázek 2.6: Struktura elektrod pro různé indukční senzory založené na měření impedančního spektra (Kanoun 2018)	23
Obrázek 2.7: Dielektrické relaxační spektrum polymethylmethakrylátu prezentováno pomocí permitivity. Ve spektru jsou jasně pozorovatelné dvě oblasti relaxace (Barsoukov a Macdonald 2018)	24
Obrázek 2.8: Graf impedance jako planárního vektoru v komplexní rovině (Barsoukov a Macdonald 2018)	26
Obrázek 2.9: (a) a (d) jsou příklady náhradních obvodů, (b) a (e) jsou k nim příslušné Nyquistovy diagramy impedance, (c) a (f) jsou k nim příslušné Nyquistovy diagramy admitance.....	29
Obrázek 2.10: Uniformní vedení sestávající ze série rezistorů a paralelních kondenzátorů (Barsoukov a Macdonald 2018).....	30
Obrázek 2.11: Nyquistův diagram Warburgova difuzního prvku. Vlastní tvorba podle literatury	30
Obrázek 2.12: Nyquistův diagram prvku CPE při různých hodnotách α . Vlastní tvorba podle literatury.....	31

Obrázek 2.13: Schéma Randlesova náhradního obvodu používaného pro aproximaci dat EIS (Pfeiffer et al. 2022)	32
Obrázek 2.14: Nyquistův diagram Randlesova obvodu s korespondujícím eliptickým fitem v oblasti difuze (modrá křivka) (Pfeiffer et al. 2022)	32
Obrázek 3.1: Příklad MFLI od firmy Zurich Instruments používaný pro EIS (vlevo) a schéma komory pro tekuté vzorky (vpravo).	34
Obrázek 3.2: Schéma zvláknovací aparatury. 1) lineární dávkovač 2) injekční stříkačka s polymerem 3) jehla připojená ke zdroji vysokého napětí 4) kolektor..	35

Seznam tabulek

Tabulka 2.1: Obvodové prvky používané v náhradních obvodech EIS (Orazem a Tribollet 2017)	28
Tabulka 3.1: Výsledky XRF analýzy elektrod	42
Tabulka 3.2: Tabulka porovnání konduktivit získaných měření pomocí konduktometru a přepočtem z impedančního spektra.....	46

Seznam grafů

Graf 3.1: Impedanční spektrum 10% roztoku PVA, šířka vrstvy je 2,8 mm.....	36
Graf 3.2: Impedanční spektrum 10% roztoku PVA při různé tloušťce měřené vrstvy	37
Graf 3.3: Impedanční spektrum 1,5% roztoku želatiny včetně fáze, d=2,3 mm.....	37
Graf 3.4: Graf konduktivity (nahore) a Nyquistův diagram (dole) 1,5% roztoku želatiny, d=2,3 mm.....	38
Graf 3.5: (a) impedanční spektrum 1,5% roztoku želatiny při 13 °C (b) Nyquistův diagram (Pelc et al. 2011)	39
Graf 3.6: Impedanční spektrum 40% roztoku PVP včetně fáze, d=2,5 mm.....	40
Graf 3.7: Impedanční spektrum 10% roztoku PVA včetně fáze, d=3,136 mm	41
Graf 3.8: Impedanční spektrum 10% roztoku PVA v nové dávce destilované vody, d=3,583 mm	43
Graf 3.9: Impedanční spektrum demineralizované vody, d=2,6 mm.....	43
Graf 3.10: Impedanční spektrum 1,5% roztoku želatiny v demineralizované vodě (nehoře) impedanční spektrum 10% roztoku PVA v demineralizované vodě (dole)	44
Graf 3.11: Graf reálné části vodivosti pro demineralizovanou vodu, kohoutkovou vodu, 10% roztok PEO, 10% roztok methocelu E5 a 10% roztok PVA.....	45
Graf 3.12: Impedanční spektrum řady 10% roztoků PVA s přídatkem H ₂ SO ₄	46
Graf 3.13: Průběh fáze v závislosti na frekvenci řady 10% roztoků PVA s přídatkem H ₂ SO ₄	47
Graf 3.14: Reálná část konduktivity v závislosti na frekvenci řady 10% roztoků PVA s přídatkem H ₂ SO ₄	47
Graf 3.15: Imaginární část konduktivity v závislosti na frekvenci řady 10% roztoků PVA s přídatkem H ₂ SO ₄	48
Graf 3.16: Reálná část permitivity řady 10% roztoků PVA s přídatkem H ₂ SO ₄	48
Graf 3.17: Imaginární část permitivity řady 10% roztoků PVA s přídatkem H ₂ SO ₄	49

Graf 3.18: Ztrátový úhel $\tan\delta$ řady 10% roztoků PVA s přídavkem H_2SO_4	49
Graf 3.19: Imaginární část elektrického modulu řady 10% roztoků PVA s přídavkem H_2SO_4	50
Graf 3.20: Impedanční spektrum pH řady 10% roztoků PVA	52
Graf 3.21: Průběh fáze v závislosti na frekvenci pH řady 10% roztoků PVA	52
Graf 3.22: Reálná část konduktivity pH řady 10% roztoků PVA	53
Graf 3.23: Imaginární část konduktivity pH řady 10% roztoků PVA.....	53
Graf 3.24: Reálná část permitivity pH řady 10% roztoků PVA	54
Graf 3.25: Imaginární část permitivity pH řady 10% roztoků PVA.....	54
Graf 3.26: Ztrátový úhel $\tan\delta$ pH řady 10% roztoků PVA.....	55
Graf 3.27: Elektrický modulus pH řady 10% roztoků PVA.....	55

Seznam zkratk a symbolů

BIS	bioelektrická impedanční spektroskopie	
CNTs	uhlíkové nanotrubičky	
CPE	konstantní fázový prvek	
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie	
ENR25	epoxidovaná přírodní guma obsahující 25 mol% epoxidových skupin	
FFM	hmotnost tkáně bez tuku	
IS	impedanční spektroskopie	
MWCNTs	vícetěnné uhlíkové nanotrubičky	
PEO	polyethylenoxid	
PVA	polyvinylalkohol	
PVP	polyvinylpyrrolidon	
SoC	stav nabití	
SoH	stav zdraví	
XRF	rentgenová fluorescence	
A	plocha elektrody	(m ²)
C ₀	geometrická kapacita vakua	(F)
d	tloušťka měřené vrstvy	(m)
I	proud	(A)
R	odpor	(Ω)
U	napětí	(V)
X	reaktance	(Ω)
Y*	komplexní admittance	(S)
Z	impedance	(Ω)
Z*	komplexní impedance	(Ω)
Z'	reálná část impedance	(Ω)
Z''	imaginární část impedance	(Ω)
σ*	komplexní konduktivita	(S·m ⁻¹)
σ'	reálná část konduktivity	(S·m ⁻¹)
σ''	imaginární část konduktivity	(S·m ⁻¹)
θ	fázový posun	(°)
ω	úhlová frekvence	(rad·s ⁻¹)

j	imaginární jednotka
M^*	komplexní elektrický modulus
M'	reálná část elektrického modulu
M''	imaginární část elektrického modulu
$\tan \delta$	ztrátový úhel
ϵ_0	permitivita vakua
ϵ^*	komplexní relativní permitivita
ϵ'	reálná část relativní permitivity
ϵ''	imaginární část relativní permitivity

1 Úvod

V posledních letech došlo v oblasti polymerní vědy k významnému pokroku, který nabízí nové možnosti pro různé aplikace od materiálového inženýrství až po biotechnologie. Mezi různými technikami používanými pro výrobu polymerních materiálů vzrůstá zájem také o metodu zvlákňování střídavým elektrickým polem. Tento relativně stále málo prozkoumaný způsob přípravy polymerních vrstev nabízí široké potenciální využití. Impedanční spektroskopie se během posledních přibližně dvaceti let ukázala jako velice silný nástroj pro studium chování materiálů a jejich systémů v elektrickém poli. Jednou z aplikačních oblastí je také využití pro dielektrickou relaxační spektroskopii. Zkoumání tohoto chování prohlubuje základní porozumění polymerů i jejich roztoků, ale má také možnost přinést revoluční poznatky o procesech, jako je například právě zvlákňování střídavým elektrickým polem.

Cílem práce je prozkoumat použití impedanční spektroskopie k odhalení podstaty dielektrických relaxačních jevů v polymerních roztocích a jejich možných důsledků pro spinning střídavým elektrickým polem. Prozkoumáním komplexního vztahu mezi elektrickými vlastnostmi a zvlákňovitostí polymerních roztoků se tento výzkum snaží přispět k vývoji a optimalizaci účinnějších technik zvlákňování střídavým elektrickým polem.

Důsledky práce však přesahují rámec pouze zvlákňování střídavým elektrickým polem, protože pochopení dielektrického relaxačního chování polymerů může být přínosem i pro další oblasti, jako je materiálová věda, energetika, ale i medicína. Výsledky této studie mají kapacitu otevřít nové cesty pro pokročilé techniky zpracování polymerů a umožnit výrobu funkčních materiálů se zlepšenými vlastnostmi.

Tato diplomová práce představuje první krok k odhalení potenciálu impedanční spektroskopie jako účinné charakterizační techniky pro polymerní roztoky. Doufám, že tento výzkum prostřednictvím experimentálního měření a následné analýzy přispěje k rozvoji znalostí v oblasti polymerní vědy a bude inspirací pro další výzkum dielektrického chování polymerních roztoků.

2 Teoretická část

2.1 Impedanční spektroskopie a její aplikace

Komplexní impedance materiálu či systému nám poskytuje informaci o jeho složení, rozhraní a geometrii a umožňuje sledovat změnu ve zkoumaném materiálu. Především je účinná pro zkoumání jejich elektrických a elektrochemických vlastností. Impedanční spektroskopie je neinvazivní metodou díky nízké amplitudě použitého budícího signálu. Impedanční spektroskopie je spojována především s charakterizací materiálů a systémů v laboratorním prostředí, nicméně je dnes čím dále častěji využívána také k dynamickým měřením ve vestavěných či přenosných řešeních, a to díky příznivému vývoji v mikroelektronice. Tato metoda je velice účinným nástrojem s potenciálním uplatněním v mnoha směrech, například při charakterizaci stavu baterií (Mc Carthy et al. 2021), při studiu koroze materiálů (Zarrok et al. 2012), v sensorových aplikacích (Fendri et al. 2017; Gruden et al. 2014), při charakterizaci materiálů (Sanli et al. 2016; Chan a Kammer 2018) a dalších.

2.1.1 Charakterizace materiálů

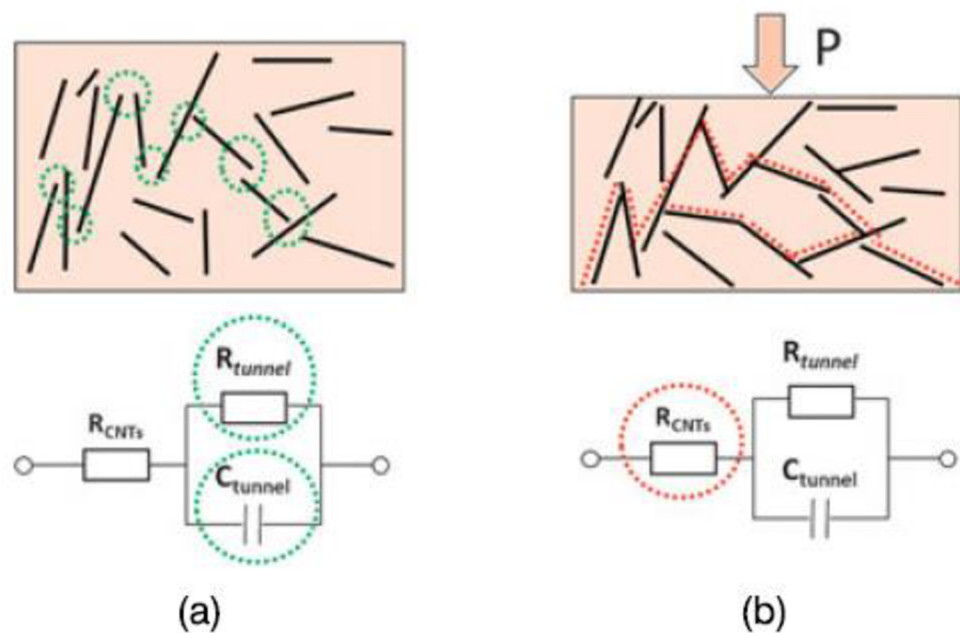
Pro materiály nám impedanční spektroskopie umožňuje charakterizaci komplexních elektrických vlastností včetně odporového, kapacitního i indukčního chování. Například Sanli et al. (2016) použil elektrochemickou impedanční spektroskopii (EIS) pro zkoumání piezorezistivních vlastností kompozitu s vícestěnnými uhlíkovými nanotrubicemi (MWCNTs). Přičemž předtím Parmar et al. (2013) nepřímo kvantifikoval vliv uspořádání uhlíkových nanotrubic (CNTs) na schopnost napětového snímání pomocí kompozitů s CNTs.

EIS se tomto kontextu dá použít například pro hloubkovou charakterizaci nanokompozitů za účelem optimalizace jejich některých vlastností. Například pro velmi citlivé tlakové a napěťové senzory na bázi polymerního nanokompozitu s CNTs. Pro takové aplikace je důležité, aby byl nanokompozit na perkolačním prahu. To je mez, při které je koncentrace plniva kompozitu taková, že téměř nedochází ke kapacitní vodivosti. Tato koncentrace způsobuje vysokou tlakovou citlivost

kompozitu, protože při zvýšení tlaku dochází ke zkracování vzdáleností mezi plnivem, a tedy ke skokovému nárůstu vodivosti (Sanli et al. 2016; Bouhamed et al. 2017).

Perkolační práh je obtížné přesně experimentálně stanovit, kvůli kolísání parametrů během procesu přípravy daného materiálu. EIS je vhodná metoda pro stanovení perkolačního prahu, protože poskytuje informaci o odporovém i kapacitním chování. Zejména důležitou je imaginární část impedance. Její interpretací lze získat informaci o průměrné vzdálenosti mezi částmi plniva kompozitu, jak je vidět na obrázku 2.1. V práci od Sanli et al. (2016) je ukázáno, že nanokompozit pod perkolačním prahem vykazuje téměř pouze kapacitní chování, naopak nad perkolačním prahem výrazně dominuje chování odporové

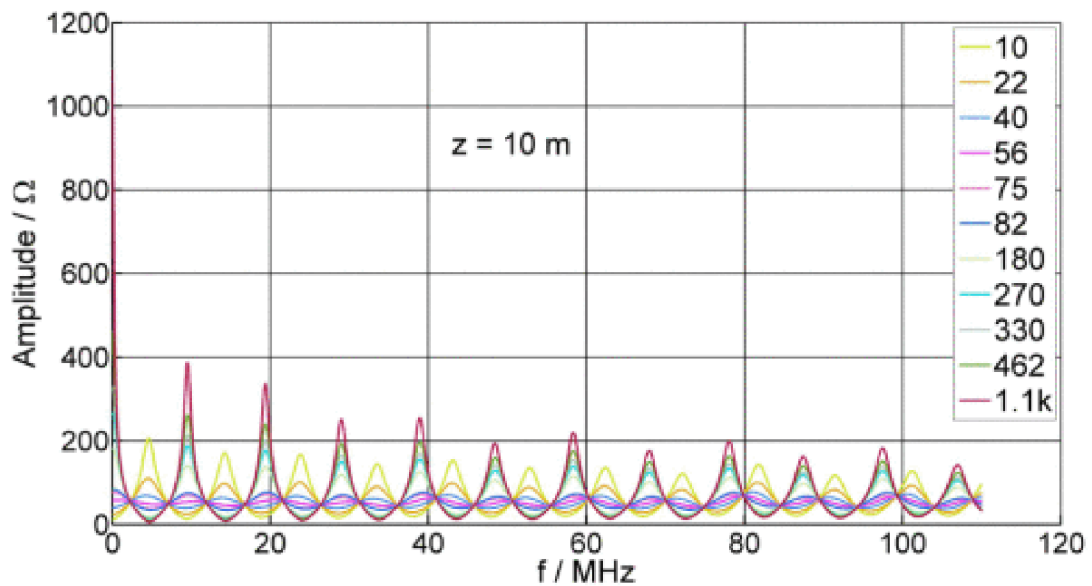
Impedanční spektroskopie (IS) také umožňuje kvantitativní charakterizaci korozních procesů nebo naopak vyhodnocení efektivity ochranných anti-korozních vrstev na běžně korodujících kovech. Je možné stanovit například povrchové a materiálové změny z důvodu vystavení koroznímu prostředí, dále předpovídat životnost korozní ochrany, identifikaci korozních procesů vedoucích k selhání materiálu nebo měření absorpce vody ochranným nátěrem. Již zmíněnou důležitou výhodou je právě nedestruktivní charakter metody. Tato vlastnost dovoluje dlouhodobé sledování materiálu a na něj působících vnějších jevů za účelem studia například právě korozní kinetiky (Bierwagen et al. 2003; Zarrok et al. 2012).



Obrázek 2.1: Polymerní nanokompozit s obsahem CNTs (a) Bez působení tlaku – dochází k tunelování, převládá kapacitní chování. (b) Kompozit pod tlakem – převládá odporové chování díky kontaktu mezi CNTs (Kanoun 2018)

Další oblastí uplatnění IS při charakterizaci materiálů je možnost jejího použití při hledání vad v kabeláži. V dnešní době vede používání velkého množství kabelů, ať už v automobilovém, produkčním či komunikačním průmyslu, k problémům s jejich údržbou. Hlavně je v těchto odvětvích potřebná rychlá detekce a lokalizace poruch v kabeláži. Pro tento účel existuje několik metod, nejvíce používanou je reflektometrie, což je metoda založená na vysílání vysokofrekvenčního pulzu skrze zkoumaný kabel. Odražený signál je pak použit pro detekci poruchy. Nevýhodou této metody je potřeba přesně znát materiál a geometrii kabelu. Další nevýhodou je signál samotný, neboť musí být velice přesný a kvalitní (Kanoun 2018).

Shi a Kanoun (2013; 2014) navrhují IS jako novou metodu pro identifikaci pozice i typu poruchy kabelů. Inovací tohoto přístupu je, že umožňuje na základě hodnoty impedance s velkou přesností stanovit místo poruchy (viz obrázek 2.2) i její typ. Imaginární část impedance umožňuje právě stanovení typu poruchy. V případě otevřeného obvodu je zkoumanou veličinou kapacita. V obvodu nakrátko je zkoumanou veličinou indukčnost kabelu.



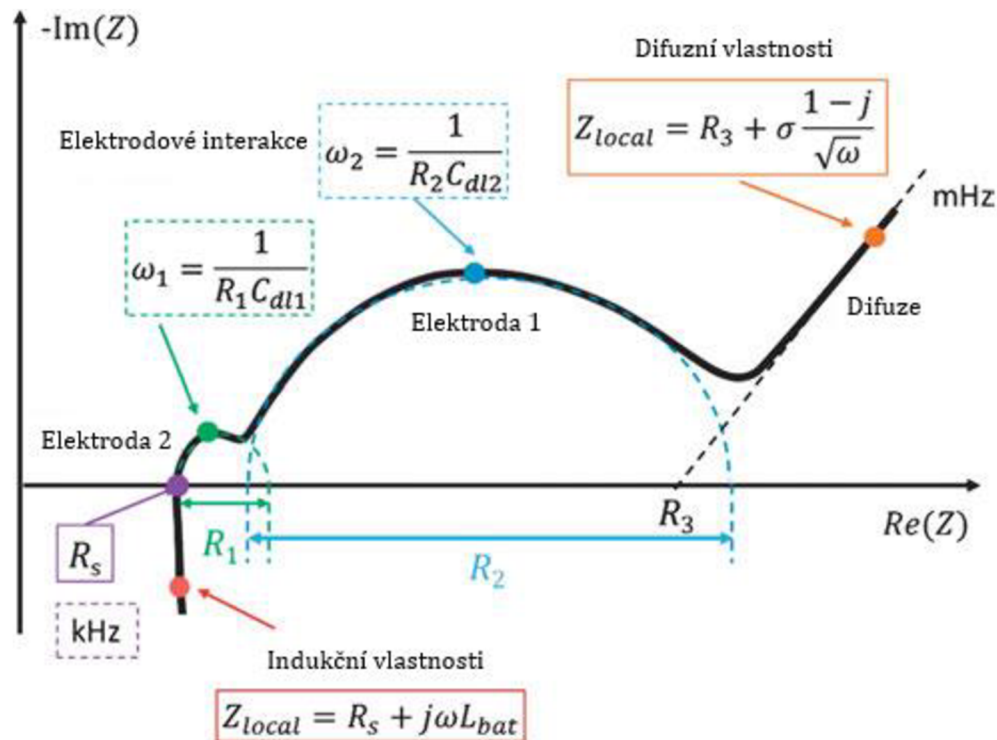
Obrázek 2.2: Impedanční spektrum 10 m koaxiálního kabelu s různým koncovým odporem. Amplituda je ovlivněna koncovým odporem a perioda je ovlivněna polohou poruchy (Shi a Kanoun 2013)

2.1.2 Charakterizace baterií

Moderní bateriové systémy potřebují ke svému správnému fungování různé informace, například informaci o stavu nabití (State of Charge), zdraví baterie (State of Health) a vnitřní teplotu. Běžný způsob vyhodnocování SoC je jednoduše pomocí měření napětí článků. V případě lithiových baterií je ale křivka závislosti mezi stavem nabití a napětím velmi plochá a je tak obtížné tímto způsobem SoC s přesností zjistit. Alternativním způsobem určení SoC je kontinuální měření proudu z baterie v čase. Spolu s informací o kapacitě baterie je možné SoC odečíst. Bohužel i tato metoda má své limity, a to sice omezenou frekvenci odečtu proudu. Náhlé proudové impulzy tedy nemusí být zahrnuty, a tak se měřený a skutečný stav nabití postupně rozcházejí.

V poslední době se EIS ukázala jako vhodná metoda pro určování těchto kritických parametrů. A to díky změnám v impedanci v průběhu stárnutí baterie, v závislosti na vnitřní teplotě i na stavu nabití. EIS měření má další výhodu v tom, že není vyžadováno jakékoliv cyklování baterie. Impedanční spektrum baterie zahrnuje informaci o elektrolytu, difuzní vrstvě i elektrodové interakci, jak je vidět na obrázku 2.3. Při nízkých frekvencích (v řádu mHz) jsou dominantními efekty migrace a difuze

iontů. Ve středních frekvencích jsou prominentní elektrodové interakce. Ve vyšších frekvencích jsou pak pozorované indukční vlastnosti.



Obrázek 2.3: Typické impedanční spektrum baterie ve formě Nyquistova diagramu. Upraveno z (Kanoun 2018)

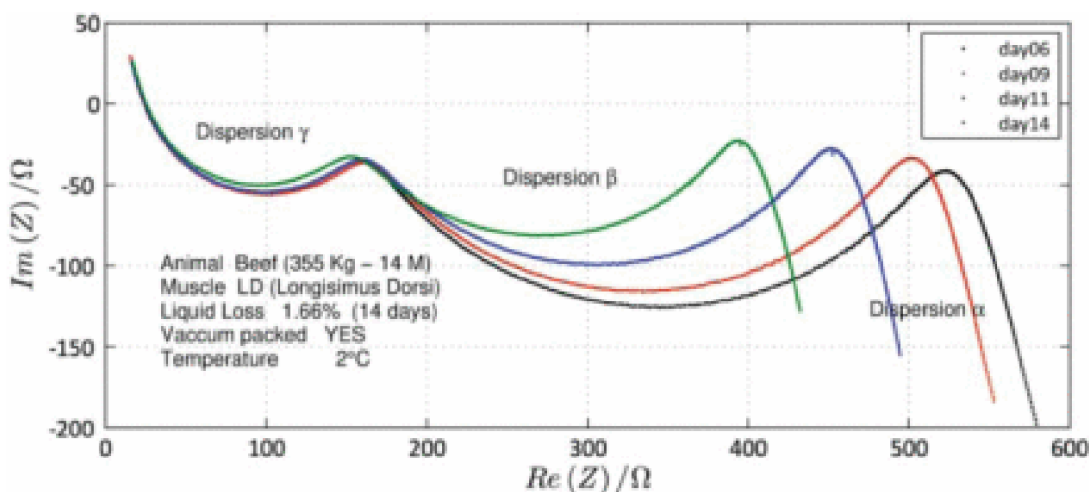
Impedanční analýza poskytuje kritické informace, nicméně její použití není bez komplikací. Běžné laboratorní přístroje, které umožňují měřit s potřebnou přesností mají své rozměry a běžně nejsou přenosné. Při samotném měření je pak především v nízkých frekvencích v řádu mHz potřeba dlouhá doba, která přináší riziko mírného nabíjení nebo vybíjení baterie a tím změnu jejího stavu. Dalším problémem je velmi nízká hodnota impedance, která je potřeba změřit s co nejvyšší přesností. Jistou výzvou při modelování chování jsou také jednotlivé efekty (viz obrázek 2.3), které se mohou ve spektru překrývat.

Technický pokrok v elektronice ukazuje na možnost zmenšených zabudovaných EIS analyzátorů přímo do bateriového systému podobně jako bylo představeno v (Otto et al. 2012). Tento vývoj umožňuje měření spektra v reálném čase, pro použití v moderních inteligentních bateriových systémech (Kanoun 2018; Mc Carthy et al. 2021; Srivastav et al. 2017)

2.1.3 Aplikace v medicíně a biologii

Bioelektrická impedanční spektroskopie je metoda vhodná pro charakterizaci tkání. V porovnání s klasickými metodami používanými v medicíně (ultrazvuk, optická spektroskopie, rentgen) je BIS principiálně jednoduchá a neškodná. BIS může poskytnout informaci například o stavu některých tkání (Sanchez et al. 2013), je možné ji využít pro stanovení FFM (Fat-Free Mass), celkové tělesné vody, extracelulární a intracelulární vody (Kyle 2004).

Kromě použití přímo pro živé tkáně byla impedanční spektroskopie využita i ve spojení s potravinami. Konkrétně pro charakterizaci svalové tkáně v mase. Impedance svalů vykazuje tři oblasti v závislosti na frekvenci (α , β a γ disperze). Přičemž β disperze (v oblasti kHz-MHz) nejlépe vypovídá o stavu a čerstvosti masa, protože úzce souvisí s dielektrickými vlastnostmi buněčných membrán a jejich interakcí s okolními intra- a extracelulárními elektrolyty. Na obrázku 2.4 je vidět postupný pokles hodnoty imaginární části impedance v oblasti β disperze. Tento úbytek vypovídá o poklesu kapacity membrány v důsledku oxidace fosfolipidové vrstvy (Guermazi et al. 2014).

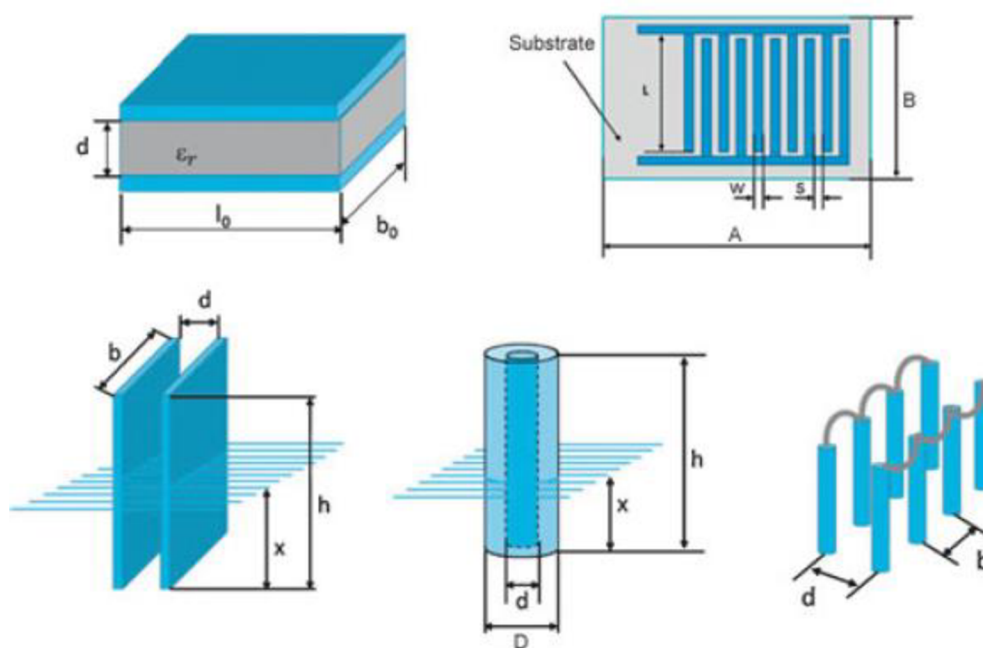


Obrázek 2.4: Nyquistův diagram hovězího masa v průběhu času (Guermazi et al. 2014)

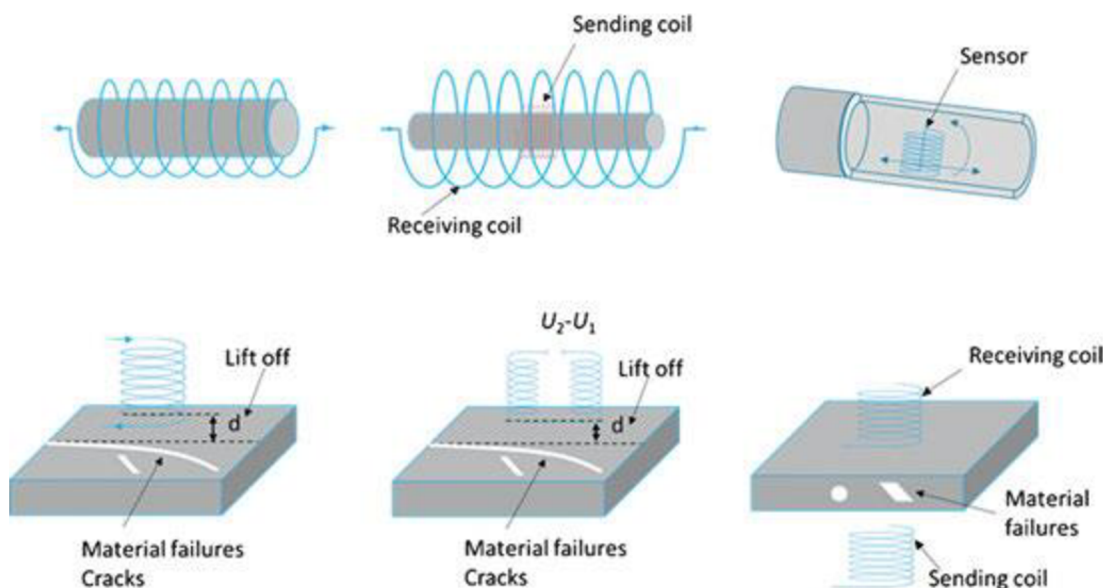
2.1.4 Senzory založené na principu impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie nachází své uplatnění také v různých senzorech. Díky již zmíněnému vývoji v mikroelektronice je možné IS použít jako nízkonákladové zabudované zařízení, které přináší celkovou informaci než pouze samotné měření odporu, kapacity nebo indukčnosti. IS tímto umožňuje realizovat multifunkční měření, kdy je jediný senzor schopen poskytovat několik hodnot najednou.

Impedanční senzory mohou mít různé podoby (viz obrázek 2.5 a 2.6) a dokáží poskytovat informaci o několika různých hodnotách. Mezi nimi je možné vyjmenovat například pozici, stav naplnění a vlhkost. Jako praktický případ je možno uvést práci od Gruden et al. (2014), který použil EIS ve spojení s cyklickou voltametrií pro analýzu optimálního dávkování detergentu do vody. Fendri et al. (2017) zase využil EIS pro stanovení obsahu vody v oleji, což je zásadní veličina při extrakci rostlinných olejů z důvodu jejich životnosti. Po extrakci je rostlinná voda od oleje běžně odstraněna použitím odstředivky. Bohužel i po tomto procesu často zůstává voda stále přítomna ve formě mikro-kapek, které jsou bohaté na bakterie. Pomocí měření pomocí EIS a z něj získané permitivity vzorku je možné jednoznačně určit přítomnost vody i změnu jejího množství v průběhu zpracování.



Obrázek 2.5: Struktura elektrod pro různé kapacitní senzory založené na měření impedančního spektra (Kanoun 2018)

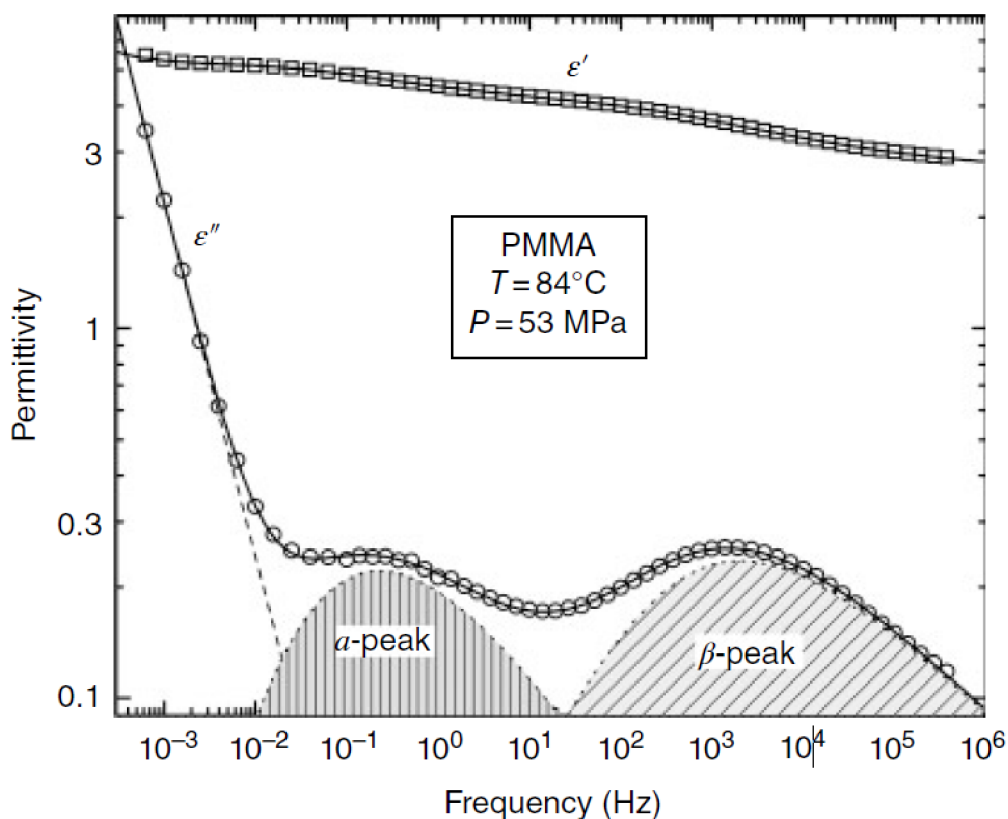


Obrázek 2.6: Struktura elektrod pro různé indukční senzory založené na měření impedančního spektra (Kanoun 2018)

Metoda EIS zaznamenala využití také oblasti biosenzorů. Signál je v tomto případě závislý hlavně na interakci mezi specifickým biologickým receptorem a cílenou látkou selektivně adsorbovanou z prostředí. Tato interakce způsobuje změnu v elektronovém přenosu na rozhraní elektrody, která je zaznamenána změnou v impedančním spektru. Tento způsob byl použit například pro detekci cytokinů (Pruna et al. 2018), pro studium adsorpce inzulinu jakožto důležitému kroku k teoretické realizaci umělé slinivky, a pro studium dalších proteinů (K'Owino a Sadik 2005).

2.1.5 Dielektrická relaxační spektroskopie

Dielektrická relaxační spektroskopie poskytuje stejnou informaci jako impedanční spektroskopie, v literatuře jsou však data většinou prezentována ve formě komplexní permitivity, jak je vidět na obrázku 2.7. Tyto data jsou pak použity pro studium dynamických procesů, jako je reorientace molekul a polymerních řetězců a pohyb dipólů uvnitř látky (Barsoukov a Macdonald 2018).



Obrázek 2.7: Dielektrické relaxační spektrum polymethylmethakrylátu prezentováno pomocí permitivity. Ve spektru jsou jasně pozorovatelné dvě oblasti relaxace (Barsoukov a Macdonald 2018)

Jako příklad lze uvést práci od Goaul (2009), který studoval dielektrickou relaxaci asfaltanů (látky získávané při frakční destilaci ropy). Bylo zjištěno, že se tyto látky chovají jako běžný vodič při frekvencích pod 10 Hz a jako ideální kondenzátor u frekvencí nad 10^5 Hz. Přejídný region je pak dominován jediným relaxačním procesem. Novější studie od Chan a Kammer (2018) se zabývala dielektrickou charakterizací polymerních elektrolytů pomocí EIS. V této práci byl porovnán systém PEO s obsahem soli LiClO_4 a epoxidovaná přírodní guma obsahující 25 mol% epoxidových skupin (ENR25). Na základě interpretace EIS dat mohli autoři usoudit, že v systému PEO+soli jsou přítomny dipóly, které jsou schopny lokalizovaného a některé i dálkového pohybu v závislosti na frekvenci. Celý systém se tak chová jako směs řetězců s částečně volnými dipóly. Naopak systém ENR25 vykazoval chování makroskopického dipólu bez elektrodové polarizace, neboť jsou dipóly silně vázané – jsou součástí řetězce.

2.2 Impedance

V této kapitole bude krátce popsán základní princip EIS spolu s vysvětlením významu impedance a z ní odvozených veličin. Závěr kapitoly se bude věnovat shrnutí principů a využití elektrických náhradních obvodů, jakožto modelů pro popis materiálů a jejich systémů.

Elektrická impedance je fyzikální veličina značená Z . Je veličinou komplexní a obsahuje tedy reálnou a imaginární část. Reálná část se značí R nebo Z' a nazývá se rezistence. Imaginární část se značí X nebo Z'' a nazývá se reaktance

$$Z^*(\omega) = R(\omega) + jX(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad 2.1$$

Hodnota impedance se zjišťuje aplikací monochromatického signálu $u(t)$, který je popsán rovnicí

$$U(t) = Um \cdot \sin(\omega t) \quad 2.2$$

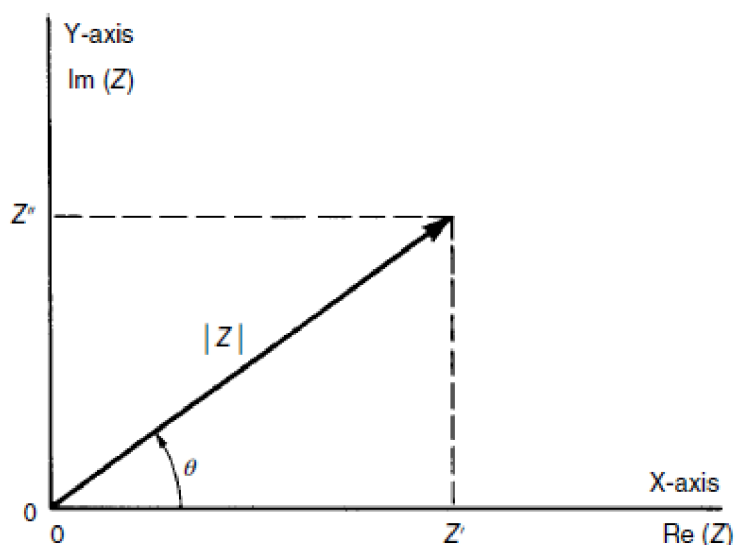
kde Um je amplitudou napětí a $\omega=2\pi f$ je úhlová frekvence. Měřenou veličinou je potom odezva systému v podobě proudu popsaného rovnicí

$$I(t) = Im \cdot \sin(\omega t + \theta) \quad 2.3$$

kde Im je amplitudou proudu a θ je fázový posun mezi napětím a proudem v radiánech. Výsledná hodnota impedance se poté vypočítá jako poměr rovnic 2.2 a 2.3, tedy $Z^*(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)}$.

Jednotlivé složky impedance se pak díky vlastnostem komplexních čísel viz obrázek 2.8 získá jako

$$Z' = |Z| \cos(\theta) \quad \text{a} \quad Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad 2.4$$



Obrázek 2.8: Graf impedance jako planárního vektoru v komplexní rovině (Barsoukov a Macdonald 2018)

2.2.1 Veličiny související s impedancí

Impedance je z definice komplexní a pouze reálných hodnot nabývá jedině v případě, že $\theta = 0$ a Z' je nezávislé na frekvenci, čímž je následně $Z(\omega) = Z' = R$. Takový případ nastává u ideálního odporu.

Pro interpretaci dat získaných impedanční spektroskopii se kromě samotné impedance používají i veličiny, které se z impedance dají odvodit. Mezi ně patří admitance značená Y , která se z impedance počítá jako její převrácená hodnota

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = Y'(\omega) + jY''(\omega) \quad 2.5$$

kde exponent „*“ značí komplexní charakter veličiny. Další používanou veličinou je elektrický modulus M , který s impedancí souvisí vztahem

$$M^*(\omega) = j\omega C_0 Z^*(\omega) = M'(\omega) + jM''(\omega) \quad 2.6$$

kde $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}$ je kapacita, kterou by mělo vakuum se stejné geometrii. A je zde plocha kruhové elektrody a d je tloušťka vrstvy. Hodnota M'' , kvůli své úměrnosti s reálnou částí impedance Z' , podává informaci o „elektrické“ relaxaci pohyblivých dipólů, přičemž se jedná o dálkové interakce a pohyb. S hodnotou impedance dále souvisí relativní permitivita ε (v literatuře někdy dielektrická konstanta)

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*(\omega)} = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad 2.7$$

Hodnota reálné části permitivity ε' indikuje schopnost materiálu vratně ukládat energii z působícího vnějšího střídavého elektrického pole. Imaginární část permitivity ε'' pak dodává informaci o ztrátách energie v materiálu. Ke ztrátám dochází v důsledku spotřebování energie na pohyb a reorientaci nabitých částic a dipólů, část je přitom ztracena také přeměnami na energii tepelnou. Další související veličinou je komplexní konduktivita σ . Ta se vypočítá z permitivity podle rovnice

$$\sigma^*(\omega) = \frac{d}{A \cdot Z^*(\omega)} \quad 2.8$$

Běžněji je však užíván vztah pro výpočet z relativní permitivity

$$\sigma^*(\omega) = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad 2.9$$

Reálná část měrné vodivosti σ' vypovídá o pohybu nábojů, imaginární část σ'' v důsledku úměrnosti s ε' naopak reflektuje ukládání náboje.

Z permitivit a modulů lze dále získat ztrátový úhel $\tan \delta$. Tato veličina popisuje poměr mezi pohybem dipólu a energie v nich uložené. Běžně dosahuje maximální hodnoty v okolí charakteristické frekvence, při které je hodnota imaginární části impedance na svém minimu. Toto maximum se objevuje z důvodu hromadění náboje v okolí rozhraní (Barsoukov a Macdonald 2018). Ztrátový úhel se tedy vypočítá jako


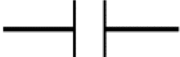


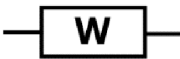

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{M''}{M'} \quad 2.10$$

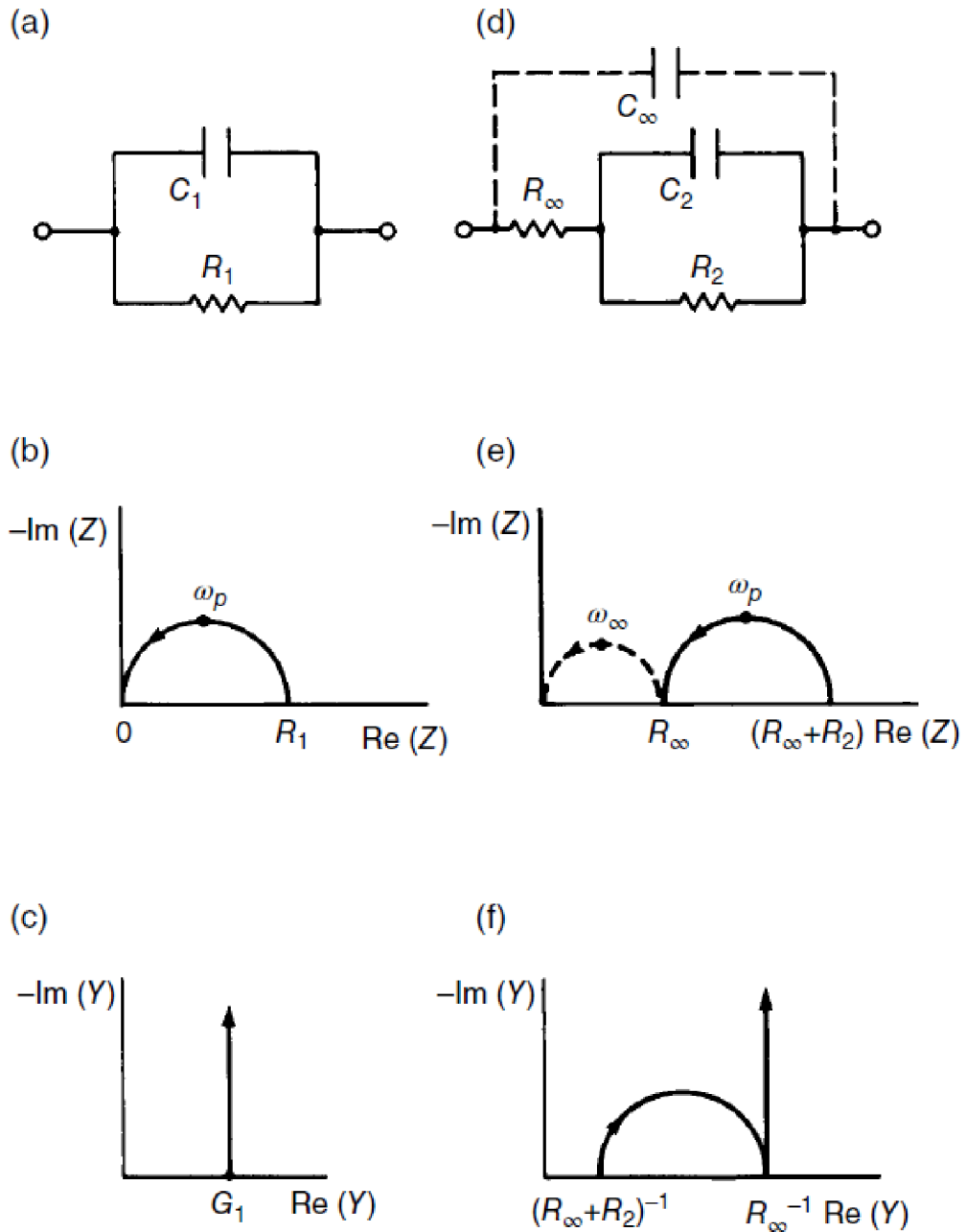
2.3 Modely náhradních obvodů

Detailní fyzikální model všech procesů probíhajících v systému elektroda-materiál v přítomnosti střídavého elektrického pole není běžně možné z důvodu komplexity problému sestavit. Alternativním přístupem se tak stala snaha experimentální impedanční data aproximovat impedančním chováním náhradního elektrického obvodu, sestaveného z ideálních obvodových prvků jako jsou odpory, kondenzátory a případně cívky. V takovém modelu reprezentuje odpor vodivostní chování systému. Analogicky modelují kondenzátory a cívky polarizaci náboje v systému a také adsorpci náboje a následnou tvorbu elektrické dvojvrstvy v rozhraní elektrody.

Příklad jednoduchých náhradních obvodů a jejich impedančního a admitančního spektra je vidět v obrázku 2.9 (Barsoukov a Macdonald 2018).

Tabulka 2.1: Obvodové prvky používané v náhradních obvodech EIS (Orazem a Tribollet 2017)

Obvodový prvek	Používaný symbol	Hodnota impedance
Rezistor (R)		$Z_R = R$
Kondenzátor (L)		$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$
Cívka (L)		$Z_L = j\omega L$
Konstantní fázový prvek (CPE, Q)		$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$
Warburgův prvek (W, Ws)		$Z_W = \frac{W}{(j\omega)^{0,5}}$
Gerischerův prvek (G)		$Z_G = \frac{G}{(k + j\omega)^{0,5}}$



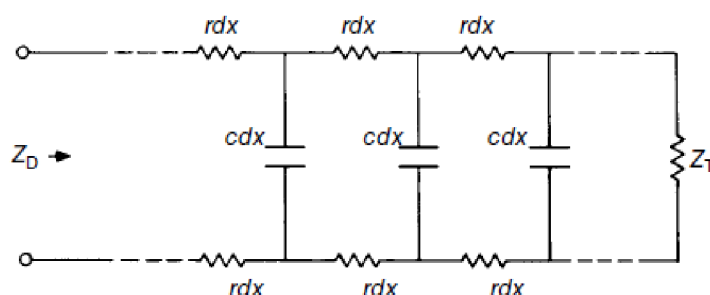
Obrázek 2.9: (a) a (d) jsou příklady náhradních obvodů, (b) a (e) jsou k nim příslušné Nyquistovy diagramy impedance, (c) a (f) jsou k nim příslušné Nyquistovy diagramy admittance

2.3.1 Speciální obvodové prvky

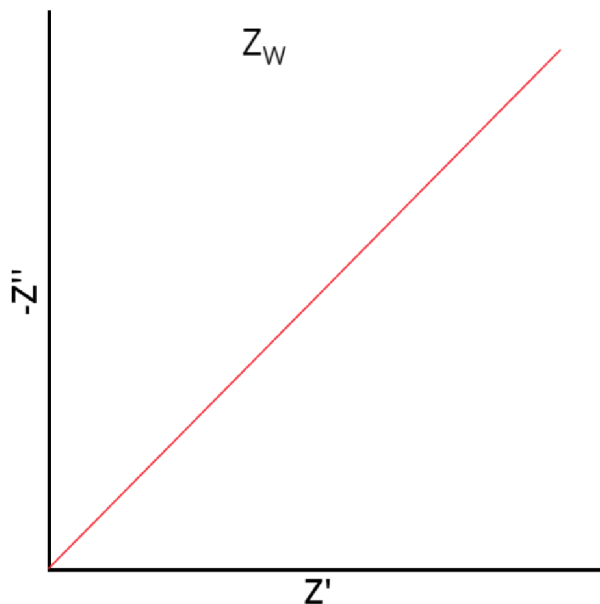
Fyzikální interpretace speciálních prvků používaných v náhradních obvodech, jako je Warburgova a Gerischerova impedance a konstantní fázový prvek (CPE), je již více komplikovaná. Jsou nicméně zásadní pro pochopení a správnou interpretaci

impedančních spekter. Přehled používaných prvků a k nim příslušející impedance jsou v tabulce 2.1.

Elektrolytická cela nebo zkoumaný dielektrický vzorek mají vždy koncové rozměry. Tato skutečnost souvisí s jedním z „distribuovaných“ obvodových prvků. Tento prvek se objevuje ve spojitosti s difúzí a je označován jako **Warburgův difuzní prvek** Z_W . Je analogem impedance rovnoměrně poskládaného RC vedení s koncovou délkou, jako je vidět na obrázku 2.10. Nyquistův diagram impedance Warburgova prvku má podobu šikmé čáry pod úhlem 45° (obrázek 2.11)



Obrázek 2.10: Uniformní vedení sestávající ze série rezistorů a paralelních kondenzátorů (Barsoukov a Macdonald 2018)

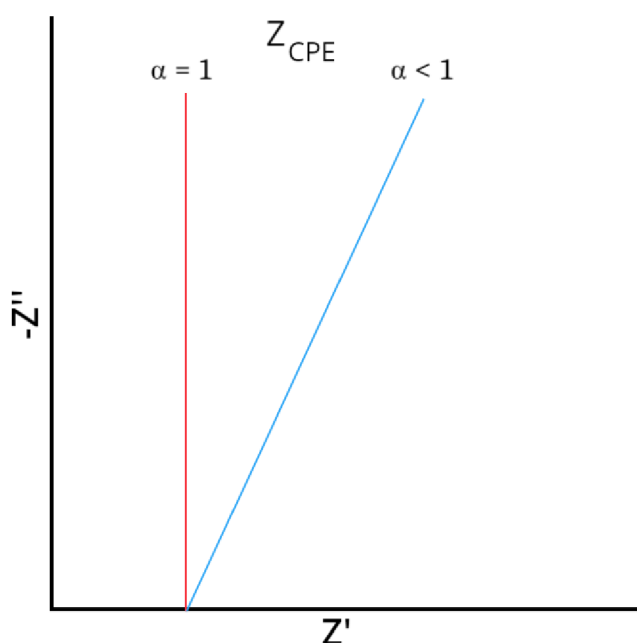


Obrázek 2.11: Nyquistův diagram Warburgova difuzního prvku. Vlastní tvorba podle literatury

Dalším prvkem je **Gerischerův difuzní prvek** Z_G , který sdílí některé vlastnosti s prvkem Warburgovým. Používá se pro případy, kdy se elektricky aktivní součást systému účastní chemické reakce celku. Pokud by se v obrázku 2.10 přidal

k paralelním kondenzátorům také paralelní odpor, potom by takový obvod analogicky reprezentoval impedanční chování Gerischerova prvku.

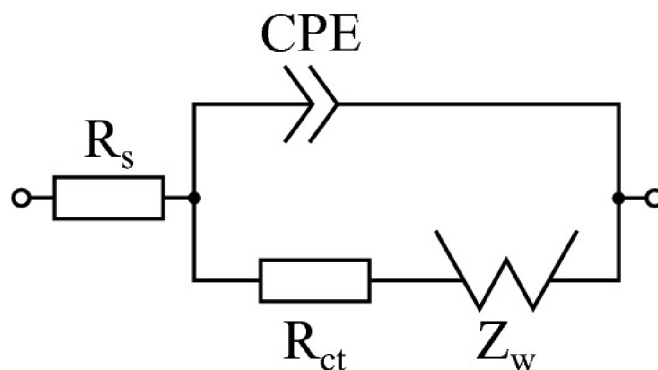
Posledním speciálním prvkem je **Konstantní fázový prvek** (CPE). Souvisí se skutečností, že mikroskopické jsou materiálové vlastnosti často distribuované skrze systém nerovnoměrně. Příkladem může být třeba rozhraní pevného vzorku a elektrody. Běžně je předpokládáno rozhraní hladké, na mikroskopické úrovni však může obsahovat velké množství povrchových defektů, lokálních nábojových nehomogenit a míst s adsorbovanými látkami. CPE se také používá k modelování kapacity elektrické dvojvrstvy (Barsoukov a Macdonald 2018).



Obrázek 2.12: Nyquistův diagram prvku CPE při různých hodnotách α . Vlastní tvorba podle literatury

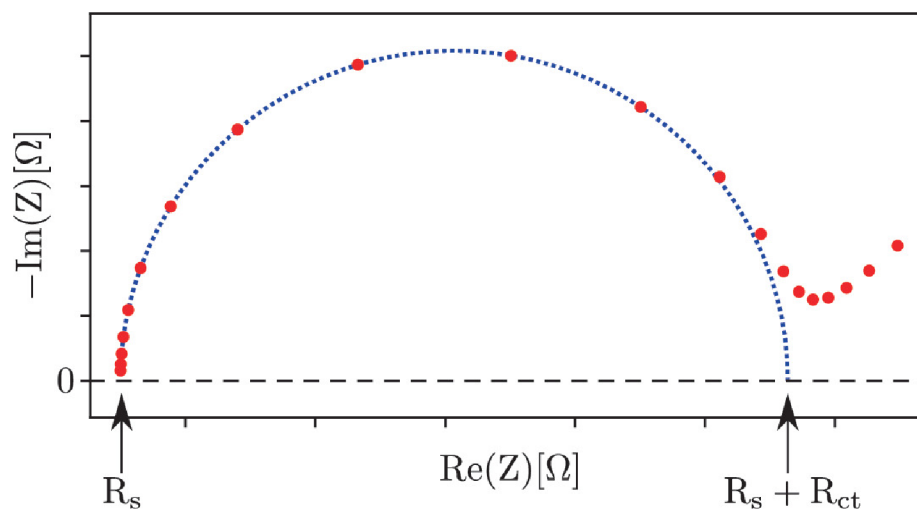
2.3.2 Randlesův náhradní obvod

Jedním z nejdůležitějších a nejvíce používaných náhradních obvodů pro charakterizaci chování elektrochemických systémů je Randlesův obvod. Je tvořený předřazeným odporem elektrolytu R_s , odporem difúzí R_{ct} , kondenzátorem dvojvrstvy C_{dl} a Warburgovým difúzním prvkem Z_w viz obrázek 2.13. Série R_{ct} a Z_w popisuje impedanci iontové výměny mezi elektrolytem a vodivou elektrodou. C_{dl} je často z důvodu přiznání reálných podmínek experimentu nahrazován konstantním fázovým prvkem Z_{CPE} .



Obrázek 2.13: Schéma Randlesova náhradního obvodu používaného pro aproximaci dat EIS (Pfeiffer et al. 2022)

Z průběhu křivky Nyquistova diagramu lze pak přímo odečíst hodnoty odporů R_s a R_{ct} jak je vidět z obrázku 2.14. Hodnota Warburgova koeficientu lze odhadnou z bodů na křivce pod úhlem 45° , která je také na obrázku 2.14 viditelná. Zbývající veličiny jako například kapacita se následně vypočítá z hodnot fitu modelu (Pfeiffer et al. 2022).



Obrázek 2.14: Nyquistův diagram Randlesova obvodu s korespondujícím eliptickým fitem v oblasti difuze (modrá křivka) (Pfeiffer et al. 2022)

3 Experimentální část

V experimentální části této práce jsem se zaměřil na využití metody elektrochemické impedanční spektroskopie pro měření roztoků polymerů v oblasti nízkých frekvencí (1-10⁴ Hz). Toto využití pro EIS je velice málo prozkoumanou oblastí, neboť se v odborné literatuře až na několik výjimek téměř neobjevuje. Jednu z těchto prací jsem krátce zmínil v teoretické části. Jednalo se o studium dielektrické relaxace asfaltanů od Goual (2009). Myslím si, že tato relativní absence odborných prací ve zmíněné oblasti souvisí s tím, že pro tyto poznatky obecně chybělo cílené uplatnění, a tedy i motivace pro jejich výzkum. Touto prací bych chtěl otevřít případný další výzkum impedančního chování polymerních roztoků, neboť věřím, že je charakterizace jejich dielektrického chování krokem k hlubšímu porozumění metody zvláknování střídavým elektrickým polem, a i případné optimalizaci tohoto procesu.

3.1 Seznam použitých přístrojů a materiálů

3.1.1 Použité chemikálie

Polyvinylalkohol (PVA) s průměrnou molekulovou hmotností (MW) 85000-124000, stupeň hydrolyzy 87-89 % – Sigma-Aldrich

Polyvinylpyrrolidon K90 (PVP) s průměrnou molekulovou hmotností 360000 – Sigma-Aldrich

Želatina z kůže ryb ze studených vod – Sigma-Aldrich

Polyethylenoxid (PEO) s průměrnou molekulovou hmotností 100000 – Sigma-Aldrich

Methocel E5

Voda Optima® LC/MC – Fisher Chemical

Kyselina sírová (H₂SO₄) – Penta

Kyselina chlorovodíková (HCl) – Penta

3.1.2 Použité přístroje

EIS – Přístroj MFLI Lock-in-Amplifier od firmy Zurich Instruments s rozšířením pro impedanční analýzu. K přístroji byl připojen držák na tekuté vzorky vybavený mikrometrem. Přístroj a schéma komory pro vzorky je vidět na obrázku 3.1.



Obrázek 3.1: Přístroj MFLI od firmy Zurich Instruments používaný pro EIS (vlevo) a schéma komory pro tekuté vzorky (vpravo).

pH – Měřicí přístroj EDGE od firmy Hanna Instruments vybavený pH elektrodou H11310.

Vodivost – pH/Cond 340i od společnosti WTW

Funkční generátor – MFG-216MF, GW Instek

Zesilovač vysokého napětí – 10/40A, TREK

Rentgenová fluorescence (XRF) – ElvaX, Elvatech

3.2 Metody práce

3.2.1 Měření impedance

Hlavní metodou použitou v této práci je měření impedančních spekter. Pro tyto první experimenty jsem se z důvodu bezpečnosti i ekologie držel především přípravy a měření roztoků polymerů rozpustných ve vodě.

Veškerá měření se prováděla tak, že na začátek byla vždy nejprve změřena impedance vzduchu a následně vody, aby bylo možné provést kontrolu správného nastavení a funkčnosti. Používaná komora pro vzorky měla spodní kruhovou elektrodu o průměru 2 cm. Pro vzduch byla volena vrstva o tloušťce 1,5 mm a pro vodu

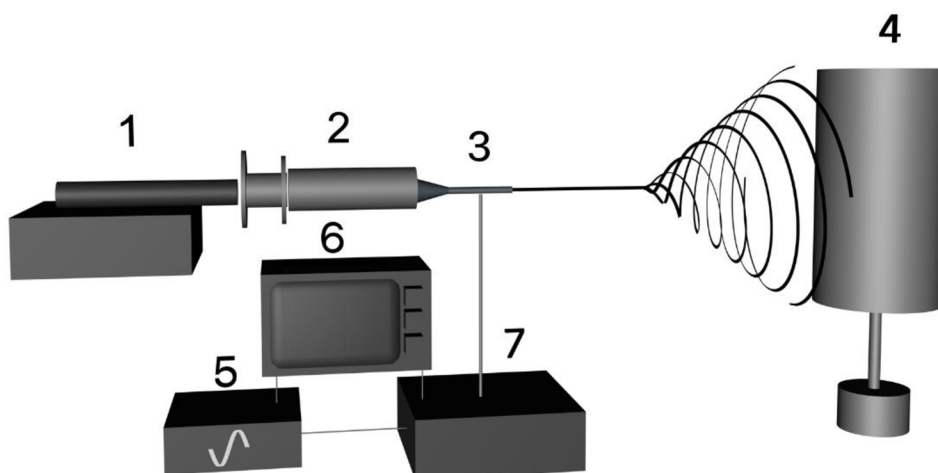
byla snaha dosáhnout vrstvy 2,5 mm nebo alespoň podobné v rámci série měření. Po těchto úvodních kontrolních měřeních byly dále měřeny samotné vzorky.

Přístroj byl zapojen ve 4-vodičovém režimu a používaný budící signál byl v rozsahu 20-100 mV. Budící signál byl volen co nejmenší tak, aby během měření nedocházelo k interní změně rozsahů, při kterých se objevovali anomálie ve výsledném spektru. Měřený frekvenční rozsah byl od 1 Hz do 10-100 kHz. Převažovali však měření pouze do 10 kHz.

3.2.2 Pozorování zvláknitelnosti

Součástí závěrečné části práce byla příprava několika roztoků PVA s různým obsahem kyseliny, změření jejich spektra a následné subjektivní pozorování zvláknování připravených roztoků střídavým elektrickým polem.

Pro tento účel byla použita sestava funkčního generátoru, osciloskopu a zesilovače vysokého napětí. Na funkčním generátoru byl nastaven čtvercový tvar signálu a frekvence byla měněna v rozsahu od 1 Hz do 100 Hz. Zvláknovaný roztok byl v injekční stříkačce s jehlou, na kterou byla připojena elektroda ze zesilovače. Polymer byl z jehly vytlačován šnekovou pumpou a vznikající vlákna zachytávána na papír viz obrázek 3.2.



Obrázek 3.2: Schéma zvláknovací aparatury. 1) lineární dávkovač 2) injekční stříkačka s polymerem 3) jehla připojená ke zdroji vysokého napětí 4) kolektor 5) funkční generátor 6) osciloskop 7) zesilovač vysokého napětí

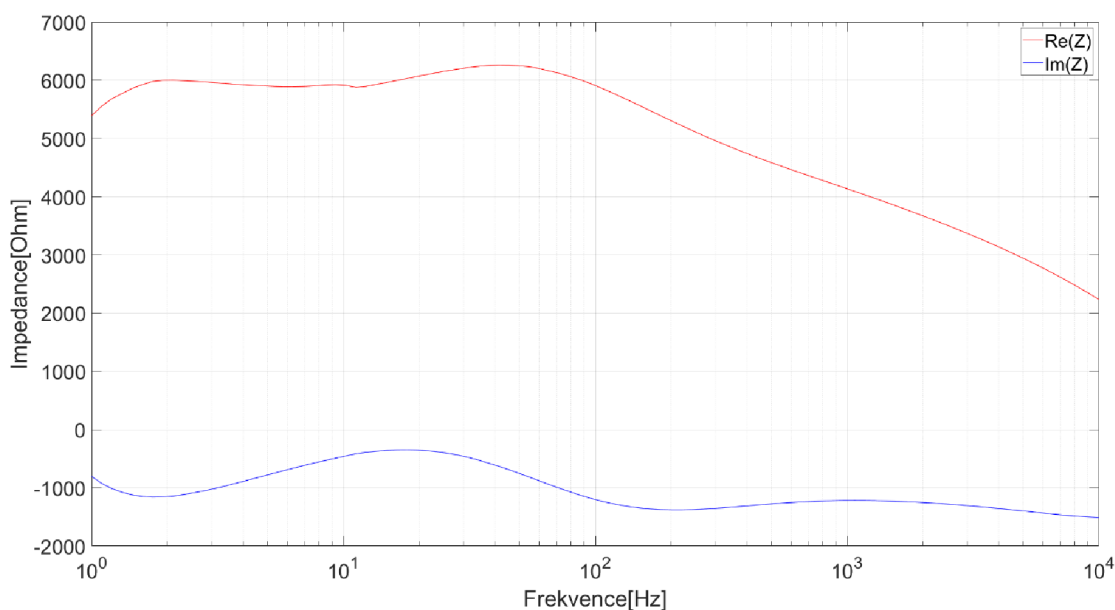
3.3 Výsledky a jejich diskuze

V následující kapitole budou podrobněji probrány provedené experimenty, jejichž výsledky budou následně zhodnoceny a diskutovány.

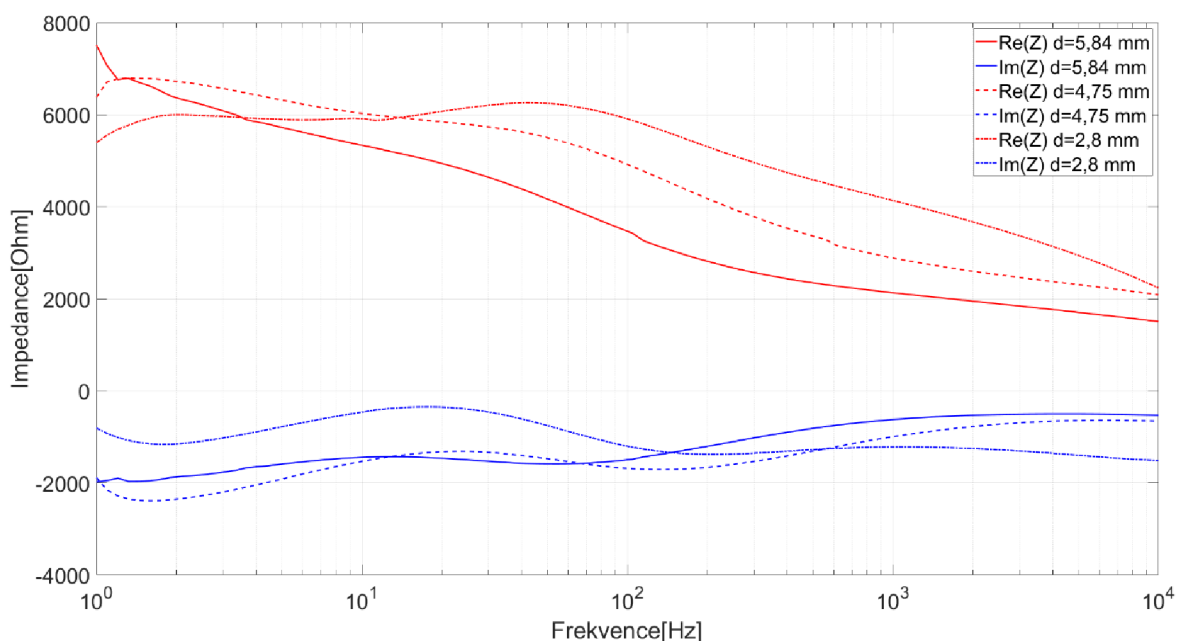
3.3.1 Úvodní měření impedance

Pro první měření impedančních spekter byl zvolen 10% roztok PVA, neboť je zvláknitelný střídavým elektrickým napětím a je to polymer rozpustný ve vodě. Protože byla také snaha vyzkoušet měření a porovnat jeho výsledky s pokud možno stejným experimentem v odborné literatuře, byl dále vybrán 1,5% roztok želatiny podle práce od Pelc et al. (2011).

Během těchto měření bylo otestováno různé nastavení přístroje a šířka měřené vrstvy. V grafu 3.1 je impedanční spektrum 10% roztoku PVA se šířkou měřené vrstvy 2,8 mm. Tento první výsledek byl velice slibný. Zajímavou částí grafu je totiž především imaginární část impedance – zde modrá křivka. Průběh spektra by mohl naznačovat možnou existenci relaxací v oblasti 1-10 Hz a poté nad 100 Hz. V grafu 3.2 je pak možné vidět měření stejného roztoku, ale při různé tloušťce vrstvy. Je patrné, že tloušťka vrstvy ovlivňuje naměřené hodnoty. Od této chvíle byla tedy snaha měřit vzorky, pokud možno, při podobné tloušťce cca 2-3 mm.

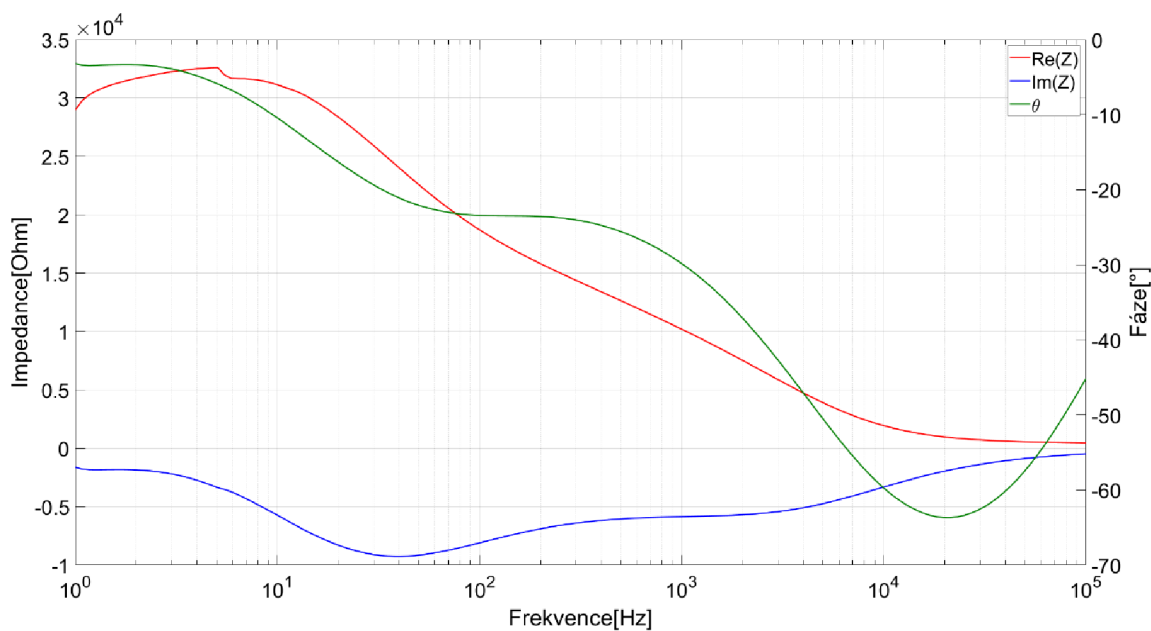


Graf 3.1: Impedanční spektrum 10% roztoku PVA, šířka vrstvy je 2,8 mm



Graf 3.2: Impedanční spektrum 10% roztoku PVA při různé tloušťce měřené vrstvy

Kromě PVA byl v první fázi práce změřen i 1,5% roztok želatiny. Naměřené impedanční spektrum je vidět v grafu 3.3. Jako v případě PVA i u tohoto roztoku je pozorovatelný zajímavý průběh imaginární části impedance. Bohužel v práci od Pelc et al. (2011) nejsou výsledky prezentovány v této podobě, ale pomocí grafu konduktivity a Nyquistova diagramu.



Graf 3.3: Impedanční spektrum 1,5% roztoku želatiny včetně fáze, $d=2,3$ mm

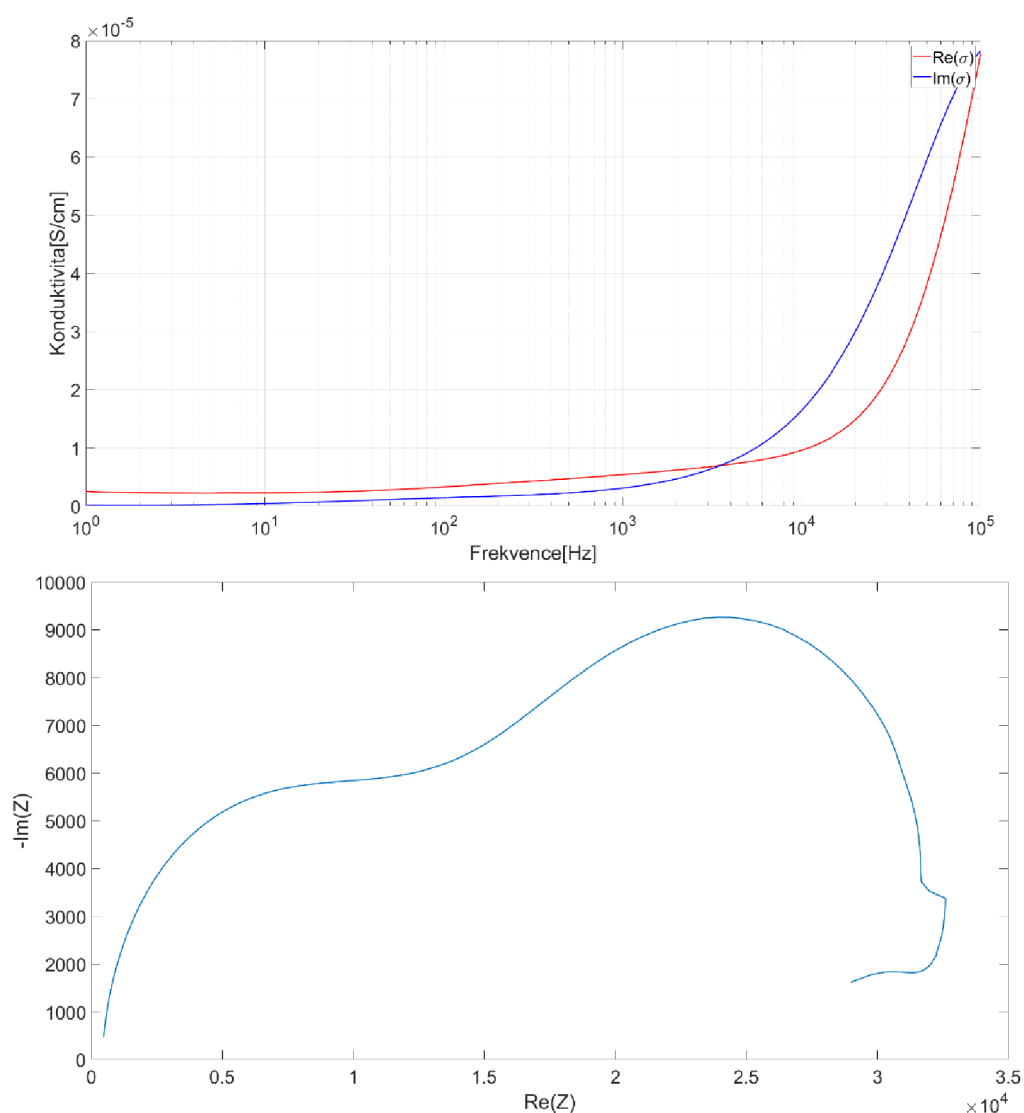
Z teoretické části je použitím rovnice 2.8 možné konduktivitu z impedance vypočítat. Jednotlivé části této komplexní veličiny se pak získají:

$$\sigma'(\omega) = \frac{d \cdot Z'}{A \cdot |Z|^2} \quad 3.1$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{d \cdot Z''}{A \cdot |Z|^2} \quad 3.2$$

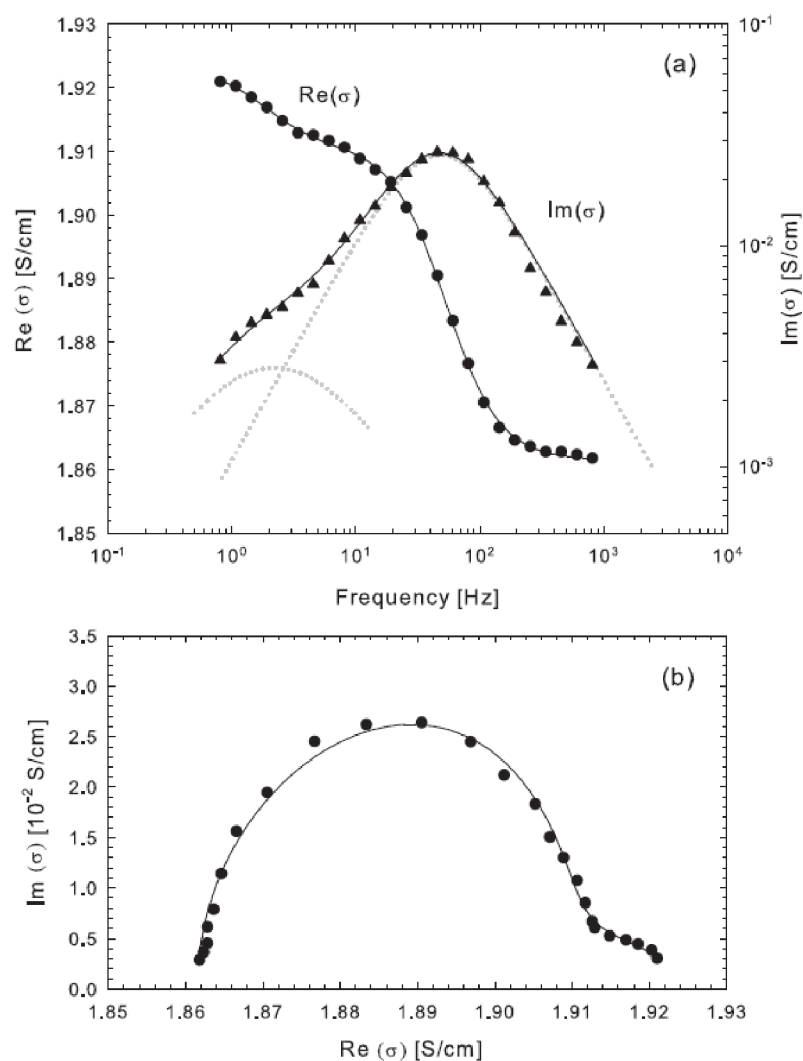
kde reálná část konduktivity (σ') souvisí s pohybem nabitých částic a imaginární část konduktivity (σ'') podává informaci o ukládání náboje, viz kapitola 2.2.1.

Takto vypočítaná konduktivita společně s Nyquistovým diagramem roztoku želatiny je prezentována v grafu 3.4. Je zde zajímavé, že imaginární část konduktivity má náhlý nárůst nad 10 kHz, což koresponduje s peakem ve fázi z grafu 3.3.



Graf 3.4: Graf konduktivity (nahore) a Nyquistův diagram (dole) 1,5% roztoku želatiny, $d=2,3$ mm

Pro porovnání těchto dat je zde přiložen graf 3.5 z výše zmíněného článku. Je však zřejmé, že data jsou velice odlišná. Největší zvláštností je i dle autora pokles reálné části konduktivity v grafu 3.5 (a). Podle dielektrického chování by byl očekáván naopak její nárůst, tedy spíše tak, jako v měření viz graf 3.4. Odlišnost výsledků mohla být také zapříčiněna samotnou želatinou, která pocházela z jiného zdroje. Autor v článku používá želatinu z prasečí kůže, naopak zde byla použita želatina z kůže ryb. Zásadní může být také teplota měření. Zde prezentované výsledky byly získány při standardní laboratorní teplotě cca 22 °C, přičemž autor článku měření prováděl při 13 °C.

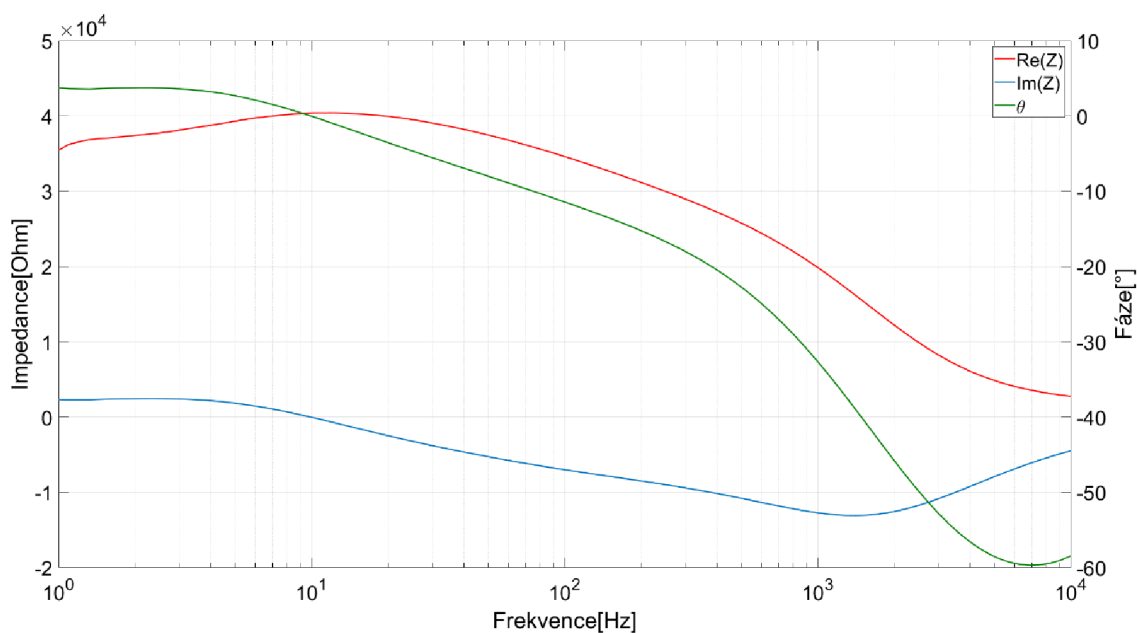


Graf 3.5: (a) impedanční spektrum 1,5% roztoku želatiny při 13 °C (b) Nyquistův diagram (Pelc et al. 2011)

3.3.2 Další polymerní vzorky

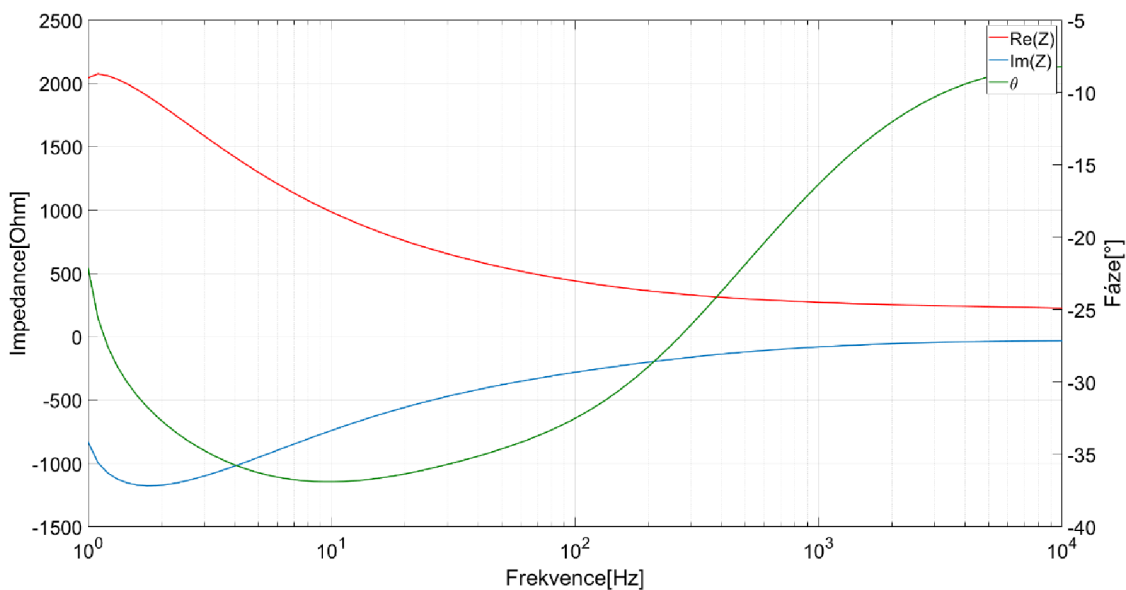
Aby bylo případně možné charakterizovat a porovnat chování různých polymerů běžně používaných pro zvlákňování, byly pro měření vybrány další dva ve vodě rozpustné polymery – PEO a PVP. Roztok PVP byl připraven o koncentraci 40 % a roztok PEO o koncentraci 10 %. Navíc byla také připravena řada tří roztoků PVA, jeden roztok čistý a dva se zvyšujícím se přidavkem H_2SO_4 .

Při měření PVP byl pozorován zajímavým probléme. Při velice nízkých frekvencích (1-10 Hz) byla hodnota imaginární části impedance kladná viz graf 3.6. Tato skutečnost by znamenala, že se měřený roztok v tomto rozsahu chová indukčně. Takové chování u polymerního dielektrika však není očekávané. Po vyjmutí vzorku jsem si však povšiml, že byla elektroda zašedlá. Tato vrstva se ale nedala pouhým umytím odstranit. V tuto chvíli jsem zašednutí elektrody přičítal jejímu opotřebení. Mohla být však příčinou tohoto anomálního výsledku.



Graf 3.6: Impedanční spektrum 40% roztoku PVP včetně fáze, $d=2,5$ mm

Další měření bylo provedeno na výše zmíněné řadě roztoků PVA. V grafu 3.7 je vidět výsledné spektrum. Je naprosto odlišné od spekter, která byla získána z předchozích měření. Podobný průběh byl pozorován i u roztoků s přidavkem kyseliny a dále také u připraveného vzorku PEO. Nebylo tedy jisté, který z výsledků se dá považovat za správný.



Graf 3.7: Impedanční spektrum 10% roztoku PVA včetně fáze, $d=3,136$ mm

3.3.3 Čištění elektrody

Prvním krokem k určení, který z výsledků je správný, bylo vyloučit poškození elektrody, které mohlo nastat u předchozího měření roztoku PVP. Do této doby jsem se domníval, že je elektroda vyrobena z pozlaceného kovu. Jakákoliv reakci na měřené vzorky tedy nebyla neočekávána. Navrhnutým řešením problému bylo elektrodu mírně obrousit a vyleštit. Před provedením tohoto postupu však bylo vhodné zjistit, z čeho je elektroda vyrobena. Bohužel tato informace nebyla v dokumentaci od výrobce uvedena. Byla tedy pro tento účel provedena analýza XRF povrchu poškozené elektrody a porovnána s analýzou povrchu jiné elektrody ze stejné sady (tato druhá elektroda má jiné rozměry a není pro EIS roztoků použitelná).

V tabulce 3.1 je vidět výsledek analýzy XRF. Z dat je patrné že elektroda nikdy pozlacená nebyla a je vyrobena pouze z mosazi. Ke znečištění si myslím mohlo dojít reakcí PVP s povrchem elektrody. PVP se v některých speciálních aplikacích používá jako chelatační činidlo (Koczur et al. 2015). Mohlo také dojít k reakci s nečistoty na elektrodě. Povrch elektrody byl tedy jemně obroušen a vyleštěn, čímž byla nečistota odstraněna. PVP byl pro jistotu z dalších experimentů vyřazen.

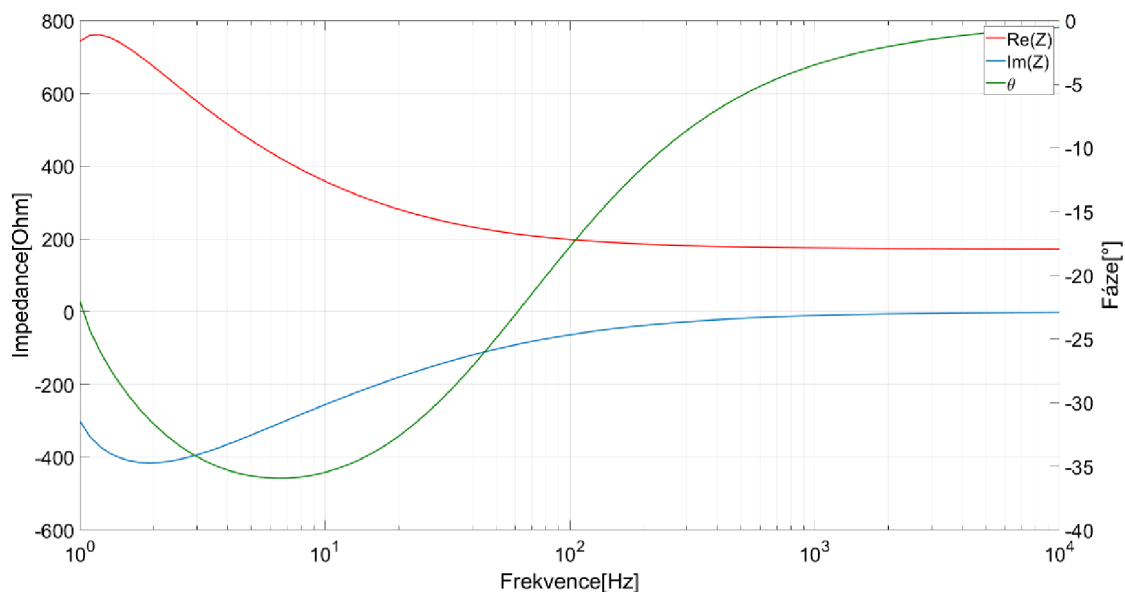
Tabulka 3.1: Výsledky XRF analýzy elektrod

Elektroda znečištěná				Elektroda čistá			
Prvek	Čára	Inten- zita	%	Prvek	Čára	Inten- zita	%
29Cu	K	161528	54,4	29Cu	K	155420	53,1
30Zn	K	143672	42,4	30Zn	K	139827	42,0
82Pb	L	2443	1,4	82Pb	L	6299	2,8
76Os	L	2932	0,9	76Os	L	2760	1,6
72Hf	L	1140	0,5	72Hf	L	555	0,2
89Ac	L	993	0,3	89Ac	L	550	0,2
26Fe	K	416	0,1	26Fe	K	488	0,1

3.3.4 Měření měrné vodivosti

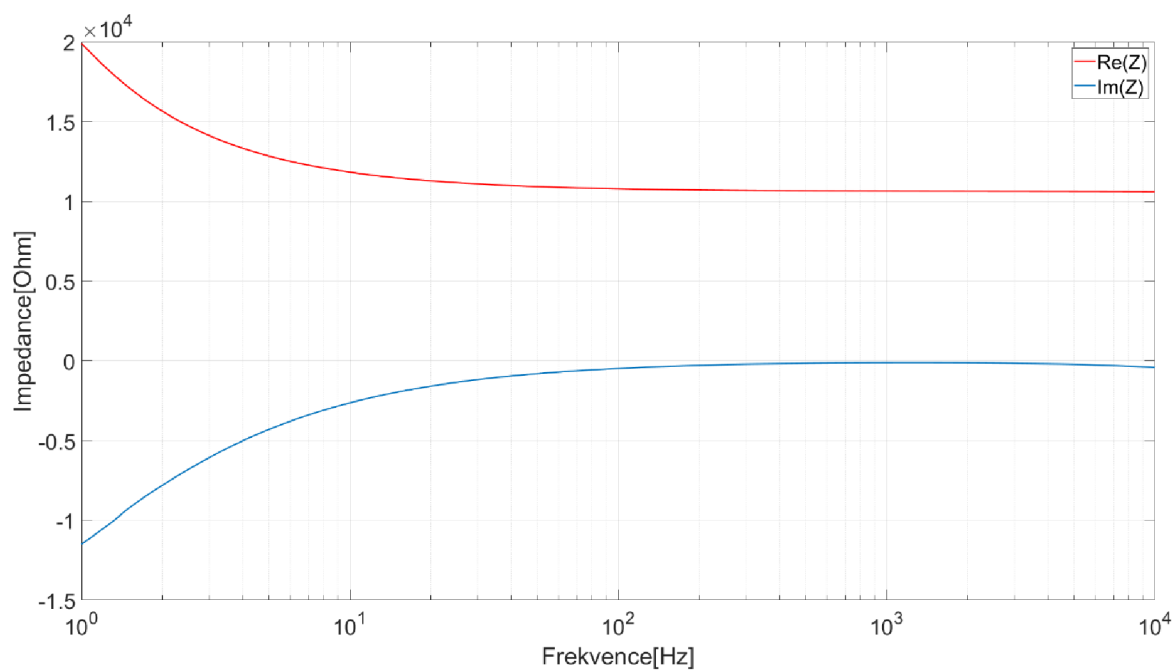
Po vyčištění elektrody byly připraveny nové roztoky PVA a želatiny a měření opakováno. Výsledné průběhy byly podobné jako v grafu 3.7. Vystala otázka, zda by tento rozdíl mohl být způsoben kontaminací zásobní destilované vody. Byla tedy vyměněna a roztoky znovu připraveny, tentokrát z nové dávky destilované vody.

Výsledná měření (viz graf 3.8) měla opět průběh podobný jako je v grafu 3.7. EIS je poměrně citlivá metoda, aby byl tedy s naprostou jistotou vyloučen vliv vody na výsledné spektrum, byla destilovaná voda nahrazena speciální demineralizovanou vodou vhodnou pro metody, jako je například kapalinová chromatografie či hmotnostní spektrometrie.



Graf 3.8: Impedanční spektrum 10% roztoku PVA v nové dávce destilované vody, $d=3,583$ mm

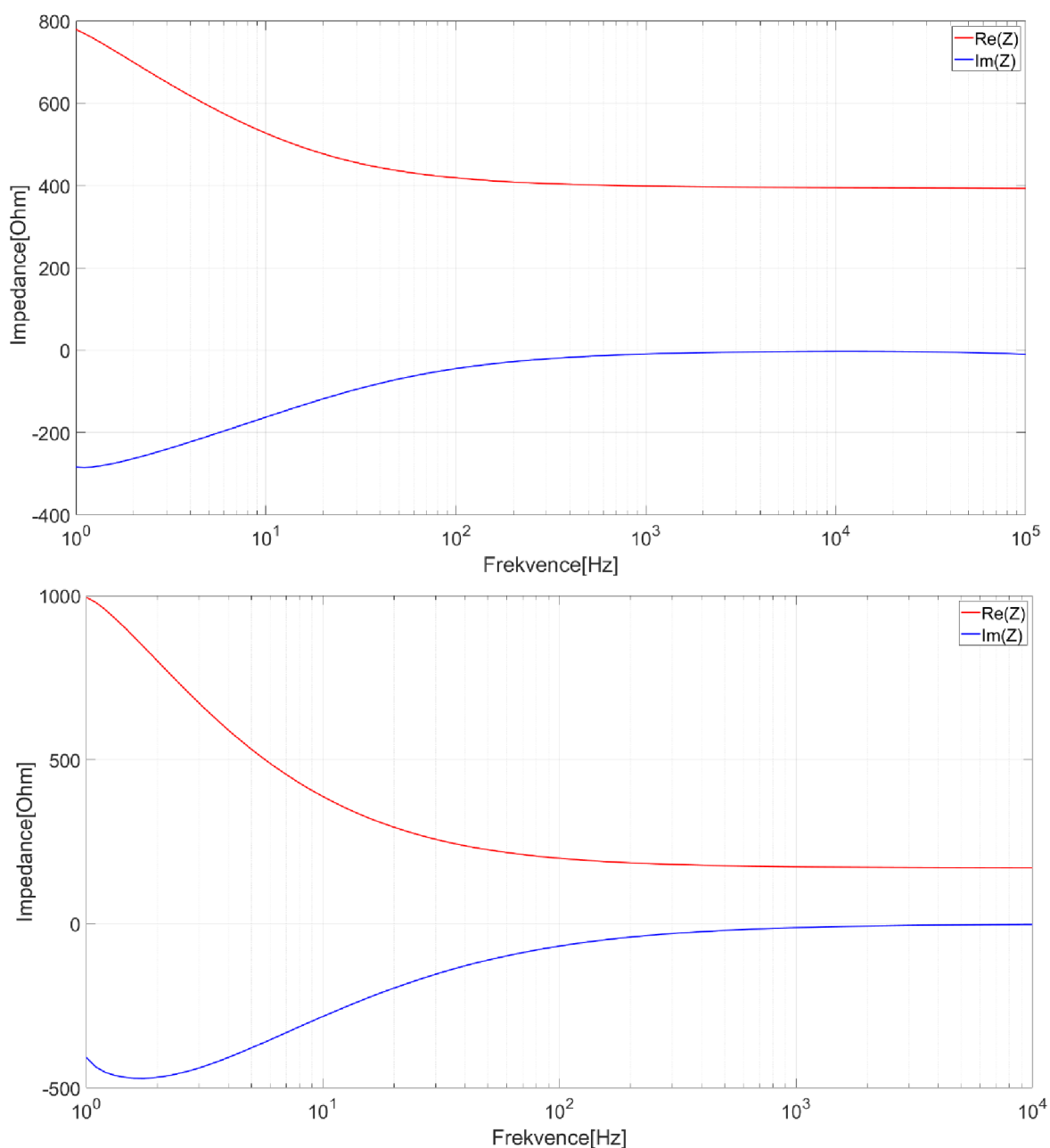
Následujícím krokem bylo změření IS spektra demineralizované vody a s jejím využitím opět připraven roztok PVA a želatiny. Impedanční spektrum demineralizované vody je vidět v grafu 3.8. Průběh křivek v tomto případě přibližně odpovídá výsledkům z literatury (Grasso et al. 1990).



Graf 3.9: Impedanční spektrum demineralizované vody, $d=2,6$ mm

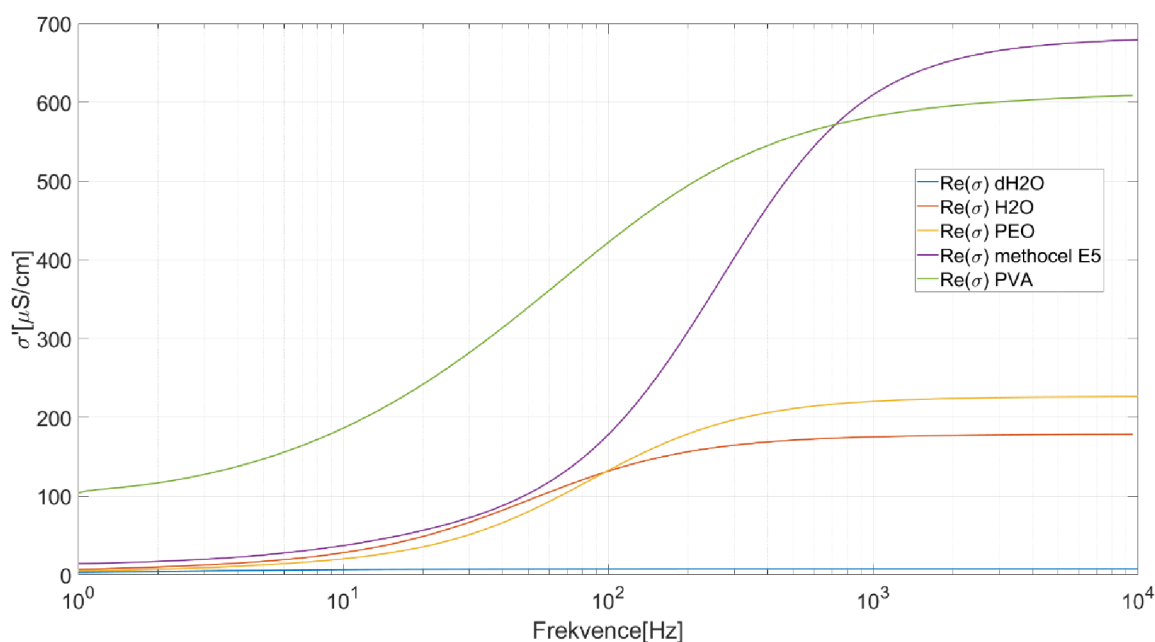
Výsledná spektra připravených roztoků želatiny a PVA jsou ve shodě se všemi posledními výsledky. Domnívám se tedy, že výsledky získané v úvodních měřeních jsou chybné. Mohli být způsobeny nedokonalým očištěním měřící elektrody, či chybou při přípravě roztoků.

Aby bylo možné s jednoznačností říci, že jsou aktuální výsledky správné, bylo navrženo provést měření pomocí přístroje pro EIS a následně stejný vzorek změřit konduktometrem. Z rovnic 3.1 a 3.2 lze pak převést hodnoty impedance na konduktivitu a získané hodnoty porovnat.



Graf 3.10: Impedanční spektrum 1,5% roztoku želatiny v demineralizované vodě (nehoře) impedanční spektrum 10% roztoku PVA v demineralizované vodě (dole)

Pro účel tohoto měření byl připraven roztok PEO, PVA a methocelu E5. Byla změřena také samotná demineralizovaná voda a voda kohoutková. Výsledná data jsou v grafu 3.10. V grafu je zobrazena pouze reálná část konduktivity, protože ta odráží vodivost spojenou s pohybem náboje. Pro porovnání pak bylo provedeno měření konduktometrem pro všechny uvedené vzorky.



Graf 3.11: Graf reálné části vodivosti pro demineralizovanou vodu, kohoutkovou vodu, 10% roztok PEO, 10% roztok methocelu E5 a 10% roztok PVA

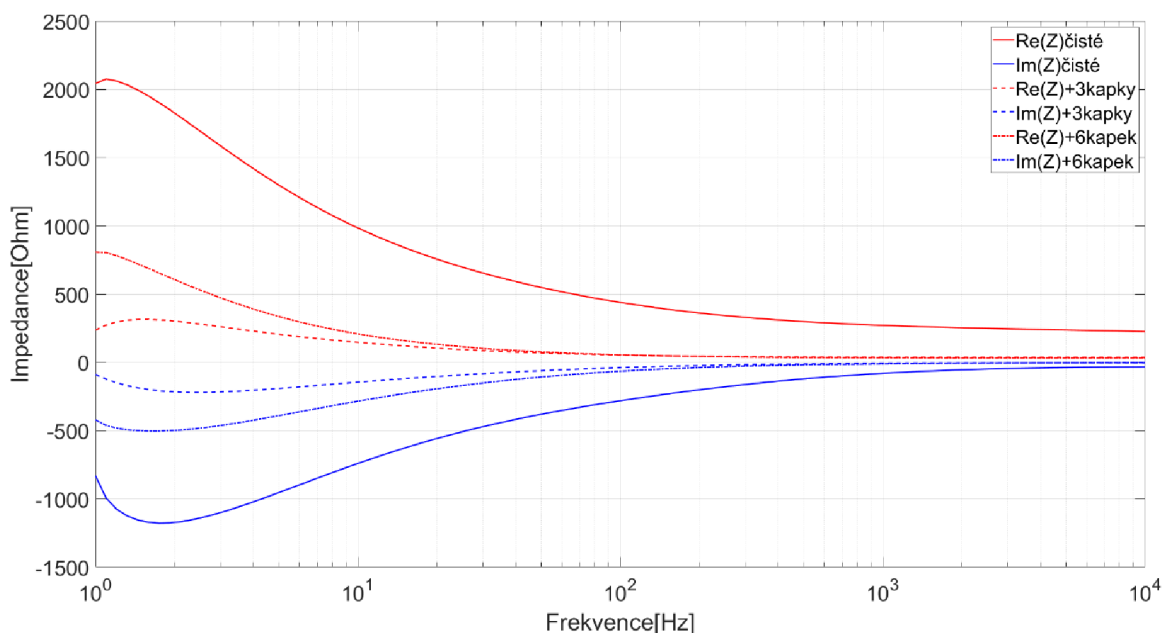
Konduktometr pro své měření využívá vysokofrekvenční pulz, relevantní hodnoty pro porovnání je tedy nutné číst ustálené části křivek ($f > 10^3$ Hz) grafu 3.10. Data jsou uspořádána do tabulky 3.2. Myslím si, že získané hodnoty konduktivity jsou navzájem porovnatelné. Je nutné si uvědomit, že impedanční měření je z části zatíženo chybou v podobě odporu kabelů a elektrod. Usuzuji tedy, že data prezentovaná v kapitole 3.3.1 jsou s pravděpodobností chybná.

Tabulka 3.2: Tabulka porovnání konduktivit získaných měření pomocí konduktometru a přepočtem z impedančního spektra

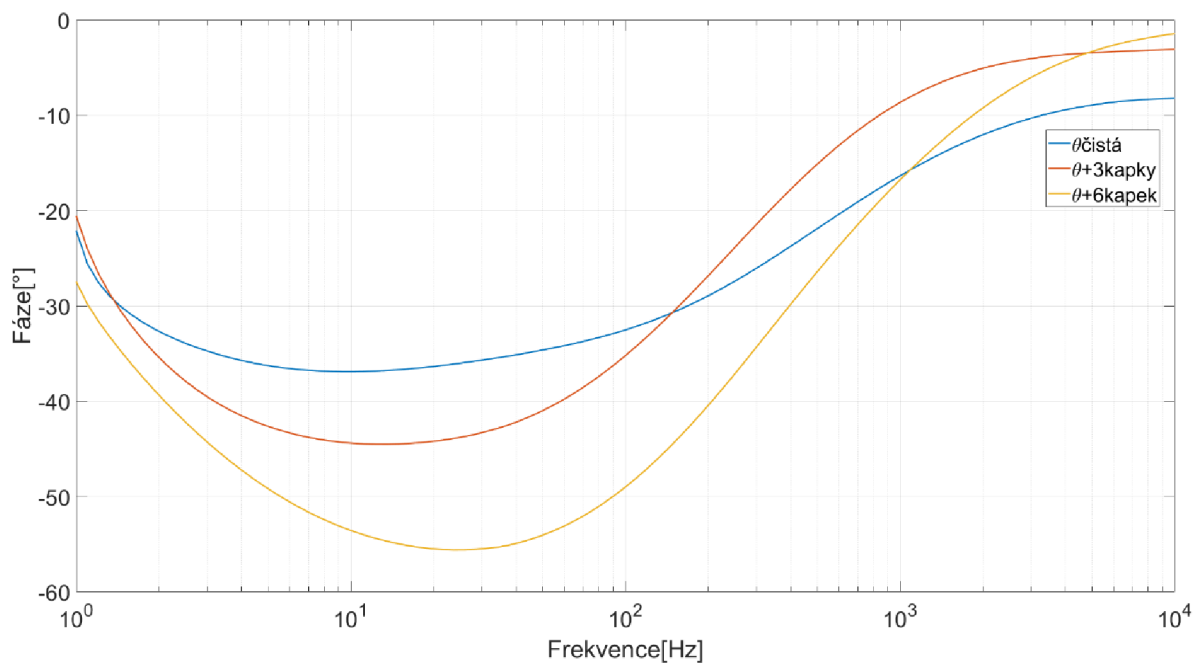
Vzorek	Konduktivita přímo [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Konduktivita z IS [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
demineralizovaná voda	5	7
voda z kohoutku	150	178
10% roztok PEO	300	226
10% roztok methocel E5	670	678
10% roztok PVA	674	607

3.3.5 Charakterizace polymeru pomocí EIS

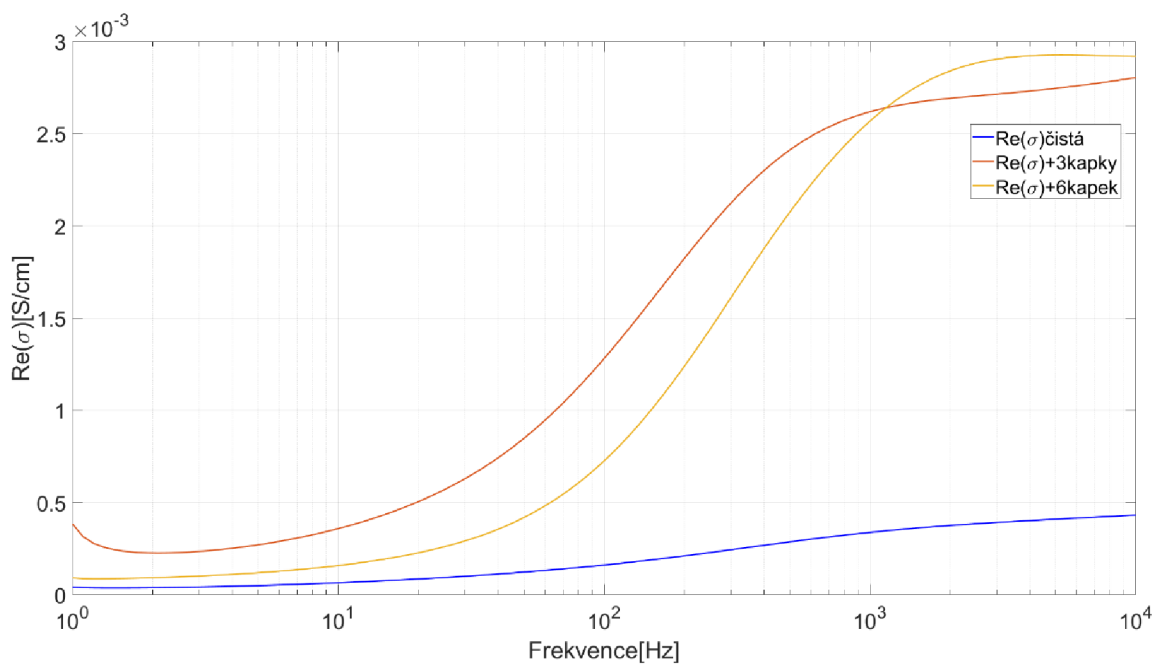
Nyní bylo možné data získaná v průběhu práce analyzovat a s jejich pomocí se pokusit o charakterizaci polymeru ve střídavém elektrickém poli. Pro charakterizaci bude kromě impedance použita také konduktivita, permitivita, elektrický modulus a ztrátový úhel $\tan \delta$ z rovnic 2.6-2.10.



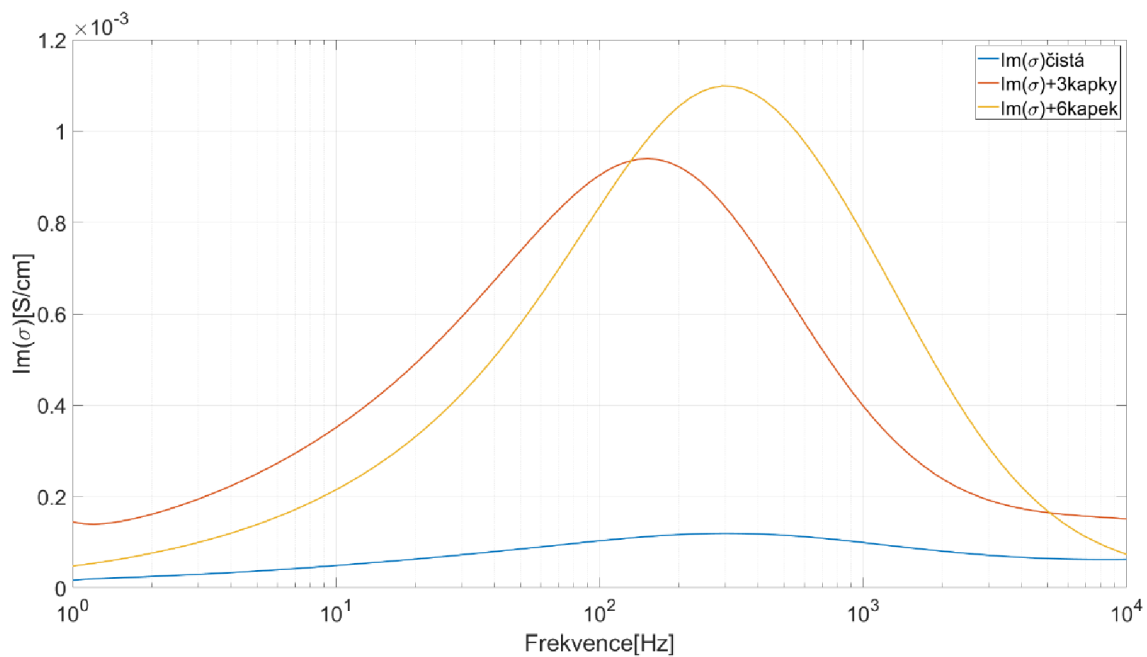
Graf 3.12: Impedanční spektrum řady 10% roztoků PVA s přidávkou H_2SO_4



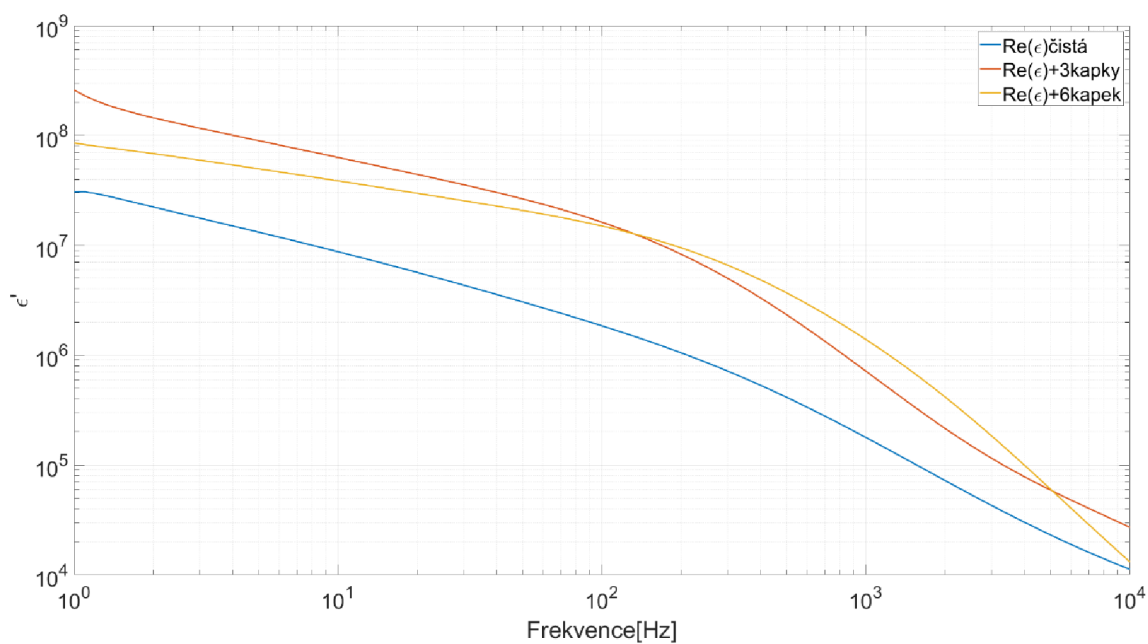
Graf 3.13: Průběh fáze v závislosti na frekvenci řady 10% roztoků PVA s přidavkem H_2SO_4



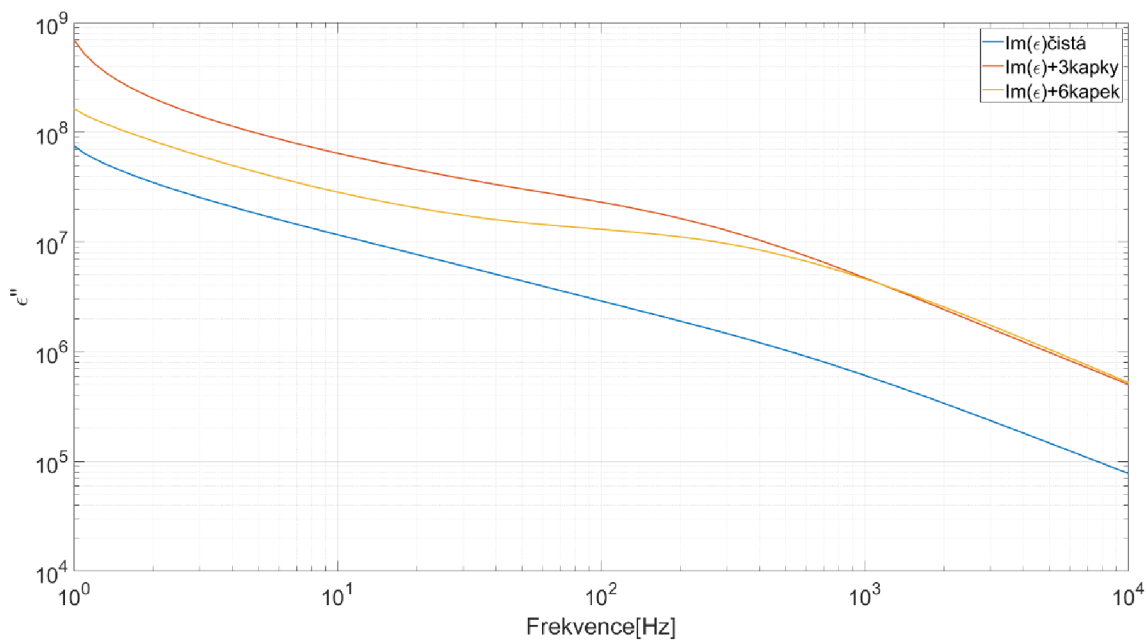
Graf 3.14: Reálná část konduktivity v závislosti na frekvenci řady 10% roztoků PVA s přidavkem H_2SO_4



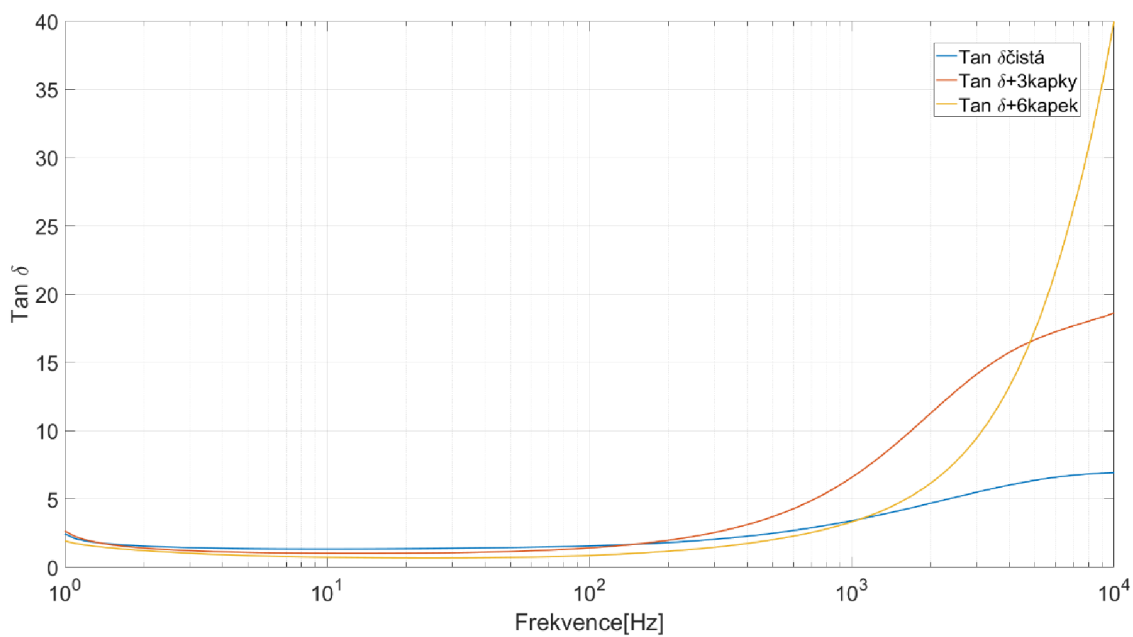
Graf 3.15: Imaginární část konduktivity v závislosti na frekvenci řady 10% roztoků PVA s přidavkem H_2SO_4



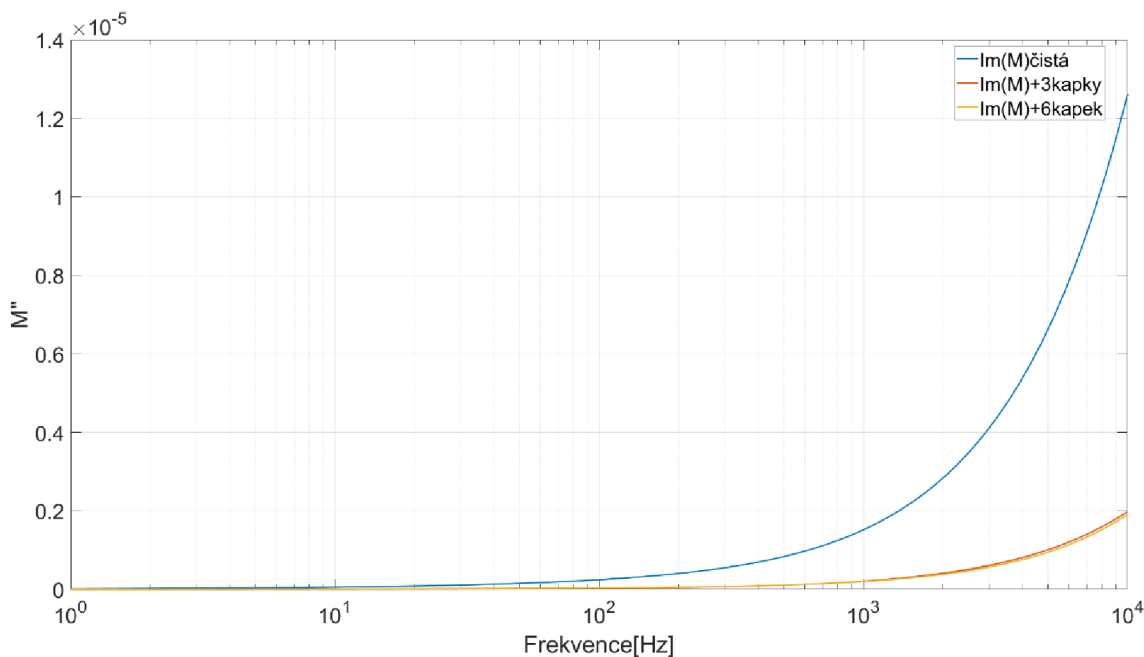
Graf 3.16: Reálná část permitivity řady 10% roztoků PVA s přidavkem H_2SO_4



Graf 3.17: Imaginární část permitivity řady 10% roztoků PVA s přidavkem H_2SO_4



Graf 3.18: Ztrátový úhel $\tan \delta$ řady 10% roztoků PVA s přidavkem H_2SO_4



Graf 3.19: Imaginární část elektrického modulu řady 10% roztoků PVA s přidavkem H_2SO_4

V grafech 3.11-3.18 jsou výsledky z měření řady tří roztoků PVA. Jednalo se o úvodní orientační měření, jehož cílem bylo zjistit, zda a jaký vliv má přítomnost kyseliny v roztoku. Množství přidané kyseliny bylo v této fázi pouze orientační. Jeden roztok byl čistý a v ostatních byla přidána kyselina sírová a to 3 a 6 kapek z pipety. Tento experiment byl zvolen tak, aby bylo možné pozorovat případný trend související se změnou pH/přítomností kyseliny. V grafu impedančního spektra je zajímavé, že nejmenší hodnotu impedance nemá roztok s největším množstvím kyseliny, ale roztok s 3 kapky. Naopak u fáze je možné pozorovat jasný trend. Čistý roztok PVA dosahuje nejvyšší hodnoty fáze při 9,3 Hz s hodnotou 36° . Roztok s malým množstvím kyseliny má maximum fáze při 12 Hz s hodnotou $44,5^\circ$. A nakonec roztok s nejvyšším množstvím má maximum při 23,6 Hz s hodnotou $55,6^\circ$. Hodnota fáze vypovídá o fázovém posunu mezi budícím signálem (napětí) a měřeným proudem. Domnívám se, že její nárůst by mohl znamenat větší tendenci kapacitního chování se zvyšujícím se množstvím kyseliny.

Zajímavou je zde také konduktivita. Reálná část vypovídá o vodivosti zprostředkované nabitými částicemi a je zde pozorován její nárůst i v závislosti na množství kyseliny. Imaginární část konduktivity souvisí s ukládáním náboje.

Vzhledem k velice dobrým výsledkům bylo nutné pokus s přidavkem kyseliny opakovat. A to z důvodu subjektivní podstaty připravených vzorků, kde bylo

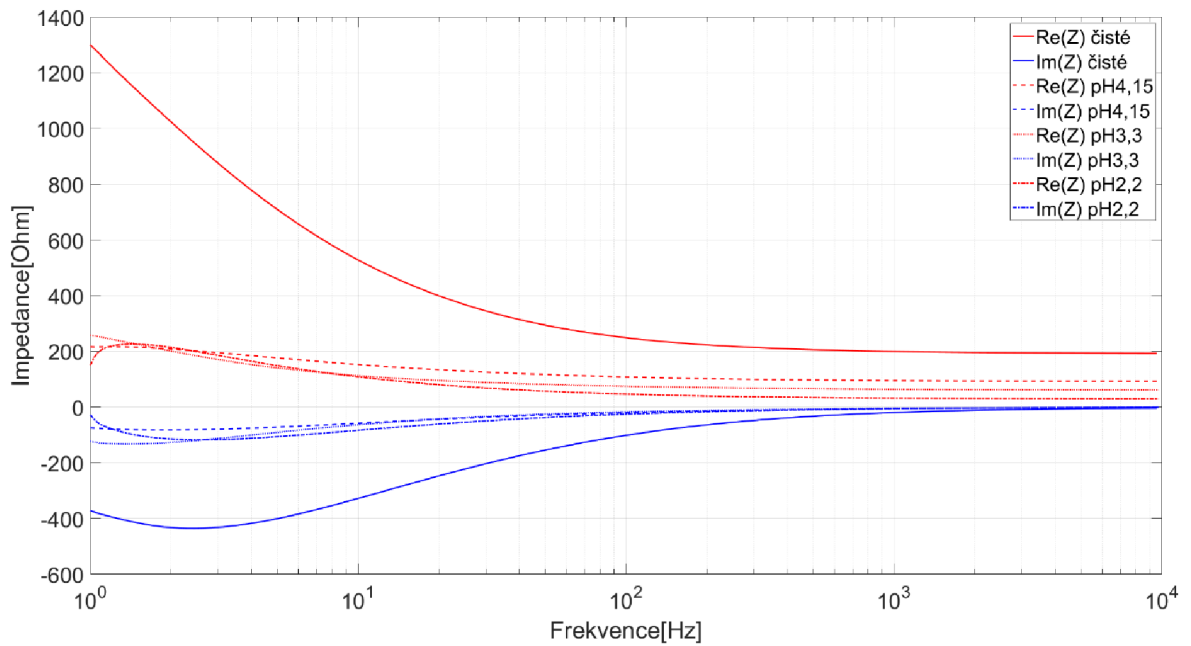
množství přidané kyseliny z části náhodné. Pro tento účel byla provedena kalibrace pH metru a roztoky připraveny nové.

Připraveny byly čtyři 10% roztoky PVA v demineralizované vodě, jeden čistý jako v předchozím případě, dva s přídavkem H_2SO_4 a jeden roztok s přídavkem HCl. U roztoků bylo změřeno jejich pH – **čistý roztok PVA pH=6, první roztok s H_2SO_4 pH=4,15, druhý roztok s H_2SO_4 pH=2,2 a roztok s HCl pH=3,3.**

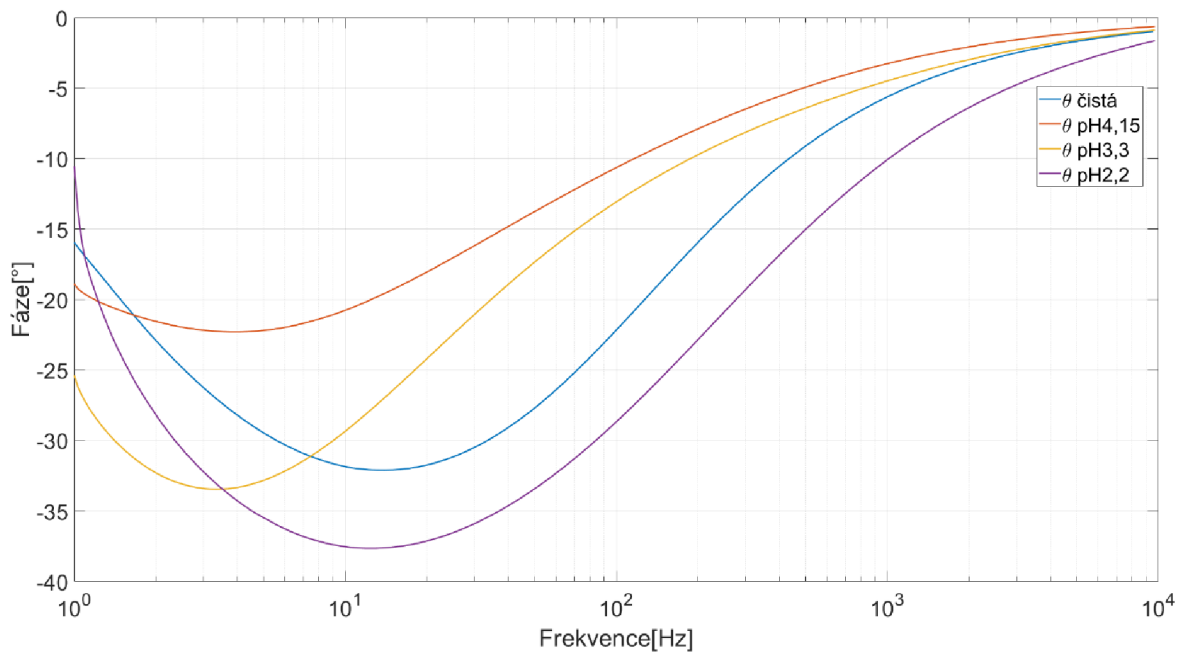
Výsledky měření jsou prezentovány v grafech 3.19-3.25. Ačkoliv jsou na první pohled hodnoty impedancí při tomto opakovaném měření jiné, jsou hodnoty odvozených veličin pro čistý roztok PVA ve většině případech téměř shodné. Například reálná část konduktivity má v obou měřeních téměř totožnou hodnotu ve stacionární části grafu. Z výsledků je zvláštní v tomto případě graf fáze (3.19). Dle předchozího měření by se dala očekávat u vzorku s pH 4,15 hodnota mezi 30-35° při frekvenci cca 11 Hz. K výraznému frekvenčnímu posunu dochází i u grafu imaginární části konduktivity (graf 3.21). Myslím si, že vzhledem k předchozímu měření by se mohlo jednat o částečně chybné či zkreslené údaje, ale to není bez dalších údajů možné s jistotou říci.

Z průběhu fáze (graf 3.19) se zdá, že se roztok chová nejvíce jako kondenzátor v okolí 10 Hz. Při 10 kHz se již jedná o téměř pouze odporové chování. Tomuto pozorování nasvědčuje také imaginární část konduktivity. Z té lze usoudit, že mezi 10-100 Hz dochází k největšímu ukládání nábojů v roztoku, nad 1 kHz pak dochází k prudkému poklesu schopnosti ukládání energie. Toto je pozorovatelné také v grafu reálné části permitivity (graf 3.22), přičemž reálná část permitivity souvisí se schopností vratného ukládání energie v systému. Z elektrického modulu lze dále usoudit, že ve vzorku v rozsahu 1-1000 Hz není rezonance pohyblivých dipólů, pravděpodobně, protože je převážná většina dipólu součástí polymerních řetězců, a tedy lokálně vázána. Náhlý nárůst modulu u konce spektra by se dle mého názoru dal připsat interakcí vody, případně by mohlo jít i o zkreslení způsobené malou chybou v měření impedance, které přináší odpor kabelů a elektrod. Hodnoty impedance nabývají v rozmezí 1-10 kHz poměrně nízkých hodnot. Mohlo by se tedy stát, že tyto hodnoty jsou čistě již pouze pozůstatkem zmíněných odporů a opravdová hodnota impedance roztoku jde k nule. Celkově si myslím, že v rozsahu od 1-1000 Hz dochází k lokálním reorientacím dipólů vázaných v řetězcích. Nad 1 kHz pravděpodobně

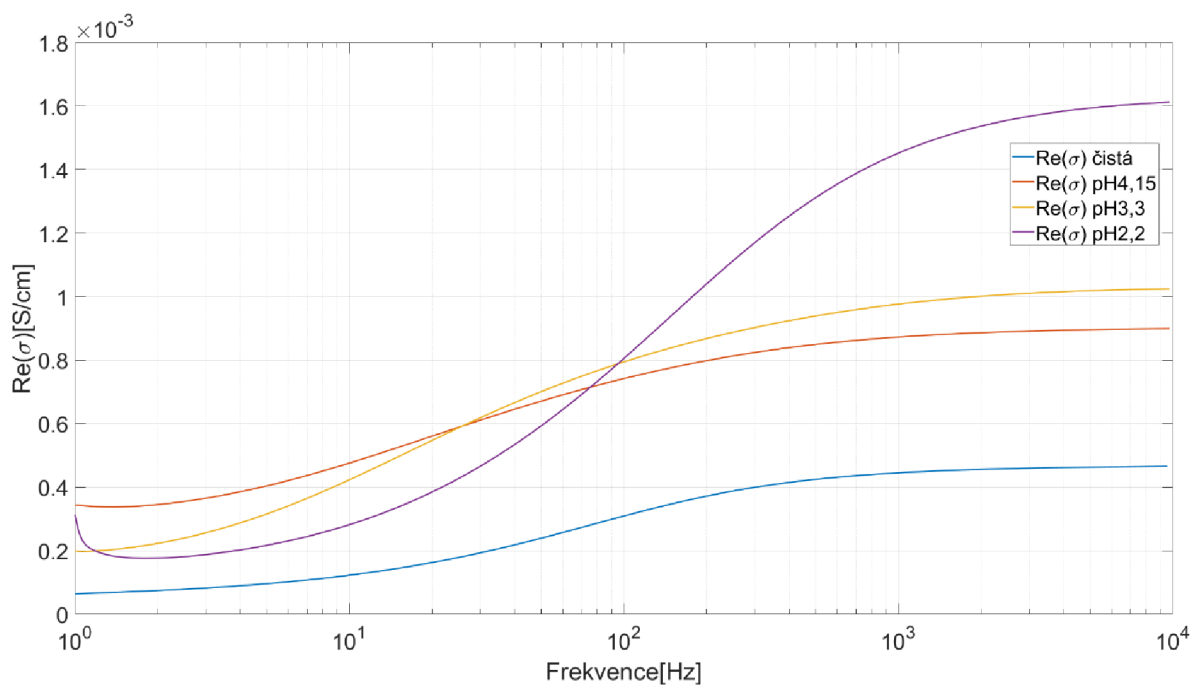
dipóly již reorientaci nestíhají a převládá tak vodivost pouze ve formě pohybu nabí-
tých částí a molekul přítomných v rozpouštědle (Chan a Kammer 2018).



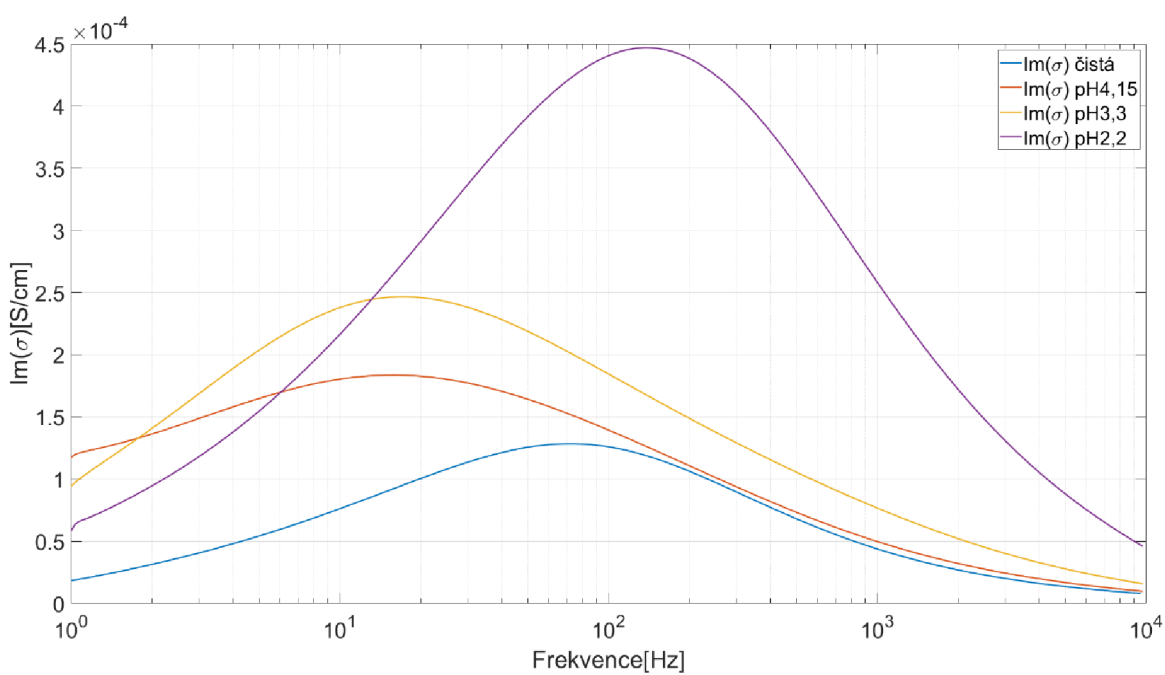
Graf 3.20: Impedanční spektrum pH řady 10% roztoků PVA



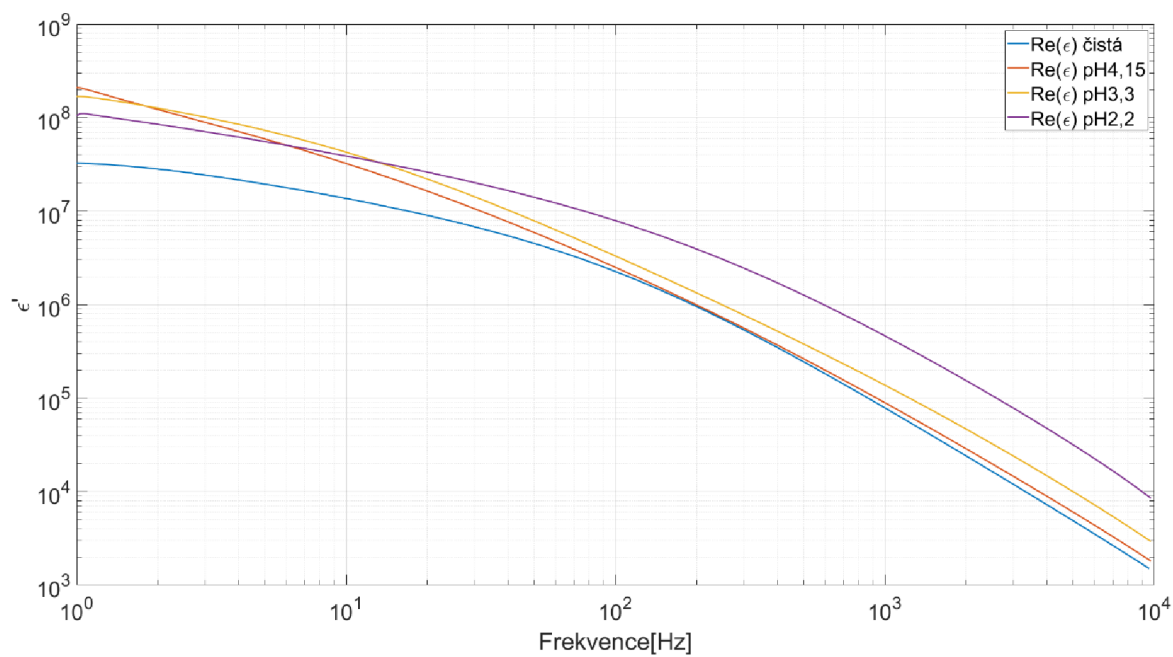
Graf 3.21: Průběh fáze v závislosti na frekvenci pH řady 10% roztoků PVA



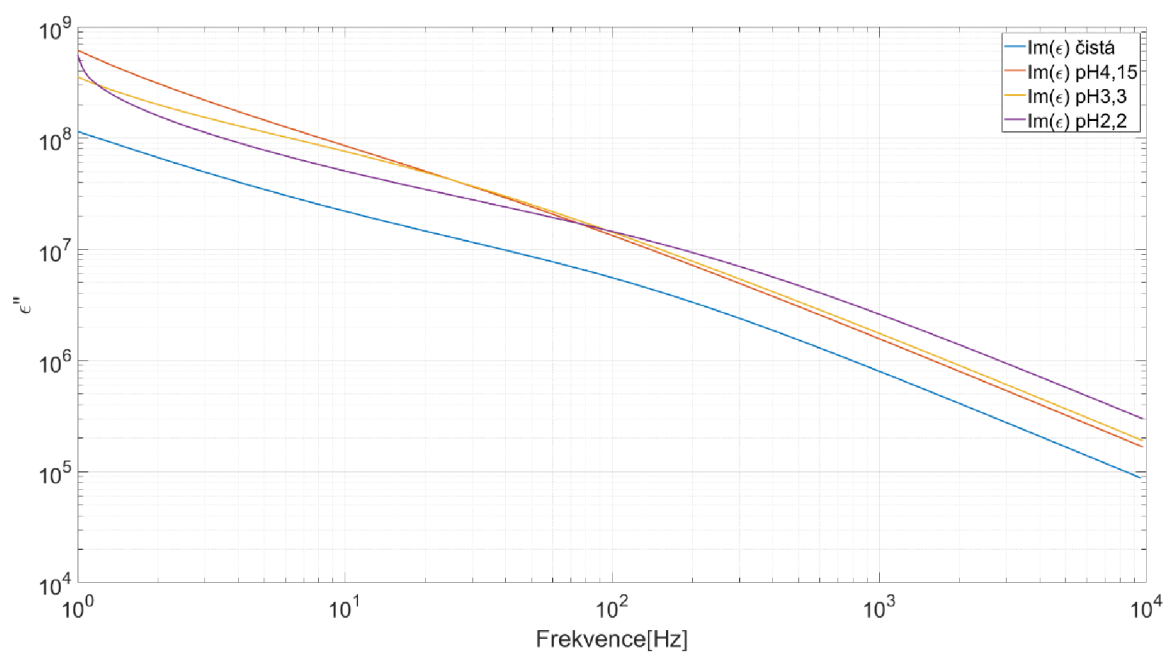
Graf 3.22: Reálná část konduktivity pH řady 10% roztoků PVA



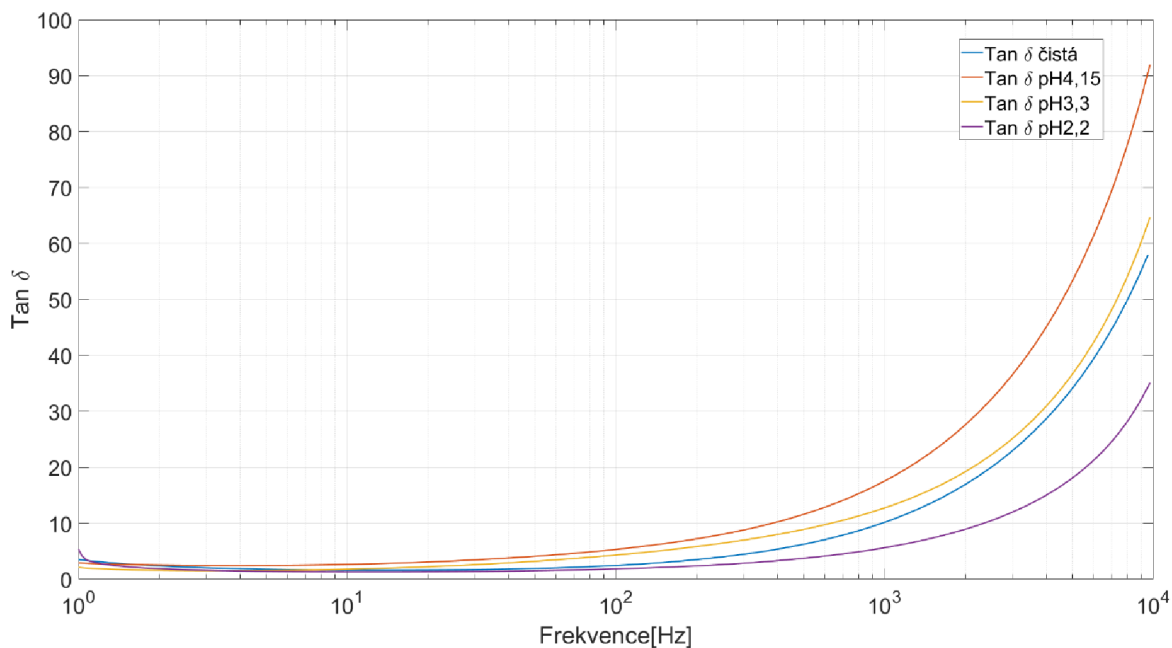
Graf 3.23: Imaginární část konduktivity pH řady 10% roztoků PVA



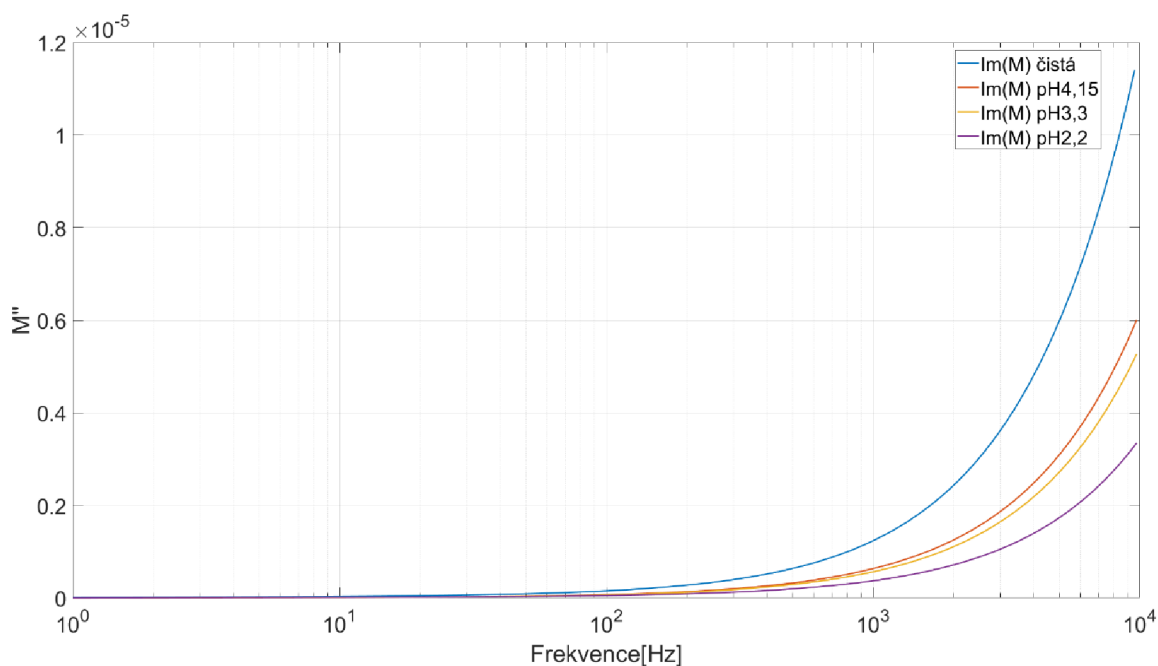
Graf 3.24: Reálná část permitivity pH řady 10% roztoků PVA



Graf 3.25: Imaginární část permitivity pH řady 10% roztoků PVA



Graf 3.26: Ztrátový úhel $\tan \delta$ pH řady 10% roztoků PVA



Graf 3.27: Elektrický modulus pH řady 10% roztoků PVA

3.3.6 Zvláknování střídavým elektrickým polem

V poslední části práce byla testována zvláknitelnost měřených roztoků PVA s přísadkou kyselin. Cílem této části bylo pozorovat, zda neexistuje korelace mezi subjektivním pozorováním a objektivní EIS analýzou.

Zvlákňování bylo prováděno vždy při frekvenci od 1 Hz postupně až dokud již zvlákňování vizuálně neprobíhalo. Prvním vzorkem byl čistý 10% roztok PVA. Bylo pozorováno, že ke zvlákňování začíná docházet už při 10 Hz. Nebyl to však kontinuální proces, ale pouze nárazový při odpadu kapky z jehly. Zvyšováním frekvence na 40 Hz se proces stabilizoval a zvlákňování probíhalo již téměř kontinuálně. Nad 80 Hz pak již naopak ke zvlákňování pozorovatelně téměř nedocházelo. Druhým vzorkem byl roztok PVA s přísávkem H_2SO_4 a $\text{pH}=4,15$. Z pozorování jsem usoudil, že frekvenční průběh jevu, byl shodný jako u roztoku bez kyseliny. Jediný rozdíl byl pozorován v samotných vláknech, ta byla opticky jemnější než v předchozím případě. Dalším vzorkem byl roztok PVA s přísávkem HCl s $\text{pH}=3,3$. Zajímavé v tomto případě bylo, že se zdálo proces stabilní při frekvencích nižších (20-30 Hz) než u samotného PVA. Obecně se jevílo zvlákňování v tomto případě lépe. Posledním vzorkem byl roztok PVA opět s H_2SO_4 ale s $\text{pH}=2,2$. Opět se zdálo, že je frekvenční průběh stability obdobný jako v případě bez kyseliny. Vlákna se jevíla být ještě jemnější než u $\text{pH}=4,15$. S takto jemnými vlákny byla spojena i zdánlivě nižší produkce.

Spojením tohoto pozorování a EIS analýzy vzorků se domnívám, že v zásadě odpovídají jevům v grafech fáze a konduktivity (grafy 3.19 a 3.21). Vzorky s H_2SO_4 , při přihlédnutí ke grafu 3.12, mají stupňující se hodnoty s klesajícím pH , bez výrazné změny frekvence pozorovaného maxima. V případě roztoků s obsahem HCl hodnoty poměrově odpovídají nárůstu se změnou pH , ale je zde také výrazný frekvenční posun do nižších frekvencí. Tento posun by mohl souviset s pozorovanou vyšší stabilitou při nižších frekvencích.

Samozřejmě jde pouze o diskuzi na základě získaných dat a pozorování zvlákňování které je naprosto subjektivním. Detailní morfologickou analýzu připravených vláken spojenou s objektivním pozorováním produktivity procesu zvlákňování střídavým elektrickým polem se z časových důvodů v době odevzdání práce nestihlo provést. Práce byla zaměřena především na samotné měření impedance. Objektivní analýza by však měla být v blízké době dodělána.

4 Shrnutí výsledků a závěr

Výsledky práce naznačují velký potenciál pro použití metody elektrochemické impedanční spektroskopie v oblasti zkoumání dielektrických vlastností polymerních roztoků. Cílem této diplomové práce bylo navrhnout a provést měření impedance vybraných polymerních roztoků, analyzovat získané výsledky a zhodnotit jejich vztah k metodě zvláknování střídavým elektrickým polem.

V první části práce je provedeno komprehensivní shrnutí různých aplikací metody impedanční spektroskopie. V další kapitole je pak dále obsáhnut základ impedance, od ní odvozených veličin a také jejich význam. Krátce se práce také věnuje problematice náhradních obvodů, které se ve spojení s IS v odborné literatuře hojně využívají jako přibližné modely popisovaných systémů.

V experimentální části bylo zprvu provedeno úvodní měření vodných roztoků PVA a želatiny. Na základě výsledků bylo měření rozšířeno o roztok PVP a PEO. Bylo také provedeno orientační měření roztoků PVA s přidaným množstvím H_2SO_4 . Bohužel byly tyto výsledky v konfliktu předchozím provedeným měřením. V následujících krocích byl z tohoto důvodu postupně eliminován vliv elektrody a vody, používané pro přípravu roztoků, na provedená měření. Nakonec byla s využitím konduktometru ověřena důvěryhodnost nově provedených experimentů.

V závěrečné části práce byl opakován experiment s pH řadou vodných roztoků PVA s přídatkem H_2SO_4 a HCl . Zkoumané vzorky roztoků byly dále zvlákněny střídavým elektrickým polem. Byla pozorována pravděpodobná existence trendu mezi koncentrací kyseliny a vzrůstem kapacitního chování roztoku. Tento poznatek usuzuji z porovnání průběhů závislosti fáze a imaginární části konduktivity na frekvenci. Na základě pozorování zvláknování a získaných dat se dále domnívám, že existuje spojitost mezi zvláknováním střídavým elektrickým polem a dielektrickým chováním polymerního roztoku. Tento závěr by dle mého názoru mohl indikovat možné využití IS pro optimalizaci elektrického zvláknování polymerů. Jedná se však pouze o závěr postavený na subjektivním pozorování. Detailnější objektivní analýza by měla být provedena v blízké době.

Tato práce byla pouze prvním krokem otevírajícím výzkum možného vztahu elektrického zvláknování a dielektrických vlastností roztoků. Jako další postup navrhuji opakování experimentu s pH řadou roztoků, přičemž by bylo možné zkoumat

také vliv přítomnosti zásady. Dále by pro jasnější korelaci vztahu bylo vhodné provést měření pro další polymery, například i takové, které běžně užitím střídavého elektrického pole nezvláknují.

Literatura

- BARSOUKOV, Evgenij a J. Ross MACDONALD, ed., 2018. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. ISBN 978-1-119-38186-0. Dostupné z doi:10.1002/9781119381860
- BIERWAGEN, Gordon, Dennis TALLMAN, Junping LI, Lingyun HE a Carol JEFFCOATE, 2003. EIS studies of coated metals in accelerated exposure. *Progress in Organic Coatings*. **46**(2), 149–158. ISSN 03009440. Dostupné z doi:10.1016/S0300-9440(02)00222-9
- BOUHAMED, Ayda, Christian MÜLLER, Slim CHOURA a Olfa KANOUN, 2017. Processing and characterization of MWCNTs/epoxy nanocomposites thin films for strain sensing applications. *Sensors and Actuators A: Physical*. **257**, 65–72. ISSN 09244247. Dostupné z doi:10.1016/j.sna.2017.01.022
- FENDRI, Ahmed, Hammadi GHARIANI a Olfa KANOUN, 2017. Dielectric spectroscopy for assessment of water content in edible oils. In: *2017 14th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD): 2017 14th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD)*. Marrakech: IEEE, s. 728–732. ISBN 978-1-5386-3175-1. Dostupné z doi:10.1109/SSD.2017.8167027
- GOUAL, Lamia, 2009. Impedance Spectroscopy of Petroleum Fluids at Low Frequency. *Energy & Fuels*. **23**(4), 2090–2094. ISSN 0887-0624, 1520-5029. Dostupné z doi:10.1021/ef800860x
- GRASSO, F., F. MUSUMECI a A. TRIGLIA, 1990. Impedance spectroscopy of pure water in the 0.01 Hz to 100 kHz range. *Il Nuovo Cimento D*. **12**(8), 1117–1130. ISSN 0392-6737. Dostupné z doi:10.1007/BF02451954
- GRUDEN, R., A. BUCHHOLZ a O. KANOUN, 2014. Electrochemical analysis of water and suds by impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. *Journal of Sensors and Sensor Systems*. **3**(2), 133–140. ISSN 2194-878X. Dostupné z doi:10.5194/jsss-3-133-2014
- GUERMAZI, Mahdi, Olfa KANOUN a Nabil DERBEL, 2014. Investigation of Long Time Beef and Veal Meat Behavior by Bioimpedance Spectroscopy for Meat Monitoring. *IEEE Sensors Journal*. **14**(10), 3624–3630. ISSN 1530-437X, 1558-1748. Dostupné z doi:10.1109/JSEN.2014.2328858

- CHAN, Chin Han a Hans-Werner KAMMER, 2018. Characterization of polymer electrolytes by dielectric response using electrochemical impedance spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*. **90**(6), 939–953. ISSN 1365-3075, 0033-4545. Dostupné z doi:10.1515/pac-2017-0911
- KANOUN, Olfa, 2018. Impedance spectroscopy advances and future trends: A comprehensive review. In: Olfa KANOUN, ed. *Impedance Spectroscopy*. B.m.: De Gruyter, s. 1–22. ISBN 978-3-11-055892-0. Dostupné z doi:10.1515/9783110558920-001
- KOCZKUR, Kallum M., Stefanos MOURDIKOU DIS, Lakshminarayana POLAVARAPU a Sara E. SKRABALAK, 2015. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions*. **44**(41), 17883–17905. ISSN 1477-9226, 1477-9234. Dostupné z doi:10.1039/C5DT02964C
- K'OWINO, Isaac O. a Omowunmi A. SADIK, 2005. Impedance Spectroscopy: A Powerful Tool for Rapid Biomolecular Screening and Cell Culture Monitoring. *Electroanalysis*. **17**(23), 2101–2113. ISSN 1040-0397, 1521-4109. Dostupné z doi:10.1002/elan.200503371
- KYLE, U, 2004. Bioelectrical impedance analysis—part I: review of principles and methods. *Clinical Nutrition*. **23**(5), 1226–1243. ISSN 02615614. Dostupné z doi:10.1016/j.clnu.2004.06.004
- MC CARTHY, Kieran, Hemtej GULLAPALLI, Kevin M. RYAN a Tadhg KENNEDY, 2021. Review—Use of Impedance Spectroscopy for the Estimation of Li-ion Battery State of Charge, State of Health and Internal Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*. **168**(8), 080517. ISSN 0013-4651, 1945-7111. Dostupné z doi:10.1149/1945-7111/ac1a85
- ORAZEM, Mark E. a Bernard TRIBOLLET, 2017. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. ISBN 978-1-119-36368-2. Dostupné z doi:10.1002/9781119363682
- OTTO, Alexander, Sven RZEPKA, Thomas MAGER, Bernd MICHEL, Claudio LANCI-OTTI, Thomas GÜNTHER a Olfa KANOUN, 2012. Battery Management Network for Fully Electrical Vehicles Featuring Smart Systems at Cell and Pack Level. In: Gereon MEYER, ed. *Advanced Microsystems for Automotive Applications 2012*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, s. 3–14. ISBN 978-3-642-29672-7. Dostupné z doi:10.1007/978-3-642-29673-4_1

- PARMAR, Kaushik, Mehdi MAHMOODI, Chaneel PARK a Simon S PARK, 2013. Effect of CNT alignment on the strain sensing capability of carbon nanotube composites. *Smart Materials and Structures*. **22**(7), 075006. ISSN 0964-1726, 1361-665X. Dostupné z doi:10.1088/0964-1726/22/7/075006
- PELC, Damjan, Sanjin MARION a Mario BASLETIĆ, 2011. Four-contact impedance spectroscopy of conductive liquid samples. *Review of Scientific Instruments*. **82**(7), 073907. ISSN 0034-6748, 1089-7623. Dostupné z doi:10.1063/1.3609867
- PFEIFFER, Norman, Toni WACHTER, Jürgen FRICKEL, Hamdi Ben HALIMA, Christian HOFMANN, Abdelhamid ERRACHID a Albert HEUBERGER, 2022. Determination of Charge Transfer Resistance from Randles Circuit Spectra Using Elliptical Fitting. In: Claudine GEHIN, Bruno WACOGNE, Alexandre DOUPLIK, Ronny LORENZ, Bethany BRACKEN, Cátia PESQUITA, Ana FRED a Hugo GAMBOA, ed. *Biomedical Engineering Systems and Technologies*. Cham: Springer International Publishing, Communications in Computer and Information Science, s. 61–79. ISBN 978-3-031-20663-4. Dostupné z doi:10.1007/978-3-031-20664-1_4
- PRUNA, Raquel, Francisco PALACIO, Abdoullatif BARAKET, Nadia ZINE, Angelos STREKLAS, Joan BAUSELLS, Abdelhamid ERRACHID a Manel LÓPEZ, 2018. A low-cost and miniaturized potentiostat for sensing of biomolecular species such as TNF- α by electrochemical impedance spectroscopy. *Biosensors and Bioelectronics*. **100**, 533–540. ISSN 09565663. Dostupné z doi:10.1016/j.bios.2017.09.049
- SANCHEZ, Benjamin, Gerd VANDERSTEEN, Irene MARTIN, Diego CASTILLO, Alfons TORREGO, Pere J. RIU, Johan SCHOUKENS a Ramon BRAGOS, 2013. In vivo electrical bioimpedance characterization of human lung tissue during the bronchoscopy procedure. A feasibility study. *Medical Engineering & Physics*. **35**(7), 949–957. ISSN 13504533. Dostupné z doi:10.1016/j.medengphy.2012.09.004

- SANLI, Abdulkadir, Christian MÜLLER, Olfa KANOUN, Cagatay ELIBOL a Martin F.-X. WAGNER, 2016. Piezoresistive characterization of multi-walled carbon nanotube-epoxy based flexible strain sensitive films by impedance spectroscopy. *Composites Science and Technology*. **122**, 18–26. ISSN 02663538. Dostupné z doi:10.1016/j.compscitech.2015.11.012
- SHI, Qinghai a Olfa KANOUN, 2013. Wire Fault Location in Coaxial Cables by Impedance Spectroscopy. *IEEE Sensors Journal*. **13**(11), 4465–4473. ISSN 1530-437X, 1558-1748. Dostupné z doi:10.1109/JSEN.2013.2269218
- SHI, Qinghai a Olfa KANOUN, 2014. Model-based identification of wire network topology. *Measurement*. **55**, 206–211. ISSN 02632241. Dostupné z doi:10.1016/j.measurement.2014.05.008
- SRIVASTAV, Shruti, Matthew J. LACEY a Daniel BRANDELL, 2017. State-of-charge indication in Li-ion batteries by simulated impedance spectroscopy. *Journal of Applied Electrochemistry*. **47**(2), 229–236. ISSN 0021-891X, 1572-8838. Dostupné z doi:10.1007/s10800-016-1026-1
- ZARROK, H., A. ZARROUK, B. HAMMOUTI, R. SALGHI, C. JAMA a F. BENTISS, 2012. Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald – Weight loss, electrochemical and XPS studies. *Corrosion Science*. **64**, 243–252. ISSN 0010938X. Dostupné z doi:10.1016/j.corsci.2012.07.018