

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Lucie Košinová

Studium volných objemů v Nafionu pomocí pozitronia

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Aplikovaná fyzika

Praha 2016

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne.....

Podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu doc. Mgr. Jakubu Čížkovi, Ph.D. za vynikající vedení mé bakalářské práce, pomoc a ochotu při měření praktické části i při jejím vypracování, vstřícný a trpělivý přístup, odborné konzultace a cennou interpretaci získaných výsledků.

Název práce: Studium volných objemů v Nafionu pomocí pozitronia

Autor: Lucie Košinová

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D., Katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: Předmětem předkládané práce je výzkum absorpce vody v Nafionu a vlivu teploty na kinetiku absorpce a desorpce. Studium absorpce a desorpce vody bylo prováděno jednak pomocí měření změn makroskopických fyzikálních vlastností Nafionu (vážení, diferenciální skenovací kalorimetrie) a dále charakterizací rozdělení velikostí mikroskopických volných objemů, které vznikají na základě nedokonalého uspořádání polymerních řetězců. K tomuto účelu byla použita nedestruktivní metoda pozitronové anihilační spektroskopie, která v současné době jako jediná umožňuje měřit rozdělení volných objemů o velikosti několika Å. Na základě naměřených spekter dob života pozitronů anihilujících ve vzorku Nafionu byl určen vývoj distribuce a velikosti volných objemů ve vzorku.

Výsledky této práce mohou být dále použity při výzkumu Nafionu, který je hojně používán jako semipermeabilní membrána při průmyslových chlor-alkalických elektrolýzách a jako protonový vodič v palivových článcích.

Klíčová slova: Nafion, volný objem, *ortho*-pozitronium, pozitronová anihilační spektroskopie

Title: Study of free volumes in Nafion using positronium

Author: Lucie Košinová

Department: Department of Low-Temperature Physics

Supervisor: doc. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D., Department of Low-Temperature Physics

Abstract: The object of this thesis is investigation of the absorption of water in Nafion and the influence of temperature on the absorption and desorption kinetics. Study of the absorption and desorption of water was carried out either measurement of changes in the macroscopic physical properties of Nafion (weighing, differential scanning calorimetry) either by microscopic characterization of the size distribution of free volume that arises as a consequence of an imperfect arrangement of polymer chains. For this purpose I used a non-destructive method used positron annihilation spectroscopy, which is currently the only technique capable of determination of the size distribution of free volumes having the free volume distribution by size of a few Å. The development of the size distribution and the concentration free volumes in the sample were determined on the based on the measurement of lifetime spectra of positrons annihilating in the sample of Nafion.

The results obtained in this thesis can be further used in research of Nafion, which is widely used as a semipermeable membrane during industrial chlor-alkali electrolysis and as a proton conductor in fuel cells.

Keywords: Nafion, free volume, *ortho*-positronium, positron annihilation spectroscopy

Obsah

Úvod.....	1
1. Nafion.....	2
2. Materiál a experimentální metody.....	6
2.1. Studovaná membrána.....	6
2.2. Měření absorpce vody v Nafionu.....	6
2.3. Termická analýza.....	8
2.3.1. Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	8
2.3.2. Termogravimetrie.....	9
2.3.3. TG-DSC aparatura LABSYS Evo.....	10
2.4. Pozitronová anihilační spektroskopie.....	12
2.4.1. Pozitronium.....	12
2.4.2. Měření doby života pozitronů.....	14
2.4.3. Volné objemy.....	15
2.4.4. Spektrometr dob života pozitronů.....	18
3. Výsledky měření Nafionu.....	20
3.1. Měření kinetiky absorpce a desorpce vody v Nafionu.....	20
3.1.1. Absorpce vody v Nafionu.....	21
3.1.2. Desorpce vody z Nafionu.....	29
3.1.3. Srovnání s literaturou.....	31

3.1.4. Absorpce vody v teplotně degradovaném Nafionu.....	34
3.2. Měření metodou DSC a TGA.....	36
3.3. Studium Nafionu pomocí pozitronové anihilační spektroskopie	40
3.3.1. Rozklad spekter dob života pozitronů.....	40
3.3.2. Výzkum radiačního poškození Nafionu.....	46
3.3.3. Srovnání PAS měření Nafionu ve vakuu a na vzduchu.....	47
3.3.4. Sušení Nafionu na 80 °C.....	47
3.3.5. Závislost struktury Nafionu na teplotě.....	49
3.3.6. Vliv absorbované vody na volný objem v Nafionu.....	56
3.3.7. Teplotně degradovaný Nafion	57
Závěr.....	58
Seznam použité literatury.....	60
Seznam použitých zkratek.....	65

Úvod

Nafion je hojně používán jako semipermeabilní oddělovací membrána při průmyslových chlor-alkalických elektrolýzách a jako protonový vodič v palivových článcích. Pro vlastnosti Nafionu je důležité množství absorbované vody. Vliv kinetiky absorpce a desorpce vody v Nafionu při různých teplotách na rozdělení velikostí volných objemů však zatím ještě nebyl detailně prozkoumán. Cílem této bakalářské práce bylo zjistit, jaká je kinetika absorpce a desorpce vody v Nafionu při různých teplotách a použití pozitronia k výzkumu vlivu teploty a absorbované vody na rozdělení volných objemů v Nafionu. Volné objemy v polymerních látkách umožňují pohyb částic napříč materiálem. Tyto mikroskopické volné objemy vznikají na základě nedokonalého uspořádání polymerních řetězců.

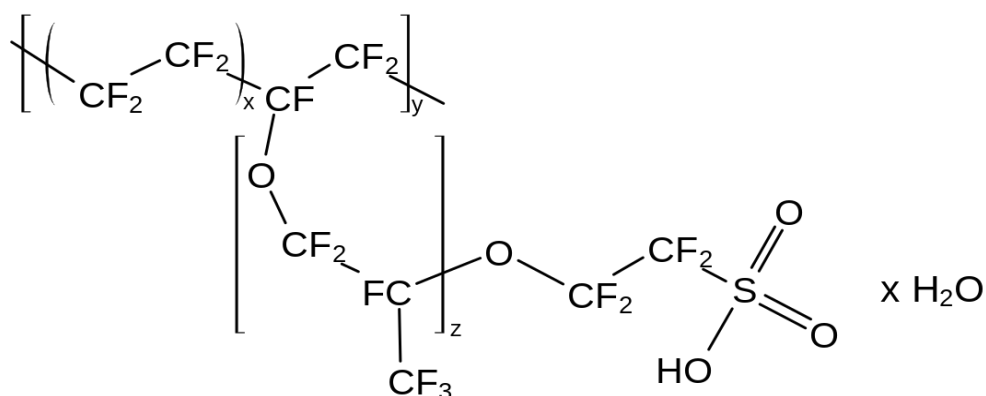
Pro přehlednost je text této práce rozčleněn do tří kapitol. První kapitola se týká studované polymerní membrány Nafionu. V kapitole druhé jsou uvedeny metody a jejich základní teoretické poznatky, které byly v této práci využity. Studium absorpce a desorpce vody bylo prováděno jednak pomocí měření změn makroskopických fyzikálních vlastností Nafionu (vážení, diferenciální skenovací kalorimetrie) a dále charakterizací rozdělení velikostí mikroskopických volných objemů pomocí metody pozitronové anihilační spektroskopie (PAS). PAS představuje nedestruktivní metodu studia pevných látek, která umožňuje v současné době jako jediná metoda měření rozdělení volných objemů o velikosti několika Å. Pomocí PAS lze také zjistit koncentraci příslušných volných objemů v polymeru. Před částí zabývající se samotným měřením ještě vysvětlují zapojení a popis měřicí aparatury. Třetí kapitola se věnuje zpracování naměřených dat a zhodnocení výsledků.

Experimentální část práce byla započata měřením kinetiky absorpce a desorpce vody v Nafionu vážením, poté kontinuálním měřením změn hmotnosti termogravimetrií kombinovanou s měřením tepelného toku diferenciálním skenovacím kalorimetrem. Mikroskopické změny ve struktuře volných objemů byly charakterizovány metodou PAS. Zjištěné doby života pozitronů a pozitronia byly interpretovány a byla vypočtena distribuce velikostí volného objemu.

1. Nafion

Nafion je sulfonovaný tetrafluoroethylen kopolymer, který má chemický vzorec $C_7HF_{13}O_5S.C_2F_4$. Byl objevený v šedesátých letech 20. století Walthrem Grottem z firmy E. I. du Pont de Nemours & Company. V roce 2014 se tato společnost stala čtvrtou největší chemickou společností na světě, zejména ve výrobě a zpracování polymerů [1, 2]. Tetrafluoroethylen (TFE) patří mezi nejjednodušší perfluorované alkeny. Polymerace tetrafluoroethyleny produkuje polytetrafluoroethylenové (PTFE) polymery, známé jako Teflon a Fluon [3]. Nafion je první ze třídy syntetických polymerů s iontovou vodivostí, nazývané ionomery.

Unikátní iontové vlastnosti Nafionu jsou výsledkem začlenění perfluorovinyl etherových skupin zakončených sulfonovými skupinami na tetrafluoroethylenovém (teflonovém) základu (konstituční vzorec viz Obr.1.1) [1].



Obr.1.1.: Konstituční vzorec Nafionu [1].

Jestliže je vystaven světlu nebo atmosféře vzduchu, Nafion postupem času mění svou barvu z čiré přes světlé až tmavé odstíny hnědé barvy. Změna barvy však nemá žádný vliv na jeho účinnost či funkční vlastnosti [4].

Nafion je extrémně odolný proti chemickým vlivům. Podle společnosti DuPont ho mohou za normální teploty a tlaku degradovat pouze alkalické kovy, zejména sodík. Ve srovnání s ostatními polymery má Nafion, podobně jako Teflon, relativně vysoké pracovní teploty až do $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, avšak v membránové formě to není možné v důsledku ztráty vody.

Nafion vysoce propouští vodu, neboť sulfonové skupiny ve struktuře Nafionu ji velmi účinně absorbují. Propojení mezi sulfonovými skupinami vede k velmi rychlé difúzi vody v Nafionu [5]. Pro svou tepelnou, chemickou a mechanickou stabilitu získal pozornost jako protonový vodič pro výměnu protonů (kladných iontů vodíku) membránou v palivových článcích. Membrána nepropouští aniony a elektrony [1, 6]. Tato tzv. protonově výměnná membrána (zkráceně „PEM“ z anglického „proton exchange membrane“) tvoří přepážku mezi dvěma elektrodami, na kterých probíhá elektrický rozklad vody. Kladně nabitý vodíkový iont je odváděn od anody skrz membránu ke katodě, kde vznikají dvouatomové molekuly plynného vodíku. Využívá se jí ve vysokotlakých elektrolyzérech, odkud je pak vzniklý plyn odváděn do zásobníků [7].

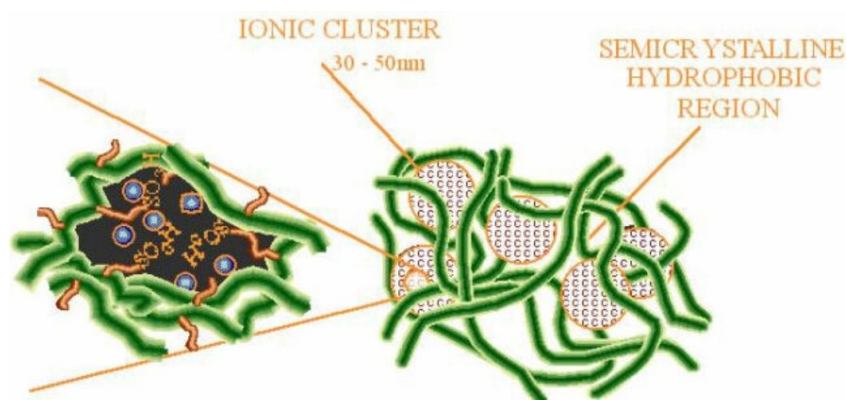
Nafion se používá především jako semipermeabilní oddělovací membrána při průmyslových chlor-alkalických elektrolyzách, kde jsou solné roztoky odděleny elektrolyticky na chlor a hydroxid sodný. V tomto prostředí musí být Nafion schopen odolávat zvýšeným teplotám, vysokým elektrickým proudům a velmi korozivním látkám. Nafion byl vyvinut speciálně pro toto použití [2, 4].

Nafion je také používán jako superkyselý katalyzátor na výrobu čistých chemikálií. Jeho vlastnosti jsou využívány v mnoha aplikacích. Používá se pro vysoušení či zvlhčování plynů, své uplatnění má i v medicíně při anestezii, respirační péči, v laboratoři i v průmyslu [5]. Dále se využívá v elektrochemických zařízeních, elektrolyze vody, pokovování, čištění povrchů kovů, v senzorech, bateriích, jako nosiče léků, atd. [1, 2]. Díky svým vodivostním vlastnostem je vhodný pro použití jako svrchní vrstva na špičkách elektrod kardiostimulátoru, kde zabraňuje přerůstání okolní tkáně, zatímco zachovává stále svou vodivost [4].

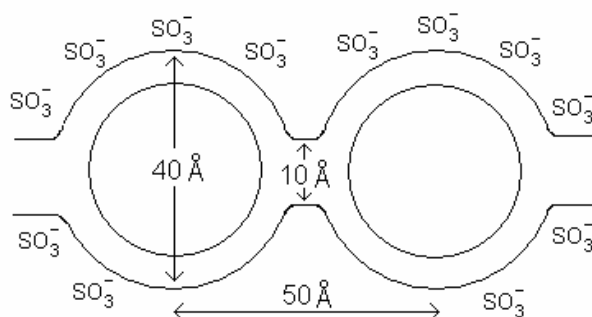
I když je struktura Nafionu předmětem rozsáhlého výzkumu již od 60.let dvacátého století, není doposud stále přesně známa, neboť určení přesné struktury ztěžuje proměnlivá rozpustnost a krystalická struktura derivátů. Jeho charakterizace ovlivňuje i jeho technické využití [8, 9].

Strukturně je Nafion složen z hydrofobního tetrafluoroethylenového základu a hydrofilních iontových částí. Je možné plynule měnit objemový podíl hydrofilní fáze řízením aktivity vodíkových vazeb rozpuštěné látky obklopující polymer. Porozumění mikrostruktuře Nafionu je velmi důležité pro odhad vlivu okolních podmínek na jeho mechanické vlastnosti. Změnu struktury ovlivňuje také teplota a činnost rozpouštědla [8].

Existuje několik modelů popisující nezvyklé vlastnosti Nafionu. Nejrozšířenějším modelem je tzv. „*Cluster-Network model*“ (klaster síťový model), složený z rovnoměrně umístěných sulfonových iontových klastrů (také označovaných jako "inverzní micely" o průměru zhruba 40 Å (4 nm) (viz Obr. 1.2 a Obr. 1.3). Tyto klastry jsou obklopeny spojitou hydrofobní fluorokarbonovou mříží a jsou propojeny úzkými kanály o průměru asi 10 Å (1 nm), které vysvětluje transportní vlastnosti Nafionu [1, 2].



Obr. 1.2.: Stylizovaný pohled na separované polární a nepolární fáze Nafionu [10].

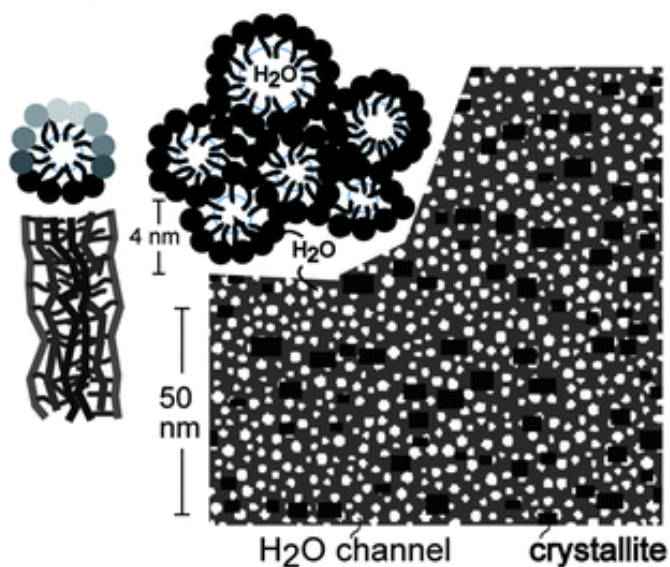


Obr.1.3.: Schéma Nafionu v tzv. „Cluster-network“ modelu [1].

Dalším modelem je tzv. „*Core-shell model*“ (jádro-obalový). Jádro obsahuje velké množství iontů, zatímco jeho obklopující obal je na ionty chudší. V modelu „*Rod*“ (prut) jsou sulfonové skupiny poskládány do semikrystalických prutů. V představě popsané tzv. „*Sandwich model*“ (sendvičový) se v Nafionu formují dvě vrstvy, které mají své sulfonové skupiny navázány skrz hydrofilní vodní vrstvu, ve které dochází k transportu vody.

Všechny vytvořené strukturální modely Nafionu mají společnou síť iontových klastrů, avšak liší se v jejich geometrii a distribuci. Ačkoli nebyl žádný model dosud všeobecně akceptovatelný jako správný, někteří vědci ukázali, že při hydrataci Nafionu se jeho morfologie transformuje z „*Cluster-Network*“ do „*Rod*“ modelu.

V posledních letech byl navržen další model tzv. „*Water-channel model*“ (viz Obr.1.4) na základě výsledků získaných malouhlovým rozptylem rentgenového záření a jadernou magnetickou rezonancí (NMR). V tomto modelu se funkční skupiny sulfonových kyselin samy seskupují do hydrofilních kanálů o průměru přibližně 2.5 nm, přes které se transportují malé ionty. Hydrofobní polymerní řetězce rozptýlené mezi hydrofilními kanály zajišťují mechanickou stabilitu [1].

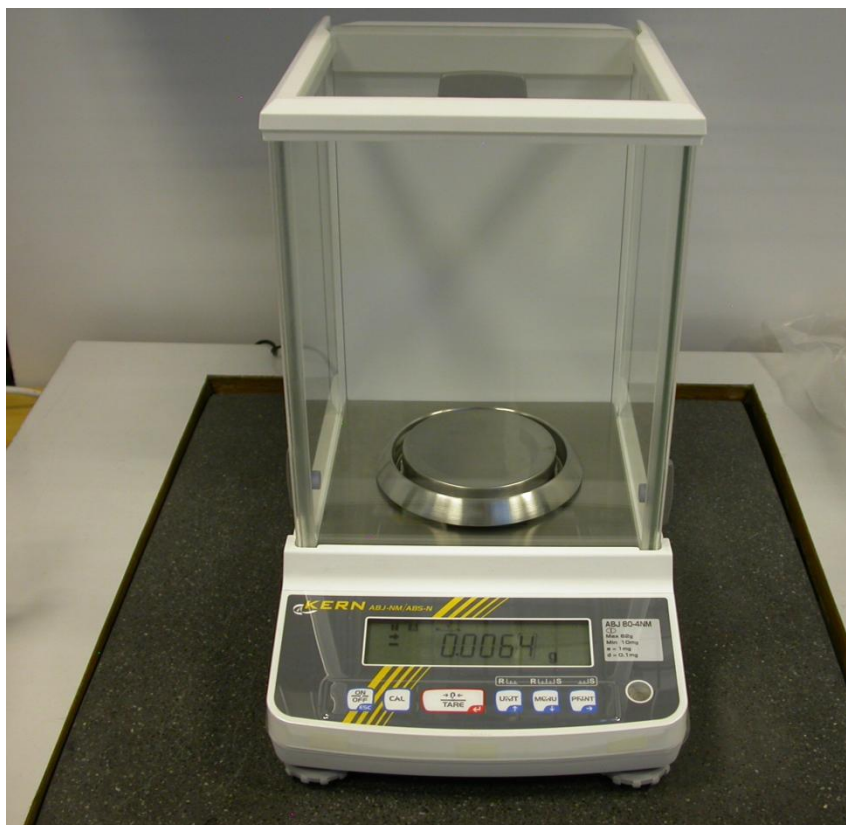


Obr.1.4.: Water-channel model Nafionu [11].

2. Materiál a experimentální metody

2.1. Studovaná membrána

V této práci byla studována membrána Nafion N-1110 vyrobená firmou E. I. du Pont de Nemours and Company. Tato membrána má ekvivalentní hmotnost $EW = 1110$. EW je definovaná jako molární hmotnost Nafionu připadající na jednu sulfonovou skupinu. Tloušťka membrány Nafion N-1100 je 0.254 mm.



Obr.2.1.: Analytická váha Kern ABL 80-4NM.

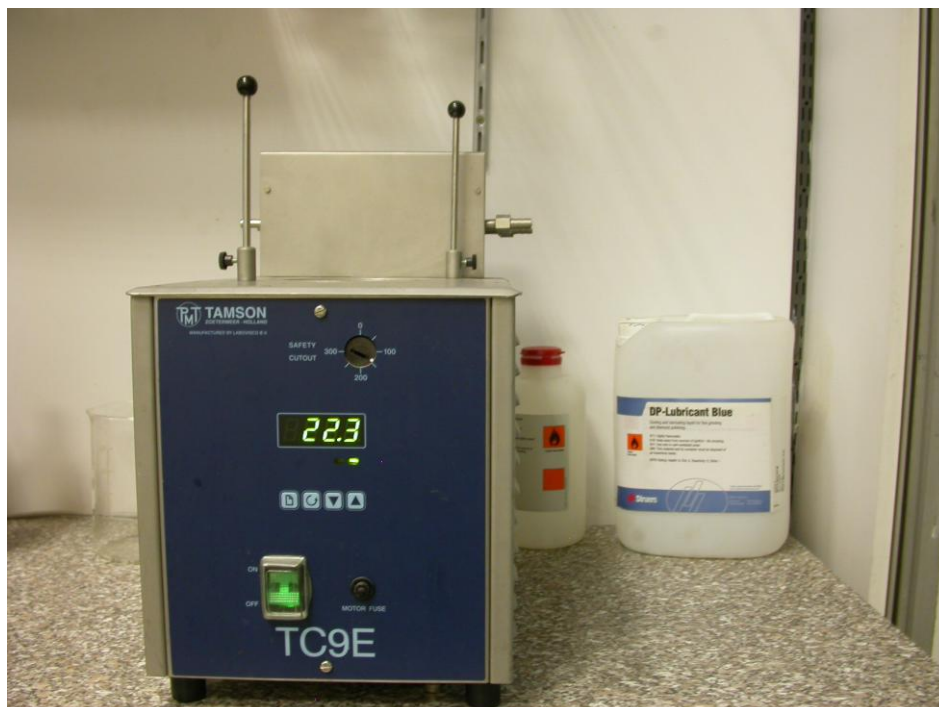
2.2. Měření absorpce vody v Nafionu

Měření absorpce vody v Nafionu bylo v této práci prováděno přímým vážením na digitální analytické váze Kern ABL 80-4NM s interní kalibrací, která je na Obr.2.1. Přesnost vážení na této váze je 0.1 mg. Vysoušení vzorků při různých teplotách probíhalo v sušičce CIEPLA KC-65, která je na Obr.2.2, a umožňuje regulaci teploty s přesností ± 0.5 °C. Absorpce vody v Nafionu při různých teplotách byla prováděna v oběhovém termostatu Tamson TC9E, viz Obr.2.3. Požadovaná teplota vodní lázně byla udržovaná s přesností ± 0.1 °C. Měření bylo prováděno

na fóliích o rozměrech $20 \times 20 \times 0.254 \text{ mm}^3$. Pro měření absorpce vody v Nafionu byla používána redestilovaná voda s elektrickým odporem $18.2 \text{ M}\Omega$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ připravená destilačním přístrojem Millipore Direct-Q.



Obr.2.2.: Sušička CIEPLA KC-65.



Obr.2.3.: Termostat Tamson TC9E.

2.3. Termická analýza

Termická analýza zahrnuje experimentální metody analyzující změny složení a fyzikálních vlastností studovaného systému při tepelném zatížení. To může být buď lineární (zahřívání nebo ochlazování určitou rychlostí) nebo izotermické (při konstantní teplotě v závislosti na čase). Jedná se o jedny z nejdůležitějších fyzikálně-chemických technik sloužících k analýze širokého spektra materiálů např. kovy, organické i anorganické látky, polymery, biologické biopolymery a další. Základní myšlenka těchto metod je taková, že zkoumaný materiál je podroben teplotním stavům (ohřev, chlazení nebo konstantní teplota, jejich kombinace) a sledují se změny vlastností materiálu (hmotnost, teplota a jiné) [12].

Mezi nejpoužívanější metody k základní charakterizaci polymerních materiálů se využívají termogravimetrie, diferenciální termální analýza a diferenciální skenovací kalorimetrie. Lze je označit jako tzv. primární, na ně navazují další, sekundární metody (např. při termogravimetrické analýze dojde rozkladem ke změně hmotnosti s uvolněním plynných produktů, které jsou následně detekovány a analyzovány další metodou RGA, residual gas analysis) [13].

2.3.1. Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC, differential scanning calorimetry) je termoanalytická metoda k určení rozdílu množství dodaného tepla mezi vzorkem a referencí jako funkci času a teploty. DSC poskytuje kvantitativní a kvalitativní data o endotermických (spotřeba tepla) a exotermických (uvolnění tepla) procesech v materiálech během fázových transformací (tání, krystalizace, skelný přechod, změna modifikace) a při chemických reakcích (oxidace, síťování, polymerizace, rozklad). DSC je nejčastěji používaná termická analyzační technika s použitelností v polymerech, organických chemických látkách i organických materiálech [14].

Pojem diferenciální (diferenční) znamená, že se plynule porovnává studovaný vzorek a referenční materiál. Existují dva základní typy DSC přístrojů: (i) DSC měřící tepelný tok (heat-flux DSC) a (ii) DSC měřící tepelný příkon (power compensated DSC). Nejčastějšími DSC přístroji používanými pro studium materiálů jsou DSC měřící tepelný tok. V přístroji jsou dvě teplotní čidla. Jedno měří teplotu kalíšku s měřeným vzorkem a druhé teplotu kalíšku, který je prázdný a slouží jako referenční. Rozdíl teplot je přímo úměrný tepelnému toku mezi kalíšky. Jestliže oba

kalíšky mají stejnou teplotu, neodehrává se žádná změna a tepelný tok mezi nimi je nulový. Pokud jsou rovnovážné podmínky mezi vzorkem a referenčním kalíškem narušeny, dochází k tepelnému toku a signalizuje to energetickou potřebu vzorku. Ten buď teplo spotřebovává (jedná se o endotermickou změnu jako tání nebo var), nebo uvolňuje (exotermická změna jako je krystalizace, skelný přechod, atd.).

DSC přístroje měřící tepelný příkon se skládají ze dvou oddělených pecí. V jedné je studovaný vzorek a ve druhé referenční vzorek. Měří se rozdíl v tepelném výkonu, který je nutný, aby oba vzorky byly udržovány na stejné teplotě. Množství tepla k udržení izotermických podmínek je zkoumáno v závislosti na čase nebo na teplotě a je úměrné množství spotřebované elektrické energie na ohřátí vzorku [13].

Modulované DSCTM (MDSC) je novější DSC, která poskytuje informace o reverzibilních a nereverzibilních charakteristikách tepelných událostí. Tato dodatečná informace dává jedinečný pohled do struktury a porozumění chování materiálů [14].

2.3.2. Termogravimetrie

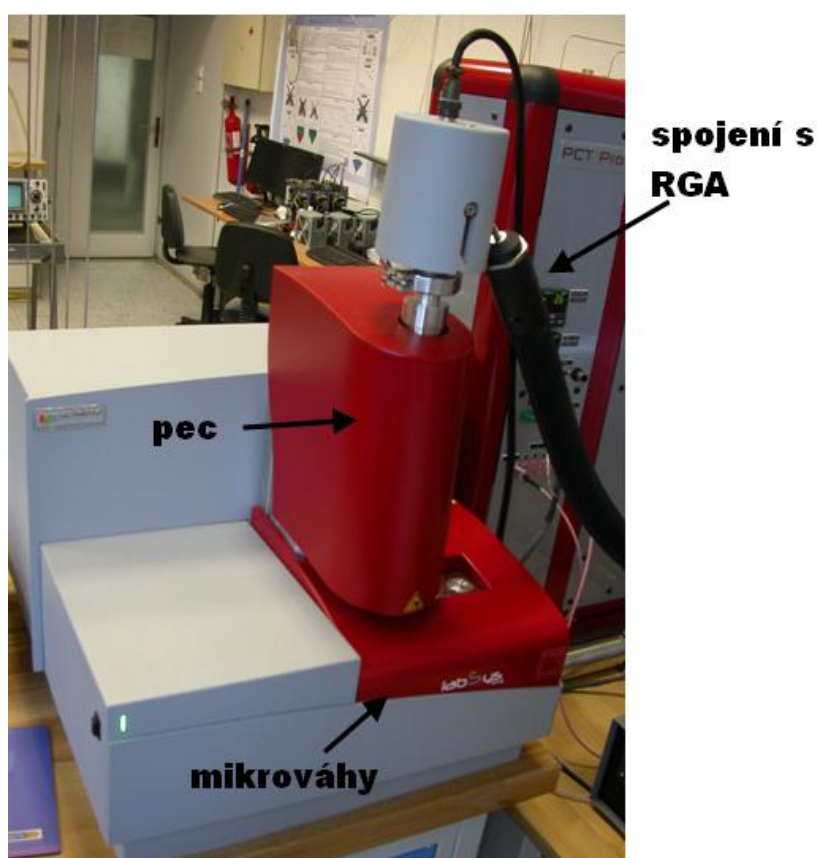
Termogravimetrická analýza nebo jednoduše termogravimetrie (TG) je jednou z nejjednodušších metod termické analýzy, která studuje změny hmotnosti probíhající v měřeném systému v závislosti na teplotě. Získaná termogravimetrická křivka znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě nebo čase. Umožňuje stanovení tepelné stability materiálu [13]. Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Avšak vysoká rychlost ohřevu může vést k zanedbání malých změn na křivce, které mohou mít pro charakterizaci daného materiálu velký význam [15].

Vzorek (o hmotnosti miligramů až gramů) je vystaven tepelnému namáhání, a na citlivých mikrováhách je sledována změna jeho hmotnosti. Atmosférou, ve které probíhá měření, je nejčastěji buď dusík, argon či vzduch. TG určuje tepelnou nebo tepelně-oxidační stabilitu vzorku (jakou teplotu materiál vydrží). Pomocí analýzy kroků degradace materiálu je možné vyvozovat jeho složení a množství vlhkosti. TG kombinovanou s infračervenou spektroskopií nebo RGA je možno použít pokud je potřeba zjistit, jaké látky se v průběhu tepelného namáhání ze vzorku uvolňují [12]. TG je často kombinována s DTA nebo DSC.

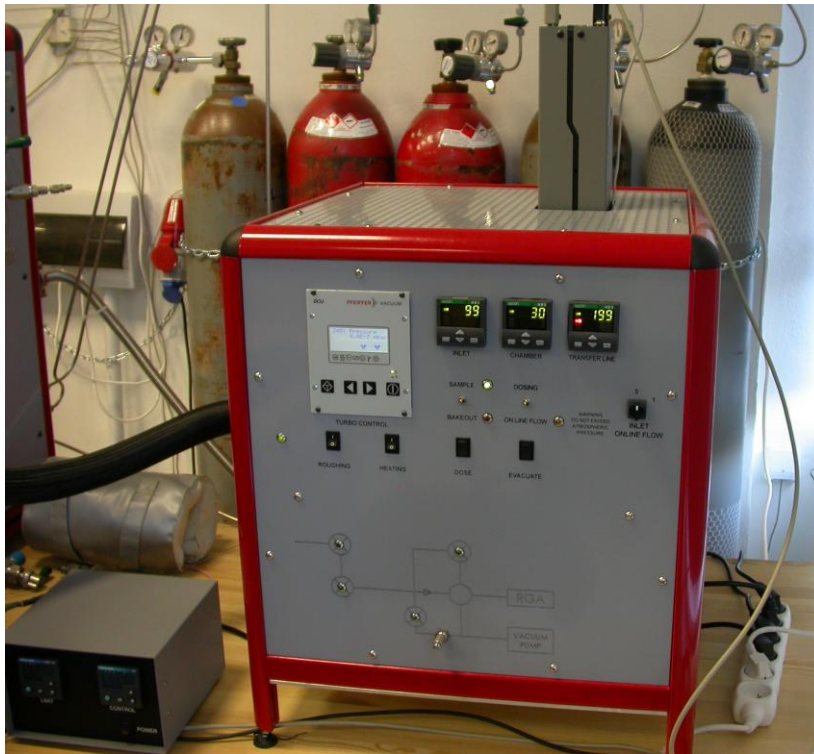
2.3.3. TG-DSC aparatura Labsys Evo

V této práci byl pro studium Nafionu použit TG-DSC přístroj Labsys Evo od firmy Setaram, který umožňuje současné měření TG a DSC, viz Obr.2.4. Přesnost mikrováhy je $\pm 0.02 \mu\text{g}$ a přesnost DSC snímače $\pm 0.4 \mu\text{W}$. Plynné látky uvolněné během měření je možné kontinuálně analyzovat RGA analyzátozem s kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem s rozlišením 1amu, viz Obr.2.5.

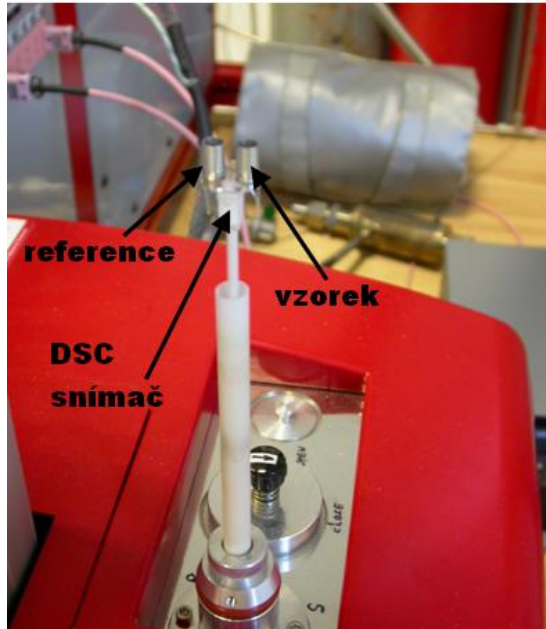
TG-DSC měření byla prováděna v ochranné atmosféře N_2 (průtok 20 ml/min). Vzorky Nafionu byly měřeny pomocí v DSC snímače v Al kalíšcích, jak je vidět na Obr. 2.6. Jako reference byl použit prázdný kalíšek.



Obr.2.4.: TG-DSC aparatura Labsys Evo.



Obr.2.5.: RGA analyzátor s hmotnostným spektrometrom.



Obr.2.6.: DSC snímač s Al kalíšky.

2.4. Pozitronová anihilační spektroskopie

Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS) je moderní nedestruktivní metoda, která umožňuje zkoumat strukturu pevných látek na atomární úrovni. Je založená na anihilaci páru elektron – pozitron, při níž vznikají zpravidla dva fotony o energii 511 keV, emitované v navzájem opačných směrech [16]. Tyto anihilační fotony, které mohou být detekovány, přinášejí informaci o procesu anihilace. Pozitron je antičástice elektronu se stejnou klidovou hmotností a spinem, avšak s kladným nábojem.

Pomocí této techniky je možné získávat základní poznatky např. o elektronové struktuře, ale také data důležitá pro výzkum a využití nových materiálů. PAS je využívána ve fyzice pevných látek jako velmi výkonná metoda pro charakterizaci defektů. Těmi jsou poruchy krystalové mříže spojené s volnými objemy atomárních rozměrů (vakance, vakanční klastry, dislokace, shluky vakancí, hranice zrn atd.).

PAS poskytuje informace o lokální elektronové struktuře defektů, jejich typu a určuje jejich koncentraci. Materiál pozitrony zbrzdí, ty se následně termalizují a difúzními procesy se pohybují mříží. Anihilují pak buď v neporušeném materiálu, nebo jsou zachyceny v místě poruchy, resp. volného objemu, kde po určité době také anihilují. Tyto doby života pozitronů měříme [9].

PAS se využívá pro studium volného objemu v polymerech. Sondou je zde pozitronium (Ps). Naměřená doba života tripletního stavu, *ortho*-pozitronia (*o*-Ps), umožňuje zjistit velikost volných objemů uvnitř polymeru [17].

Výhodou této metody je, že experimentální data je možné přímo srovnat s výsledky *ab-initio* teoretických výpočtů. Velice jednoduchá je i příprava vzorků, u kterých není nutná žádná speciální úprava povrchu.

2.4.1. Pozitronium

Pozitronium (Ps) je vodíku podobný vázaný stav elektronu a pozitronu. Jestliže pozitron zachytí jeden z elektronů ze svého okolí, vznikne tak atom Ps. Rozměr atomu Ps je 1.06 Å, což je dvojnásobek průměru atomu vodíku, a proto dochází k formování Ps hlavně v molekulárních materiálech s relativně otevřenými strukturami (např. v některých polymerech). V kovech ke vzniku Ps kvůli uzavřené struktuře a interakci vodivostních elektronů téměř nedochází. Ale v případě

nanokrystalických kovů připravených kompaktizací jemnozrnného prášku byla přítomnost Ps pozorována.

Vznik pozitronia je možný během termalizace pozitronu, kdy jeho energie leží v tzv. Oreho oblasti a jiný způsob snížení energie než vznik Ps není. Aby mohl pozitron zachytit elektron náležící molekule dané látky, jeho kinetická energie musí být $E > E_i - E_{Ps}$, kde E_i je ionizační energie molekuly a E_{Ps} vazebná energie atomu Ps. Ve vakuu je hodnota $E_{Ps} = 6.8$ eV, ale záleží na daném materiálu, kde tato hodnota může být menší. Atom Ps s větší kinetickou energií než je jeho vazebná energie, tzn. $E > E_i$, se rychle rozpadne v kolizích s ostatními atomy.

Pozitronium se může také formovat neelastickými srážkami pozitronu s molekulami látky, když excitují elektrony molekuly. K tomuto procesu dojde v případě, že $E > E_{ex}$, kde E_{ex} je nejmenší excitační energie elektronu. Nejpravděpodobnější vznik Ps je tedy během termalizace pozitronu v oblasti energií

$$E_i - E_{Ps} < E < E_{ex}. \quad (1)$$

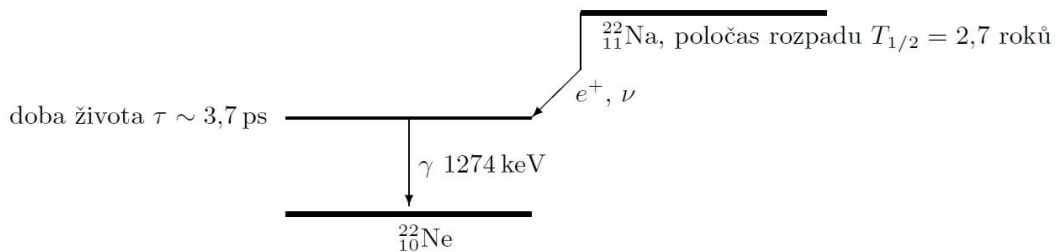
V polymerech existují tři stavy pozitronů, a to volný pozitron delokalizovaný v krystalické mříži polymeru, zachycený ve volném objemu a pozitron, který vytvořil Ps. Existují dva základní spinové stavy Ps, singletní a tripletní. Singletní stav 1S_0 má opačně (antiparalelně) orientované spiny, nazývá se *para*-pozitronium (*p*-Ps). Tripletní stav 3S_1 má souhlasně orientované spiny a označuje se *ortho*-pozitronium (*o*-Ps). Oba tyto stavy jsou nestabilní. Doba života *p*-Ps při anihilaci na dva fotony je 125 ps, (tj. srovnatelná s dobou života pozitronů v kovových materiálech). Výběrová pravidla (zákon zachování momentu hybnosti) nedovolují, aby se *o*-Ps rozpadlo na dva fotony, a proto se ve vakuu *o*-Ps rozpadá emisí tří fotonů s dobou života 142 ns. V důsledku překryvu vlnových funkcí pozitronu a vlnových funkcí elektronu z okolního prostředí může v pevné látce pozitron vázaný v *o*-Ps interagovat s elektrony okolního prostředí. Pozitron vázaný v atomu *o*-Ps s elektronem okolního prostředí s vhodně orientovaným (opačným) spinem anihilují za emise dvou fotonů. Doba života *o*-Ps se tak výrazně zkrátí (1-10ns). Popsaná interakce se nazývá „pick-off“ proces. Při tvorbě Ps vznikají dvě složky v poměru 1:3, tedy vzniká $\frac{1}{4}$ atomů Ps v singletním stavu *p*-Ps a $\frac{3}{4}$ v tripletním stavu *o*-Ps [6, 18, 19].

2.4.2. Měření doby života pozitronů

Jako zdroj pozitronů nejčastěji slouží radioizotopy, které se rozpadají rozpadem β_+ , který je popsán jako



kde se jádro A_ZX rozpadá na ${}^A_{Z-1}Y$ za emise pozitronu e^+ a neutrinu ν . Nejčastěji používaným zdrojem pozitronů je ${}^{22}_{11}\text{Na}$, jeho rozpadový diagram je na Obr.2.7. Maximální energie pozitronu emitovaného ${}^{22}_{11}\text{Na}$ je 545 keV. Střední hodnota kinetické energie emitovaného pozitronu je 270 keV [19].



Obr.2.7.: Rozpadové schéma jádra ${}^{22}_{11}\text{Na}$ [19].

Zdroj ${}^{22}\text{Na}$ je obvykle připraven nanesením několika kapek roztoku ${}^{22}\text{NaCl}$ na tenkou folii, následným odpařením a překrytím zdroje stejnou folií. Na každou stranu zářiče je umístěn plátek zkoumaného materiálu, jehož tloušťka musí být tak silná, aby byla schopna absorbovat všechny pozitrony.

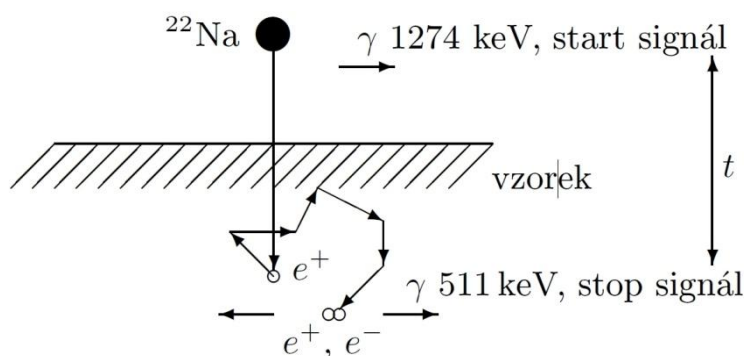
Jakmile vnikne pozitron do pevné látky, snižuje rychle svou kinetickou energii ze stovek keV na energii přibližně $3/2 kT$ (kde k je Boltzmannova konstanta a T teplota). Tento jev se nazývá termalizace. Pozitrony ztrácí svou energii několika procesy. V oblasti vysokých energií ($E > 100$ eV) převažují energetické ztráty excitace vnitřních elektronů při kolizích pozitronu a atomy materiálu. Tato fáze trvá přibližně 1 ps. V oblasti nižších energií ($100 \text{ eV} > E > 0.1 \text{ eV}$) probíhá excitace valenčních elektronů. Doba trvání je typicky několik pikosekund. U pozitronů, jejichž energie poklesne na řádově zlomky elektronvoltů, probíhá další disipace energie rozptylem na fononech. Tato poslední fáze termalizace trvá nejdéle, více než polovinu celkové doby termalizace, ale ve většině materiálů nepřesahuje 10 ps.

Po těchto procesech se nachází pozitron ve stavu termální rovnováhy. Jeho rychlost je řízena tzv. Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením, podle kterého pro střední kvadratickou rychlost pozitronu platí

$$v_+ \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{ef}}}, \quad (3)$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T teplota a m_{ef} efektivní hmotnost pozitronu, ke které přispívají fonony, pozitron-elektronové interakce a pozitronová pásová struktura.

Na Obr.2.8 je znázorněn princip měření doby života pozitronů. Měřenou veličinou pro daný pozitron je časový interval t mezi startovním a stopovacím signálem.



Obr.2.8.: Princip měření doby života pozitronů [19].

Jako startovací signál slouží detekovaný foton o energii 1274 keV, který byl vyzářen při emisi pozitronu. Jakmile pozitron vnikne do materiálu, existuje určitou dobu v termální rovnováze a následně anihiluje s jedním z okolních elektronů za vyzáření dvou γ kvant o energii 511 keV. Čas detekce jednoho z těchto fotonů je zaznamenán jako konec doby života pozitronu, slouží jako stop signál. Časový interval mezi detekcí startovacího a stopovacího fotonu udává dobu života pozitronu. Měření dob života je tedy rovno měření zpožděných koincidencí [19].

2.4.3. Volné objemy

Mezi segmenty makromolekul je prostor, v němž části polymerních řetězců vibrují kolem svých rovnovážných poloh. Tomuto prostoru se říká volný objem. Vzniká

na základě nedokonalého uspořádání polymerních řetězců a umožňuje pohyb částí řetězců. Bez nich by části řetězců nebyly schopné pohybu. Teorie volného objemu má několik verzí, ale podstatou je zkoumání fyzikálních vlastností polymerů na molekulární úrovni.

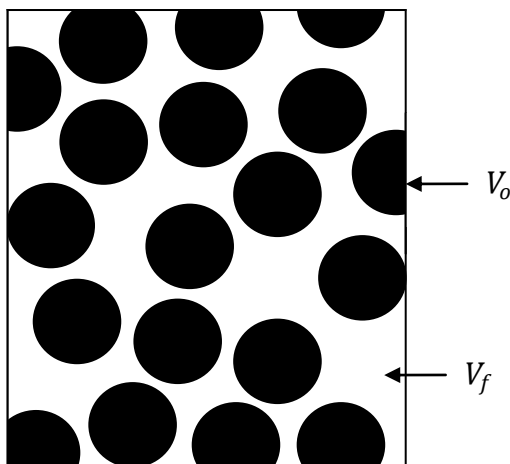
Vyjádření volného objemu V_f lze zjednodušeně popsat jako rozdíl celkového objemu V_t a zaplněného objemu V_o

$$V_f = V_t - V_o. \quad (4)$$

Volný objem představuje prázdná místa mezi řetězci (viz Obr.2.9).

Relativní (frakční) objem f_v je definován jako podíl volného a celkového objemu

$$f_v = \frac{V_f}{V_t}. \quad (5)$$



Obr.2.9.: Schematické znázornění volného objemu v materiálech.

Volné objemy mají rozměry v řádech Å a na určitém místě setrvávají pouze řádově 10^{-13} s. Z těchto důvodů byly z počátku zkoumány teorie volného objemu dostupné pouze teoretické výpočty, protože byl nedostatek vhodných sond ke zkoumání. Informace se získávaly pouze nepřímo z měření hustoty. Hustota polymerního vzorku v amorfním stavu je za existence volných objemů zhruba o 10% menší než hustota v jeho krystalickém stavu [20, 21]. Při zvyšování teploty narůstají vibrace, a tím se zvětšuje volný objem. Teplota, při níž je dosaženo takového

volného objemu, kdy dochází k pohybu segmentů polymerních řetězců, při které tepelný pohyb překoná mezimolekulární interakce, je teplotou skelného přechodu T_g [22]. Čím je volný objem daného polymeru větší, tím větší je prostor pro pohyb segmentů a tím je také nižší teplota skelného přechodu. Volný objem v polymeru tedy ovlivňuje teplotu skelného přechodu [23].

Volné objemy jsou důležité k porozumění fyzikálního chování polymerů. Pohyb molekul závisí na existenci volných míst. Ta vznikají díky nepravidelnému vrstvení polymerních řetězců v amorfním stavu polymerů. Volné objemy navíc ovlivňují mechanické a tepelné vlastnosti polymerů [20, 24].

K přímému testování volných objemů byla využita jako nejúspěšnější měřicí metoda pozitronová anihilační spektroskopie (PAS), a to hlavně kvůli malé velikosti pozitronia (1.06 Å) v porovnání s jinými sondami. PAS je metoda velice citlivá k volným objemům o velikosti v řádech angströmů. Vysoká citlivost k volným objemům vyplývá ze skutečnosti, že atom Ps je lokalizován v atomovém měřítku volných objemů [20].

Pozitron se v polymerech vyskytuje buď jako volný, zachycený v defektu nebo ve vázané formě jako pozitronium. Kladně nabitý pozitron je odpuzován kladně nabitými jádry atomů polymeru, a tudíž se vyskytuje přednostně ve volných prostorech, vakancích, defektech atd. Pro pozitronium je také energeticky výhodné pohybovat se ve volném objemu díky výměnné interakci mezi elektronem vázaném k pozitronu a elektrony okolních atomů. Díky době života o -Ps (v polymerech typicky okolo 2-4 ns) může PAS zkoumat průměrnou velikost volných objemů, které způsobil pohyb molekul v časech 10^{-9} s a delších. Na základě dat získaných z PAS můžeme dále určit koncentraci volných objemů a rozdělení jejich velikostí v intervalu 1-10 Å. Pro větší objemy již není PAS dostatečně citlivá. Její výhoda ale spočívá v tom, že experimentální výsledky se mohou porovnat s teoretickými výpočty.

Ke studiu volných objemů se používají i jiné metody, příkladem může být metoda RTG a neutronová difrakce, jež nám určují pomocí fluktuace hustoty velikost rozdělení volných objemů. Další techniky, které se zabývají prozkoumáváním vlastností volných objemů v polymerech, jsou např. fotoizomerizace, skenovací tunelová mikroskopie (STM), mikroskopie atomárních sil (AFM), skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a transmisní elektronová mikroskopie (TEM). Jejich nevýhodou je, že jsou omezené pouze na povrch a na velikosti 10 Å [20].

PAS je tedy nejlepší metodou ke studiu volných objemů a jejich vlivu na fyzikální vlastnosti polymerních materiálů.

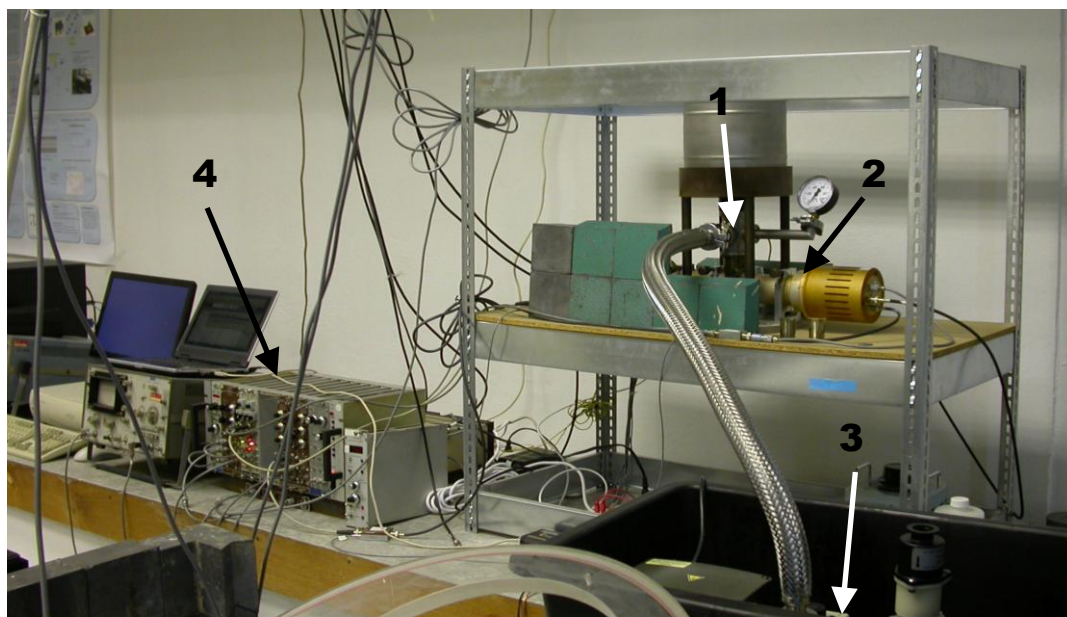
Dobu života *o*-Ps lokalizovaného ve volném objemu o poloměru R lze vyjádřit vztahem [26]

$$\tau_{o-Ps} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1}, \quad (6)$$

který je založen na aproximaci volného objemu nekonečně hlubokou sférickou potenciální jámou. Reálný volný objem je potenciálová jáma konečné hloubky a existuje tedy nenulová pravděpodobnost výskytu Ps mimo potenciálovou jámu a pick-off anihilace s jedním z elektronů z okolního média. Tuto skutečnost můžeme do modelu zahrnout v prvním přiblížení zavedením homogenní vrstvy nenulové elektronové hustoty o tloušťce ΔR na vnitřním povrchu sférického volného objemu. V tomto přiblížení je tedy Ps kompletně lokalizované ve volném objemu a k pick-off anihilaci dochází v této vrstvě. Její tloušťka ΔR byla určena empiricky z fitu závislosti τ_{o-Ps} na R vztahem (6) pro póry o známé velikosti. Optimální hodnota ΔR získaná tímto způsobem je $\Delta R = 1.656 \text{ \AA}$ [27].

2.4.4. Spektrometr dob života pozitronů

Měření doby života pozitronů byla prováděna na spektrometru, který je vyfotografován na Obr.2.10. Detailní popis spektrometru je uveden v publikaci [35]. Součástí spektrometru jsou scintilační detektory, které umožňují detekovat gama záření a určit čas jeho dopadu na detektor a jeho energii. Detektory se skládají z BaF₂ krystalů a fotonásobičů Photonis XP2020/Q. Signály z detektorů jsou zpracovány pomocí rychlé elektroniky (diferenciální diskriminátory konstantní frakce FAST-COM 7029A, převodník čas-amplituda ORTEC 567, A-D převodník CANBERRA 8877) a uloženy v počítači. Časové rozlišení spektrometru je 150 ps (pološířka rozlišovací funkce pro ²²Na pozitronový zářič). Spektrometr je vybaven teplotní komorou umožňující PAS měření při teplotách v rozmezí 0 – 200°C. Teplota je regulována s přesností $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Při PAS měření může být vzorek buď ve vzduchu, nebo ve vakuu.



Obr.2.10.: Spektrometr pro měření dob života pozitronů, 1 – vzorek s pozitronovým zářičem a topnou jednotkou, 2 – scintilační detektor pro detekce anihilací fotonů (druhý detektor je umístěn na opačné straně za Pb stíněním), 3 – vakuová pumpa, 4 – elektronika pro zpracování detektorových signálů.

3. Výsledky měření Nafionu

Výsledky měření jsem rozdělila pro přehlednost podle použitých metod do tří podkapitol.

3.1. Měření kinetiky absorpce a desorpce vody v Nafionu

Praktickou část bakalářské práce jsem začala měřením kinetiky absorpce vody při různé teplotě. Vzorek membrány o velikosti přibližně $20 \times 20 \times 0.254 \text{ mm}^3$ jsem nejprve zvážila na digitálních vahách, abych zjistila počáteční hmotnost. Vzorek byl potom vysušen, aby se zbavil vody absorbované ze vzduchu, a následně byla studována absorpce vody takto vysušeného vzorku. Nakonec byl vzorek opět vysušen. Při sušení byly vzorky membrán vkládány na určité časové úseky do sušičky s definovanou teplotou, kde se postupně vysušovaly. Po každém časovém intervalu sušení byl vždy vzorek zvážen a vložen zpět do sušičky. Po 80 minutách sušení, kdy se hmotnost již neměnila, protože se dosáhlo kompletního vysušení, byl vzorek namáčen do destilované vody zvolené teploty. Toto měření absorpce vody bylo také rozděleno na krátké časové intervaly, kdy byl vzorek po jednotlivých intervalech vždy zvážen a opět vložen do kádinky s destilovanou vodou. Po dosažení rovnovážného stavu, což trvalo zhruba 80 minut, se hmotnost vzorku už téměř nezvyšovala a zůstávala konstantní. Vzorek byl poté zpětně sušen v sušičce po krátkých časových úsecích a postupně vážen. Tímto měřením byla zjištěna kinetika desorpce vody z membrány. Tato část měření trvala opět 80 minut. Jednotlivé časové úseky měření byly stopovány na stopkách ROTH od firmy Oregon Scientific. Obsah vody v Nafionu je uváděn ve hmotnostních procentech.

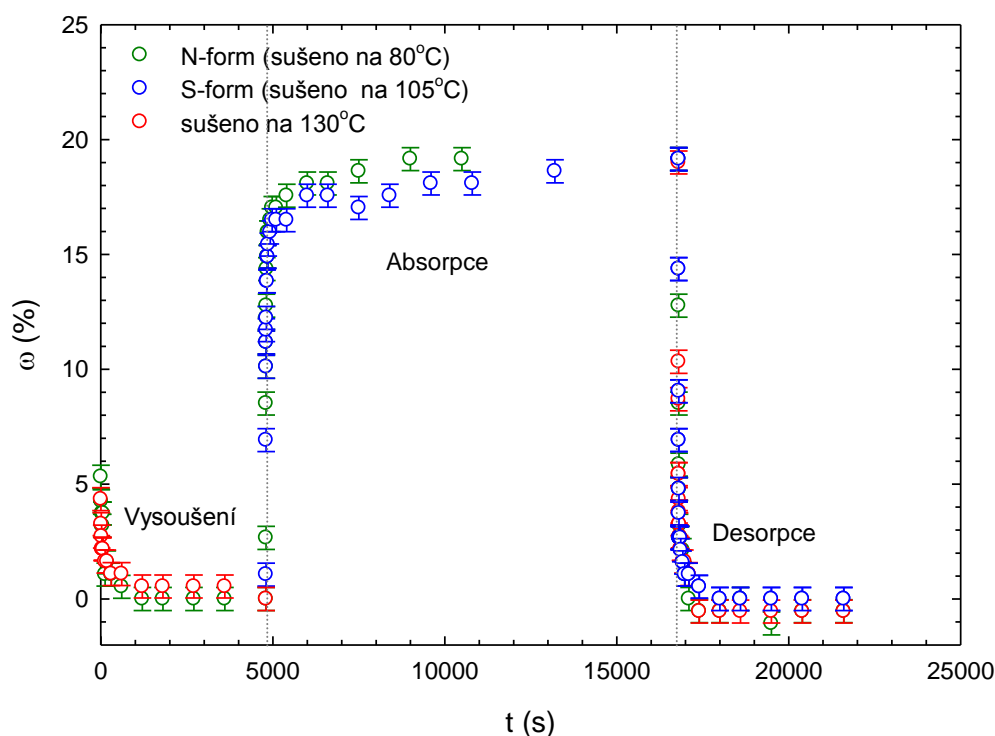
Z literatury je známo, že Nafion na vzduchu obsahuje přibližně 5% vody. Relativní změna hmotnosti nafionu je dána vztahem

$$\omega = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (7)$$

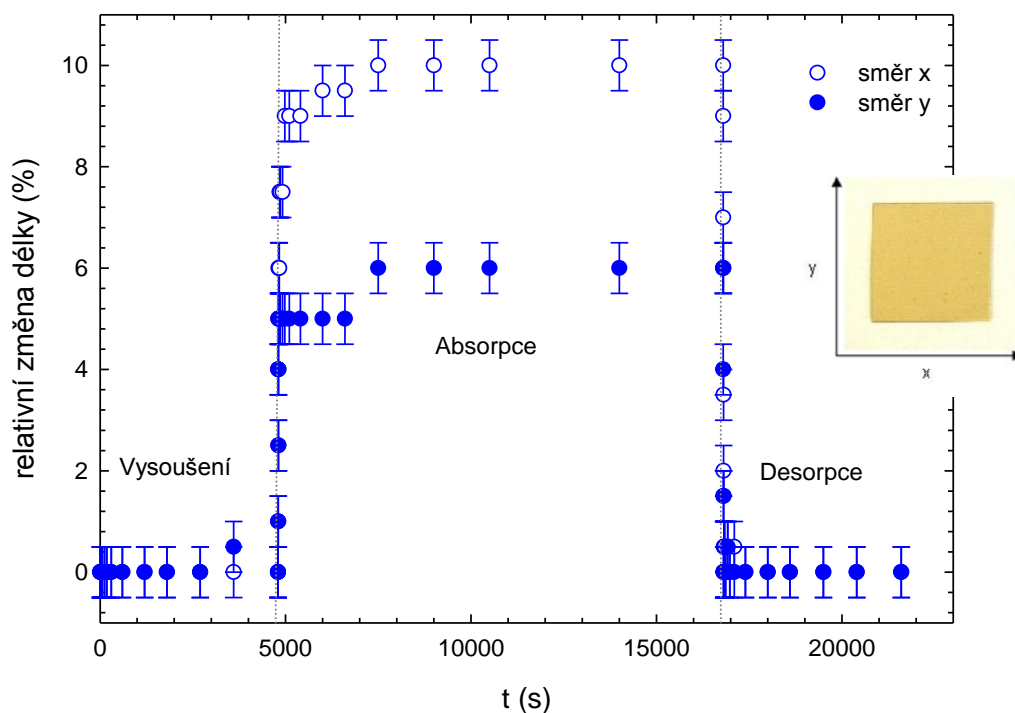
kde m je hmotnost vzorku a m_0 je hmotnost kompletně vysušeného vzorku při dané teplotě.

3.1.1. Absorpce vody v Nafionu

Nejprve jsem studovala vliv teploty sušení na absorpci vody v nafionu. V teplotním intervalu 100-110 °C dochází v Nafionu ke skelnému přechodu [25]. Vysoušení bylo prováděno při třech různých teplotách 80 °C (tj. pod teplotou skelného přechodu – tato forma Nafionu byla označena N [28]), 105 °C (tj. v oblasti skelného přechodu – byla tato forma Nafionu označena S [28]) a 130 °C (tj. nad teplotou skelného přechodu). Následná absorpce vody byla měřena vždy při pokojové teplotě. Průběh těchto měření je zobrazen na Obr.3.1, kde je vynesena relativní změna hmotnosti Nafionu v závislosti na čase. Jsou z něho patrné tři fáze měření – sušení při teplotě 80 °C, 105 °C, 130 °C, zavodnění při pokojové teplotě a zpětné sušení opět při teplotě 80 °C, 105 °C a 130 °C. Všechny křivky vycházejí téměř stejně. Z toho plyne, že absorpce vody nezávisí na teplotě, při které je vzorek sušen. Z dat na Obr.3.1 lze také vyzorovat, že se vzorek Nafionu během prvních minut poměrně rychle vysušil. U všech vzorků byl zaznamenán prudký nárůst obsahu vody (za pokojové teploty) na začátku této fáze měření v prvních minutách namáčení. Po dosažení nasycení obsahu vody absorbované v Nafionu jsem pozorovala při zpětném sušení prudký exponenciální pokles podílu vody ve vzorku, který lze vidět také na Obr.3.1.



Obr.3.1.: Kinetika měření absorpce a desorpce vody pro vzorky sušené při třech různých teplotách 80 °C, 105 °C a 130 °C.



Obr.3.2.: Relativní změna laterálních rozměrů.

Společně s měřením změny hmotnosti jsem se pokusila změřit i změny laterálních rozměrů vzorku (tj. délka a šířka membrány). Podle grafu na Obr.3.2 lze vidět, že délková roztažnost není izotropní, neboť v jednom směru (označeném zde směř x) se vzorek roztáhl více než v druhém, kterým je označen směř y. Tato anizotropie je způsobena preferenční orientací polymerních molekul způsobenou při výrobě membrány. Na Obr.3.2 jsou vidět 3 fáze měření, po kterém se vzorek při zpětném sušení dostal na původní rozměry. Změna rozměrů membrány je tedy anizotropní, ale jedná se o reverzibilní proces.

Další měření probíhala v sušičce s teplotou nastavenou na 80 °C při různých teplotách vody. Při namáčení vzorku do vyšších hodnot teplot, než je pokojová, byl použit termostat, kde bylo možné nastavit si přesně teplotu vodní lázně. Měření při teplotě 0 °C bylo prováděno ve vodě v rovnováze s ledem. Pro kontrolu do kádinky s destilovanou vodou, kde byl vkládán vzorek, jsem ponořila rtuťový teploměr, který mi ověřil teplotu lázně.

Na Obr.3.3A je znázorněna kinetika zavodnění při různých teplotách absorpce vody. V prvních minutách měření je již dosaženo 80% saturované hmotnosti vzorku, pak se pomalým procesem nasává zbytek. Obr.3.3B znázorňuje to samé měření jako

Obr.3.3A, ale čas je v logaritmickém měřítku, které umožňuje detailněji vidět sklony křivek. Jsou zde patrné dva procesy, které se odlišují dvěma sklony. Při nižších teplotách absorpce jsou sklony méně výrazné, při vyšších teplotách okolo 100 °C je rozdíl mezi nimi více zřetelný. Rychlejší proces nazýváme ‘proces 1‘ a pomalejší ‘proces 2‘.

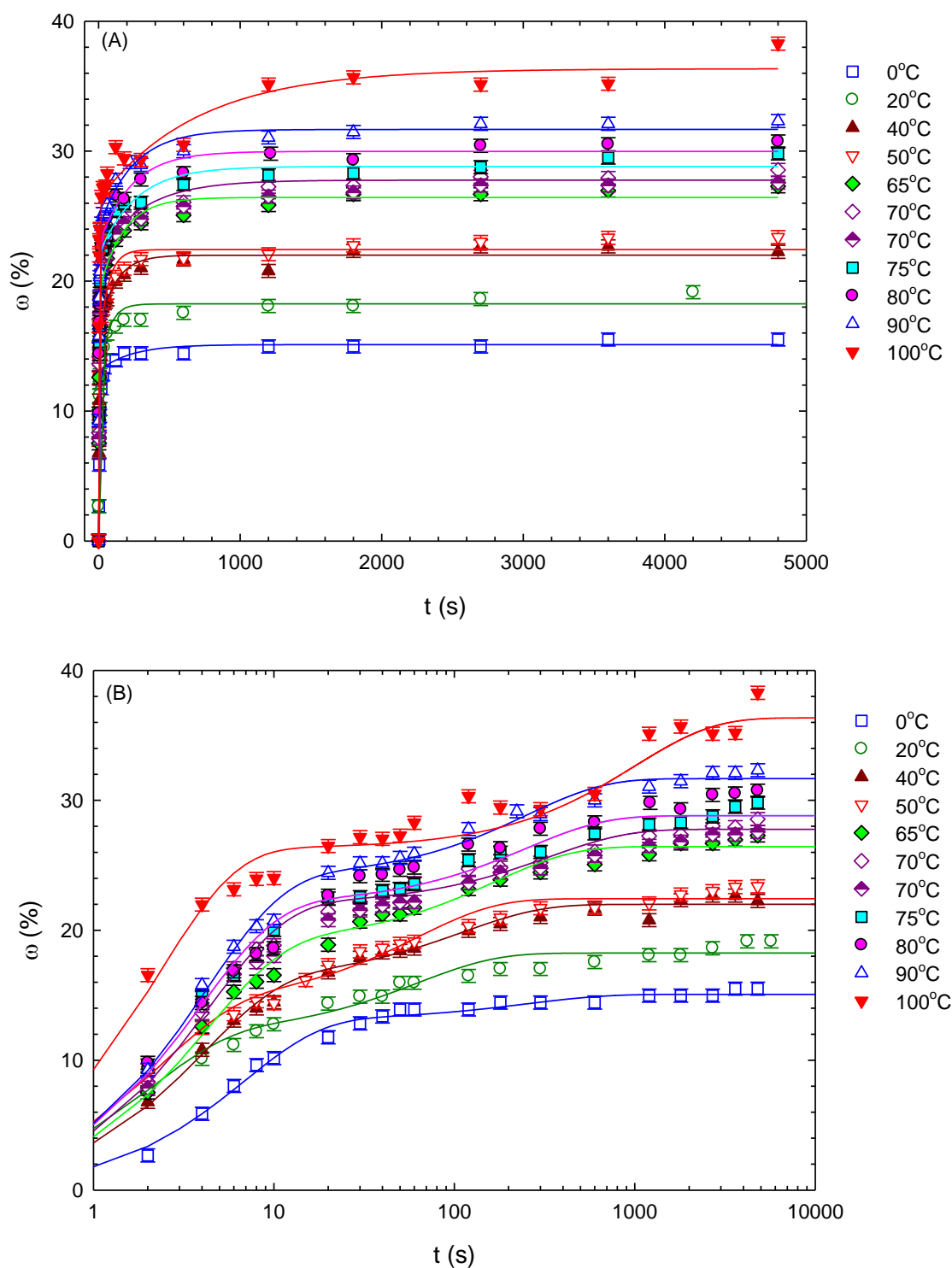
Plné čáry znamenají fity modelovou funkcí. Fitování relativního nárůstu hmotnosti bylo provedeno dvěma exponenciálními závislostmi danými vzorcem

$$\omega = A \cdot (1 - e^{-Bt}) + C \cdot (1 - e^{-Dt}), \quad (8)$$

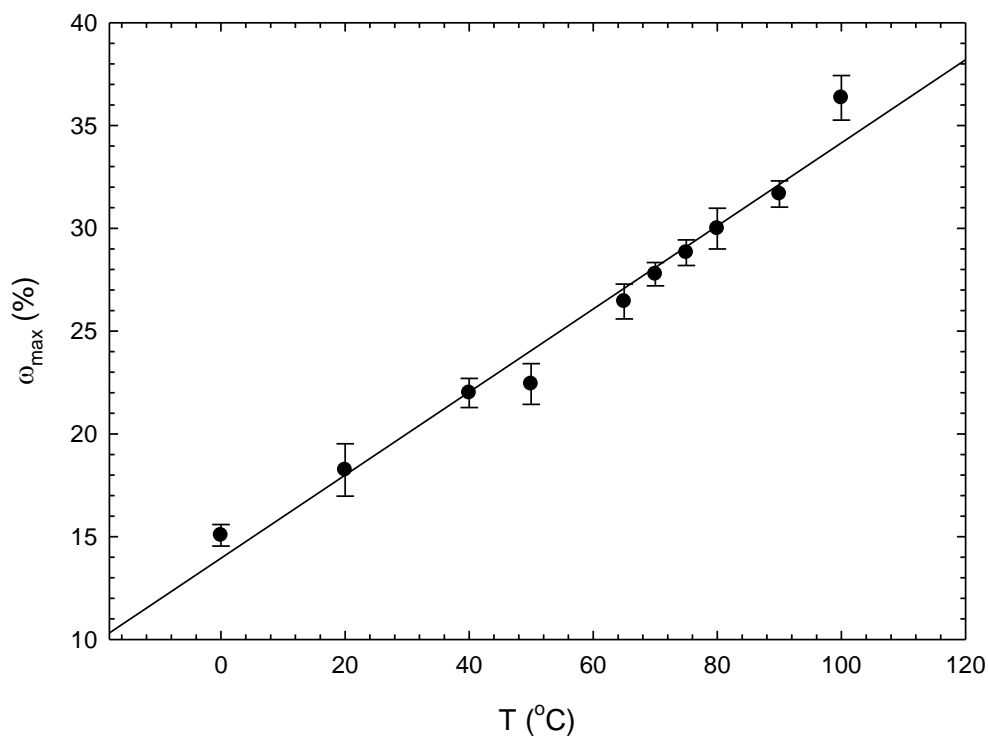
kde t je čas. Parametry A a C vyjadřují relativní nárůst hmotnosti způsobený absorpčním procesem 1 a procesem 2. B a D jsou kinetické parametry vyjadřující rychlost absorpce vody oběma procesy. Limita vztahu (8) pro $t \rightarrow \infty$ je $\omega_{max} = A + C$. Jedná se o maximální nárůst hmotnosti vzorku při dané teplotě (tj. relativní nárůst hmotnosti vzorku v případě, že je v rovnováze s vodou po velmi dlouhou dobu).

Měřením bylo zjištěno, že čím vyšší je teplota zavodnění, tím více vody do sebe vzorek absorbuje. Tato závislost je téměř lineární, což je dobře patrné z Obr.3.4, na kterém je vyneseno ω_{max} v závislosti na teplotě absorpce. Množství vody absorbované v Nafionu s teplotou výrazně roste.

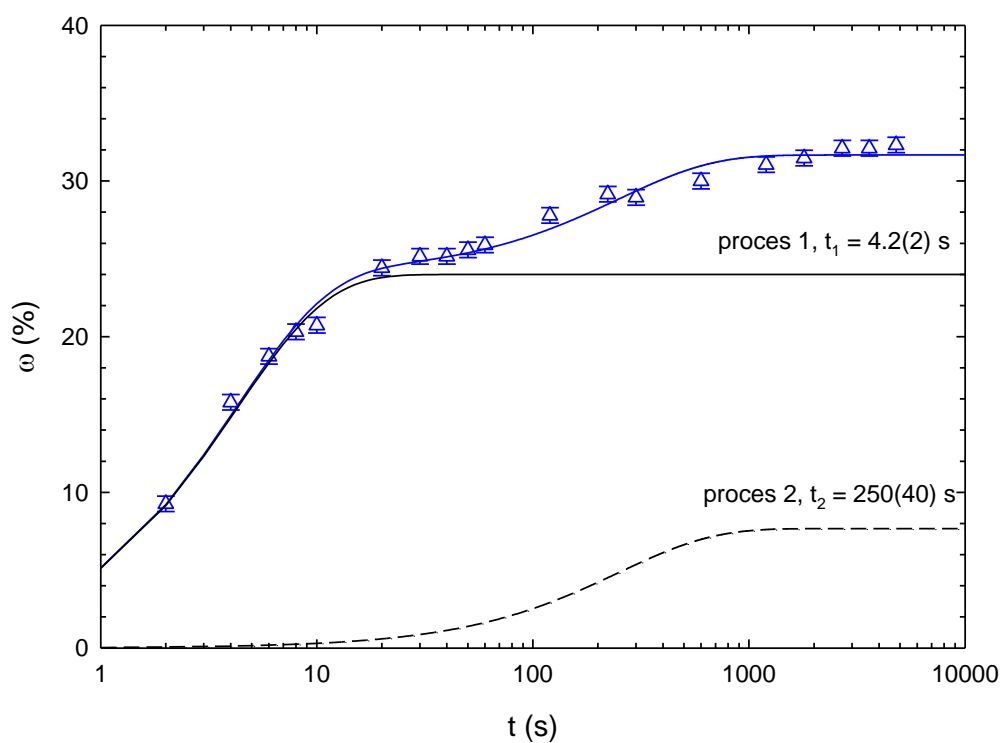
Rychlý a pomalý proces absorpce jsou lépe viditelné na Obr.3.5, kde jsou ukázány pro jednu konkrétní teplotu 90 °C (čas je vyneseno v logaritmické škále). Plná černá křivka je proces 1 a čárkovaná černá čára ukazuje proces 2. Sečtením křivek obou procesů se dosáhne výsledná křivka zobrazená plnou modrou čarou.



Obr.3.3.: Absorpce vody v Nafionu při různých teplotách. Plné čáry představují fit modelovou funkcí (7). (A) lineární škála času, (B) logaritmická škála času.



Obr.3.4.: Závislost maximální relativního nárůstu hmotnosti Nafionu ω_{max} absorbujícího vodu při různých teplotách.



Obr.3.5.: Příklad fitu kinetiky absorpce vody v Nafionu při teplotě 90 °C. Plná černá křivka ukazuje proces 1, čárkovaná proces 2. modrá křivka je součet obou procesů.

Proces 1 je velmi pravděpodobně absorpce vody v hydrofilních iontových klastrech. Při absorpci vody iontové klastry zvětšují svůj objem a jejich další expanzi začne bránit teflonová kostra Nafionu. Proces 2 tedy patrně popisuje další absorpci vody do iontových klastrů, která je již ale spojená s deformací teflonové mřížky.

Charakteristické časové konstanty procesů 1 a 2 jsou dány převrácenou hodnotou kinetických parametrů $t_1 = \frac{1}{B}$, $t_2 = \frac{1}{D}$. Jsou to charakteristické časy, které určují, kdy se procesem 1 a procesem 2 nasaje $\approx 63\%$ saturované hmotnosti. Podobně jako parametry A a C, tak i kinetické parametry B a D (a tedy i charakteristické časy t_1 , t_2) obecně mohou záviset na teplotě. Výsledky fitů jsou uvedeny v Tabulce č.1. Teplotní závislost charakteristického času t_1 procesu 1 je vynesena na obr.3.6A. Z obrázku je patrné, že charakteristický čas procesu 1 klesá exponenciálně s teplotou. Absorpce vody procesem 1 tedy probíhá za vyšších teplot rychleji. Charakteristický čas t_2 procesu 2 prakticky nezávisí na teplotě, jak je vidět na Obr.3.6B.

Na Obr.3.7 je vyneseno, jaký podíl na celkové absorpci má proces 1 a proces 2. Podíly P_1 , P_2 jednotlivých procesů ($P_1 + P_2 = 100\%$) byly vypočítány jako

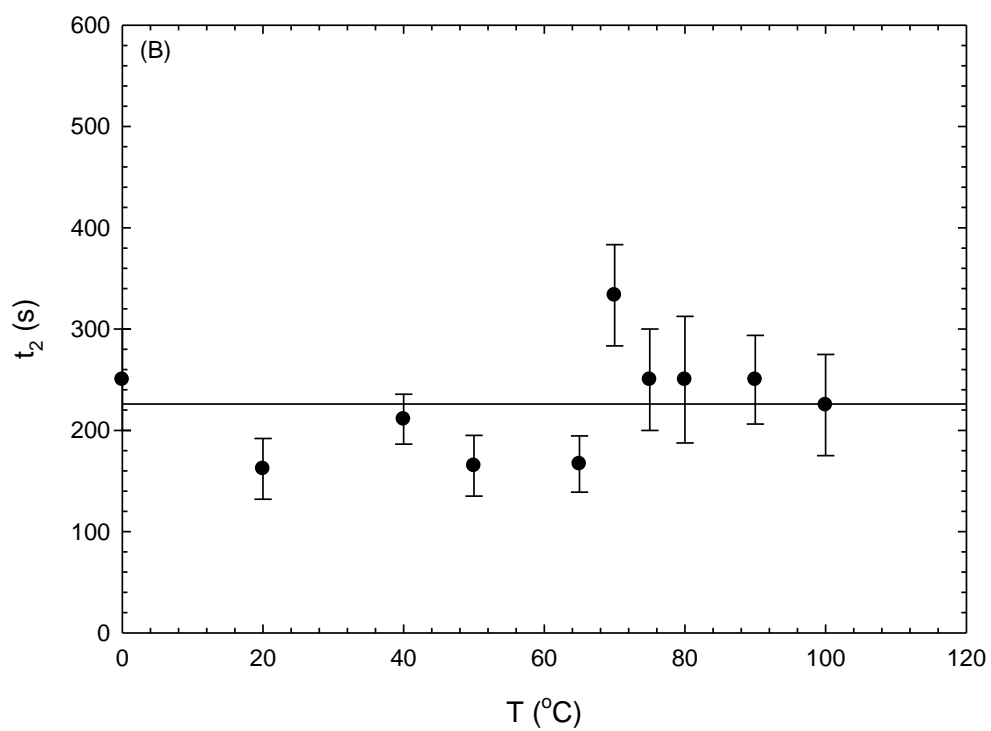
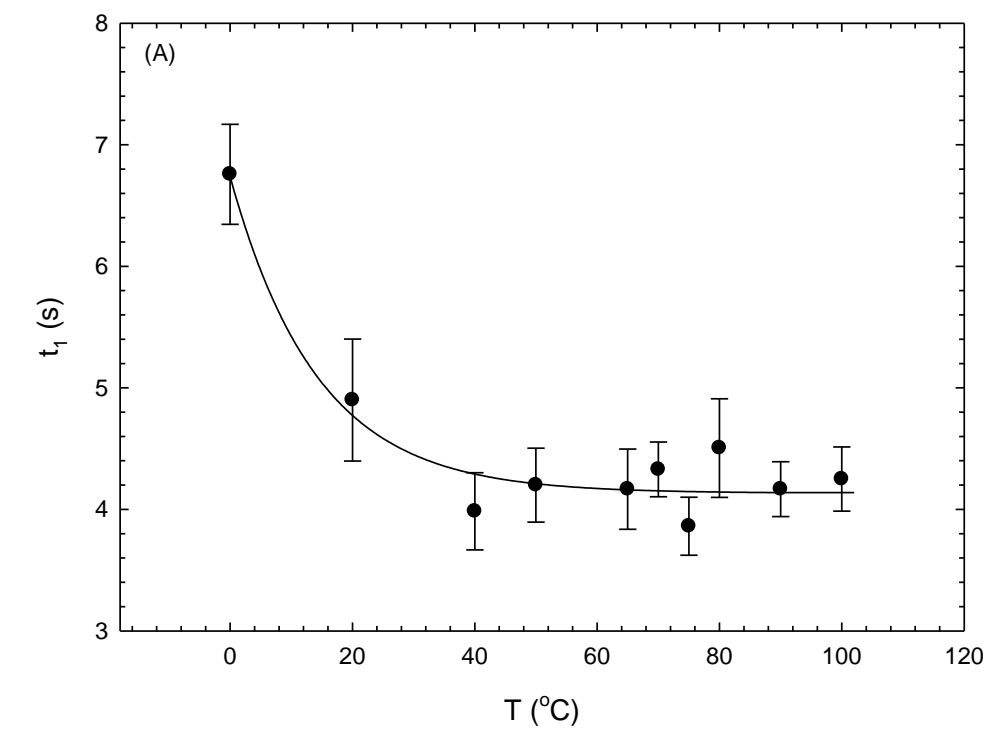
$$P_1 = \frac{A}{A+C} , \quad (9)$$

$$P_2 = \frac{C}{A+C} \quad (10)$$

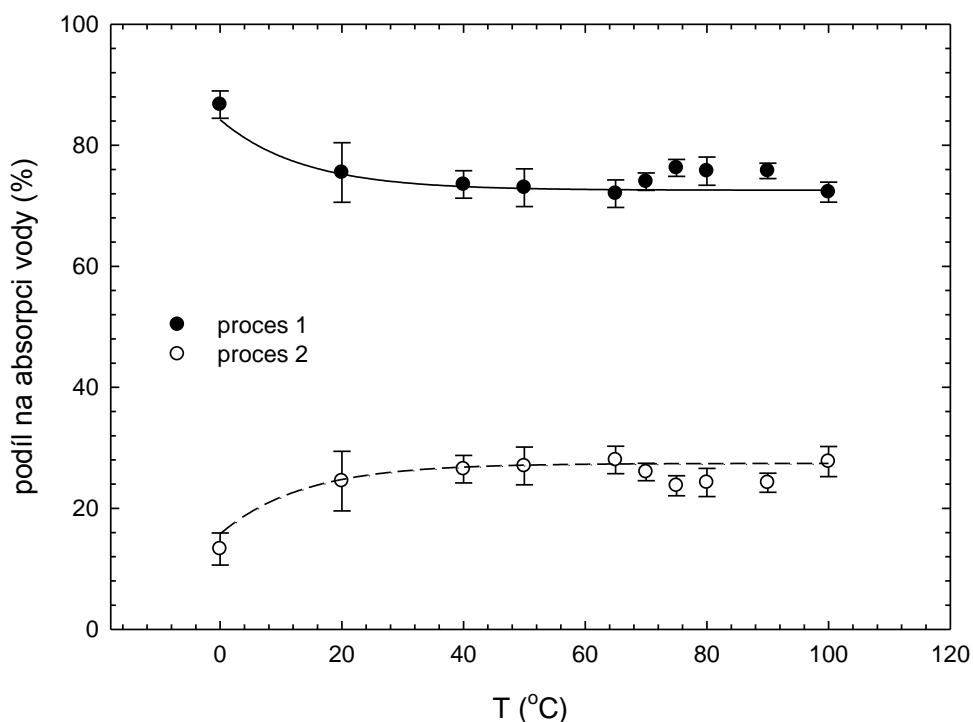
Dle Obr.3.7. je vidět, že za většinu absorpce (přibližně 80%) je zodpovědný proces 1, který je dominantním mechanismem absorpce vody v Nafionu. Se zvyšující se teplotou roste význam procesu 2 (dolní křivka). Graf je normován na 100%.

T (°C)	P ₁ (%)	t ₁ (s)	P ₂ (%)	t ₂ (s)	ω _{max} (%)
Nafion vysušený na teplotě 80 °C (N-forma)					
0	87(2)	6.8(4)	13(3)	250(50)	15.1(5)
20	76(5)	4.9(5)	24(5)	162(30)	18(1)
40	74(2)	4.0(3)	26(2)	211(25)	22.0(8)
50	73(3)	4.2(3)	37(3)	165(30)	22.4(9)
65	72(2)	4.2(3)	28(2)	167(28)	26.4(8)
70	74(1)	4.3(2)	26(1)	333(50)	27.8(6)
75	76(1)	3.9(2)	24(2)	250(50)	28.8(6)
80	76(2)	4.5(4)	24(2)	250(60)	30.0(9)
90	76(1)	4.2(2)	24(2)	250(30)	31.7(6)
100	72(2)	4.3(3)	28(2)	225(50)	36(1)
Nafion teplotně degradovaný žiháním na 350 °C po dobu 1 h					
20	41(7)	28(9)	60(2)	250(60)	2.2(1)

Tabulka č.1.: Charakteristické časy t_1 , t_2 absorpčních procesů 1 a 2 a jejich relativní podíly P_1 , P_2 na nárůstu hmotnosti. Kromě výsledků absorpce vody při různých teplotách v Nafionu vysušeném na teplotě 80 °C (N-forma) je také uveden výsledek absorpce vody při pokojové teplotě v Nafionu teplotně degradovaném žiháním na teplotě 350 °C.



Obr.3.6.: Závislost charakteristických časových konstant na teplotě, (A) proces 1, (B) proces 2.



Obr.3.7.: Intenzita procesů 1 a 2 v závislosti na teplotě absorpce.

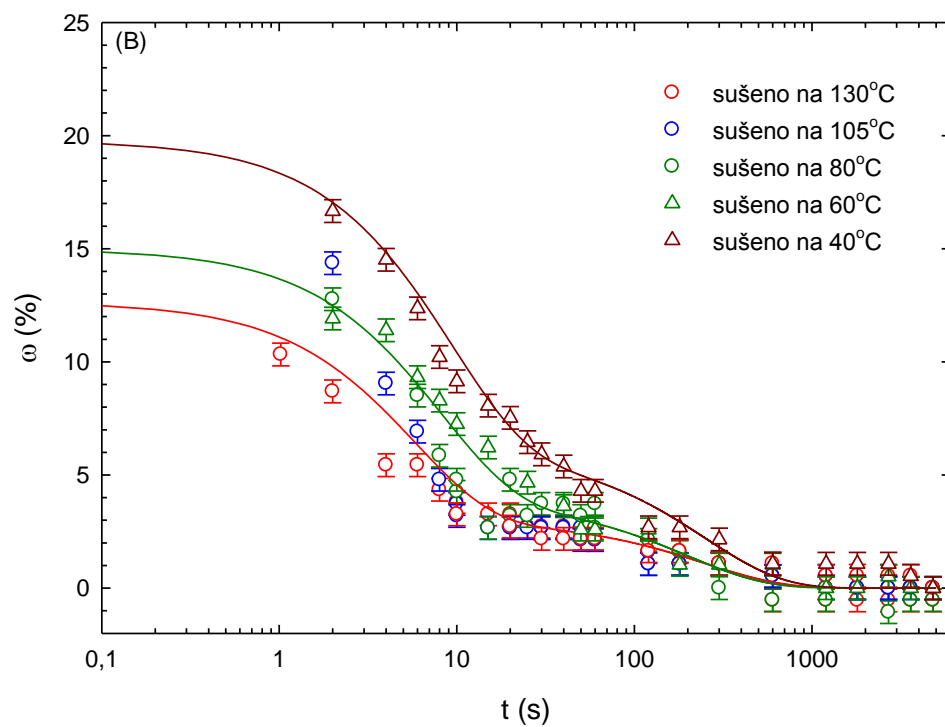
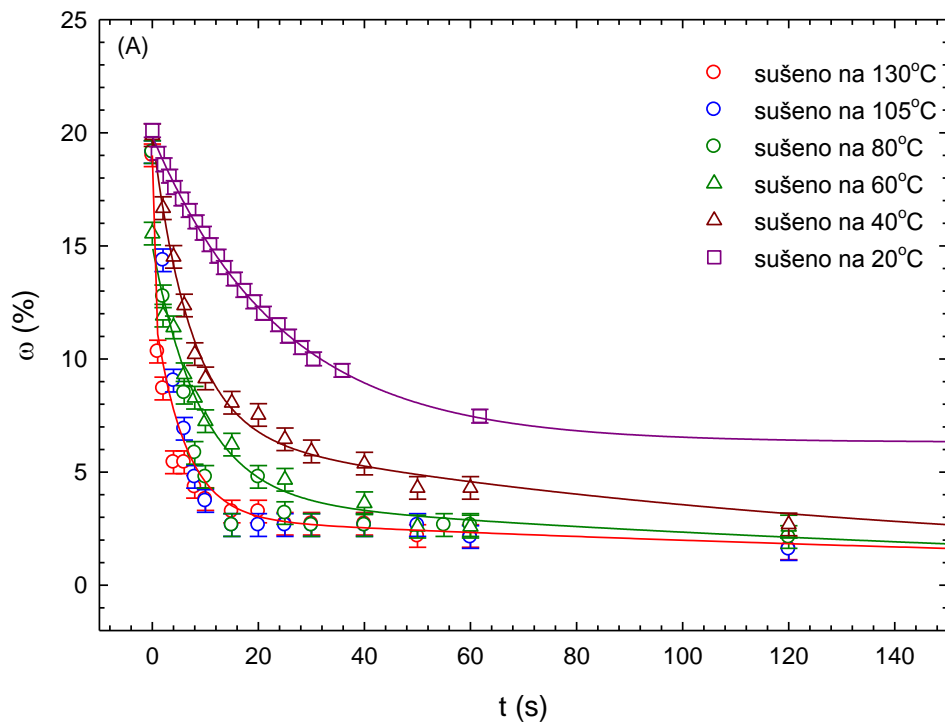
3.1.2. Desorpce vody z Nafionu

Porovnání desorpce vody z Nafionu při různých teplotách, znázorňuje Obr.3.8A. Lze z něho vypočítat, že od 80 °C vychází rychlost sušení téměř stejně. Sušení na 40 °C a 60 °C probíhá pomaleji. Obr.3.8B je znázorněn v logaritmické škále času.

Desorpce vody z Nafionu byla fitována opět dvěma procesy popsány vztahem

$$\omega = E \cdot e^{-Ft} + G \cdot e^{-Ht}. \quad (11)$$

Podíl obou procesů na úbytku hmotnosti při desorpci vyjadřují parametry E a G a kinetické parametry F a H popisují rychlost obou desorpčních procesů. Podobně jako při absorpci můžeme definovat charakteristické časy desorpčního procesu 1 (rychlejší) a 2 (pomalejší) jako parametry $t_1 = \frac{1}{F}$, $t_2 = \frac{1}{H}$.



Obr.3.8.: Desorpce vody z Nafionu při různých teplotách. (A) časová osa v lineární škále, (B) časová osa v logaritmické škále. Plné čáry jsou fity modelovou funkcí (11) popisující dva desorpční procesy.

Relativní podíly obou desorpčních procesů na úbytku hmotnosti Nafionu spočítané analogicky jako při absorpci

$$P_1 = \frac{E}{E+G} , \quad (12)$$

$$P_2 = \frac{G}{E+G} . \quad (13)$$

Spolu s charakteristickými časy získanými z fitů modelovou funkcí (11) jsou vyneseny pro přehlednost do Tabulky č.2. Z tabulky je vidět, že charakteristický čas desorpce vody procesem 1 se s rostoucí teplotou zkracuje. Naopak rychlost desorpčního procesu 2 nezávisí na teplotě.

T (°C)	P ₁ (%)	t ₁ (s)	P ₂ (%)	t ₂ (s)
40	70(4)	9.0(1)	30(2)	250(60)
60	74(4)	8.0(6)	26(3)	200(40)
80	77(6)	5.7(9)	23(3)	250(50)

Tabulka č.2.: Charakteristické časy t_1 , t_2 desorpčních procesů 1 a 2 a jejich relativní podíly P_1 , P_2 na úbytku hmotnosti.

3.1.3. Srovnání s literaturou

Pro srovnání naměřených dat s výsledky publikovanými v literatuře bylo množství vody λ absorbované v Nafionu vyjádřeno jako počet molekul H₂O připadajících na jednu molekulu SO₃. Vztah mezi λ a relativním nárůstem hmotnosti ω je [25]

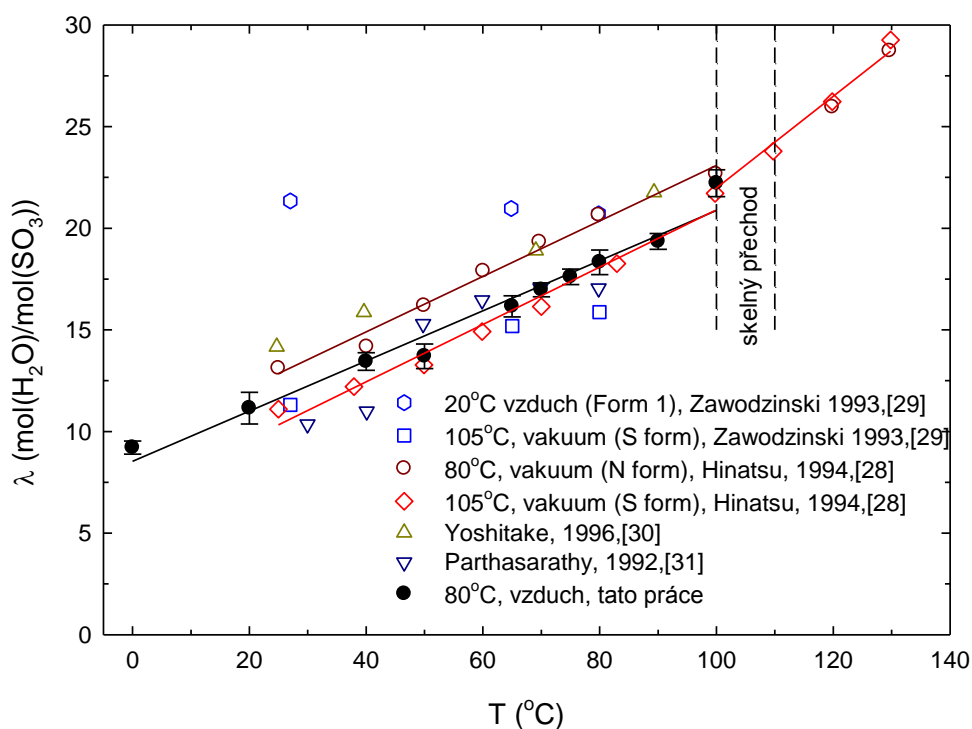
$$\lambda = \frac{\omega \times EW}{M_{H_2O}} , \quad (13)$$

kde H₂O je molární hmotnost molekuly H₂O a EW = 1100 g mol⁻¹ je ekvivalentní hmotnost (tj. hmotnost molekuly Nafionu připadající na jednu skupinu SO₃) studované membrány. Na Obr.3.9. jsou srovnány hodnoty λ získané v této práci a hodnoty λ publikované v literatuře [28-31]. Z Obr.3.9 je patrné, že λ narůstá přibližně lineárně s rostoucí teplotou. V teplotním intervalu 100 °C - 110 °C, který

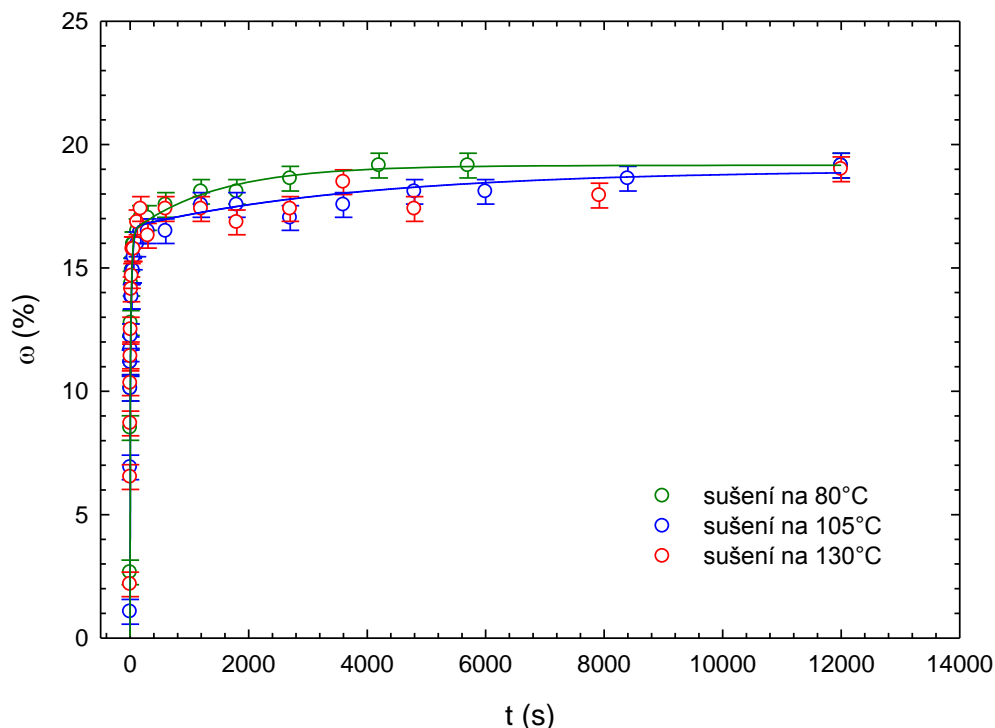
odpovídá teplotě skelného přechodu v Nafionu, nastává zlom ve sklonu teplotní závislosti λ . Skelný přechod způsobí amorfizaci struktury Nafionu a vede k tomu, že iontové klastry absorbují do sebe o to více vody. Přestože podmínky vysoušení výchozích vzorků Nafionu se v jednotlivých pracích lišily, je sklon teplotní závislosti naměřené různými autory téměř shodný. Výjimku tvoří pouze vzorky, které nebyly před měřením absorpce nijak sušeny (tzv. Form 1) [29] – jejich naměřené hodnoty (zobrazené na Obr.3.9 šestiúhelníkovými symboly) nevykazují žádnou teplotní závislost na množství absorbované vody. To je ale způsobeno tím, že tyto vzorky již před počátkem měření obsahují značné množství absorbované vody.

Vzorky Nafionu vysušené na teplotě 80 °C (tj. pod teplotou skelného přechodu - N-forma) a teplotě 105 °C (tj. v oblasti teplot odpovídající skelnému přechodu – S-forma) se liší jen velmi málo ve schopnosti absorbovat vodu. Z výsledků měření provedených v práci [28] (viz Obr.3.9) se zdá, že N-forma Nafionu je schopna absorbovat trochu větší množství vody než S-forma. V mé práci jsem proto prozkoumala, jak se liší absorpce vody za pokojové teploty v Nafionu vysušeného při různých teplotách: 80 °C (tj. N-forma), 105 °C (tj. S-forma) a 130 °C (tj. nad teplotou skelného přechodu). Obr.3.10 ukazuje srovnání absorpce vody ve vzorcích Nafionu vysušených při těchto třech různých teplotách. Zatímco kinetika absorpce vody vzorků vysušených při teplotách 105 °C a 130 °C (tj. vzorcích, ve kterých při sušení došlo ke skelnému přechodu) je prakticky stejná, ve vzorku sušeném při 80 °C (tj. pod teplotou skelného přechodu) je relativní nárůst hmotnosti rychlejší v oblasti, kdy dochází k absorpci vody procesem 2. Tento rozdíl je způsoben amorfizací struktury během skelného přechodu. V takové struktuře probíhá zřejmě absorpce vody procesem 2 o něco pomaleji než v krystalické struktuře, protože musí docházet k určitému přeuspořádání iontových klastrů. Pokud tedy projde Nafion skelným přechodem, rychlost absorpce vody procesem 2 trochu klesne.

Z Obr. 3.10 je ale patrné, že za dostatečně dlouhou dobu je výsledné množství absorbované vody ve všech vzorcích stejné. Malé rozdíly v množství absorbované vody mezi N-formou a S-formou Nafionu zjištěné v práci [28] jsou tedy pravděpodobně způsobeny pouze nedostatečnou dobou absorpce vody.



Obr.3.9.: Porovnání výsledků této práce s literaturou [28-31]. Svislé přerušované čáry vyznačují oblast skelného přechodu v Nafionu. V grafu jsou vyneseny výsledky měření absorpce vody ve vzorcích Nafionu, které nebyly nijak vysušeny (Form 1 – prázdné šestiúhelníky) a vysušené při teplotě 105 °C ve vakuu (S-forma – čtverce a kosočtverce), při teplotě 80 °C ve vakuu (N-forma – prázdné kružnice). Dále jsou v grafu výsledky měření vzorků vařených v H₂SO₄ před vysoušením na 80 °C (Yoshitake – trojúhelníky obrácené špičkou nahoru) a H₂O₂ (Parthasarathy – trojúhelníky obrácené špičkou dolů). Data získaná v této práci jsou vykreslena plnými černými kruhy.



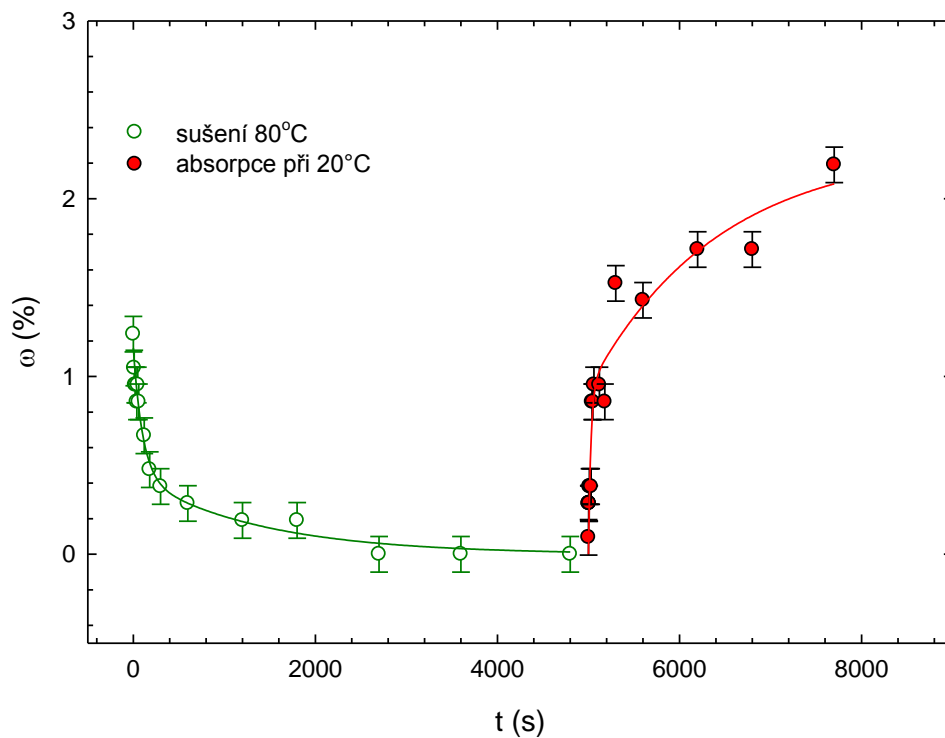
Obr.3.10.: Absorpce vody za pokojové teploty v Nafionu vysušeném při třech různých teplotách 80 °C, 105 °C a 130 °C.

3.1.4. Absorpce vody v teplotně degradovaném Nafionu

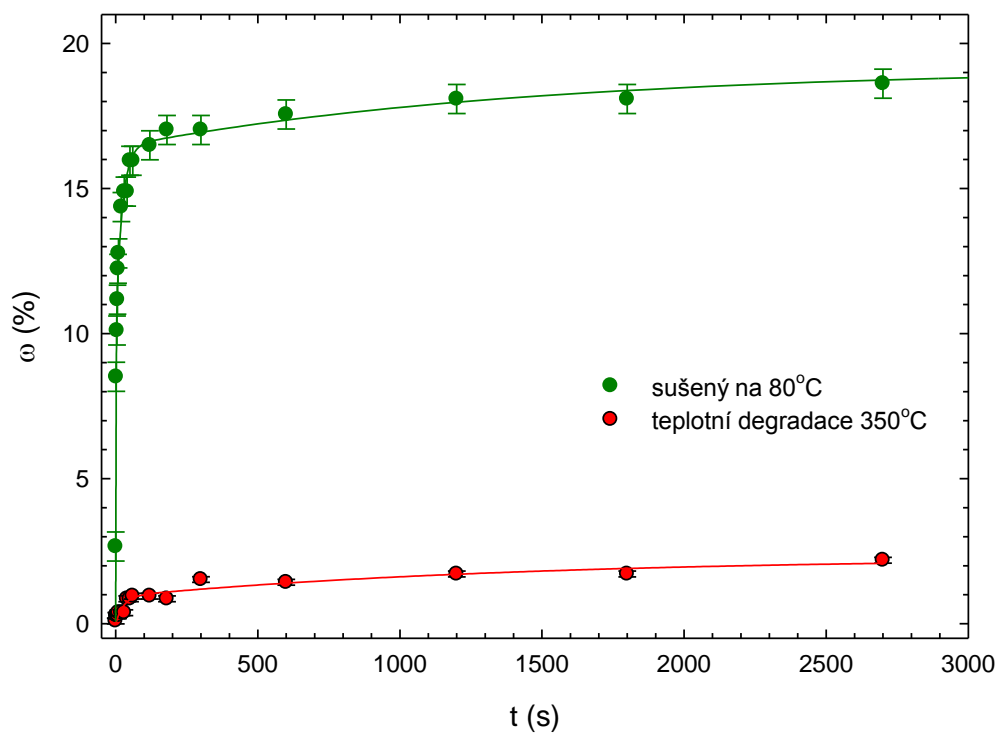
Z měření DSC, která budou prezentována v následující kapitole, vyplynulo, že od teploty 300 °C Nafion teplotně degraduje, tj. dochází k postupnému rozkladu jeho makromolekul. Abych prozkoumala, jak se změní absorpce vody v teplotně degradovaném Nafionu, vyžihala jsem proto vzorek Nafionu na teplotě 350 °C po dobu 1 h, tj. při teplotě, kdy dochází k degradaci struktury Nafionu.

Výsledky měření kinetiky vysoušení na teplotě 80 °C a následné absorpce vody za pokojové teploty jsou vyneseny na Obr.3.11. Podle očekávání je obsah vody v teplotně degradovaném Nafionu poměrně nízký, přibližně 1.2%. Teplotně degradovaný Nafion také do značné míry ztratil svou schopnost absorbovat vodu. Jak je vidět na Obr.3.11, nárůst hmotnosti při ponoření do vody o pokojové teplotě je pouze 2.2%. Porovnání absorpce vody za pokojové teploty v nedegradovaném vzorku Nafionu a teplotně degradovaném vzorku je zobrazeno na Obr.3.12.

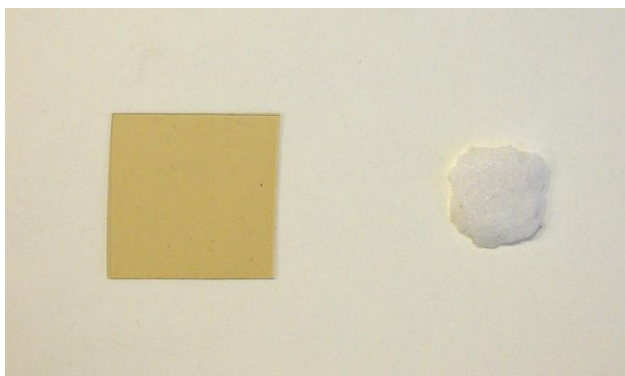
Výsledky fitu kinetiky absorpce vody v teplotně degradovaném Nafionu vztahem (8) jsou uvedeny v Tabulce č.1. Teplotní degradace na 350 °C vede i k výrazné změně vzhledu Nafionu, jak dokazuje Obr.3.13.



Obr.3.11.: Sušení a absorpce vody za pokojové teploty vzorku Nafionu teplotně degradovaného na 350 °C.



Obr.3.12.: Porovnání absorpce vody za pokojové teploty ve výchozím a teplotně degradovaném vzorku Nafionu.

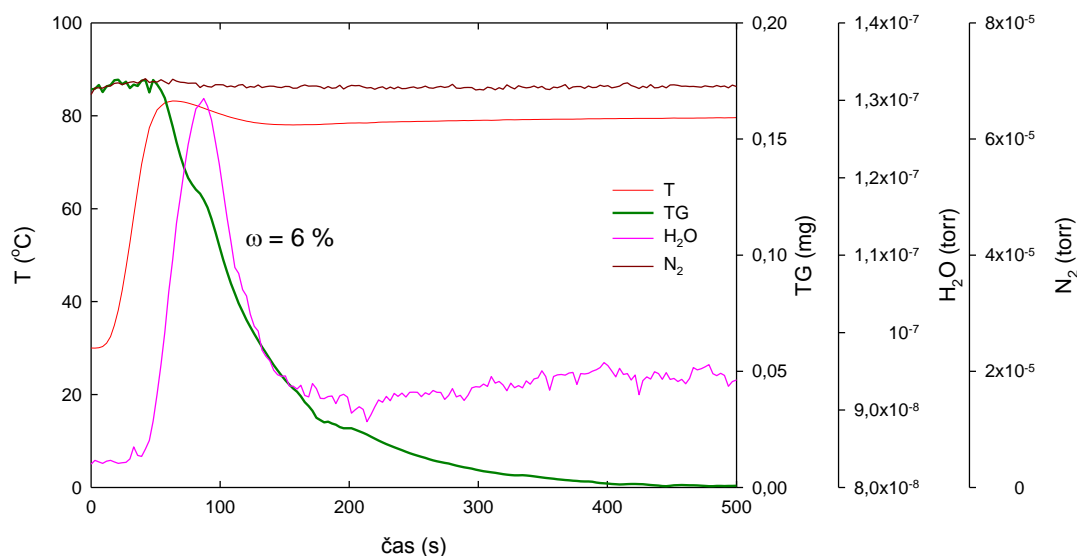


Obr.3.13.: Výchozí vzorek Nafionu a vzorek teplotně degradovaného žiháním na 350 °C.

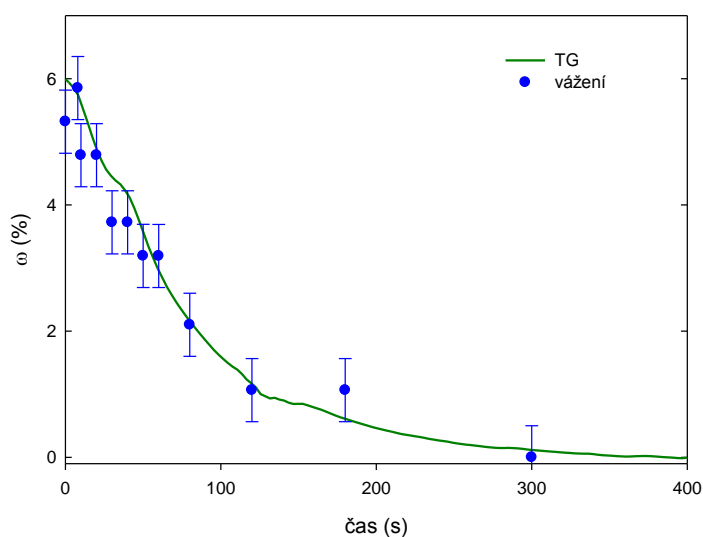
3.2. Měření metodou DSC a TGA

Malá kolečka Nafionu o průměru přibližně 3mm, byla vložena do jednoho z hliníkových kalíšků (Obr.2.6) a změřena na přístroji TG-DSC. Pomocí RGA analyzátoru byly analyzovány plyny uvolněné při zahřívání. Měření probíhalo v ochranné atmosféře N_2 . Tímto měřením jsem dostala také přesnější data změn hmotnosti v závislosti na teplotě.

Výchozí vzorek Nafionu byl sušen při konstantní teplotě 80 °C a v průběhu měření byl automaticky vážen v pravidelných intervalech. Naměřené hodnoty v závislosti na čase jsou zachyceny na Obr.3.14. Zřetelný pík tlaku vodních par, který zobrazuje fialová křivka, dokazuje, že koncentrace molekul vody dopadající na hmotnostní spektrometr významně vzrostla, tudíž ze vzorku se uvolňuje voda. Samotnou desorpci vody ze stěn komory lze zanedbat. Následkem desorpce vody se snížila hmotnost Nafionu a poklesl TG signál (zelená křivka na Obr.3.14). Hnědá křivka v Obr.3.14 zaznamenává tlak N_2 v komoře. Dle obrázku je vidět, že koncentrace N_2 je konstantní, což znamená, že složení atmosféry okolo vzorku zůstalo neměnné. Detailnější pohled na TG křivku v oblasti poklesu hmotnosti kvůli desorpci vody (tj. bez počátečního časového úseku zhruba 80 s zahřívání komory) v porovnání s daty získanými manuálním vážením (viz kapitola 3.1) poskytuje Obr.3.15. Lze z něho vypožorovat, že manuálně naměřené hodnoty kopírují velmi dobře křivku naměřenou TG-DSC přístrojem.



Obr.3.14.: TG-DSC měření Nafionu za konstantní teploty 80 °C. T- teplota vzorku, TG – změna hmotnosti vzorku, H₂O a N₂ – tlak vodních par a dusíku v komoře hmotnostního spektrometru (jedná se tedy o veličiny úměrné koncentraci H₂O a N₂ molekul v komoře se vzorkem).



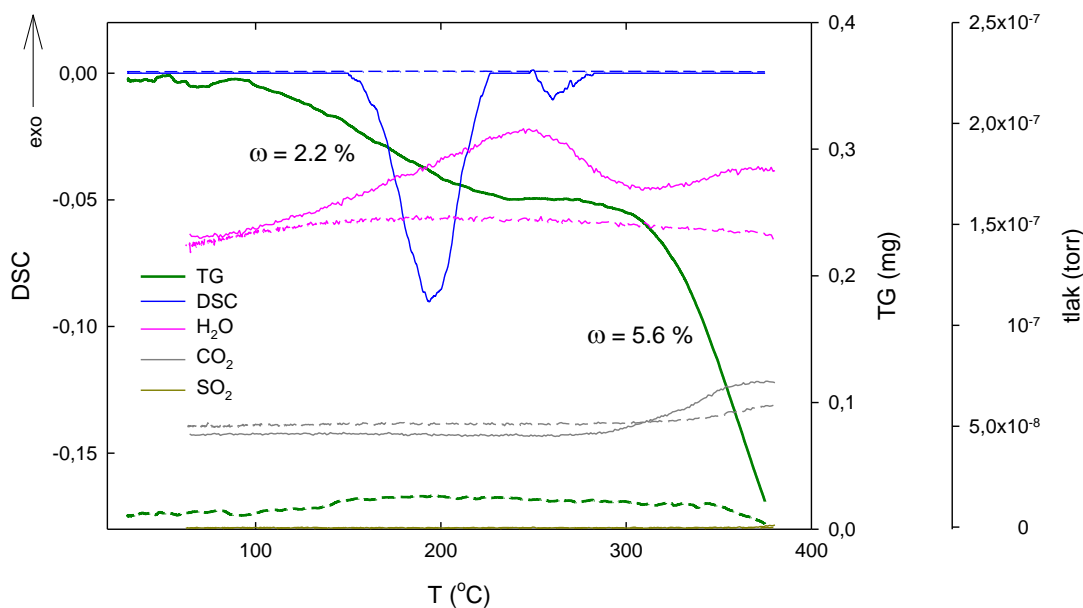
Obr.3.15.: Porovnání relativního úbytku hmotnosti při sušení na 80 °C měřeném automaticky TG přístrojem (spojitá křivka) a manuálně na digitálních váhách (jednotlivé body).

Následně bylo prostudováno, jak se bude chovat vzorek Nafionu při lineárním ohřevu až do 400 °C. Plné čáry na Obr.3.16 znázorňují první měření výchozího

vzorku Nafionu s rychlostí ohřevu 20 °C/min. Signál DSC, který je vykreslen modře, obsahuje píky, které ukazují na dva endotermické procesy probíhající během ohřevu.

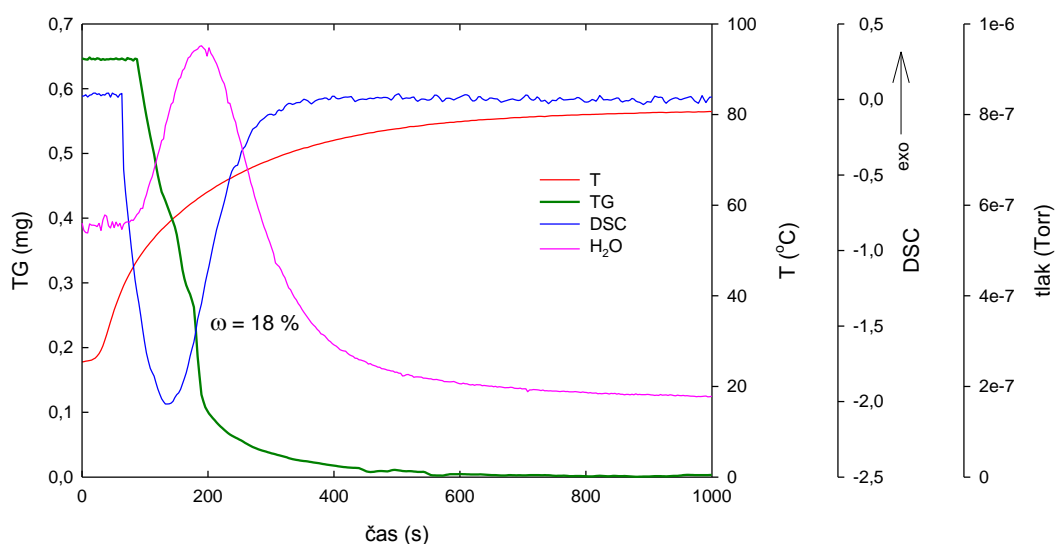
První endotermický proces začíná na teplotě 150 °C. TG signál (zelená křivka) ukazuje, že je spojen s poklesem hmotnosti vzorku. Současně během tohoto procesu narůstá koncentrace vodních par v komoře (fialová křivka). Je tedy zřejmé, že tento proces je způsoben desorpcí vody z Nafionu. Druhý endotermický pík s počátkem na teplotě 250 °C je mnohem méně výrazný a není spojený s poklesem hmotnosti. Tento proces je tedy patrně způsoben určitými změnami struktury vzorku.

Přibližně od teploty 300 °C začíná Nafion degradovat (tj. rozkládat se), což je spojené s poklesem TG a nárůstem koncentrace CO₂. Vzorek se ochladil poté zpět na pokojovou teplotu a měření bylo ještě jednou zopakováno. Tato data jsou zaznamenána čárkovaně. Je z nich patrné, že tlak vody zůstal konstantní, neboť vzorek již neobsahoval žádnou vodu k uvolnění. Žádné změny tak nezaznamenal ani DSC signál. Signál TG opět začal klesat po teplotě 300 °C, kde pokračovala teplotní degradace Nafionu doprovázená opět nárůstem koncentrace CO₂.



Obr.3.16.: Lineární ohřev (rychlost 20 °C/min) výchozího vzorku Nafionu. TG – změny hmotnosti, DSC – tepelný tok, H₂O, CO₂, SO₂ – tlak plynů v komoře hmotnostního spektrometru. Plné křivky zobrazují první cyklus měření, přerušované křivky druhý cyklus.

Stejná měření byla provedena také se vzorkem Nafionu obsahující maximální koncentraci absorbované vody, který byl před měřením vložen na jednu hodinu do kádinky s destilovanou vodou pokojové teploty. Výsledek izotermického měření při teplotě 80 °C je zobrazen na Obr.3.17. Desorpce vody zde je mnohem výraznější, neboť vzorek obsahoval mnohem více vody než za výchozího stavu. To se projevilo také výrazným endotermickým píkem DSC signálu doprovázeným výrazným nárůstem koncentrace vodních par. TG křivka zaznamenává mnohem větší pokles hmotnosti $\omega \approx 18\%$, který dobře odpovídá maximální koncentraci vody absorbované v Nafionu při pokojové teplotě (viz. Obr.3.4). Téměř všechna voda se uvolnila hned v prvních minutách měření.

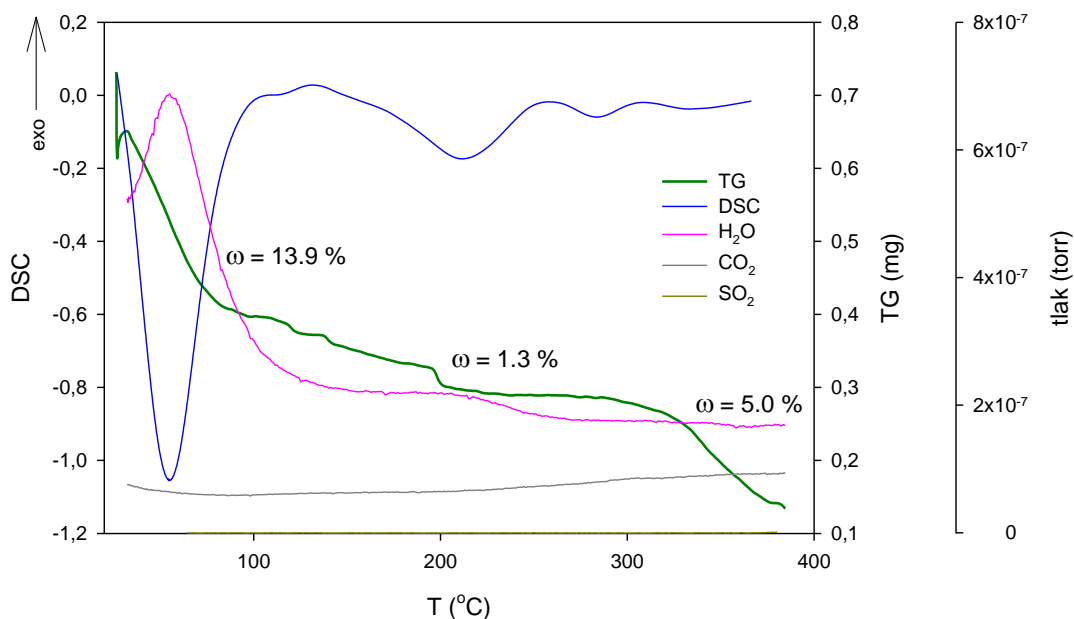


Obr.3.17.: Izotermické měření zavodněného vzorku Nafionu při teplotě 80 °C.

T – teplota vzorku, TG – změna hmotnosti vzorku, DSC – tepelný tok, H₂O – tlak vodních par v komoře hmotnostního spektrometru.

Měření zavodněného vzorku Nafionu proběhlo i v režimu lineárního ohřevu a výsledek je zobrazen na Obr.3.18. Voda se rychle uvolnila již za nižších teplot. Kromě dvou endotermických píků začínajících na teplotě 150 °C a 250 °C, které byly pozorovány již ve výchozím vzorku Nafionu (viz. Obr. 3.16), obsahuje DSC křivka zavodněného vzorku ještě velmi výrazný endotermický pík na nízkých teplotách, který je evidentně způsoben desorpcí vody, neboť je doprovázen výrazným poklesem hmotnosti a nárůstem koncentrace vodní páry. Tento výsledek potvrzuje, že v Nafionu existují dva procesy desorpce vody: jeden, který probíhá již za nízkých

teplot a vede k uvolnění většiny vody absorbované v Nafionu a druhý, který probíhá až za vyšších teplot a způsobuje desorpci zbývající vody. Molekuly vody desorbované prvním procesem jsou ve struktuře Nafionu vázány slabší vazbou než ty, které jsou desorbovány až při vyšších teplotách. Zřetelný pokles TG nastává po teplotě 300 °C, kdy Nafion začíná opět teplotně degradovat a RGA analyzátor zachycuje uvolnění plynů CO₂ a SO₂.



Obr.3.18.: Lineární ohřev (rychlost 20 °C/min) zavodněného Nafionu. TG – změny hmotnosti, DSC – tepelný tok, H₂O, CO₂, SO₂ – tlak plynů v komoře hmotnostního spektrometru.

3.3. Studium Nafionu pomocí pozitronové anihilační spektroskopie

Tato podkapitola popisuje výsledky charakterizace Nafionu pomocí PAS. ²²Na pozitronový zářič deponovaný na tenké Ni fólii (tloušťka 6 μm) byl umístěn mezi čtyřmi vrstvami Nafionu na obou stranách. Tento počet membrán zajistí, že téměř všechny pozitrony jsou termalizovány uvnitř Nafionu. Pravděpodobnost, že pozitron proletí vrstvou Nafionu a opustí vzorek zadní stranou je menší než 0.1%.

3.3.1. Rozklad spekter dob života pozitronů

Naměřená spektra dob života pozitronů byla rozložena na jednotlivé komponenty programem LT [32], jehož autorem je J. Kansy. Na Obr.3.19 je ukázka fitu spektra dob života pozitronů výchozího vzorku Nafionu měřeného při teplotě 20 °C.

Jednotky na ose x jsou jednotlivé kanály A-D převodníku, kde jeden kanál odpovídá časovému intervalu 3.116 ps. Vrchní graf ukazuje rezidua, tj. rozdíly mezi modelovou funkcí a experimentem vyjádřené v jednotkách jedné standardní odchylky. Rezidua leží v rozmezí ± 4 standardní odchylky a jsou homogenně rozložené, což dokazuje, že zvolená modelová funkce dobře vystihuje experimentální data. Výsledky rozkladu spekter dob života pozitronů jsou uvedeny v Tabulce č.3.

Spektra obsahují několik exponenciálních komponent, z nichž každá je charakterizována svou dobou života τ_i a relativní intenzitou I_i . Je možné rozlišit (i) příspěvky od pozitronů anihilujících v Nafionu jako částice (na Obr.3.19 jsou vyznačeny zeleně) a (ii) příspěvky od anihilace Ps ve volných objemech Nafionu (na Obr.3.19 vyznačeny modře). Pozitrony jako částice anihilují v Nafionu buď jako volné (tj. v delokalizovaném stavu) a s dobou života $\tau_1 \approx 200$ ps nebo v zachyceném stavu ve volných objemech s dobou života $\tau_2 \approx 440-480$ ps. Příspěvek od anihilace Ps se skládá z krátké p -Ps komponenty s dobou života τ_{p-Ps} (na Obr.3.19 znázorněná modrou čárkovanou čarou) a dlouhé komponenty s dobou života τ_{p-Ps} pocházející od pick-off anihilací o -Ps (na Obr.3.19 znázorněná plnou modrou čarou). Komponenta o -Ps je pro tuto práci nejzajímavější, neboť její doba života vypovídá o velikosti volných objemů v Nafionu.

Při rozkladu spekter dob života pozitronů byla doba života p -Ps fixována na hodnotě $\tau_{p-Ps} = 125$ ps a poměr intenzit I_{p-Ps} / I_{o-Ps} byl držen na hodnotě 1/3 odpovídající poměru, v kterém vzniká p -Ps a o -Ps [33]. Kromě příspěvků od pozitronů anihilujících v Nafionu jako částice a od anihilace Ps obsahuje spektrum dob života pozitronů také zdrojovou komponentu (tj. příspěvek pozitronů anihilujících v samotném pozitronovém zářiči a Ni folii), na Obr.3.19 je zdrojová komponenta znázorněna fialovou barvou. Zdrojová komponenta byla určena měřením referenčního vzorku α -Fe a byla vždy odečtena od spektra.

Příspěvky c_i od anihilace pozitronů jako částic a také od anihilace p -Ps jsou diskrétní exponenciální komponenty popsané příslušnou dobou života τ_i a relativní intenzitou I_i

$$c_i = \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (14)$$

Naproti tomu určité statistické rozdělení velikostí volných objemů, které existuje ve vzorku, vede k distribuci dob života o -Ps, která může být popsána log-

normálním rozdělením anihilačních rychlostí (převrácená hodnota doby života). Doby života o -Ps anihilující pick-off procesem jsou potom popsány rozdělením

$$\alpha(\tau) = \frac{1}{\sigma_0\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\tau^3} \exp\left(-\frac{\left(\ln\frac{1}{\tau} - \ln\frac{1}{\tau_0}\right)^2}{2\sigma_0^2}\right), \quad (15)$$

kde $1/\tau_0$ a σ_0^2 je a očekávaná hodnota a rozptyl log-normálního rozdělení anihilačních rychlostí. Příspěvek o -Ps do spektra dob života pozitronů je

$$c = I_{o-Ps} \int_0^\infty \frac{1}{\tau} \alpha(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) d\tau. \quad (16)$$

Příspěvek od pick-off anihilace o -Ps je tedy kromě střední doby života τ_{o-Ps} a relativní intenzity I_{o-Ps} charakterizován ještě rozptylem dob života σ_{o-Ps}^2 , který je měřítkem šířky rozdělení velikosti volných objemů. Z fitu spekter dob života pozitronů získáme parametry I_{o-Ps} , τ_{o-Ps} a σ_{o-Ps}^2 , které souvisí s očekávanou hodnotou a rozptylem log-normálního rozdělení anihilačních rychlostí vztahy

$$\tau_{o-Ps} = \tau_0 \exp\left(\frac{\sigma_0^2}{2}\right), \quad (17)$$

$$\sigma_{o-Ps}^2 = \tau_0^2 [\exp(\sigma_0^2) - 1]. \quad (18)$$

Jako příklad je na Obr.3.20 ukázka rozdělení dob života pick-off anihilace o -Ps pro výchozí vzorek Nafionu měřený při 20 °C vypočítaných z rozkladu spektra na Obr.3.19 a pro srovnání také pro Nafion měřený při teplotě 150 °C.

S pomocí vztahu (6) mezi dobou života o -Ps a velikostí volných objemů (tzv. Tao-Eldrupův model [26]) můžeme vypočítat střední poloměr R_0 volných objemů ve studovaném vzorku. Matematicky se rovná o nalezení kořenu rovnice

$$\frac{1}{2} \left[1 - \frac{R_0}{R_0 + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R_0}{R_0 + \Delta R}\right) \right]^{-1} - \tau_{o-Ps} = 0. \quad (19)$$

Tato úloha byla řešena numericky metodou regula falsi (nejběžnější iterativní metoda k numerickému hledání kořenu nelineárních rovnic typu $f(x) = 0$, viz [36]).

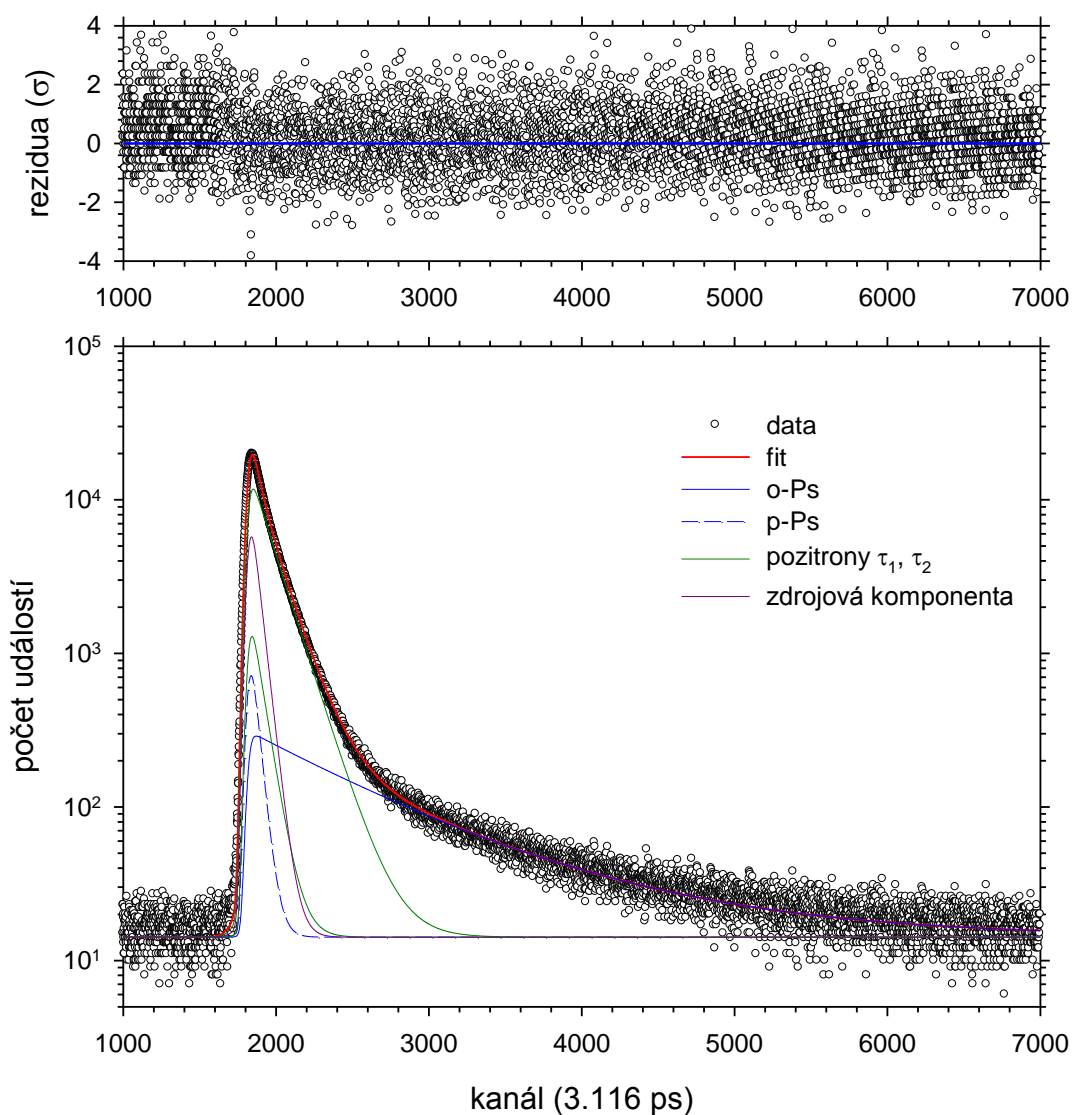
Navíc můžeme z výsledků rozkladu spektra vypočítat rozdělení velikostí volných objemů

$$H(R) = \alpha(\tau) \left| \frac{d\tau}{dR} \right|, \quad (20)$$

kde

$$\tau = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R+\Delta R} \right) \right]^{-1}. \quad (21)$$

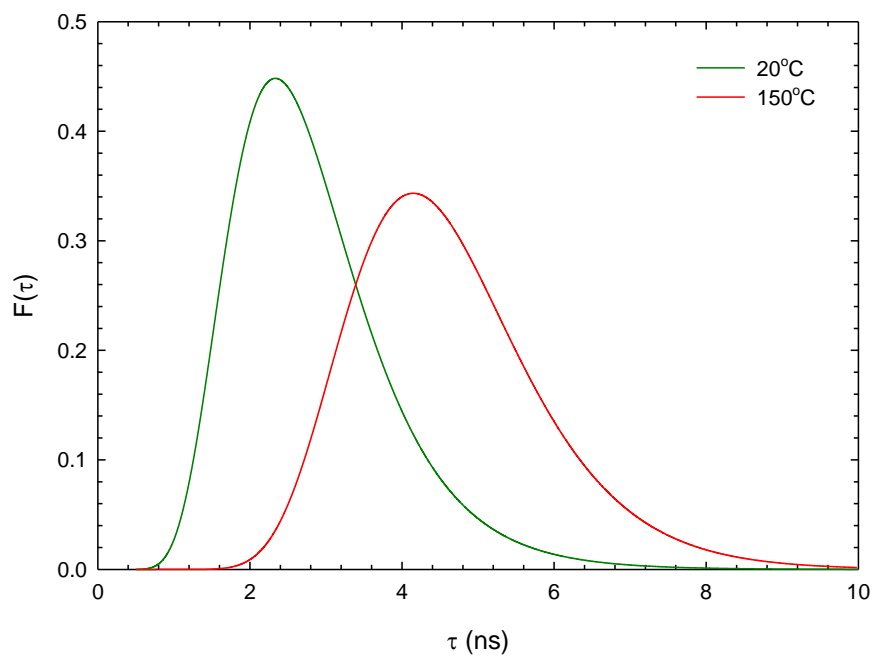
Na Obr.3.21. je ukázka rozdělení velikostí volných objemů vypočítaného tímto způsobem pro vzorek výchozího Nafionu měřeného při teplotě 20 °C a při 150 °C.



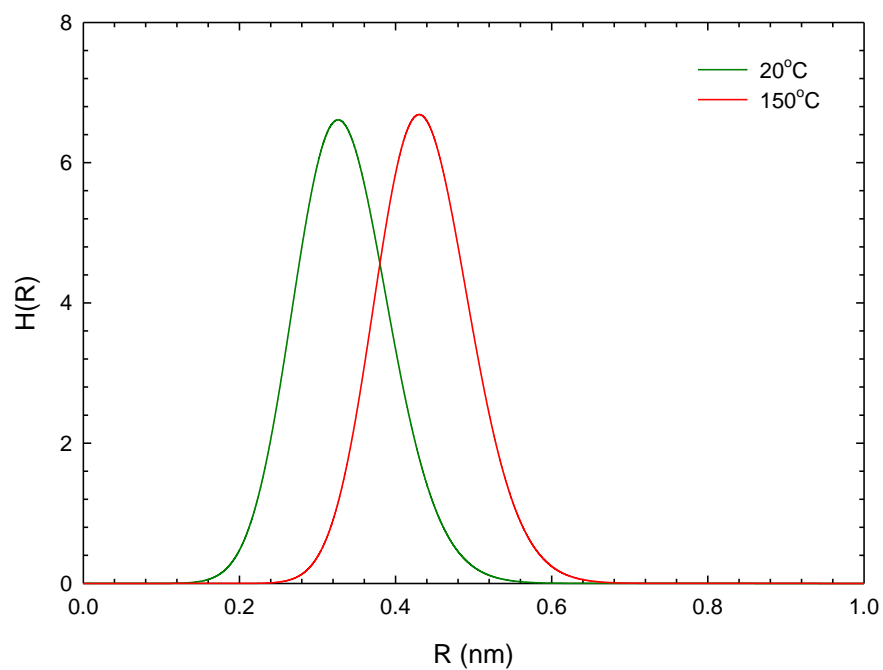
Obr.3.19.: Pozitronové spektrum výchozího vzorku Nafionu měřeného při teplotě 20 °C a jeho rozklad na jednotlivé komponenty.

Vzorek		Pozitrony				Ps		
teplota	prostředí	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)	τ_{o-Ps} (ns)	σ_{o-Ps} (ns)	I_{Ps} (%)
Výchozí vzorek Nafionu měřený při různých teplotách								
20 °C	vzduch	170(10)	4.5(8)	432(4)	83.0(1)	2.80(4)	0.97(5)	12.5(3)
20 °C	vakuum	200(20)	5.0(2)	440(10)	83.0(2)	2.82(3)	0.91(3)	12.0(1)
30 °C	vakuum	200(10)	6.7(4)	442(2)	81.0(1)	2.87(7)	0.98(9)	12.2(5)
40 °C	vakuum	180(20)	5.4(9)	438(2)	82.9(8)	2.90(2)	0.86(6)	11.6(2)
46 °C	vakuum	220(20)	7.5(5)	449(3)	81.0(1)	2.91(2)	0.86(7)	11.8(2)
50 °C	vakuum	200(10)	7.0(1)	440(9)	81.0(1)	2.97(2)	0.80(6)	12.4(5)
56 °C	vakuum	210(10)	6.6(4)	453(2)	82.0(1)	3.07(2)	0.76(6)	11.3(5)
60 °C	vakuum	180(10)	7.6(3)	450(3)	80.8(3)	3.37(2)	0.92(6)	11.3(3)
66 °C	vakuum	180(20)	5.3(6)	455(4)	83.0(1)	3.12(5)	0.93(5)	11.6(3)
69 °C	vakuum	210(20)	6.3(6)	457(5)	83.0(1)	3.25(4)	0.81(5)	11.1(3)
80 °C	vakuum	210(10)	7.5(2)	459(1)	81.6(2)	3.37(2)	0.98(6)	11.3(2)
90 °C	vakuum	210(10)	7.0(2)	457(1)	81.2(2)	3.49(2)	0.95(6)	11.4(2)
Nafion s absorbovanou vodou								
20 °C	voda	206(7)	7.9(7)	431(2)	75.0(1)	2.56(1)	0.80(5)	17.1(4)
Nafion teplotně degradovaný na teplotě 350 °C								
20 °C	vzduch	240(10)	13(2)	447(3)	81.6(1)	2.60(2)	0.31(5)	6.7(2)

Tabulka č.3.: Výsledky rozkladů spekter dob života pozitronů. Parametry (doby života a intenzity) komponent pocházejících od anihilací pozitronu jako částice τ_1 , I_1 – delokalizované pozitrony, τ_2 , I_2 – pozitrony lokalizované ve volných objemech. Parametry příspěvku anihilací Ps (doba života o -Ps, τ_{o-Ps} , disperze doby života o -Ps, σ_{o-Ps} , celková intenzita příspěvku Ps, I_{Ps}). Doba života p -Ps byla fixována na $\tau_{p-Ps} = 125$ ps a intenzita p -Ps na $I_{p-Ps} = I_{o-Ps}/3$.



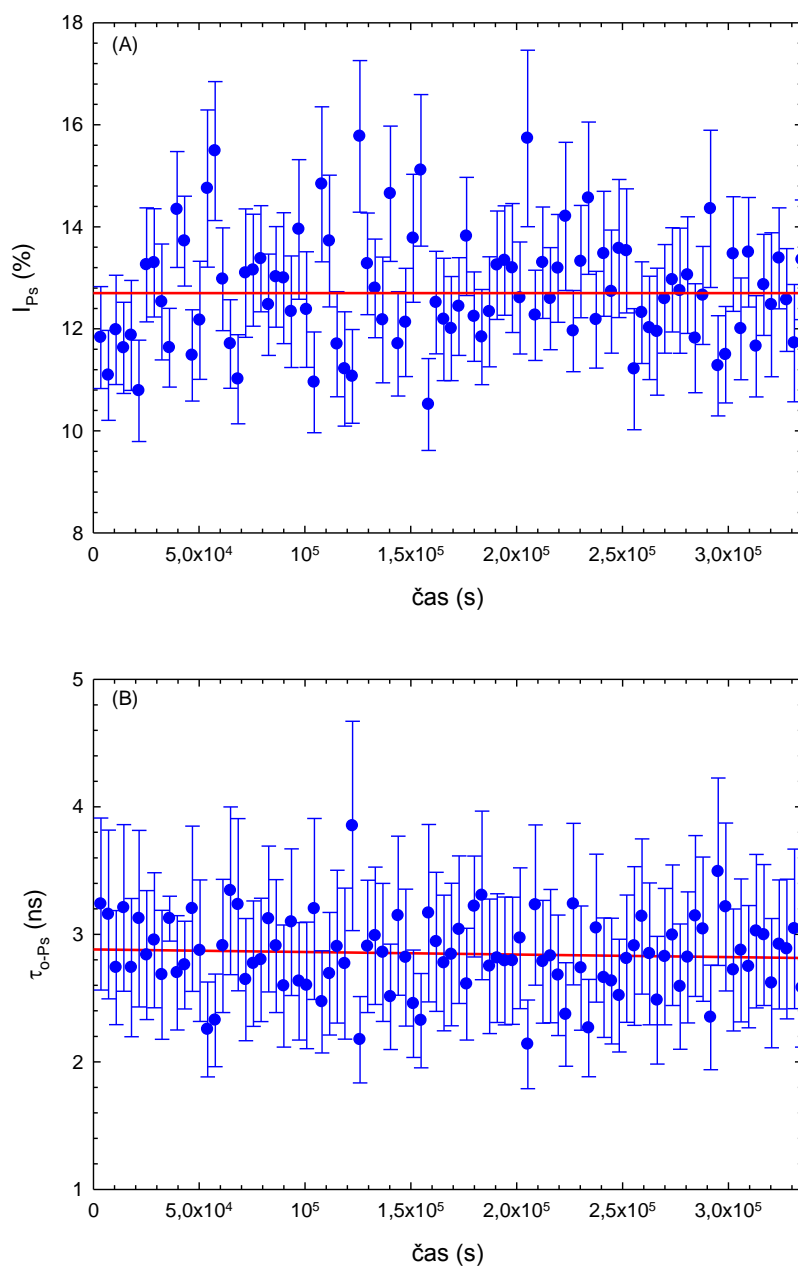
Obr.3.20.: Rozdělení dob života pick-of anihilace *o*-Ps pro Nafion měřený při 20 °C a 150 °C.



Obr.3.21.: Rozdělení velikostí (poloměrů) volných objemů v Nafionu měřeném při 20 °C a 150 °C.

3.3.2. Výzkum radiačního poškození Nafionu

Pozitrony mohou při termalizaci způsobovat radiační poškození a tvorbu volných radikálů v polymerech, což má za následek snížení pravděpodobnosti vzniku Ps. [34]. Aby byla zjištěna úroveň radiačního poškození Nafionu, byla během měření každou hodinu zaznamenávána dílčí spektra dob života pozitronů. Na Obr.3.22 je vynesena časová závislost doby života o -Ps a celkové intenzity Ps příspěvků $I_{Ps} = I_{pPs} + I_{o-Ps}$. Z obrázku je zřejmé, že doba života a intenzita Ps zůstávají konstantní. Radiační poškození Nafionu během měření lze tedy pokládat za zanedbatelné.



Obr.3.22.: Časová závislost intenzity a doby života pozitronia.

3.3.3. Srovnání PAS měření Nafionu ve vakuu a na vzduchu

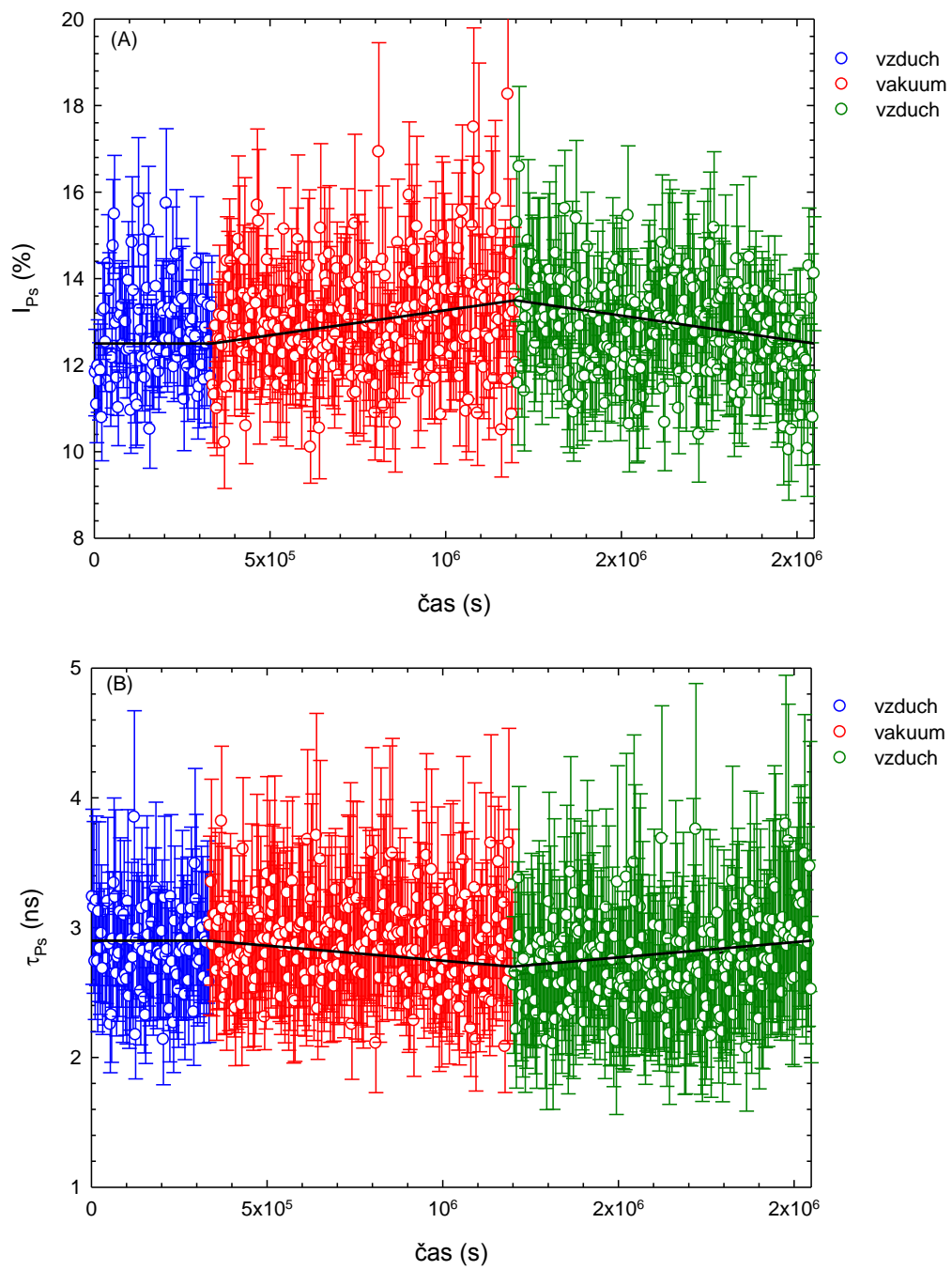
Následně byl proveden test, jestli výsledky měření PAS ovlivní, pokud je měření prováděno na vzduchu nebo ve vakuu. Výsledky tohoto testu jsou na Obr.3.23, který ukazuje časovou závislost doby života o -Ps a intenzity příspěvku Ps ve spektru dob života pozitronů.

Nejprve byl v měřicí komoře spektrometru dob života pozitronů (viz. Obr.2.7.) vzduch (na Obr.3.23 vyneseno modrými body), pak se pomocí vývěvy vyčerpá vzduch a v komoře vzorku se vytvořilo vakuum (tlak 10^{-3} mbar, červené body na Obr.3.23). Nakonec byl do komory vzorku opět napuštěn vzduch (zelené body na Obr.3.23). Po vyčerpání vzduchu dochází k malému nárůstu I_{Ps} a poklesu τ_{o-Ps} . Je to patrně způsobeno tím, že díky odčerpání vzduchu, který obsahuje vodní páru, došlo ke změně rovnováhy a z Nafionu bylo desorbováno určité množství vody. Po vpuštění vzduchu zpět do komory se I_{Ps} i τ_{o-Ps} vrátily zpět na své původní hodnoty, protože desorbovaná voda byla ze vzduchu opět absorbována v Nafionu.

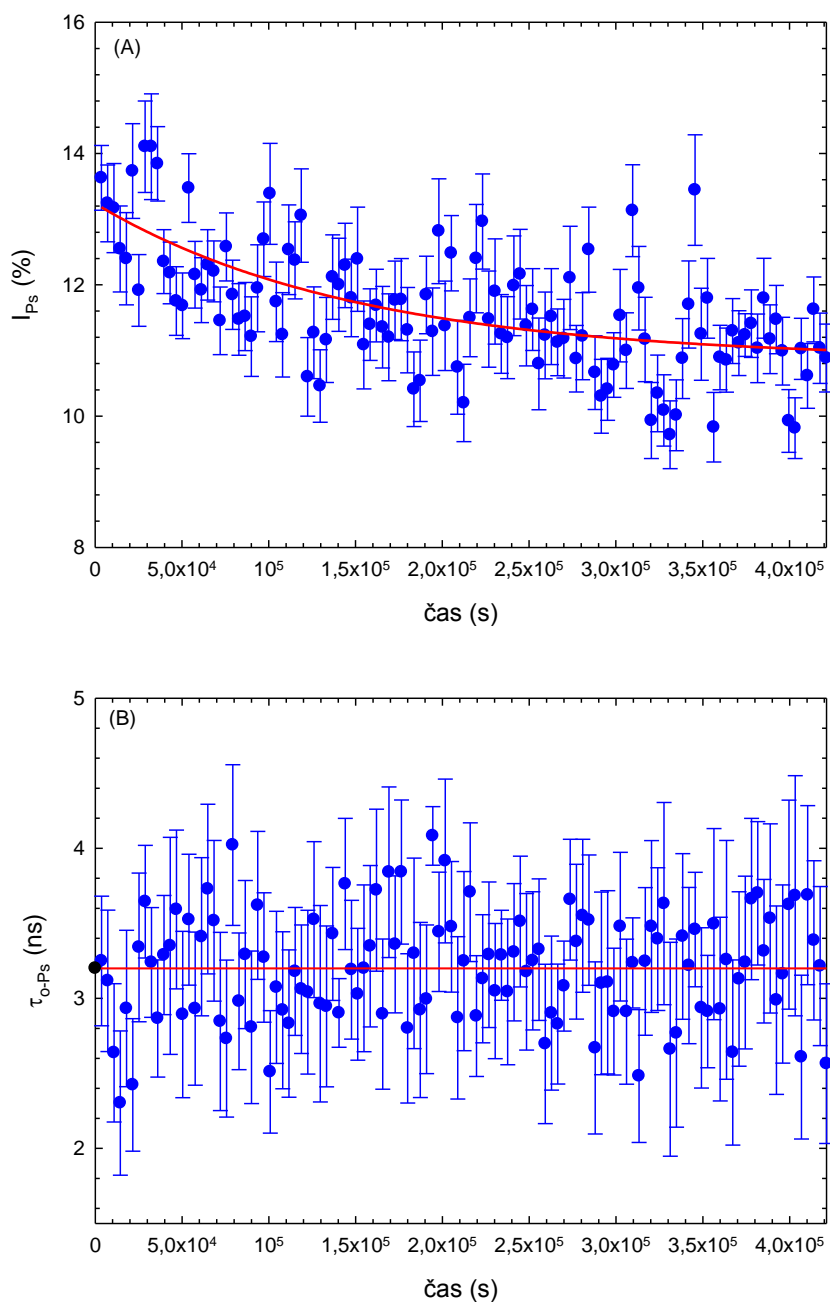
I když rozdíly ve výsledcích měření ve vakuu a na vzduchu jsou velmi malé, je měření ve vakuu lepší, a proto byla následující měření dále prováděna ve vakuu.

3.3.4. Sušení Nafionu na 80 °C

V dalším měření byl studován vliv sušení na 80 °C na volné objemy v Nafionu. Na Obr.3.24 jsou vyneseny intenzita Ps příspěvku a doba života o -Ps v závislosti na době sušení. Na Obr.3.23A je vidět, že intenzita Ps během sušení klesá. Tento pokles je důsledkem vysoušení Nafionu, ze kterého se uvolnila voda, stejně jako to bylo pozorováno v případě vážení (viz. Obr. 2.8). Časová škála procesů pozorovaných při vážení a měření PAS je ale velmi odlišná. Desorpce vody probíhá během několika minut a jedná se tedy o příliš rychlý proces na to, aby mohl být sledován PAS. Pokles I_{Ps} detekovaný PAS probíhá v časovém intervalu několika desítek hodin. Je tedy pravděpodobné, že v důsledku desorpce vody z iontových klastrů, dochází v Nafionu k určitému přeuspořádání volných objemů, které vede k pozorovanému poklesu I_{Ps} .



Obr.3.23.: Časová závislost intenzity a doby života pozitronia v prostředí (vzduch-vakuum-vzduch).



Obr.3.24.: Časová závislost intenzity a doby života pozitronia při sušení na 80 °C.

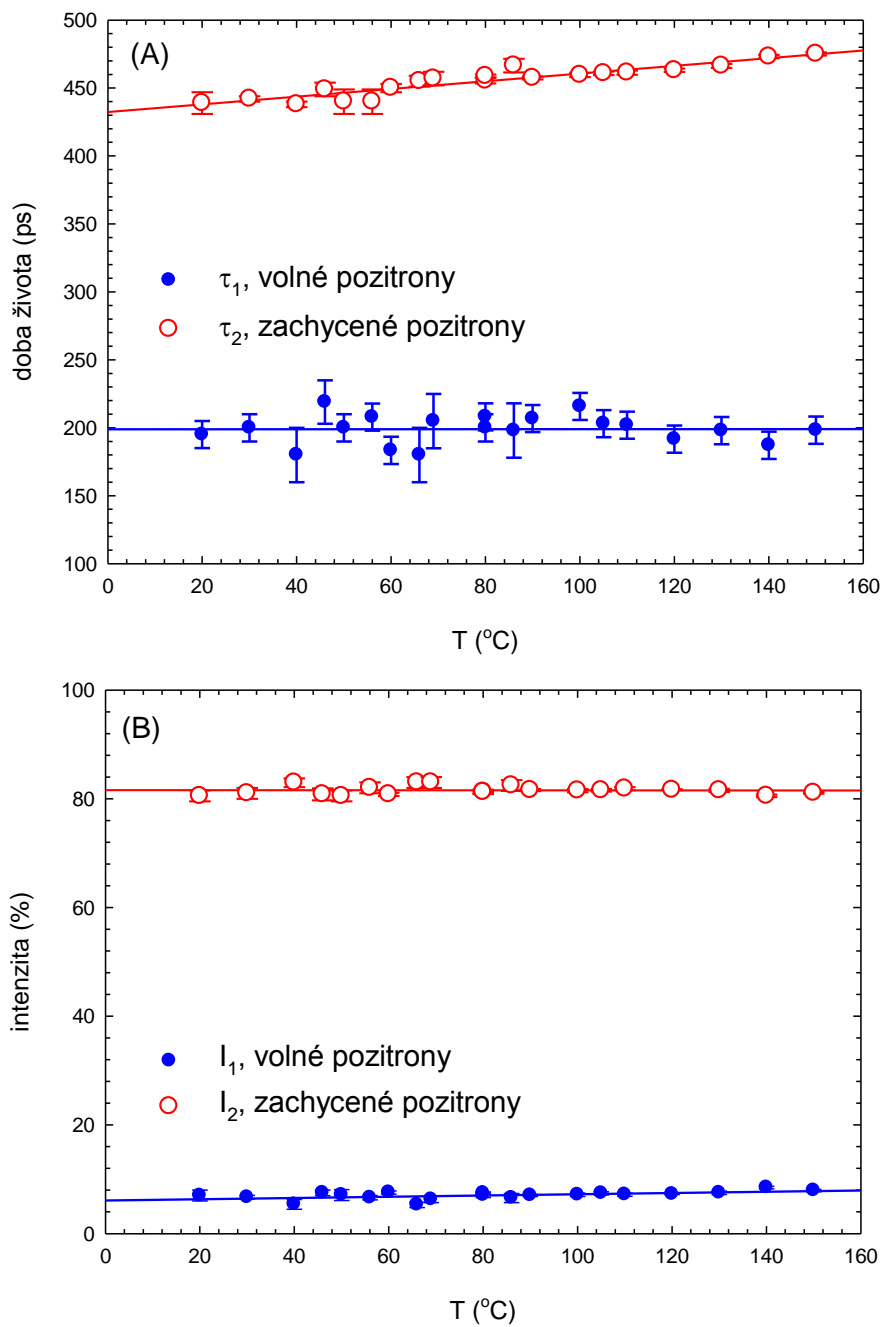
3.3.5. Závislost struktury Nafionu na teplotě

Hlavním experimentem s využitím metody PAS bylo studium závislosti struktury Nafionu na teplotě. Měření PAS probíhalo za různých teplot v rozmezí od 20 °C do 150 °C. Výsledky fitů spekter dob života pozitronů měřených při různých teplotách jsou uvedeny v Tabulce č.3.

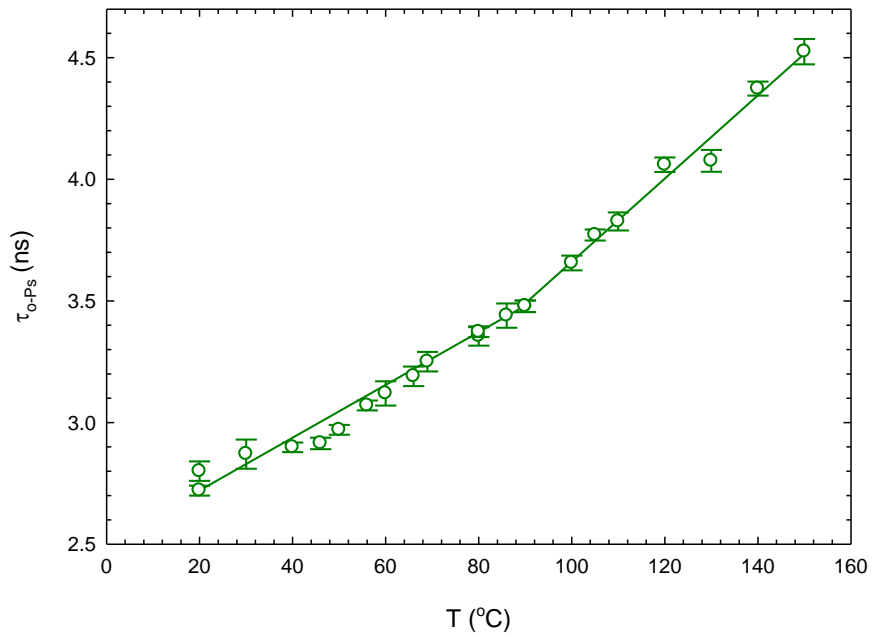
Obr.3.25 ukazuje teplotní závislosti komponent pocházejících od anihilací pozitronů: doby života τ_1 a τ_2 jsou vyneseny Obr.3.25A zatímco Obr.3.25B ukazuje teplotní závislost intenzit I_1 a I_2 obou komponent. Zatímco doba života τ_1 delokalizovaných pozitronů se s teplotou nemění, doba života τ_2 pozitronů zachycených ve volných objemech znatelně narůstá s teplotou. Je to způsobeno nárůstem velikosti volných objemů. Intenzity I_1 a I_2 obou komponent zůstávají konstantní.

Na Obr.3.26 je vynesena teplotní závislost doby života *o*-Ps. Disperze $\sigma_{o\text{-Ps}}$ a celková intenzita příspěvku Ps jsou vyneseny jako funkce teploty na Obr.3.27 a Obr.3.28. Z Obr.3.26 je jasně vidět lineární nárůst doby života *o*-Ps s rostoucí teplotou. Podobně jako nárůst doby života zachycených pozitronů τ_2 je způsoben zvětšením velikosti volných objemů. S rostoucí teplotou se zvyšuje amplituda vibrací částí polymerních řetězců a to vede k nárůstu velikosti volných objemů. Viditelná je změna směrnice křivky nárůstu doby života *o*-Ps po překročení teploty 100 °C. Způsobil ho skelný přechod, který v Nafionu nastává v teplotním intervalu 100 °C – 110 °C, a který byl již detekován předchozími metodami.

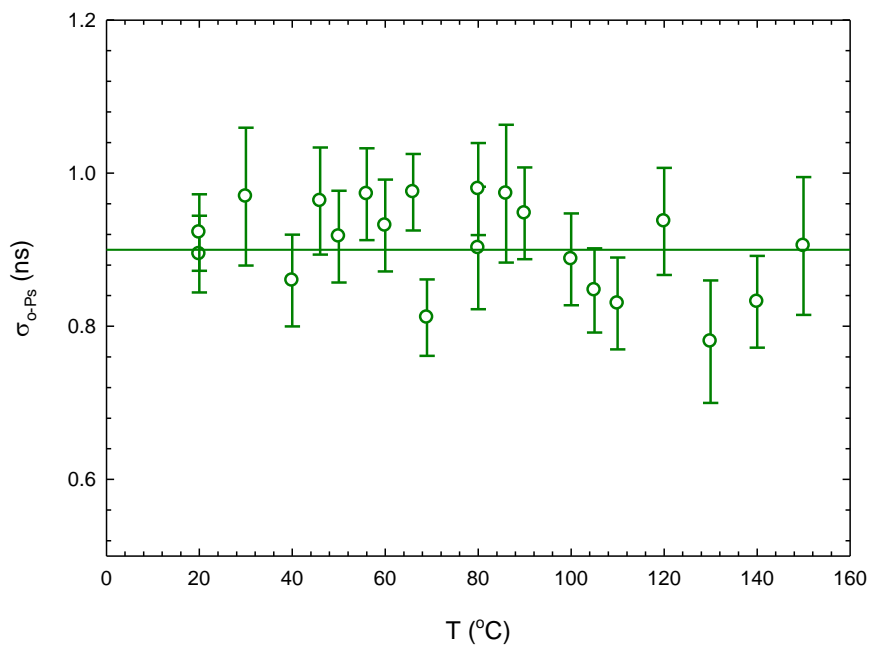
Amorfizace struktury Nafionu při skelném přechodu umožňuje větší amplitudu vibrací částí polymerních řetězců a vede tedy ke strmějšímu nárůstu *o*-Ps s teplotou, viz Obr.3.26. Přibližně konstantní hodnota *o*-Ps při různých teplotách ukazuje, že šířka rozdělení velikostí volných objemů zůstává s rostoucí teplotou přibližně stejná. Intenzita příspěvku Ps ve spektru dob života pozitronů s rostoucí teplotou klesá v intervalu od 20 °C do 100 °C, po skelném přechodu se již dále nemění.



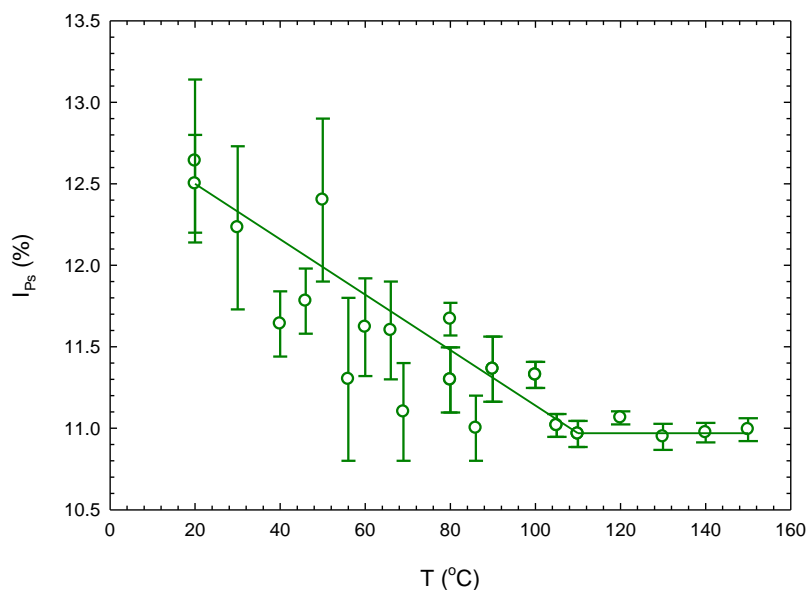
Obr.3.25.: Teplotní závislost příspěvků pocházejících od anihilace pozitronů v Nafionu: (A) doby života pozitronů, (B) relativní intenzity pozitronových komponent.



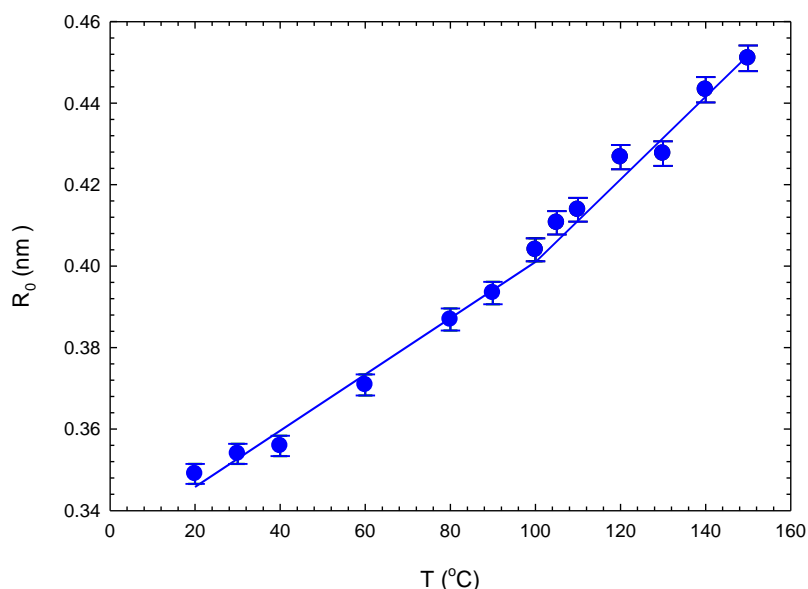
Obr.3.26.: Teplotní závislost doby života *o*-Ps.



Obr.3.27.: Závislost disperze rozdělení dob života *o*-Ps na teplotě.



Obr.3.28.: Teplotní závislost intenzity příspěvku Ps ve spektru dob života pozitronů.

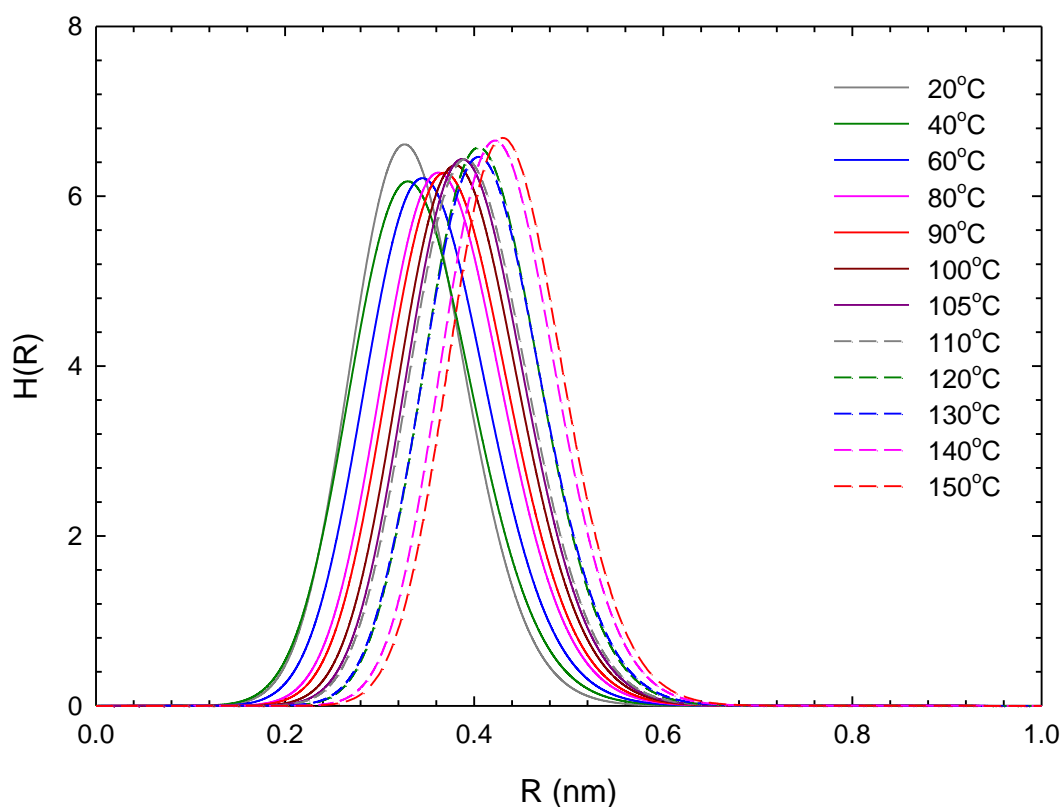


Obr.3.29.: Teplotní závislost středního poloměru volných objemů v Nafionu.

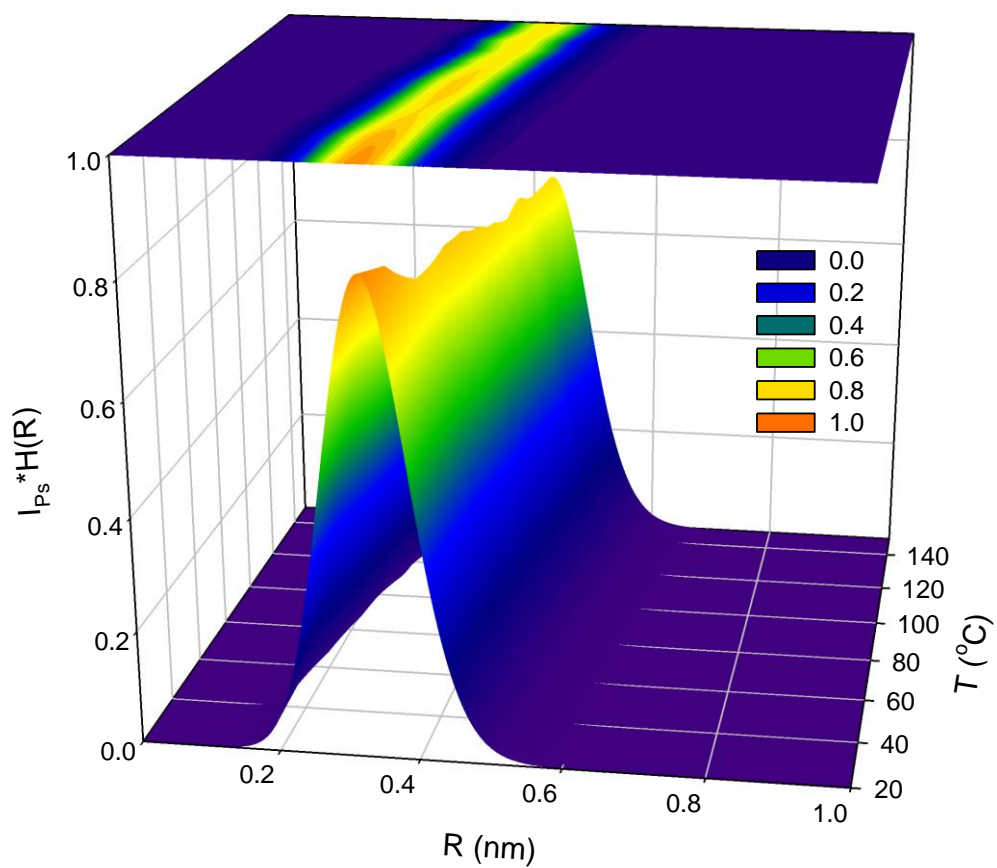
Střední poloměr R_0 volných objemů vypočítaný z doby života $\tau_{o\text{-Ps}}$ pomocí Tao-Eldrupova modelu, tj. kořen rovnice (19), je vyneseno na Obr.3.29 jako funkce teploty. Z obrázku je opět jasně patrný lineární nárůst velikosti volných objemů s teplotou a nárůst směrnice teplotní závislosti po skelném přechodu.

Na Obr.3.30 je vyneseno rozdělení velikostí volných objemů $H(R)$ vypočítané z parametrů $o\text{-Ps}$ komponenty podle vztahu (20). Je zřejmé, že s rostoucí teplotou se tvar rozdělení velikostí volných objemů příliš nemění, ale posouvá se směrem k větším velikostem. Funkce $H(R)$ popisuje rozdělení velikostí volných objemů,

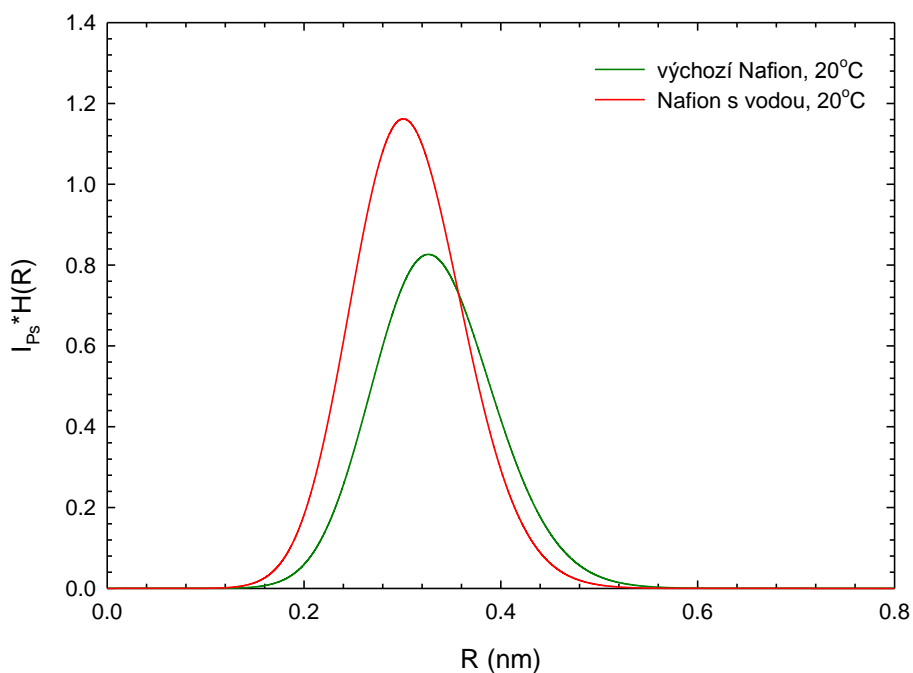
ale neobsahuje žádnou informaci o jejich koncentraci. Tuto informaci je možné do výsledku zahrnout, pokud vynásobíme rozdělení velikostí volných objemů intenzitou příspěvku Ps ve spektru dob života pozitronů, tj. $I_{Ps} H(R)$. Plocha pod touto funkcí je potom mírou koncentrace volných objemů. Součin $I_{Ps} H(R)$ pro různé teploty je vyneseno na Obr.3.31. Z obrázku je jasně vidět, že s rostoucí teplotou dochází k posunu rozdělení velikostí volných objemů k vyšším hodnotám a současně v oblasti do skelného přechodu k mírnému poklesu koncentrace volných objemů.



Obr.3.30.: Rozdělení velikostí volných objemů $H(R)$ v Nafionu při různých teplotách.



Obr.3.31.: Rozdělení velikostí přenásobené intenzitou příspěvku Ps ve spektru dob života pozitronů $I_{Ps} H(R)$ pro volné objemy v Nafionu při různých teplotách.



Obr.3.32.: Srovnání rozdělení velikostí přenásobené intenzitou příspěvku Ps ve spektru dob života pozitronů $I_{Ps} H(R)$ pro volné objemy ve výchozím vzorku Nafionu a Nafionu s absorbovanou vodou. Vzorky byly měřeny při pokojové teplotě.

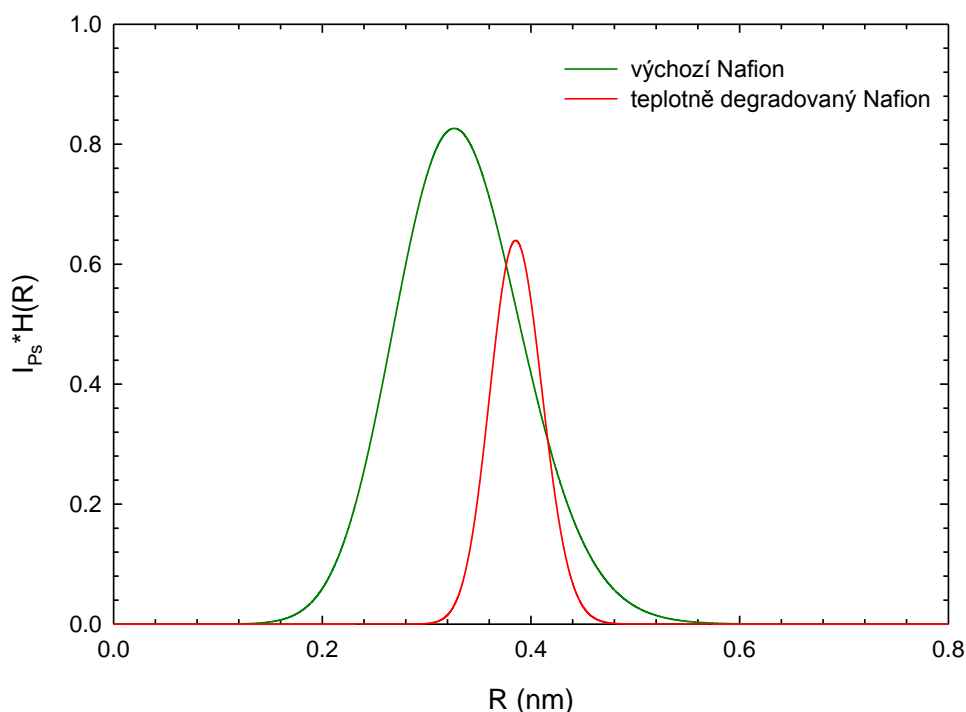
3.3.6. Vliv absorbované vody na volné objemy v Nafionu

Pro zjištění vlivu absorbované vody na volné objemy v Nafionu byl změřen vzorek, který byl během měření udržován v rovnováze s vodou při pokojové teplotě. Výsledky fitu spektra dob života pozitronů tohoto vzorku jsou uvedeny v Tabulce č.3. Doba života *o*-Ps komponenty poklesla oproti výchozímu vzorku a intenzita Ps komponenty se zvýšila.

Na Obr.3.32 je srovnání rozdělení velikosti volných objemů přenásobené intenzitou Ps příspěvku $I_{Ps} H(R)$ pro výchozí vzorek Nafionu a Nafion s absorbovanou vodou. Z obrázku je vidět, že velikost volných objemů se po absorpci vody zmenšila a jejich koncentrace se zvětšila. Tento výsledek ukazuje, že kvůli expanzi iontových klastrů došlo k přehrazení volných objemů a jejich rozdělení na více částí (zmenšila se jejich střední velikost a zvětšil se jejich počet).

3.3.7. Teplotně degradovaný Nafion

V Tabulce č.3 jsou uvedeny výsledky rozkladu spektra dob života pozitronů pro Nafion teplotně degradovaný žíháním na 350 °C po dobu 1 h a následně měřený PAS na pokojové teplotě. Oproti výchozímu vzorku Nafionu se doba života *o*-Ps zmenšila z (2.80 ± 0.04) ns na (2.60 ± 0.02) ns. Současně poklesla intenzita příspěvku Ps na přibližně polovinu a disperze doby života $\sigma_{o\text{-Ps}}$ na třetinu. Je tedy zřejmé, že teplotní degradace Nafionu má výrazný vliv na volné objemy. Obr.3.33 ukazuje srovnání rozdělení volných objemů přenásobené intenzitou příspěvku Ps ke spektru dob života pozitronů $I_{Ps} H(R)$ pro výchozí vzorek Nafionu a teplotně degradovaný Nafion.



Obr.3.33.: Srovnání rozdělení velikostí přenásobené intenzitou příspěvku Ps ve spektru dob života pozitronů $I_{Ps} H(R)$ pro volné objemy ve výchozím vzorku Nafionu a Nafionu teplotně degradovaném žíháním na 350 °C po dobu 1 h. PAS měření byla prováděna za pokojové teploty.

Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit kinetiku absorpce a desorpce vody v Nafionu při různých teplotách. Studium absorpce a desorpce vody bylo prováděno pomocí měření makroskopických fyzikálních vlastností Nafionu, vážením, termogravimetrií a diferenciální skenovací kalorimetrií. K charakterizaci rozdělení velikostí mikroskopických volných objemů, které vznikají na základě nepravidelného uspořádání polymerních řetězců, jsem použila metodu pozitronové anihilační spektroskopie.

V první části práce jsem popsala teoretické základy a přiblížila vlastnosti polymerních látek a samotného Nafionu. Popsala jsem vznik pozitronu, nastínila proces formování pozitronia a charakterizovala jeho dva základní stavy – *para*-pozitronium a *ortho*-pozitronium. Také jsem uvedla popis metod a využití *orto*-pozitronia jako citlivé sondy pro měření velikostí volných objemů v řádech Å.

Experimentální část jsem začala měřením kinetiky absorpce a desorpce vody vážením. Při měření závislosti hmotnosti vzorku namáčeného do destilované vody na teplotě vody v kapitole 3.1 jsem zjistila, že Nafion absorbuje vodu při různých teplotách odlišně. Měření kinetiky absorpce a desorpce vody byly vyzorovány dva procesy. První proces je dominantnější a rychlejší, kdy voda zaplní volné objemy ve vzorku navázáním se do hydrofilních ionových klastrů. Druhý proces je pomalejší a dochází v něm k zaplnění volných objemů v jiných místech polymerního řetězce než u prvního procesu. Rozdíl mezi těmito procesy je dobře patrný z obrázků. Také jsem si ověřila, že celkové množství absorbované vody narůstá zhruba lineárně se zvyšující se teplotou.

Z měření dob života pozitronů jsem zjistila, že zatímco volné objemy s teplotou zvětšují svůj objem, jejich šířka rozdělení velikostí zůstává konstantní. Absorpce vody vede k expanzi iontových klastrů. Volné objemy se kvůli zaplnění expandujícími iontovými klastry zmenší, ale jejich relativní podíl vzroste, neboť se v Nafionu vytvoří „mostíky“, které rozdělí velké volné objemy na vícero menších. Tímto měřením byly pozorovány také dva procesy. První proces, který je rychlejší, je spojený s absorpcí vody ve vzorku, zatímco druhý proces, pomalejší, je způsobený nejspíše přeuspořádáním volných objemů.

Výzkum provedený v této práci ukázal, jak se mění distribuce velikostí a koncentrace volných objemů v závislosti na teplotě a na absorpci vody. Výsledky

této práce mohou být dále použity při výzkumu Nafionu, který je hojně používán jako semipermeabilní membrána při průmyslových chlor-alkalických elektrolýzách a jako protonový vodič v palivových článcích.

Seznam použité literatury

- [1] WIKIPEDIA: the free encyclopedia: *Nafion* [online]
<https://en.wikipedia.org/wiki/Nafion> [cit 2016-03-06]
- [2] MAURITZ, K. A., MOOR, R. B. State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews* 2004, 104 (10), 4535-4585
- [3] WIKIPEDIA: the free encyclopedia: *Tetrafluoroethylene* [online]
<https://en.wikipedia.org/wiki/Tetrafluoroethylene> [cit 2016-03-06]
- [4] PERMA PURE LLC (2014): *All about Nafion* [online]
<http://www.permapure.com/resources/all-about-nafion-and-faq/>
[cit 2016-03-13]
- [5] PERMA PURE LLC (2014): *Physical and Chemical Properties* [online]
<http://www.permapure.com/products/nafion-tubing/nafion-physical-and-chemical-properties/> [cit 2016-03-13]
- [6] MOHAMED, HAMDY F.M., ITO, K., KOBAYASHI, Y., TAKIMOTO, N., TAKEOKA, Y., OHIRA, A. Free volume and permeabilities of O₂ and H₂ in Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells *Polymer* 49 (2008), p. 3091-3097
- [7] EKOLOGICKÉ BYDLENÍ [online]
<http://www.ekobydleni.eu/energie/nejvetsi-vodikove-uloziste-energie-na-svete-je-v-nemecku> [cit 2016-03-10]
- [8] RANNEY, CH. *Effect of Temperature and Solvent Activity on the Viscoelastic Response of Nafion[®] for PEM Fuel Cells*, (2007), An Undergraduate Thesis, Princeton University, New Jersey

- [9] Šourek, M. *Studium volných objemů v iontově propustných membránách metodou pozitronové anihilace*, (2008), Diplomová práce, ČVUT, Praha
- [10] PAYNE, J. *Nafion – Perfluorosulfonate Ionomer* [online]
http://www.sfu.ca/~brodovit/files/chem367/nafion_info.pdf [cit 2016-03-10]
- [11] SCHMIDT-ROHR, K.; CHEN, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes, *Nature Materials* 7 (2007), p. 75–83,
doi:10.1038/nmat2074
- [12] CHEMPOINT [online]
<http://www.chempoint.cz/kucerik-1> [cit 2016-03-22]
- [13] KLOUŽKOVÁ, A., ZEMENOVÁ, P., KLOUŽEK, J., PABST, W. *Termická analýza*, 2012, Studijní materiály, VŠCHT, Praha
- [14] GILL, P. S., SAUEBRUNN, S. R., READING, M. Modulated differential scanning calorimetry, *Journal of Thermal Analysis*, (1993), Vol. 40, p. 931-939
- [15] Technická univerzita v Liberci – Fakulta textilní, Katedra materiálového Inženýrství
http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-33.pdf
[cit 2016-03-24]
- [16] ADAM, J., ČÍŽEK, A. Anihilace pozitronů v kovech a slitinách, *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, (1969), Vol. 14 No. 5, p. 207-220
- [17] SHIBAHARA, Y. SODAYEA, H. S., AKIYAMA, Y., NISHIJIMA, S., HONDA, Y., ISOYAMA, G., TAGAWA, S. Effect of humidity and temperature on polymer electrolyte membráně (Nafion 117) studied by positron annihilation spectroscopy, *Journal of Power Sources* 195 (2010), p. 5934–5937

- [18] SODAYE, H.S., PUJARI, P.K., GOSWAMI, A., MANOHAR, S.B.
Temperature dependent positron annihilation studies in Nafion[®]-117 polymer,
Radiation Physics and Chemistry 58 (2000), p. 567-570
- [19] ČÍŽEK, J. Měření doby života pozitronů a jeho využití při studiu kovových
materiálů, *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, ročník 44 (1999), č.3,
p. 201-217
- [20] MALLON, P.E., Application to Polymer, *Principales and Applications
of positronium chemistry* (2003), USA, p. 253-280, ISBN:981-238-144-9
- [21] ČÍŽEK, J. – studijní materiál [online]
http://physics.mff.cuni.cz/kfnt/vyuka/vybrane_partie_pas/prednaska1.pdf
[cit 2016-04-12]
- [22] Technická univerzita v Liberci – Fakulta textilní – studijní materiál
http://dirk.kmi.tul.cz/depart/knt/web/index2.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=350&Itemid=36 [cit 2016-04-12]
- [23] PROKOPOVÁ, I. Makromolekulární chemie, 2. Vydání, (2007), Praha, p. 51,
ISBN: 978-80-7080-662-3
- [24] CAO, H., ZHANGY, R., YUANY J-P., HUANGY C-M, JEANY, Y.C.,
SUZUKIZ, R., OHDAIRAZ, T., NIELSEN, B. Free-volume hole model for
positronium formation in polymers: surface studies, *Journal of Physics:
Condensed Matter* 10 (1998), 10429-10442, PII: S0953-8984(98)97563-4
- [25] ITO, H., MAEDA, T., NAKANO, A., TAKENAKA, H. Properties of
Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions, *International
journal of hydrogen energy* 36 (2011), p. 10527-10540
- [26] ELDRUP, M., LIGHTBODY, D., SHERWOOD, J.N. The temperature
dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid, *Journal of Chemical
Physics* 63 (1981), p. 51.

- [27] NAKANISHI, H., WANG, S.J., JEAN, Y.C. Microscopy surface pension studied by positron annihilation, in *Positron Annihilation Studies of Fluids*, Sharma, S. C., Ed. , World Scientific, Singapore, (1988), p. 292.
- [28] HINATSU, J. T., TAKENAKA, H., MIZUHATA, M. Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from liquid Water and Water Vapor, *Journal of The Electrochemical Society* 141 (6), (1994), p. 1493-1498
- [29] ZAWODZINSKI, T. Z., DEROUIN, C., RADZINSKI, S., SHERMAN, R. J., SMITH, V. T., SPRINGER, T. E., ET AL. Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes, *Journal of The Electrochemical Society* 140, (1993), p. 1041
- [30] YOSHITAKE, M., TAMURA, M., YOSHIDA, N., ISHISAKI, T. Studies of perfluorinated ion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Denki Kagaku (Electrochemistry)* 64, (1996), p. 727
- [31] PARTHASARATHY, A., SRINIVASAN, S., APPLEBY, A.J., MARTIN, C.R. Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the latinum/Nafion interface e A microelectrode investigation. *Journal of The Electrochemical Society* 139, (1992), p. 2530
- [32] KANSY, J., Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra, *Nuclear Instmments and Methods in Physics Research A* 374, (1996), p. 235-244
- [33] MOGENSEN, O. E., *Positron Annihilation in Chemistry* Springer-Verlag, Berlin, (1995)
- [34] PROCHÁZKA, I., ČÍŽEK, J., MOTYČKA, V. Positronium yields in morphous cross-linked and conductive polystyrene, *Radiation Physics and Chemistry*. 76, (2007), p. 180-184

- [35] BEČVÁŘ, F. ČÍŽEK, J., LEŠTÁK, L., NOVOTNÝ, I., PROCHÁZKA, I., ŠEBESTA, F. A high-resolution BaF₂ positron-lifetime spectrometer and experience with its long-term exploitation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 443, (2000), p. 557-577
- [36] PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T., FLANNERY, B.P. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, Third edition, (2007), Cambridge University Press, p. 1256, ISBN-10:0521880688

Seznam použitých zkratk

TFE – Tetrafluoroethylen

PTFE – Polytetrafluoroethylen

PEM – Protonově výměnná membrána, Proton exchange membrane

NMR – Jaderná magnetická rezonance, Nuclear magnetic resonance

RGA – Reziduální plynová analýza, Residual gas analysis

DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie, Differential scanning calorimetry

MDSC – Modulovaná diferenciální kalorimetrie, Modulated differential scanning
Calorimetry

TG - Termogravimetrie

PAS – Pozitronová anihilační spektroskopie, Positron annihilation spectroscopy

Ps – Pozitronium, Positronium

o-Ps – *Ortho*-Pozitronium, ortho-positronium

p-Ps – *Para*-Pozitronium, para-positronium

RTG – Rentgenové záření

STM – Skenovací tunelová mikroskopie, Scanning tunneling microscopy

SEM – Skenovací elektronová mikroskopie, Scanning electron microscopy

TEM – Transmisní elektronová mikroskopie, Transmission electron microscopy