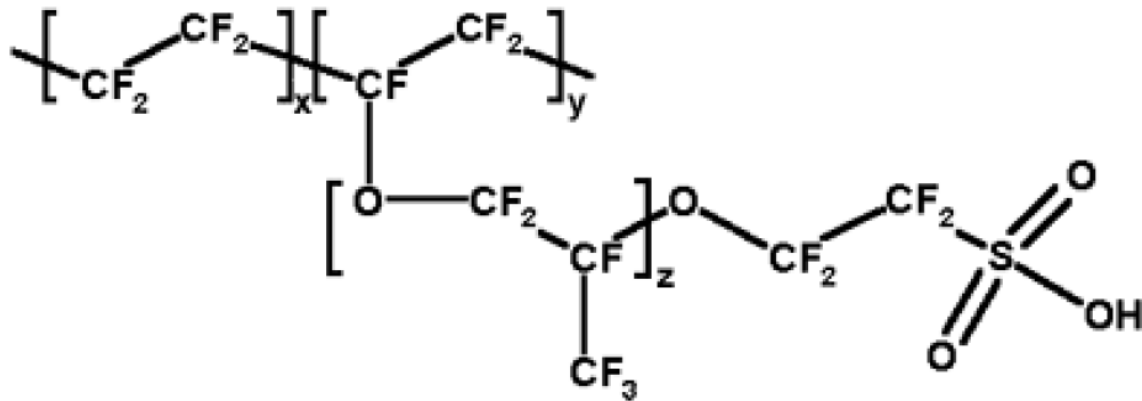


Nafion

- Nafion – polymer na bázi teflonu (PTFE) obsahující sulfonovou funkční skupinu $-\text{SO}_3\text{H}$

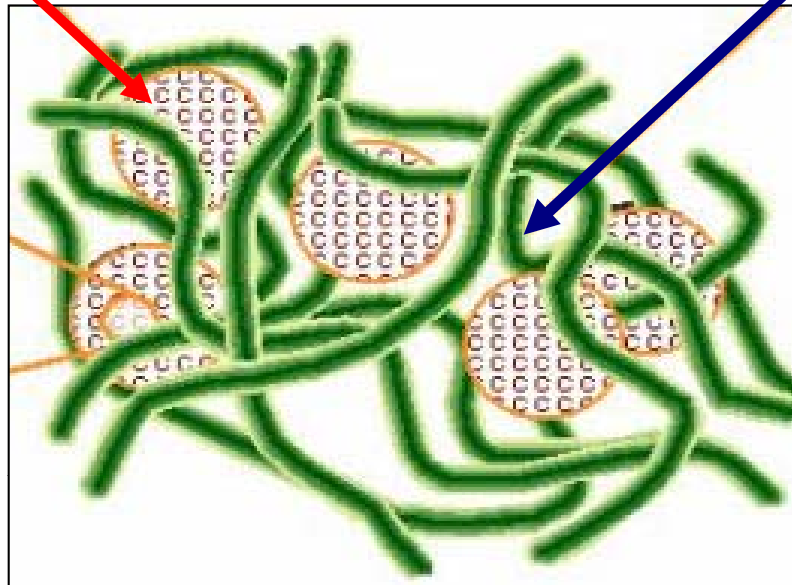


Nafion

- Nafion – polymer na bázi teflonu (PTFE) obsahující sulfonovou funkční skupinu $-\text{SO}_3\text{H}$

hydrofilické iontové klastry
30-50 nm

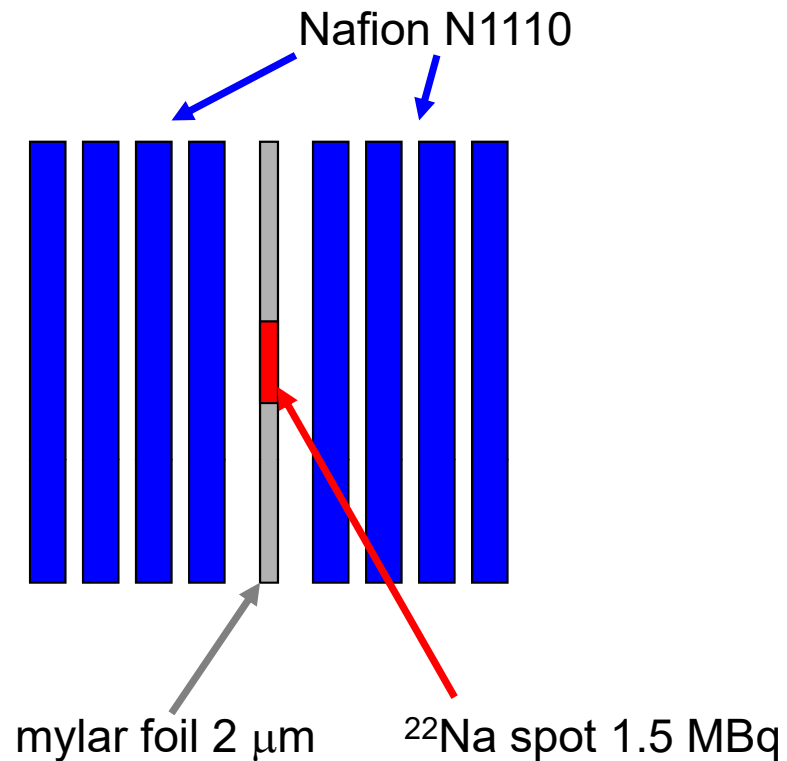
hydrofobická PTFE kostra



P.J. Brookman, J.W. Nicholsonin: Developments in Ionic Polymers, vol. 2,
eds. A. D. Wilson and H. J. Prosser (Elsevier Applied Science Publishers: London, 1986)

Nafion

- Nafionová membrána N-1110 (Du Pont), povrchová hustota 500 g m^{-2} , EW = 1100 g
- tloušťka 0.254 mm
- vzorky pro pozitronovou anihilaci: sandwich složený ze 4 membrán



Nafion – výchozí stav

- pozitrony:

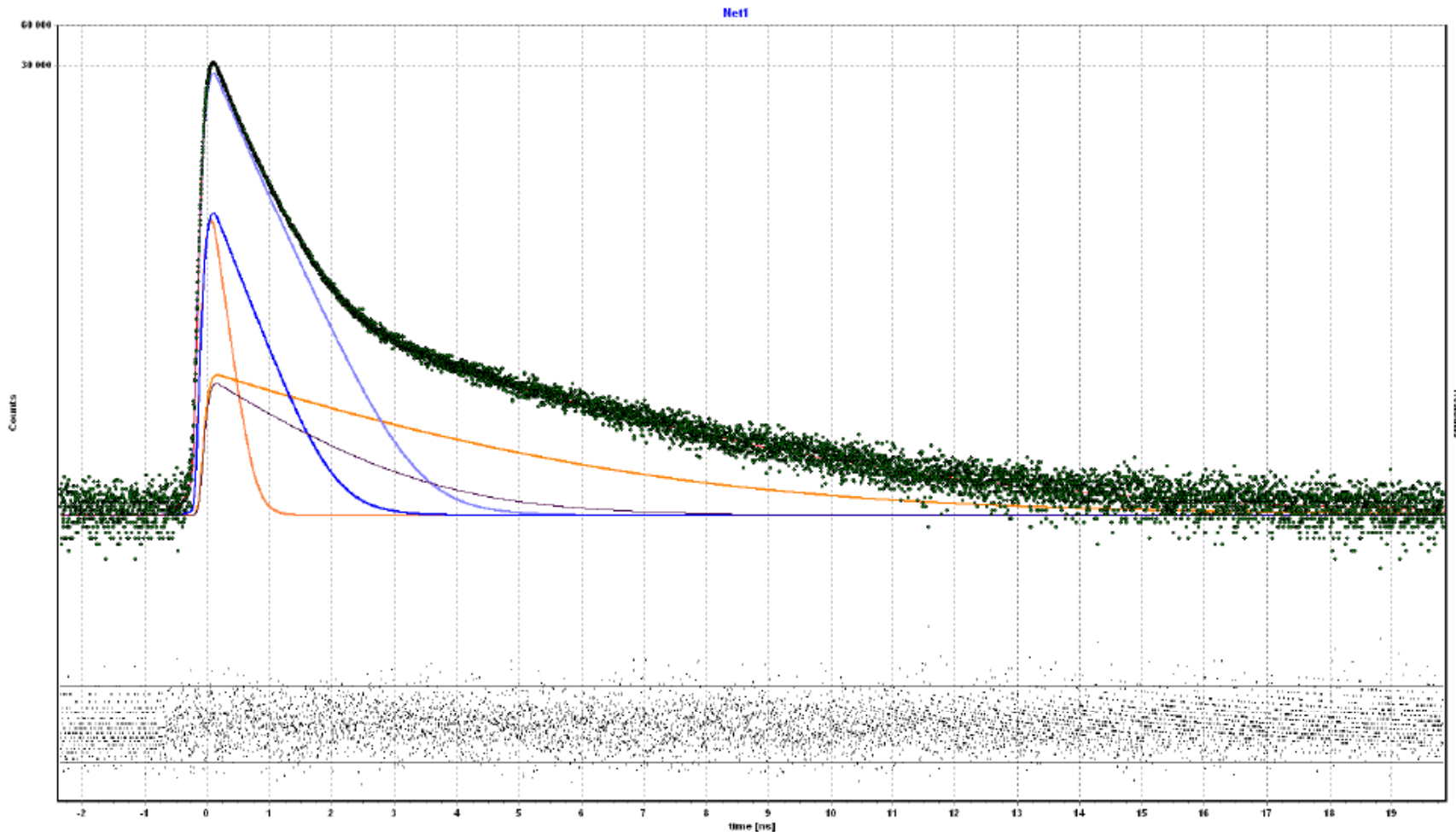
$$\tau_1 = 205(9) \text{ ps} , I_1 = 5.2(8)\% \quad \text{volné } e^+$$

$$\tau_2 = 430(3) \text{ ps} , I_2 = 80(1)\% \quad \text{zachycené } e^+$$

- pozitronium:

$$\tau_{\text{p-Ps}} = 130(5) \text{ ps} , I_{\text{p-Ps}} = 3.7(4)\%$$

$$\tau_{\text{o-Ps}} = 3.10(3) \text{ ns} , I_{\text{o-Ps}} = 11.1(1)\% , \sigma = 1.06(6) \text{ ns}$$



Nafion – sušení na 130°C

- kinetika sušení na 130°C – dva procesy:

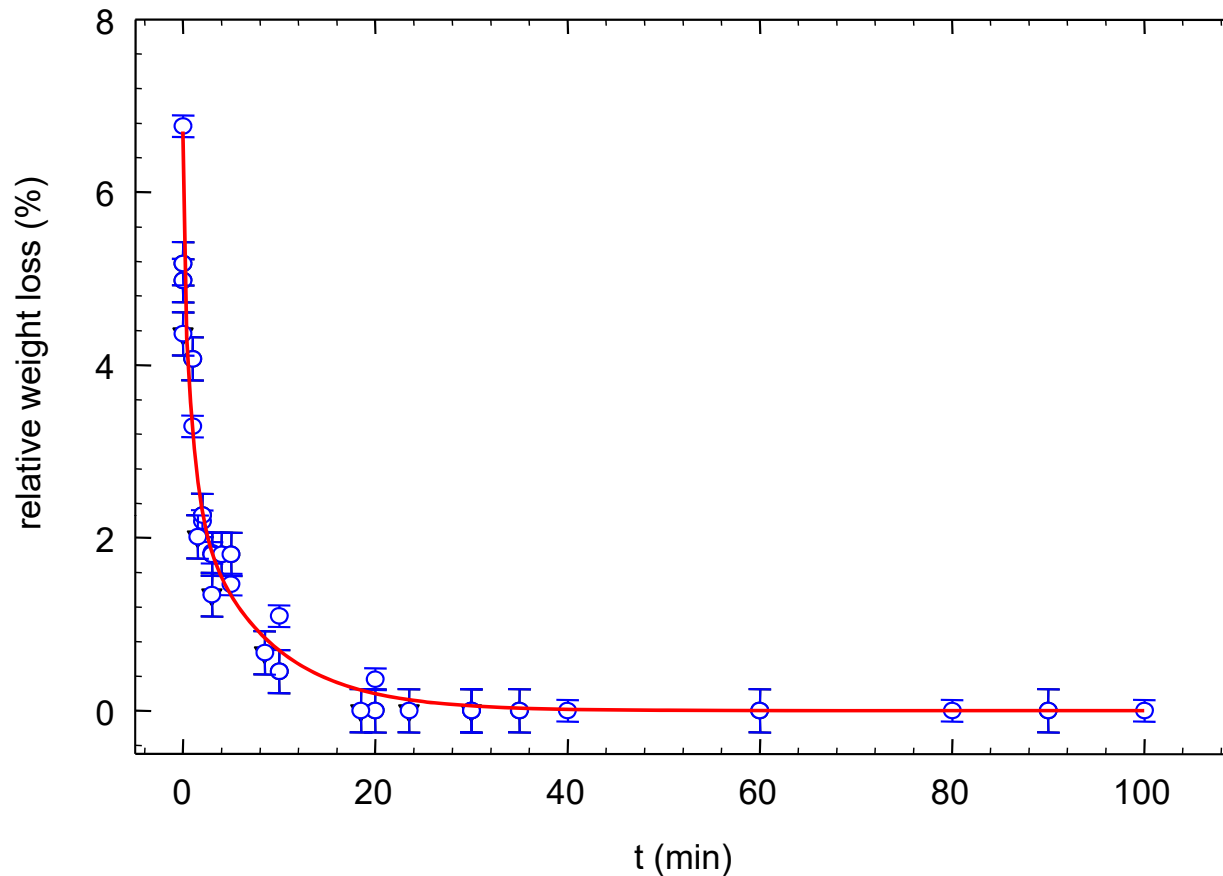
– rychlý: $t_1 = 1.0 \pm 0.4$ min

– pomalý: $t_2 = 8 \pm 2$ min

- obsah vody ve výchozím vzorku Nafionu: (6.7 ± 0.8) wt.%

relativní úbytek hmotnosti:

$$w_r = ae^{-\frac{t}{t_1}} + ce^{-\frac{t}{t_2}}$$



Nafion – sušení na 130°C

• Nafion N1110 – výchozí vzorek



vysušený stav (130°C, 2h)

• anihilace pozitronů:

$$\tau_1 = 205(9) \text{ ps}, I_1 = 5.2(8) \%$$



$$\tau_1 = 204(8) \text{ ps}, I_1 = 6.0(5) \%$$

$$\tau_2 = 430(3) \text{ ps}, I_2 = 80(1) \%$$

$$\tau_2 = 442(5) \text{ ps}, I_2 = 80.1(4) \%$$

• anihilace Ps:

p-Ps $\tau_{p-Ps} = 130(5) \text{ ps}, I_{p-Ps} = 3.7(4) \%$



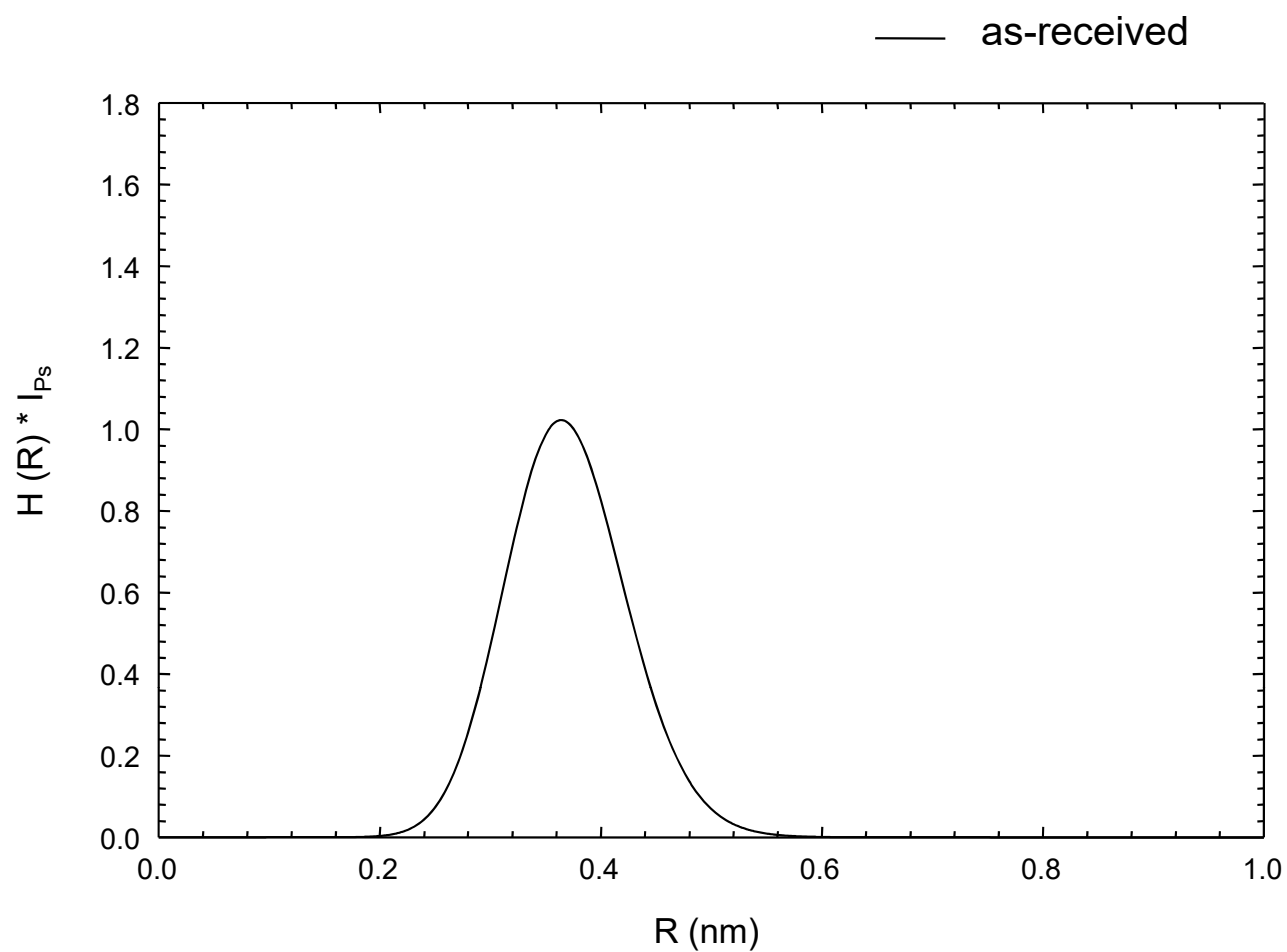
$$\tau_{p-Ps} = 130(6) \text{ ps}, I_{p-Ps} = 3.5(4) \%$$

o-Ps $\tau_{o-Ps} = 3.10(3) \text{ ns}, I_{o-Ps} = 11.1(4) \%$,
 $\sigma_{o-Ps} = 1.06(6) \text{ ns}$

$$\tau_{o-Ps} = 3.09(2) \text{ ns}, I_{o-Ps} = 10.5(4) \%,$$
$$\sigma_{o-Ps} = 1.00(3) \text{ ns}$$

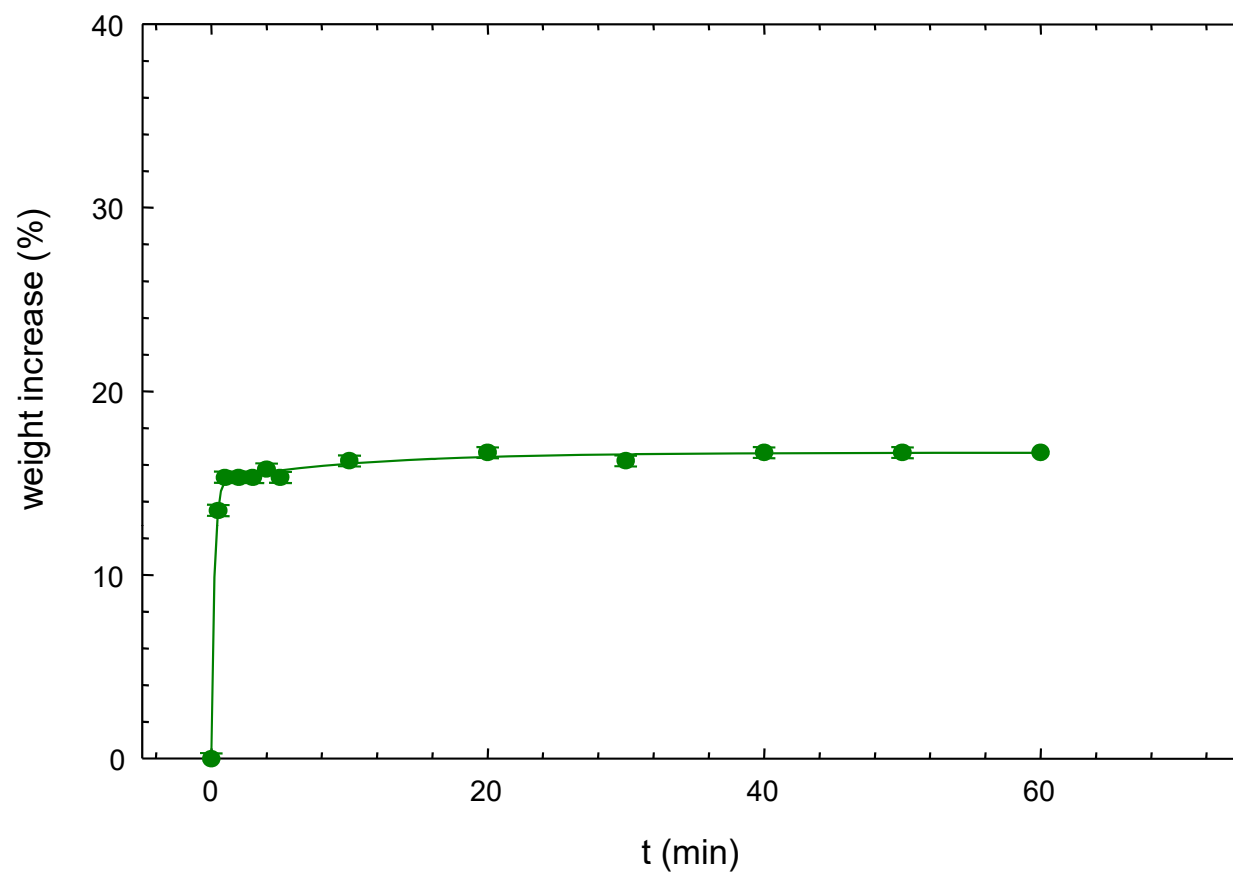
• Žádné významné změny pozitronových parametrů po vysušení

Nafion N1110 – rodělení velikostí volných objemů



Absorpce vody v Nafionu

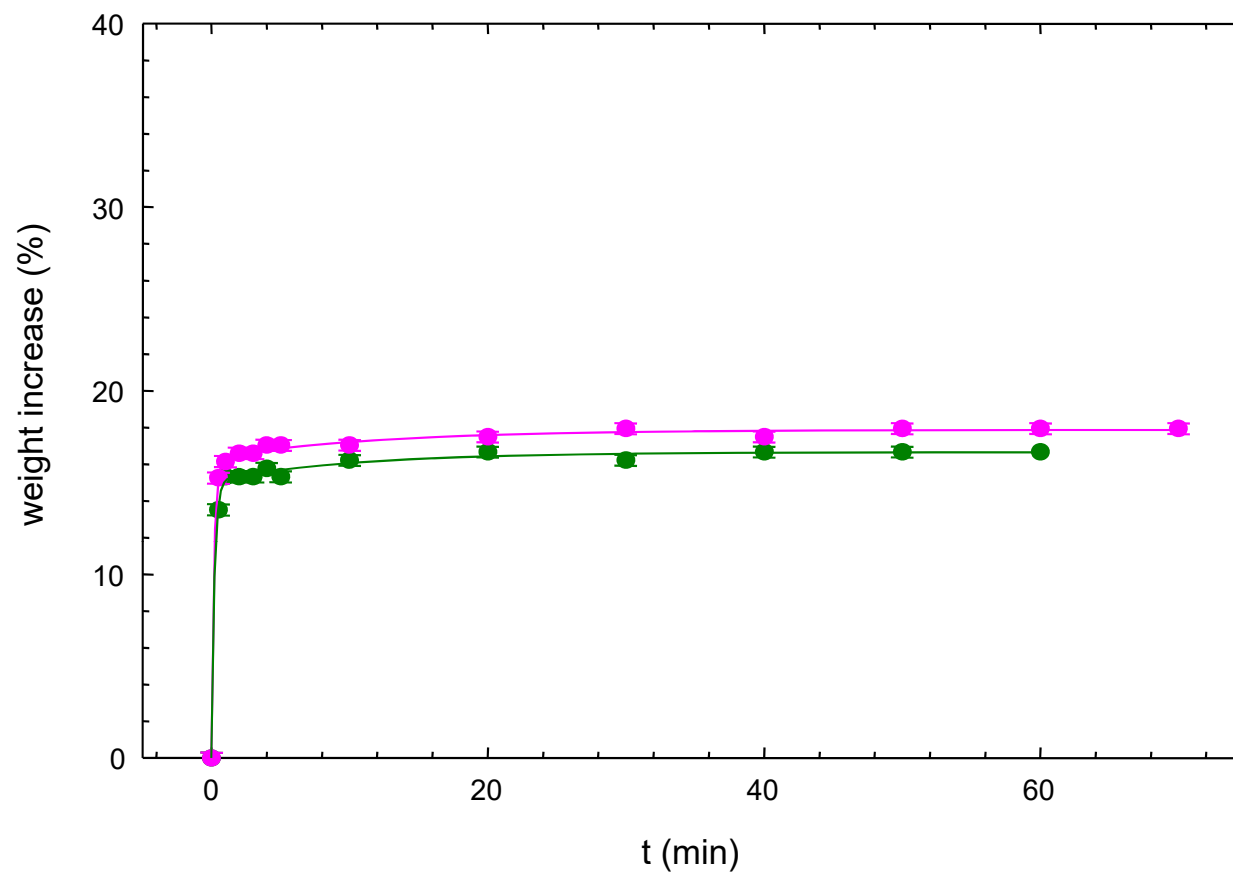
● T = 25°C



Absorpce vody v Nafionu

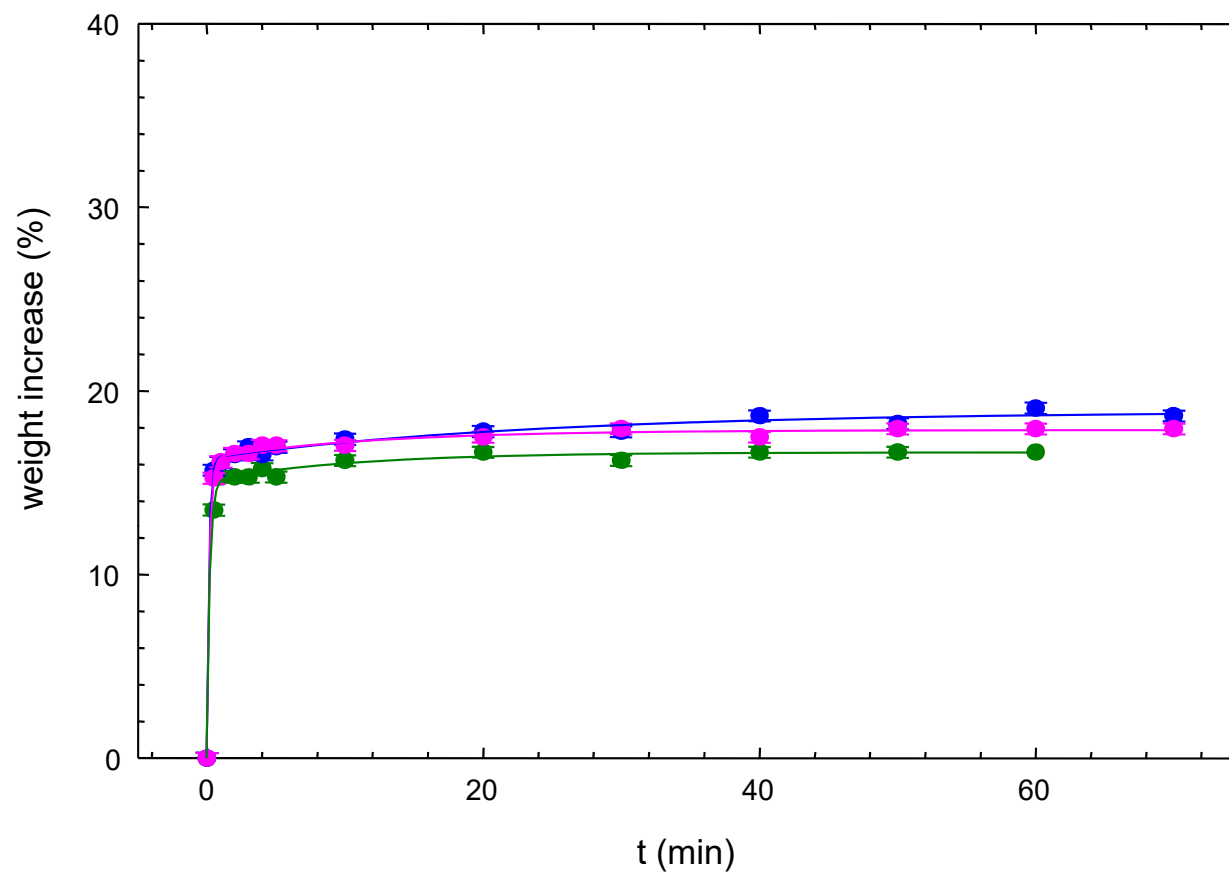
● T = 25°C

● T = 30°C



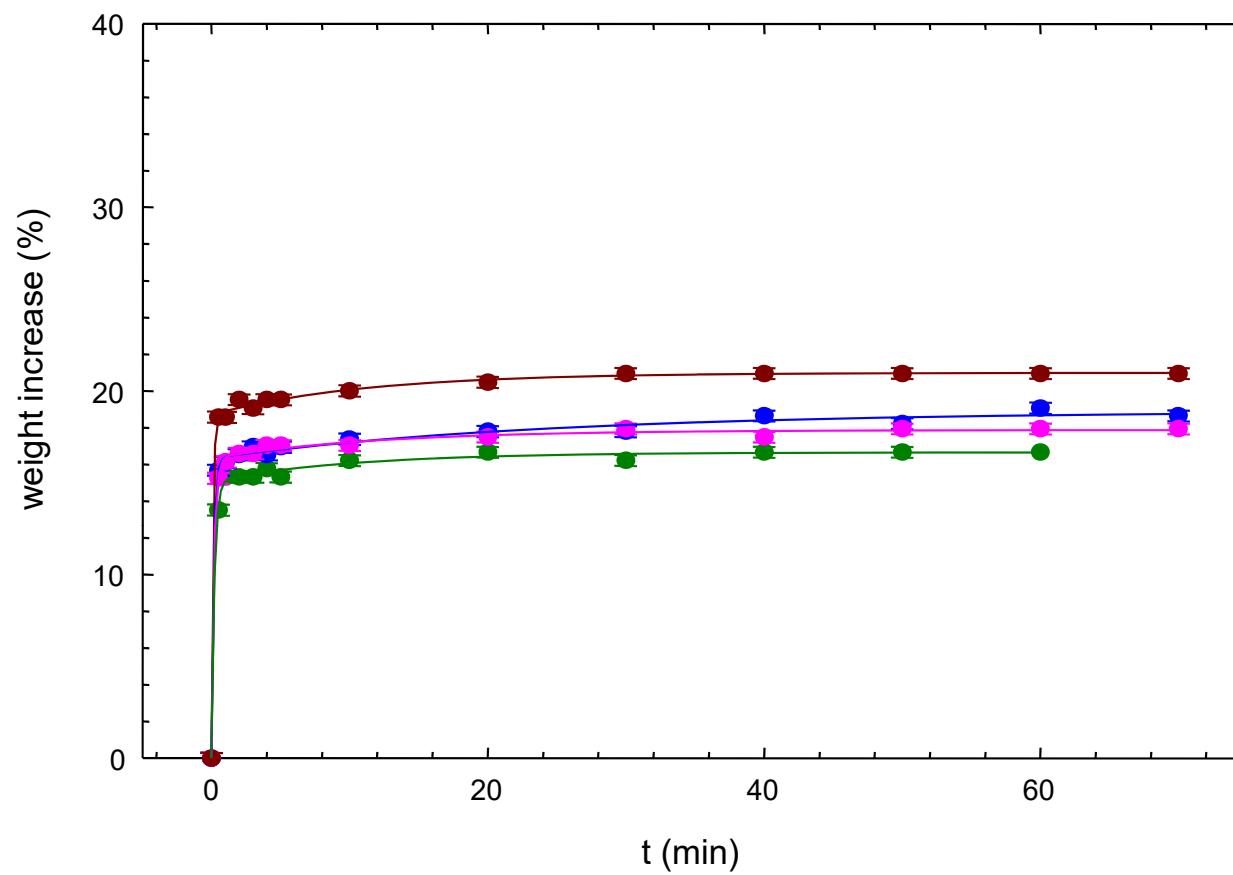
Absorpce vody v Nafionu

- T = 25°C
- T = 30°C
- T = 40°C



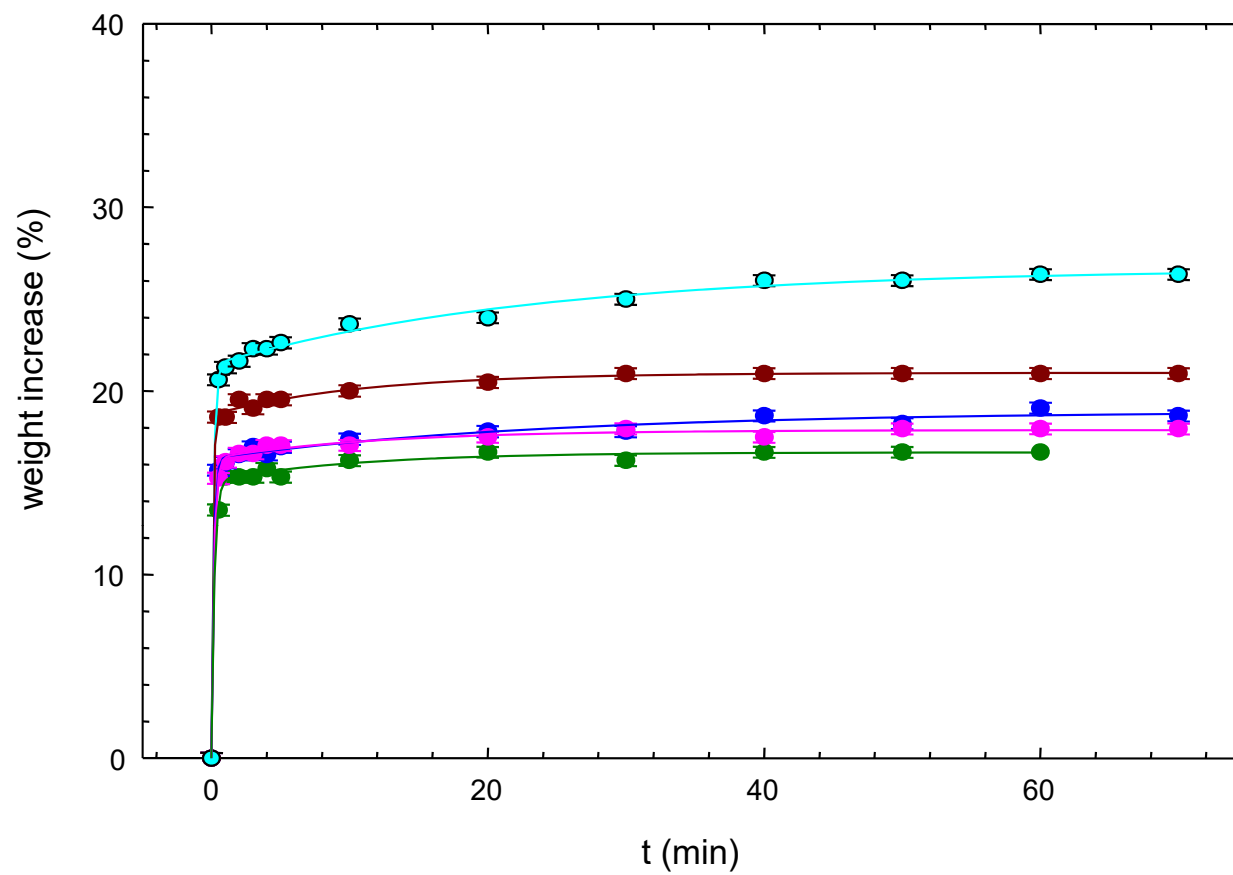
Absorpce vody v Nafionu

- T = 25°C
- T = 30°C
- T = 40°C
- T = 60°C



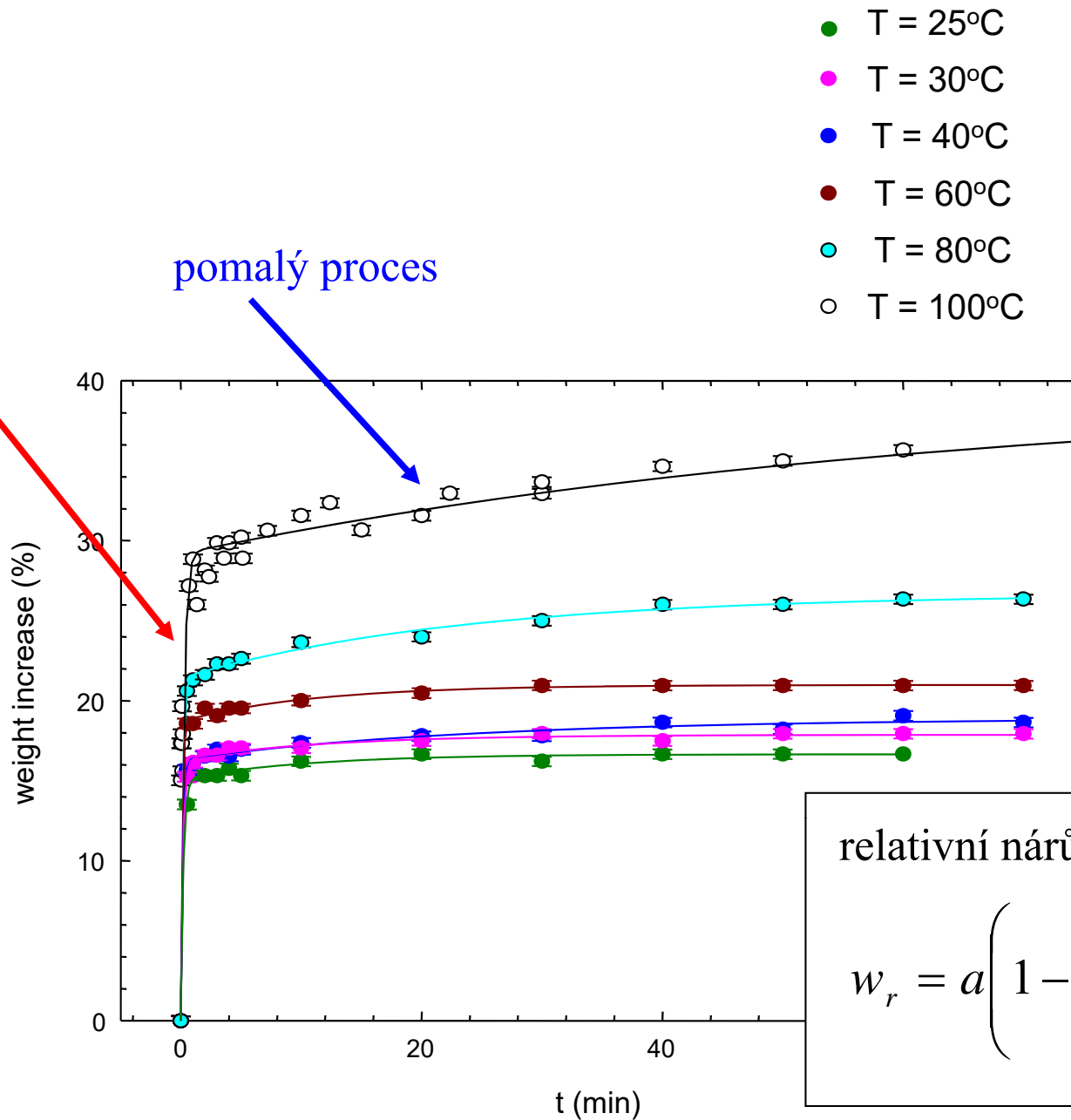
Absorpce vody v Nafionu

- T = 25°C
- T = 30°C
- T = 40°C
- T = 60°C
- T = 80°C



Absorpce vody v Nafionu

velmi
rychlý
proces

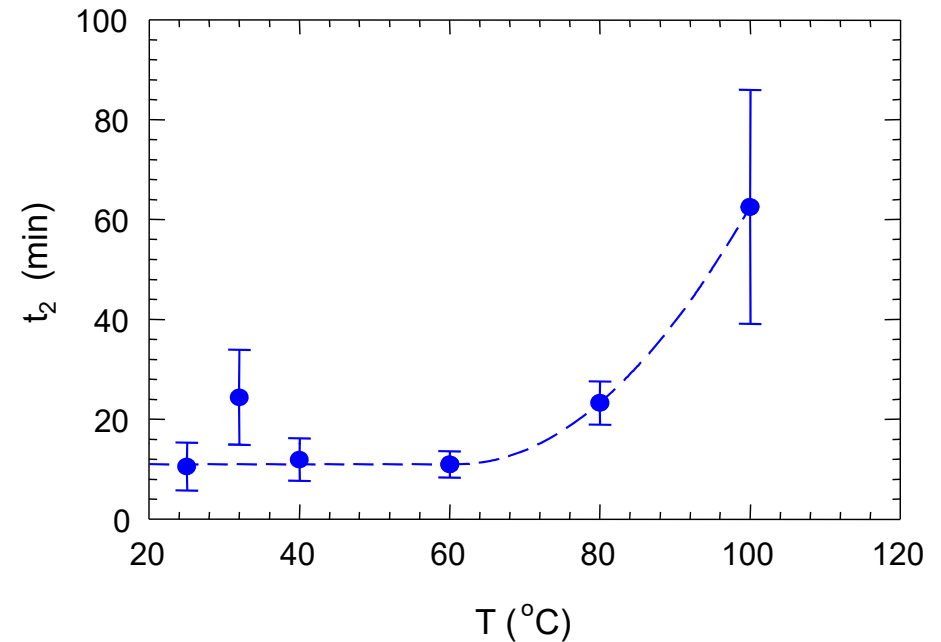
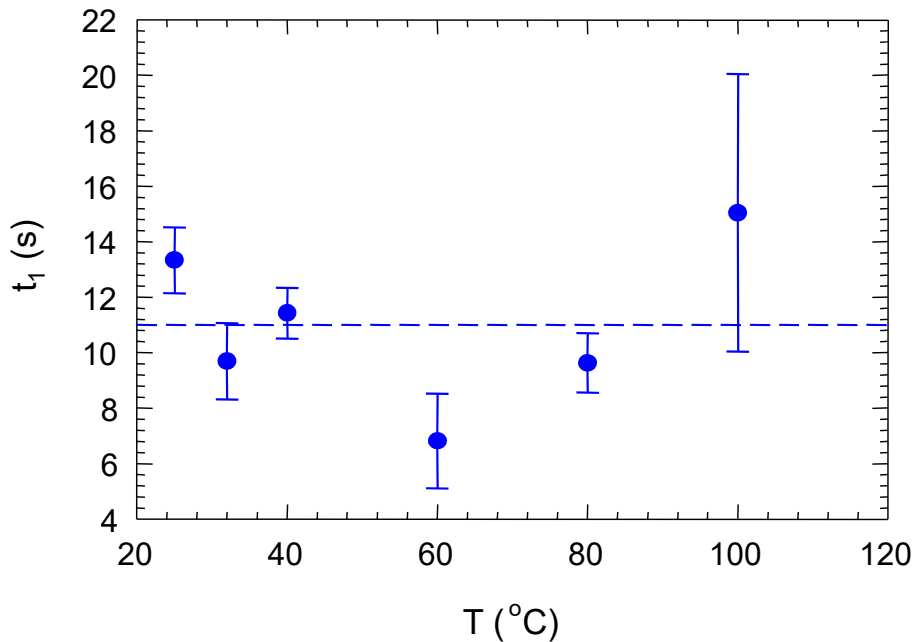


relativní nárůst hmotnosti:

$$w_r = a \left(1 - e^{-\frac{t}{t_1}} \right) + c \left(1 - e^{-\frac{t}{t_2}} \right)$$

Absorpce vody v Nafionu

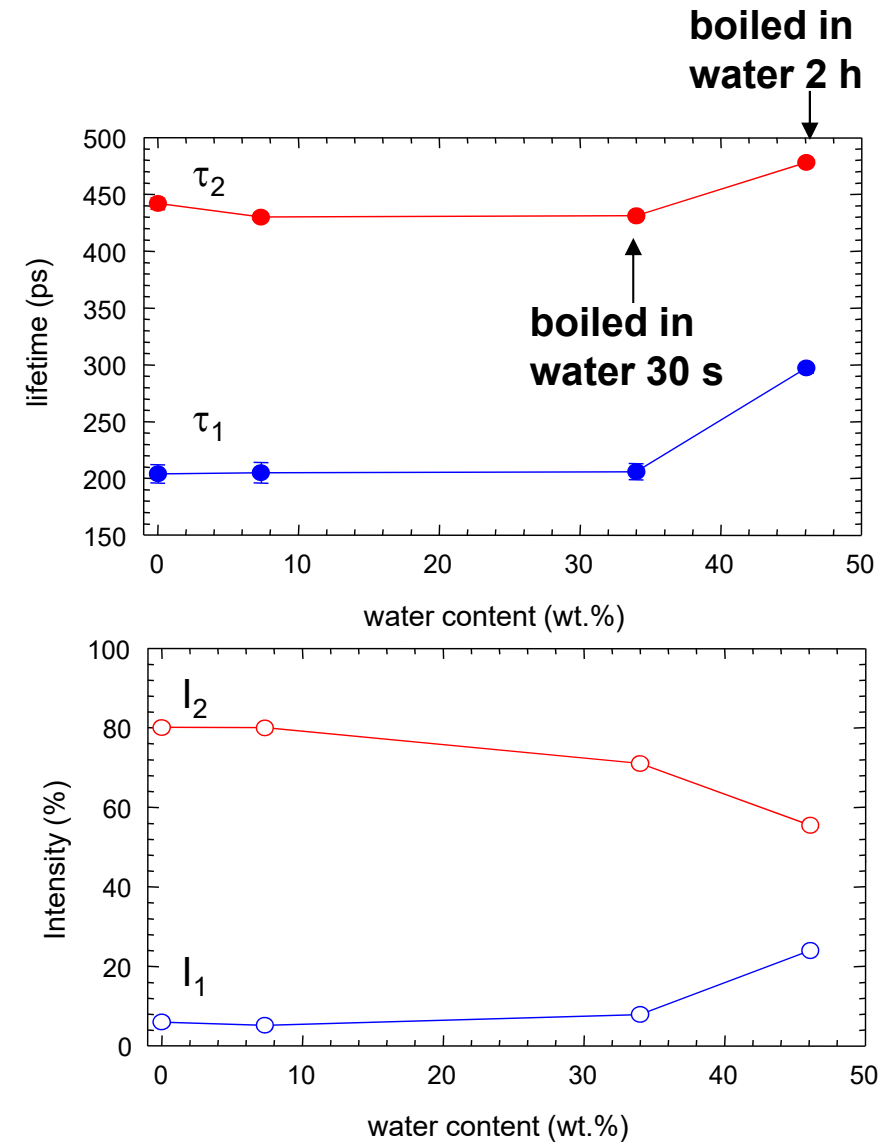
- kinetika absorpce – dva procesy:
- velmi rychlý proces
- charakteristický čas $t_1 = (11 \pm 1) \text{ s}$
- zaplňování hydrofilních iontových klastrů vodou
- pomalý proces
- charakteristický čas $t_2 \approx 10\text{-}60 \text{ min}$
- expanze iontových klastrů do volných objemů



Absorpce vody v Nafionu

- vliv vody na volné objemy v Nafionu
- expanze objemu \rightarrow nárůst τ_1 , τ_2
- vaření ve vodě 30 s \rightarrow pouze rychlý proces
- vaření ve vodě 2 h \rightarrow oba procesy (rychlý i pomalý)

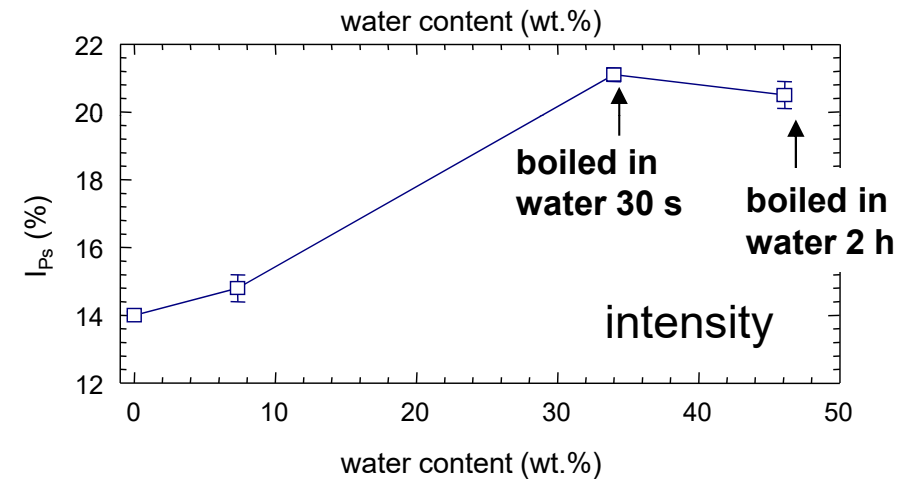
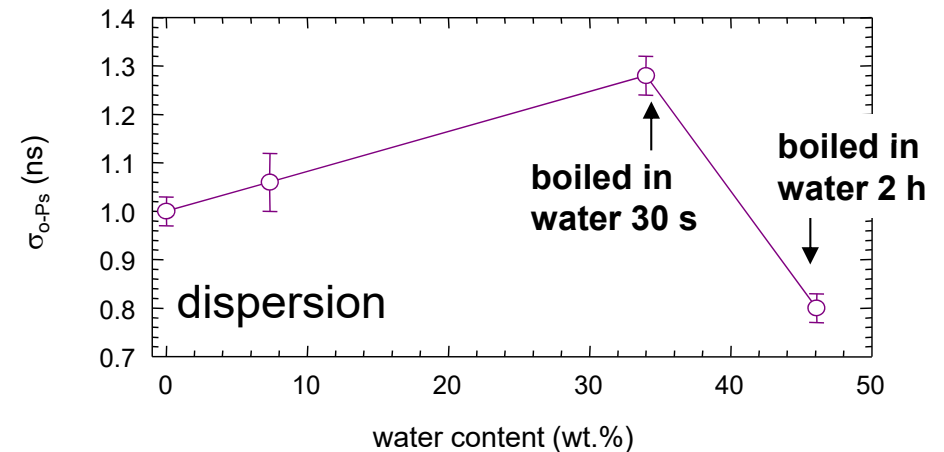
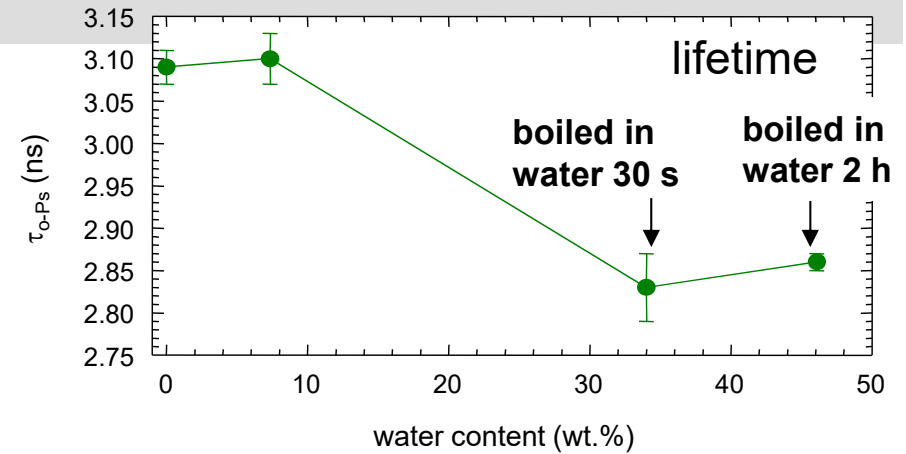
pozitronové komponenty



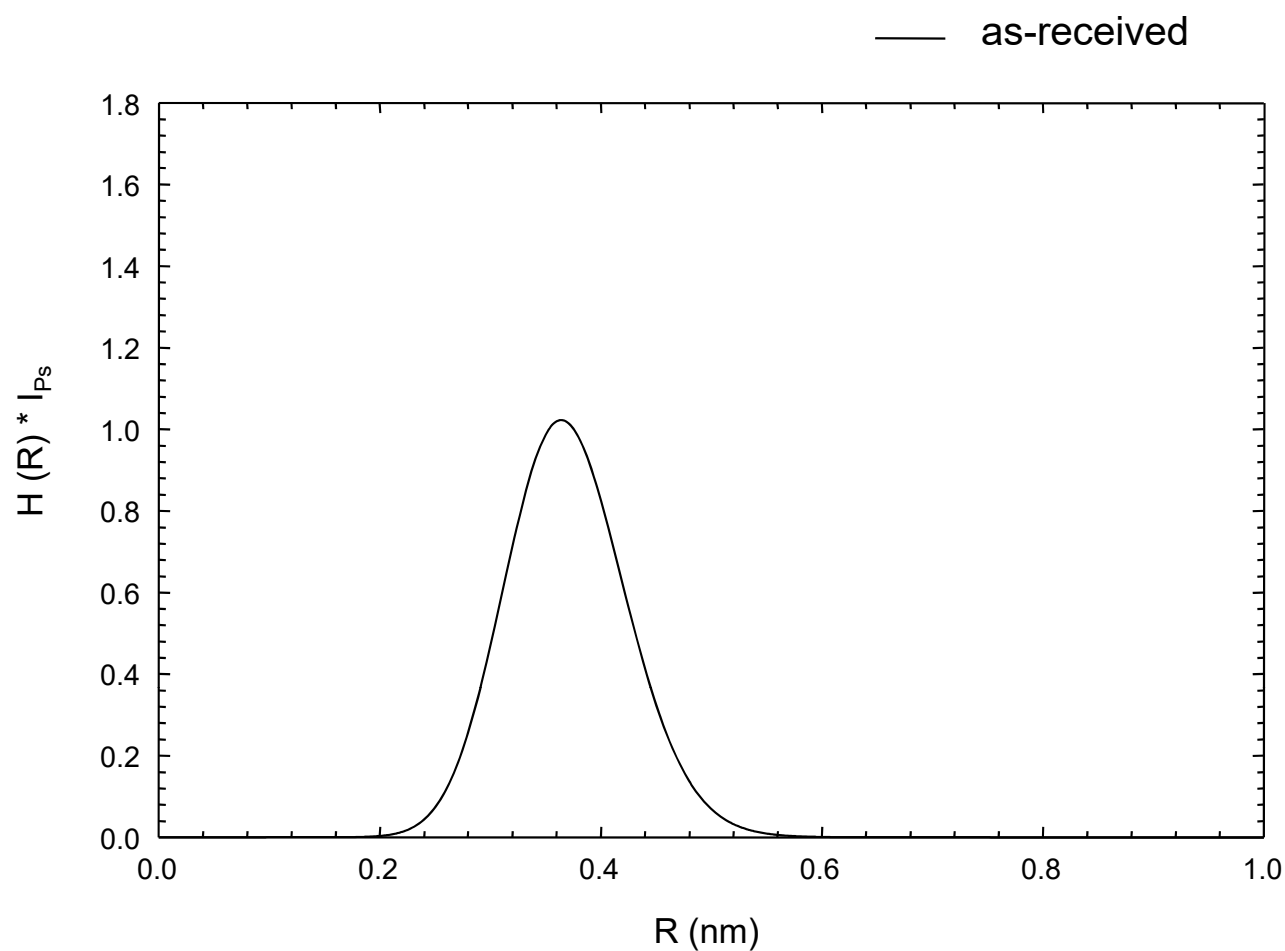
Absorpce vody v Nafionu

- vliv absorbované vody na volné objemy v Nafionu
- τ_{o-Ps} klesá
- σ_{o-Ps} nejdřív roste, pak klesá
- I_{Ps} narůstá

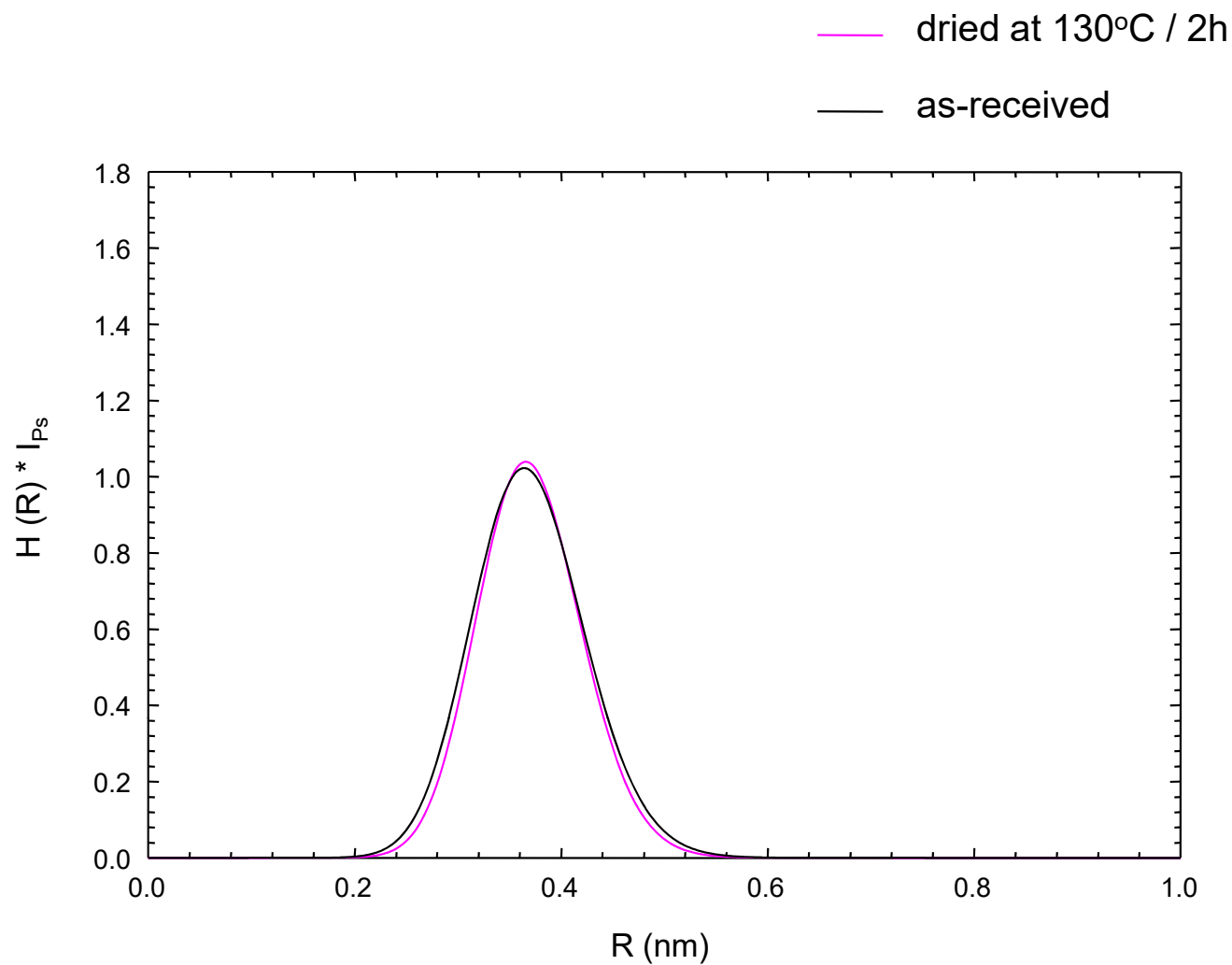
o-Ps komponenta



Absorpce vody v Nafionu – vliv na rodění velikostí volných objemů

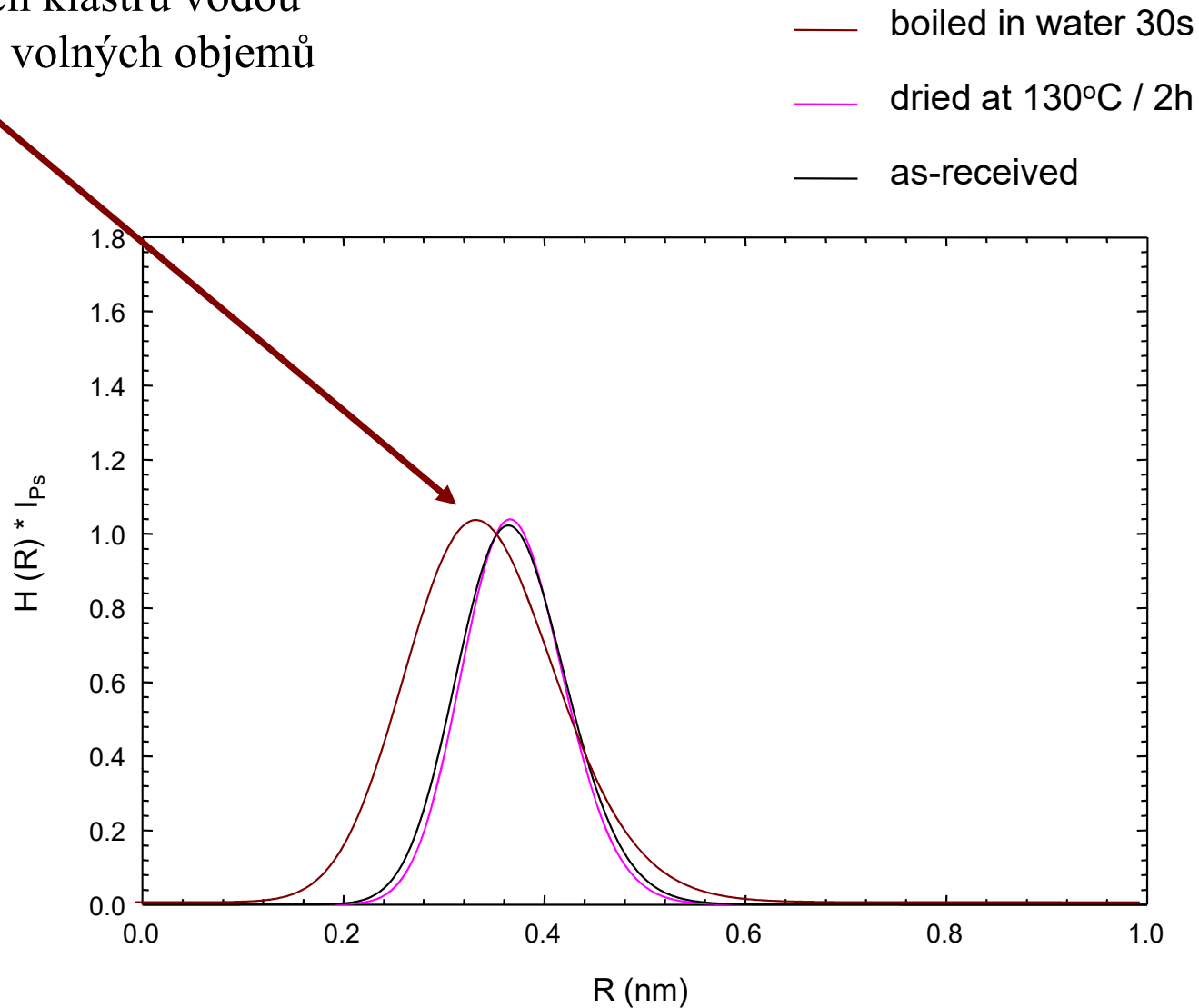


Absorpce vody v Nafionu – vliv na rodění velikostí volných objemů



Absorpce vody v Nafionu – vliv na rozdělení velikostí volných objemů

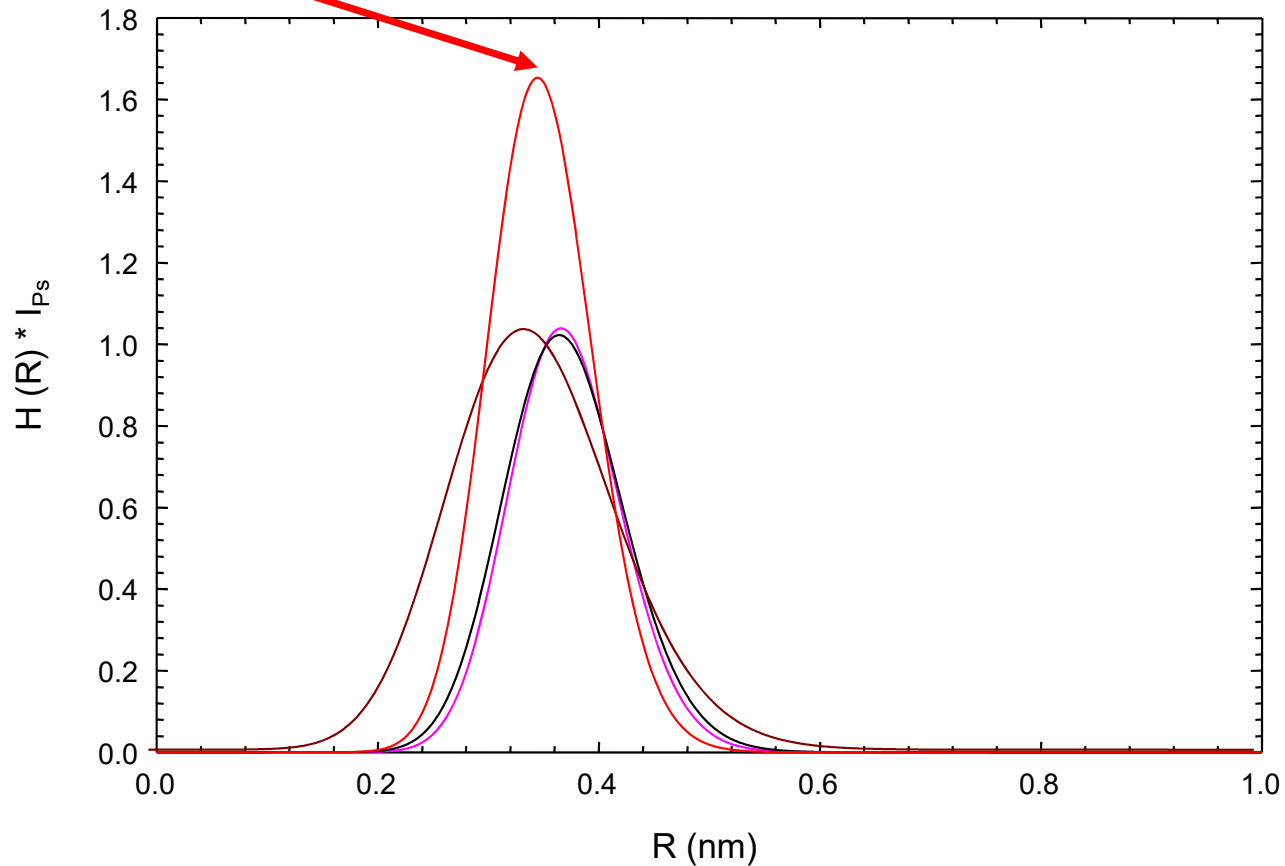
- naplnění iontových klastrů vodou
neúplné rozdělení volných objemů



Absorpce vody v Nafionu – vliv na roždění velikostí volných objemů

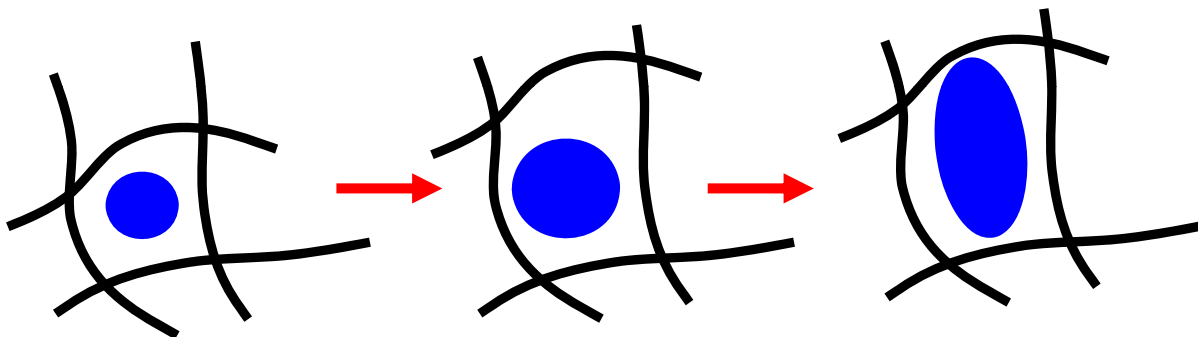
- roždění ukončeno
- úzká distribuce velikostí volných objemů

- boiled in water 2h
- boiled in water 30s
- dried at 130°C / 2h
- as-received

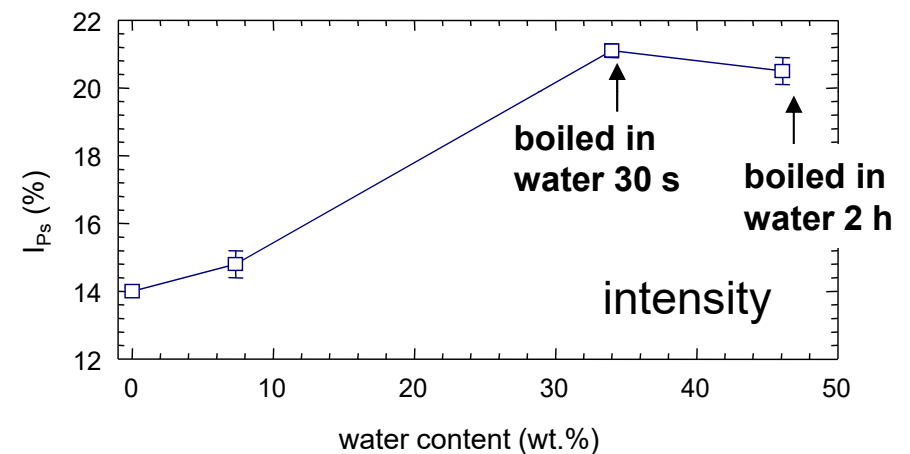
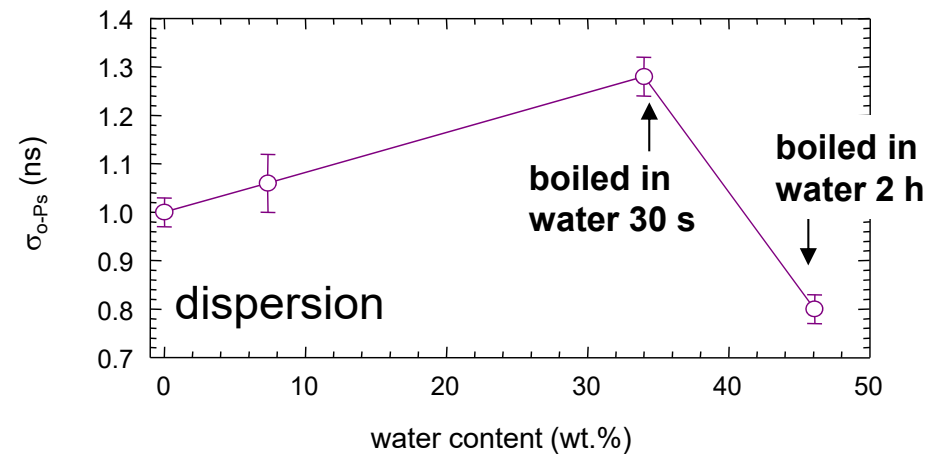
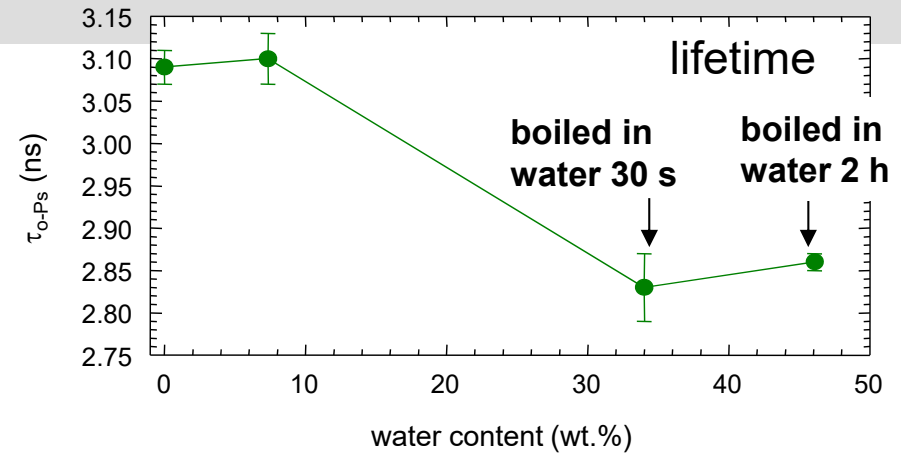


Absorpce vody v Nafionu

- vliv absorbované vody na volné objemy v Nafionu
- τ_{o-Ps} klesá
- σ_{o-Ps} nejdřív klesá, pak roste
- voda absorbovaná v iontových klastrech:
- nárůst objemu
- rozdělení volných objemů

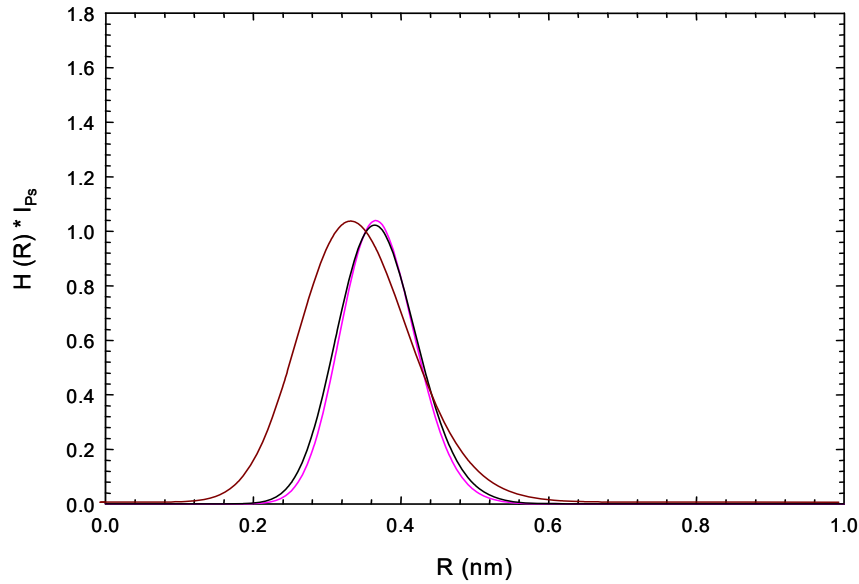


o-Ps komponenta

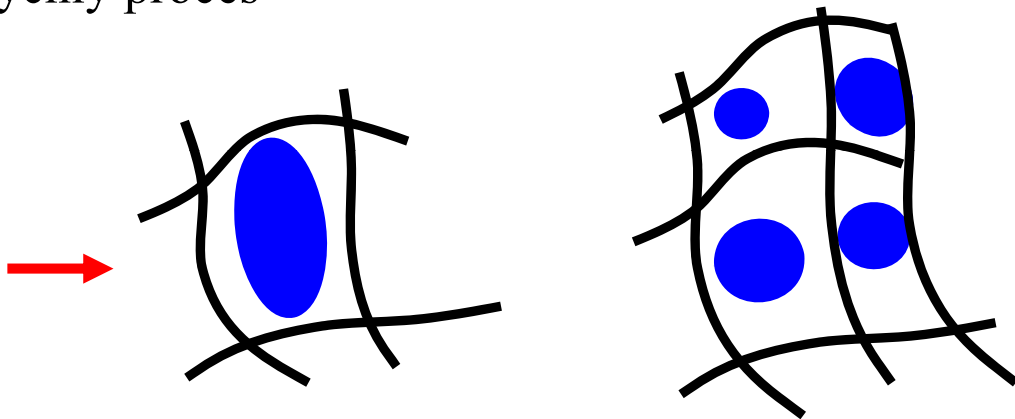


Absorpce vody v Nafionu

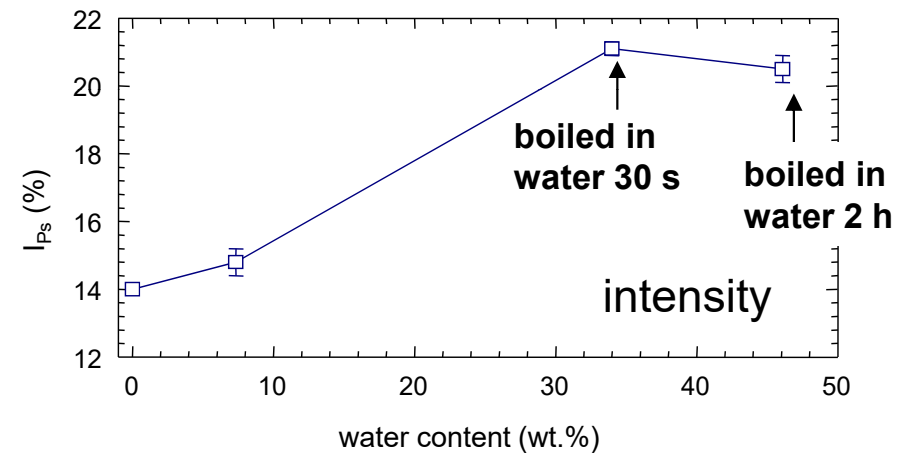
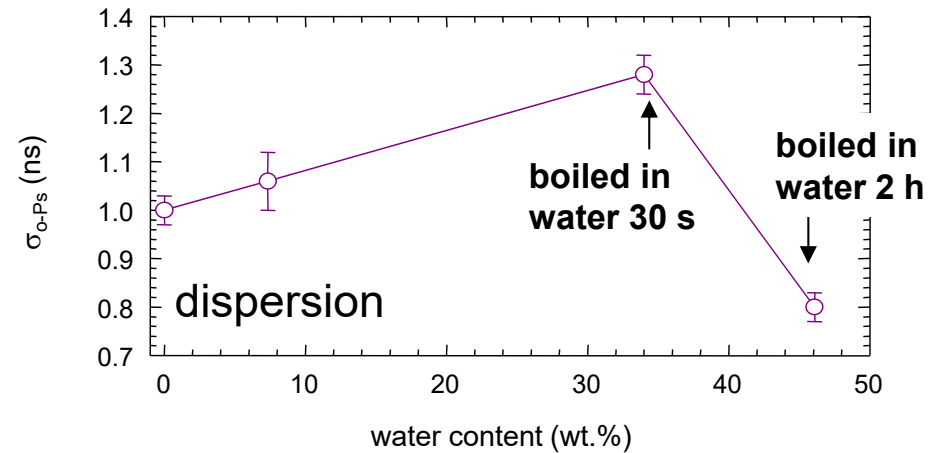
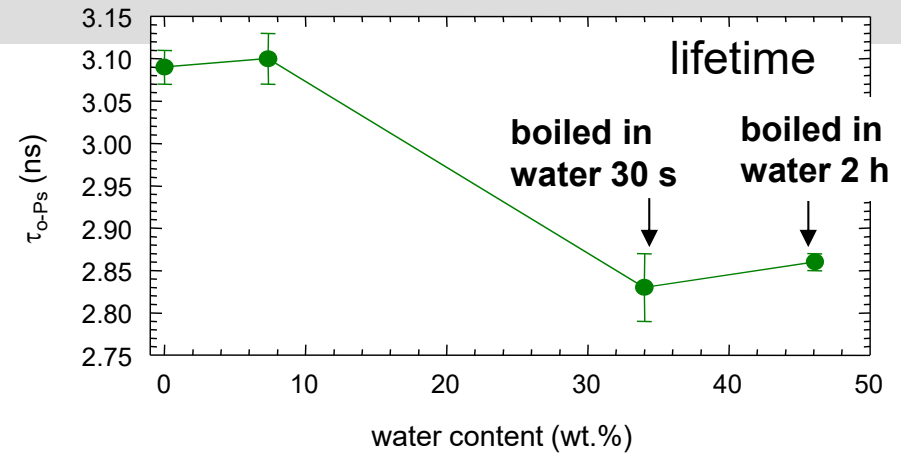
- vliv vody na volné objemy v Nafionu



- rychlý proces

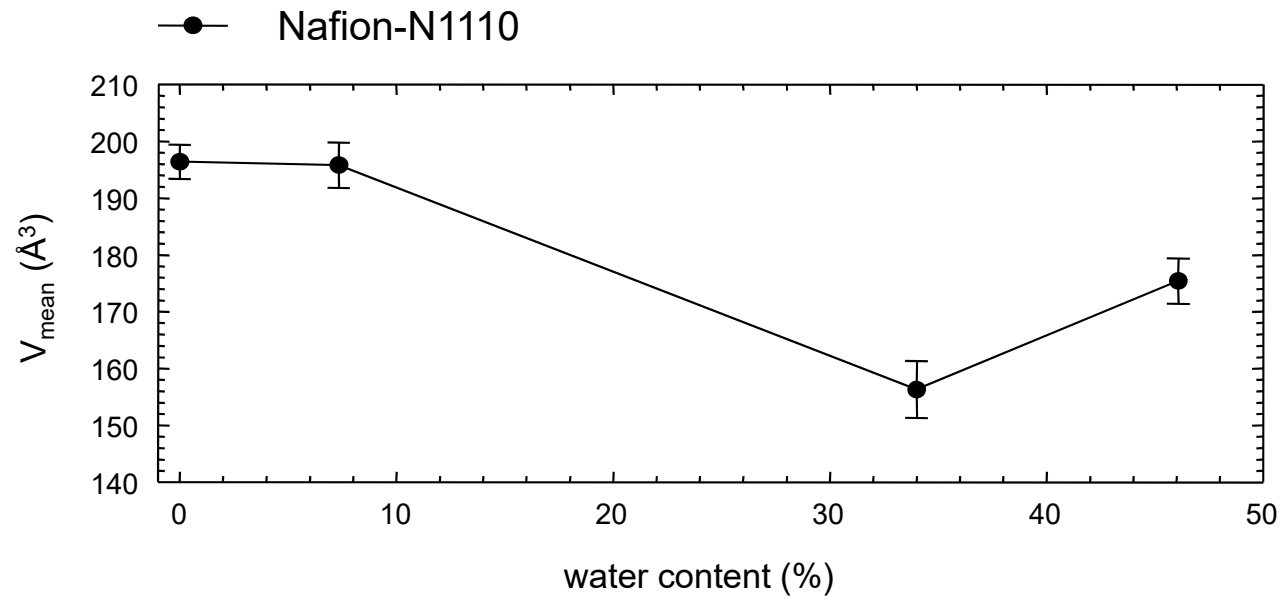


o-Ps komponenta



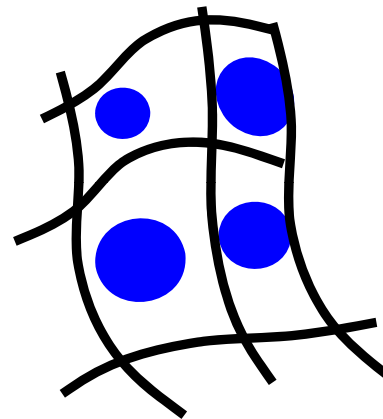
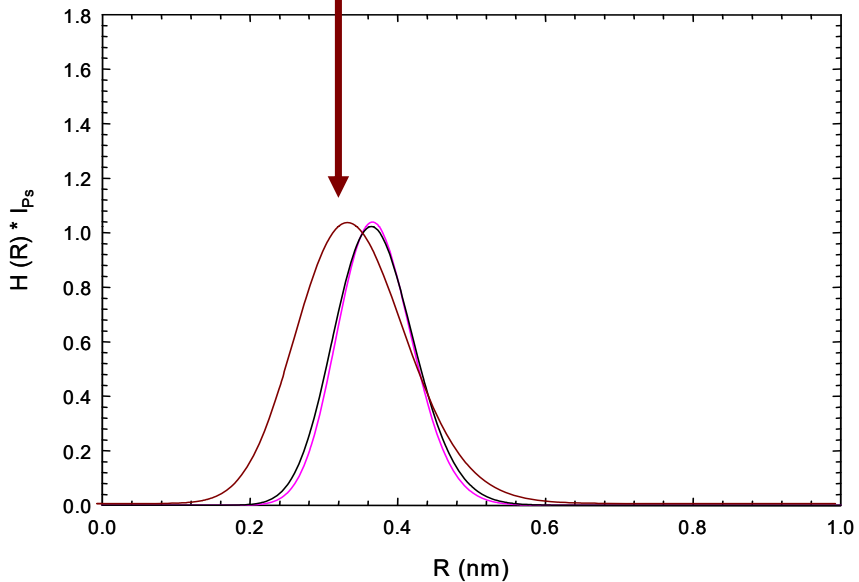
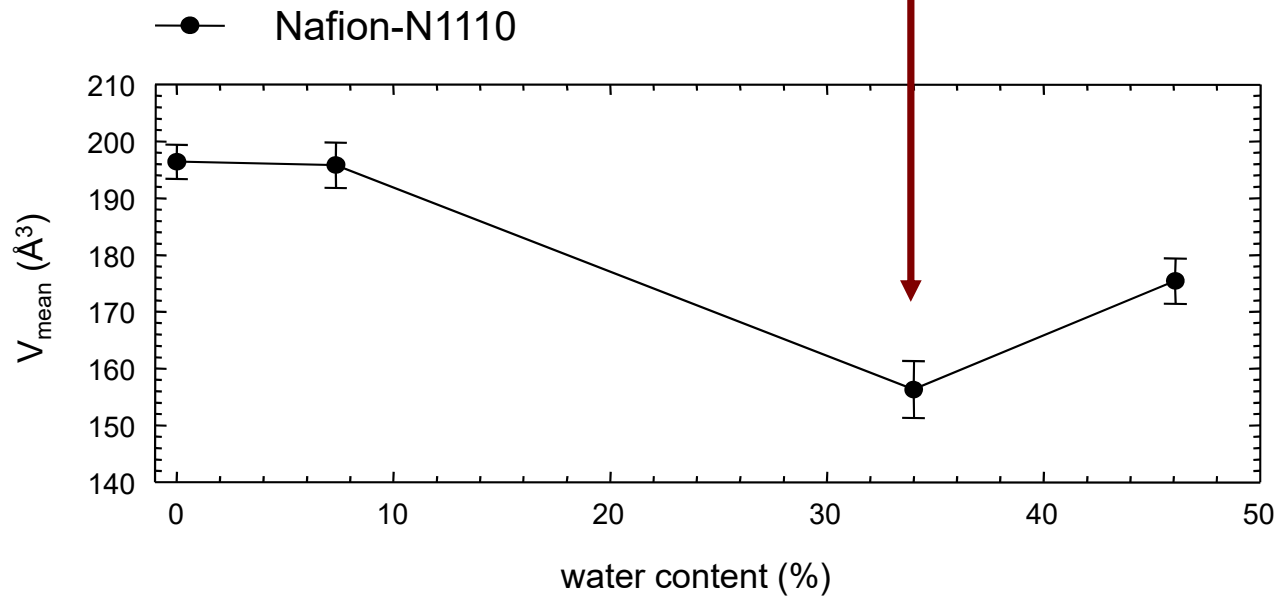
Absorpce vody v Nafionu

- střední volný objem V_{mean}



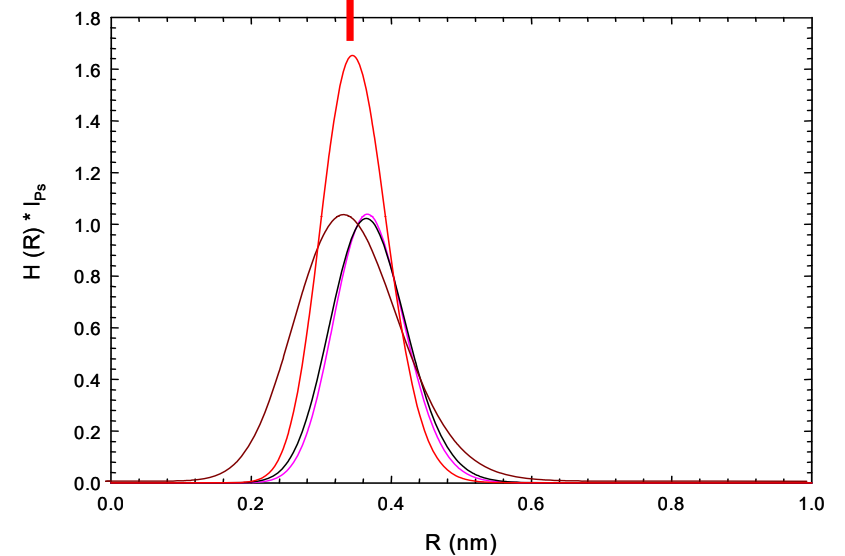
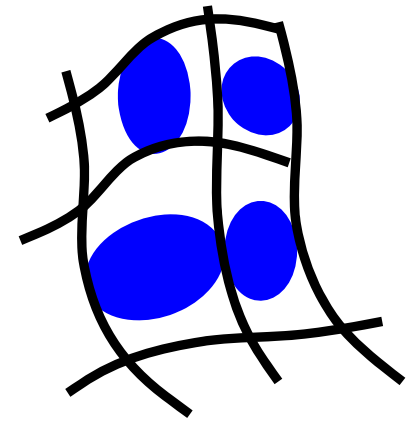
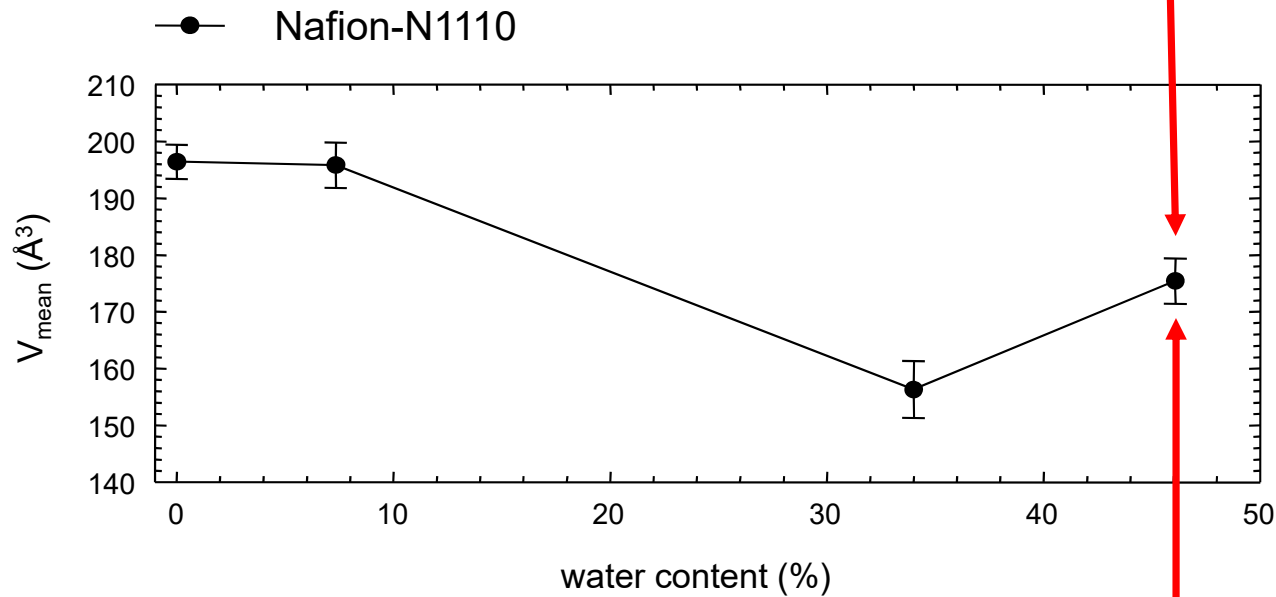
Absorpce vody v Nafionu

- **rychlý proces:** V_{mean} klesá kvůli expanzi iontových klastrů a dělení volných objemů
- široké rozdělení volných objemů



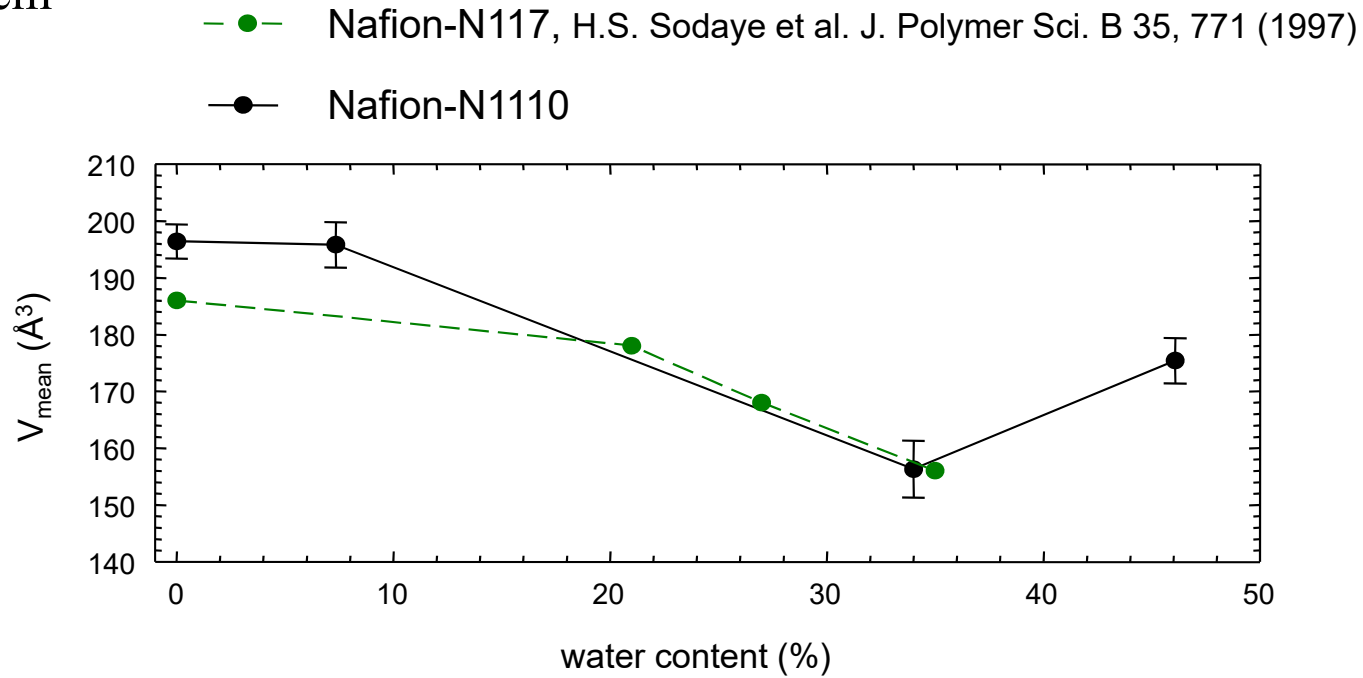
Absorpce vody v Nafionu

- **pomalý proces:** dělení volných objemů dokončeno → většina volných objemů rozdělená
- úzké rozdělení volných objemů



Absorpce vody v Nafionu

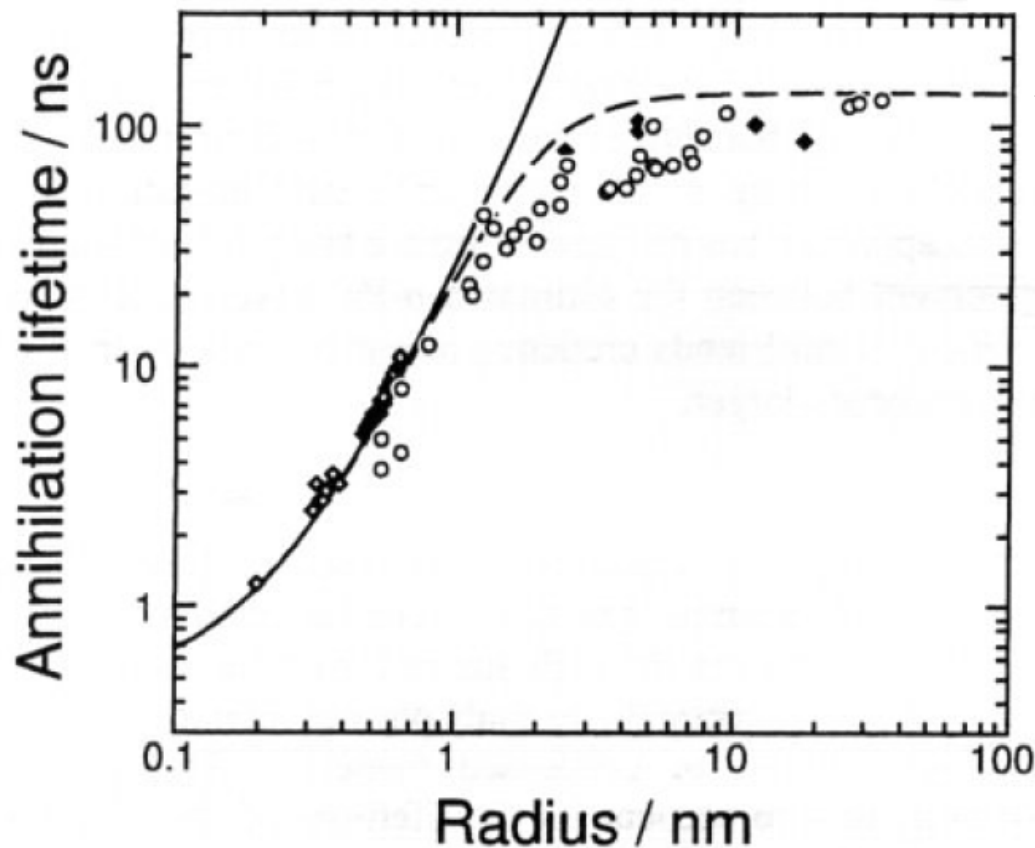
- střední volný objem



Pick-off anihilace

- zobecnění Tao-Eldrupova modelu na velké póry (Ito 1999)

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



← započtení 3- γ anihilace

$$\tau_{o-Ps}^{-1} = \lambda = \lambda_{pickoff}(R) + \lambda_{3-\gamma}$$

$$\lambda_{pickoff}(R) = 2 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]$$

$$\lambda_{3-\gamma} = \frac{1}{142} \text{ ns}^{-1}$$

$$\Delta R = 1.656 \text{ \AA}$$

Pick-off anihilace

- zobecnění Tao-Eldrupova modelu na velké póry (Ito 1999)

- Ps uvnitř póru $r < R - R_a$

- žádná interakce se stěnou póru: $\lambda_{o-Ps} = \lambda_{3-\gamma} = \frac{1}{142} \text{ ns}^{-1}$

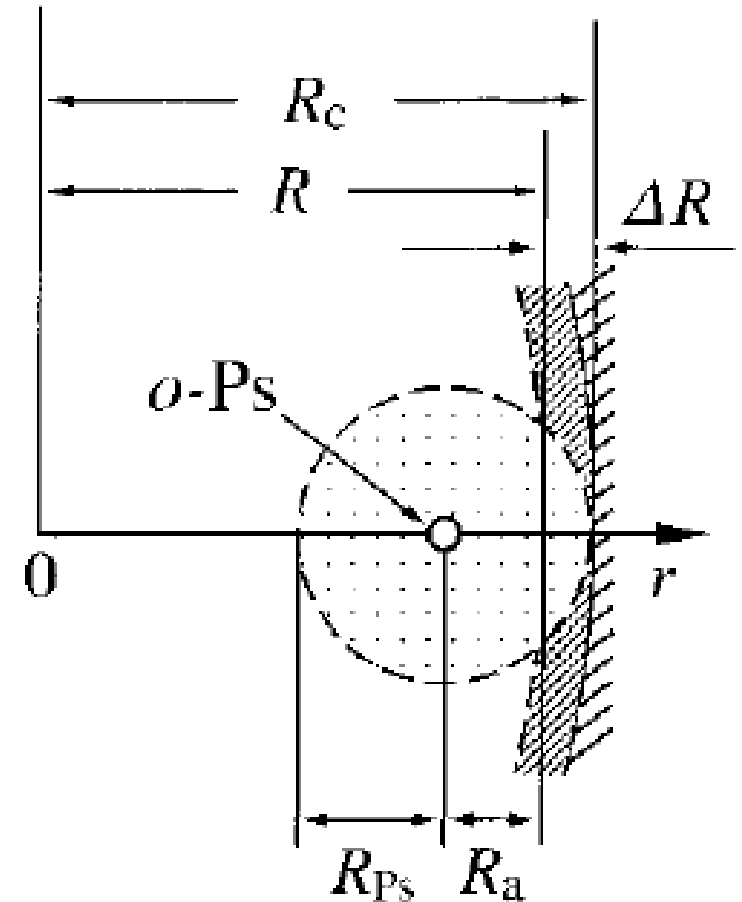
- Ps blízko stěny $R - R_a < r < R + \Delta R$

- interakce Ps se stěnou póru: $\lambda_{o-Ps} = \lambda_{pickoff}(R) + \lambda_{3-\gamma}$

$$\lambda_{pickoff} = 2 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right]$$

$$\lambda_{o-Ps} = (1 - f(R))(\lambda_{pickoff}(R) + \lambda_{3-\gamma}) + f(R)\lambda_{3-\gamma}$$

$$\lambda_{o-Ps} = (1 - f(R))(\lambda_{pickoff}(R)) + \lambda_{3-\gamma}$$



Pick-off anihilace

- zobecnění Tao-Eldrupova modelu na velké póry (Ito 1999)

$$\lambda_{o-Ps} = (1 - f(R))(\lambda_{pickoff}(R)) + \lambda_{3-\gamma}$$

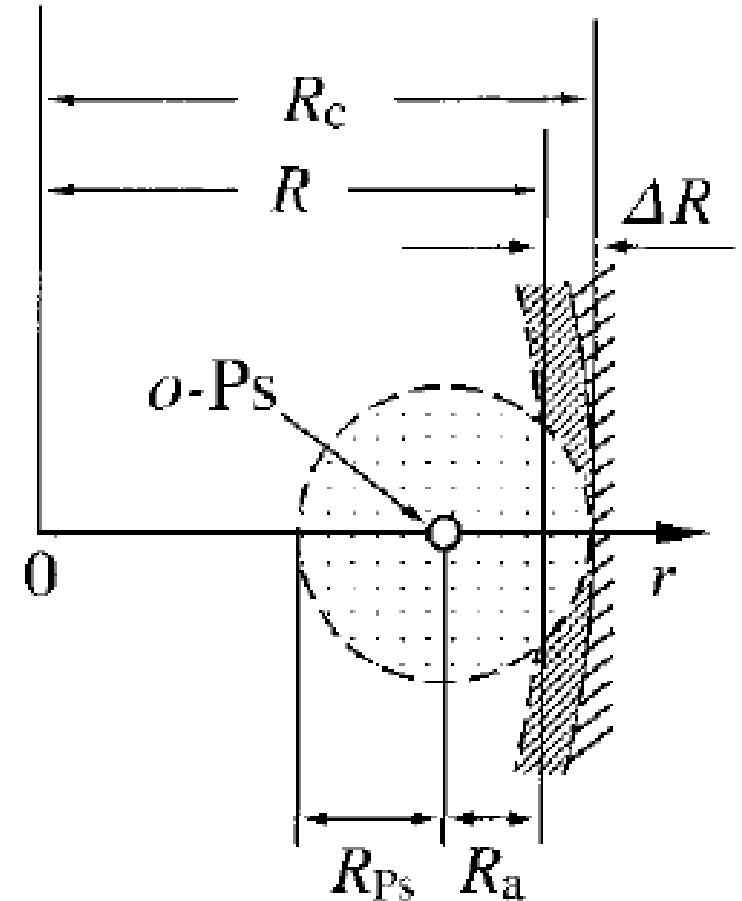
- pravděpodobnost výskytu Ps uvnitř koule o poloměru $R - R_a$

$$f(R) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{(R + \Delta R)^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{R-R_a} \rho(r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

$$\xi = \frac{r}{R + \Delta R} \quad 0 \leq \xi \leq 1$$

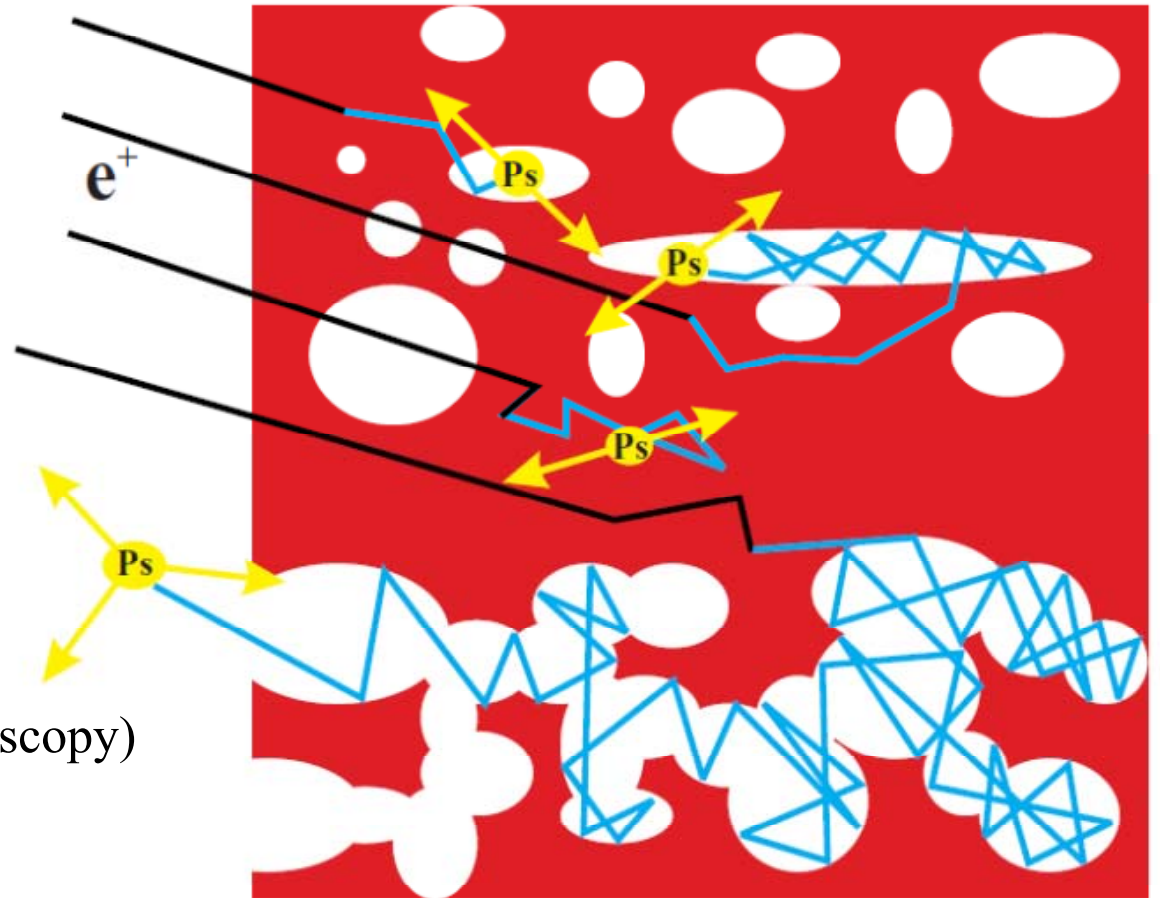
$$f(R) = \frac{3}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{(R-R_a)/(R+\Delta R)} \rho(\xi) \xi^2 \sin \theta d\xi d\theta d\varphi$$

$$f(R) = \left(\frac{R - R_a}{R + \Delta R} \right)^b \quad \text{pokud } \rho(\xi) = 1 \Rightarrow b = 3$$



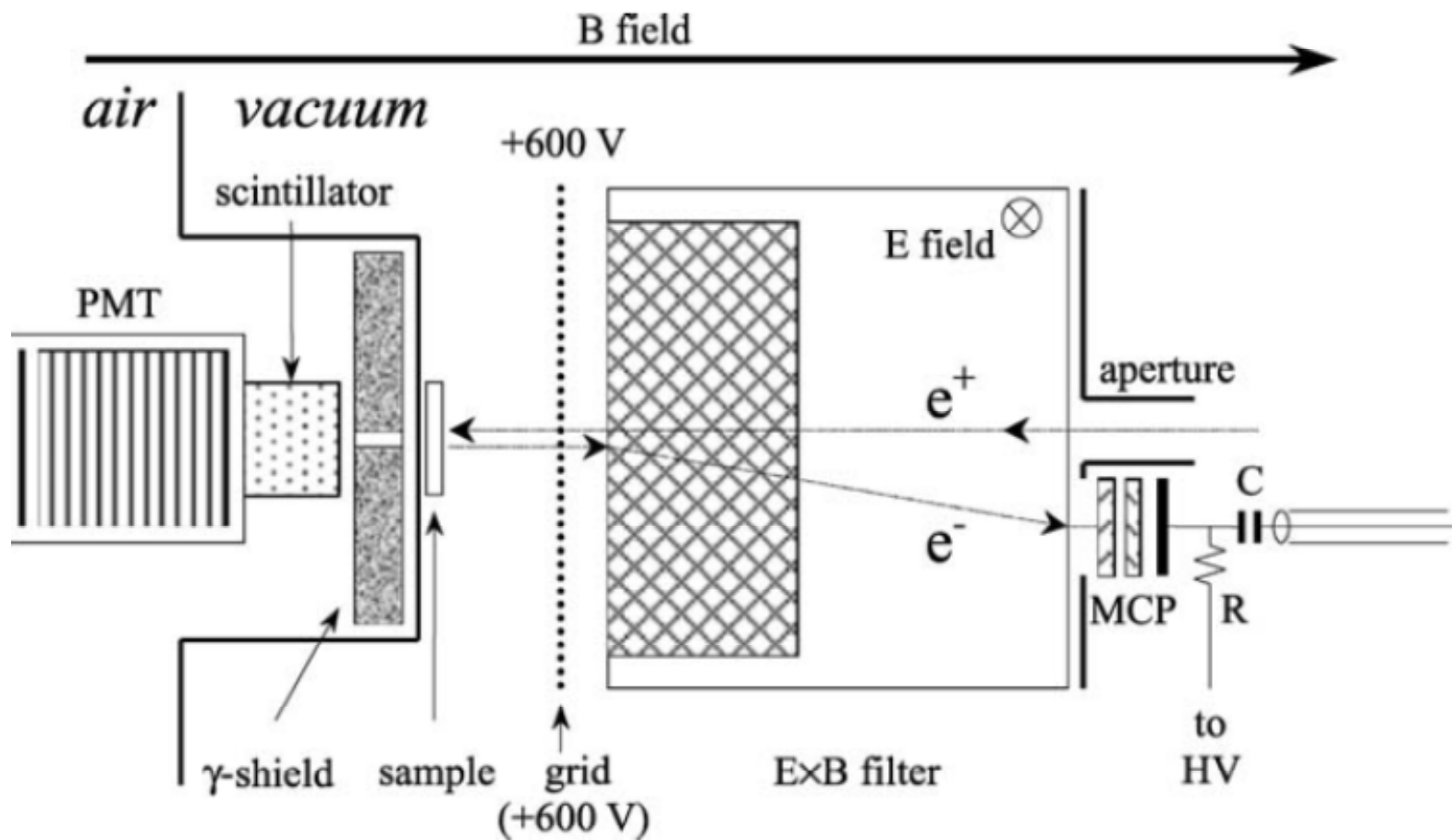
Techniky pro měření Ps v porézních materiálech

- Dopplerovské rozšíření
DB (Doppler broadening)
- Úhlové korelace
ACAR (angular correlation)
- Měření doby letu Ps
Ps-TOF (Ps time of flight)
- Měření doby života Ps
PALS (positron annihilation lifetime spectroscopy)



Ps - TOF

- Měření doby letu pozitronia: Ps-TOF (Ps time of flight)



Techniky pro měření Ps v porézních materiálech - DB

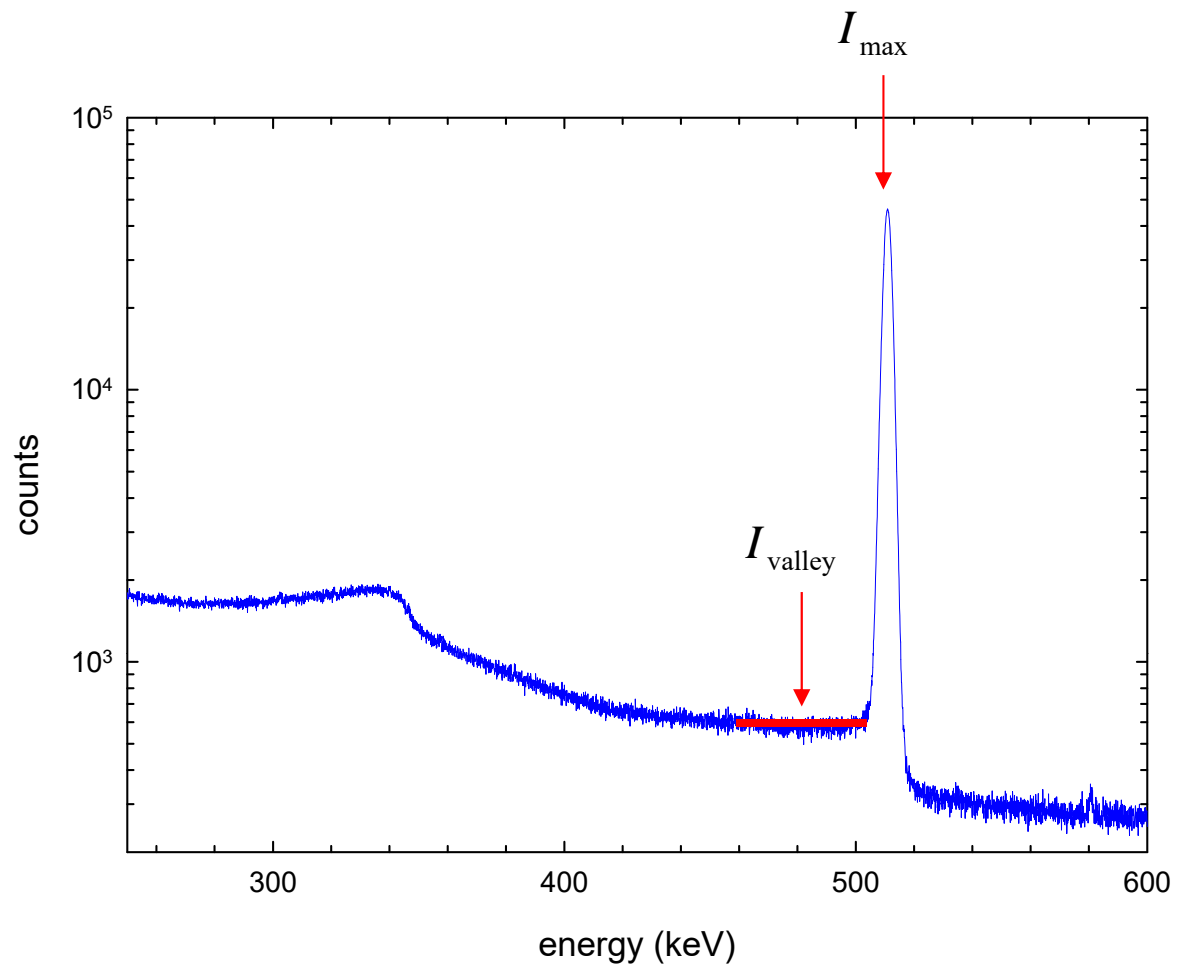
- Dopplerovské rozšíření DB (Doppler broadening)

$$R = \frac{I_{\text{valley}}}{I_{\text{max}}}$$

- F - parametr

$$F = \frac{R - R_0}{R_{\text{max}} - R_0}$$

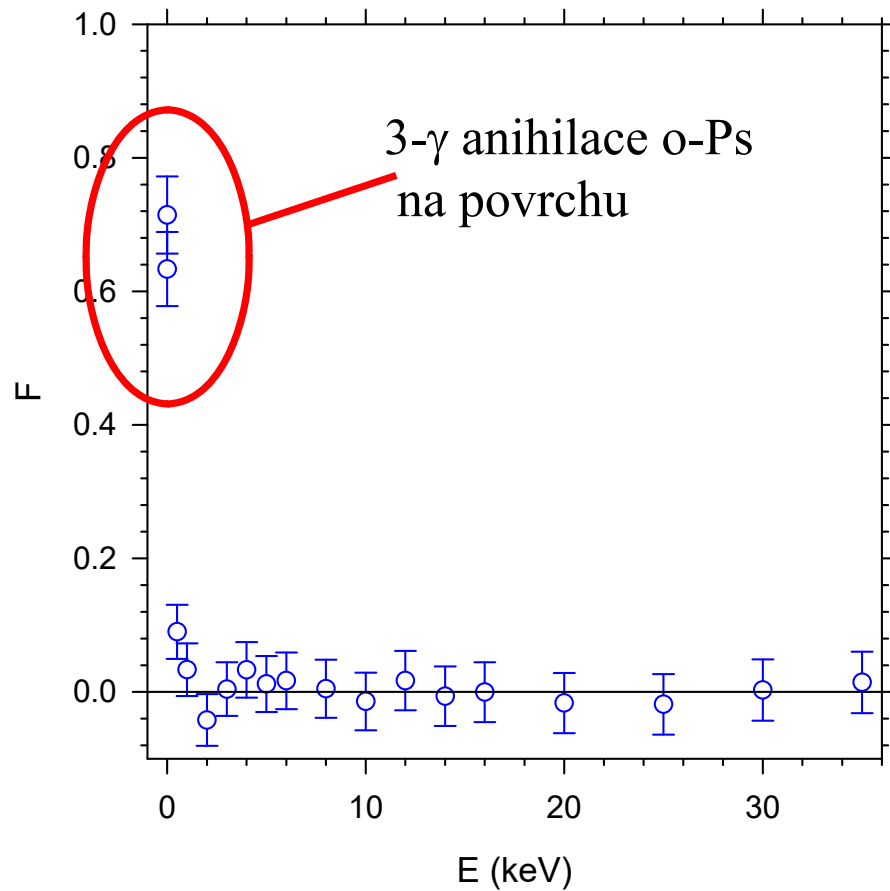
- R_0 – materiál bez Ps
- R_{max} – materiál s maximálním výtěžkem Ps



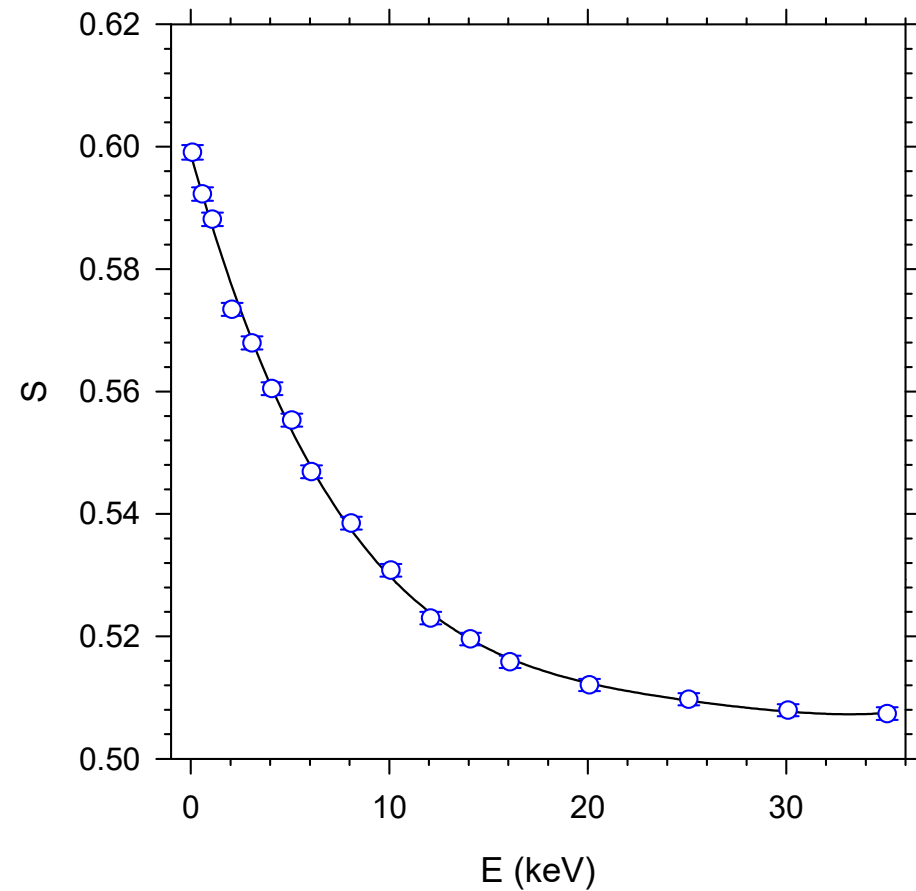
3- γ anihilace o-Ps

- DB měření na svazku pomalých pozitronů s laditelnou energií
- vzorek: čisté Fe

***F* - parametr**

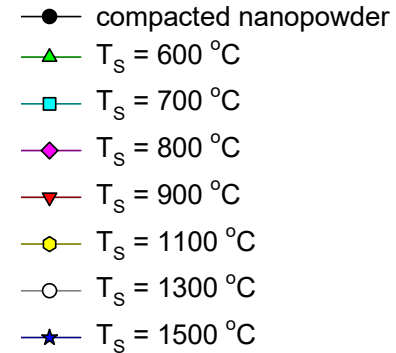
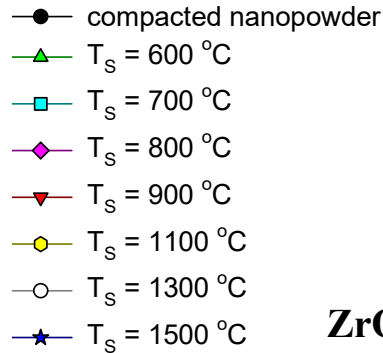


***S* - parametr**

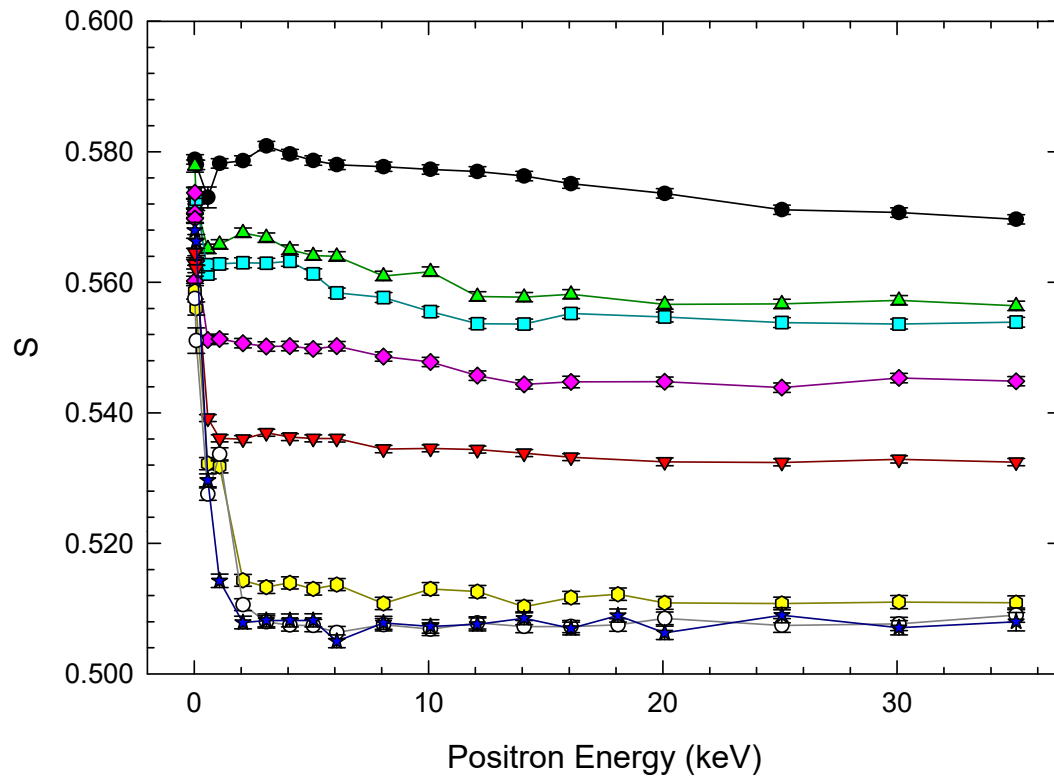


Sintrování nanoprášků na bázi ZrO_2

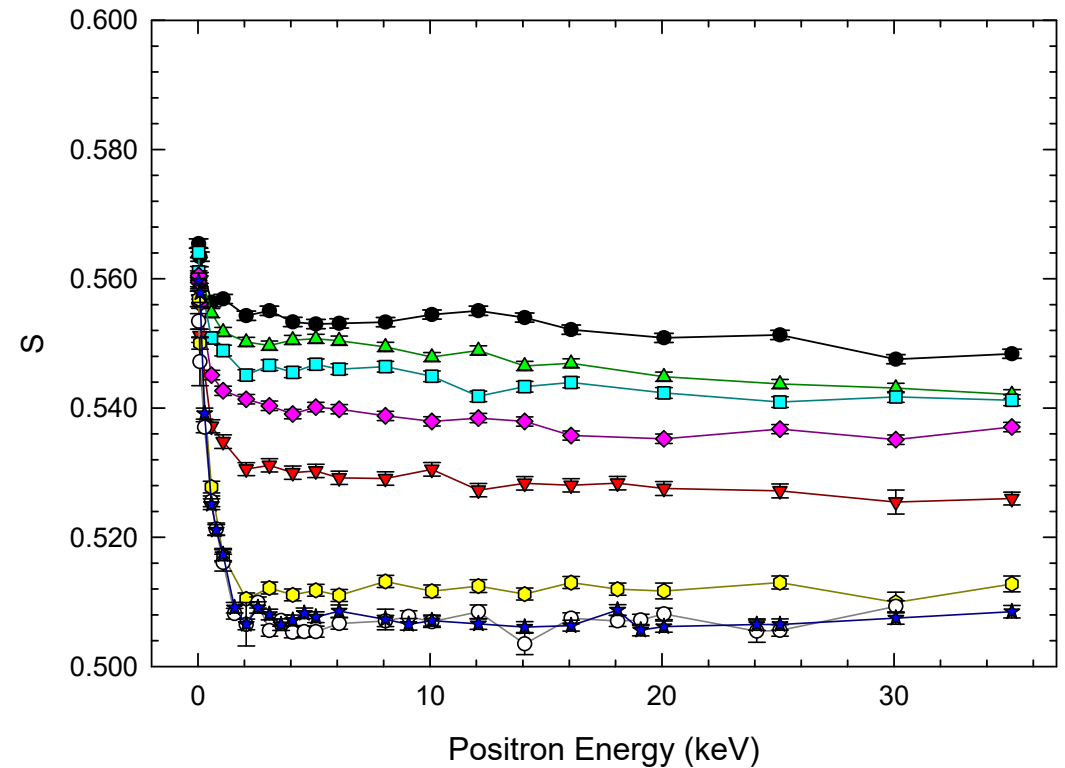
- DB měření na svazku pomalých pozitronů s laditelnou energií
- úbytek porozity během sintrování



$ZrO_2 + 3\text{ mol.}\% Y_2O_3$



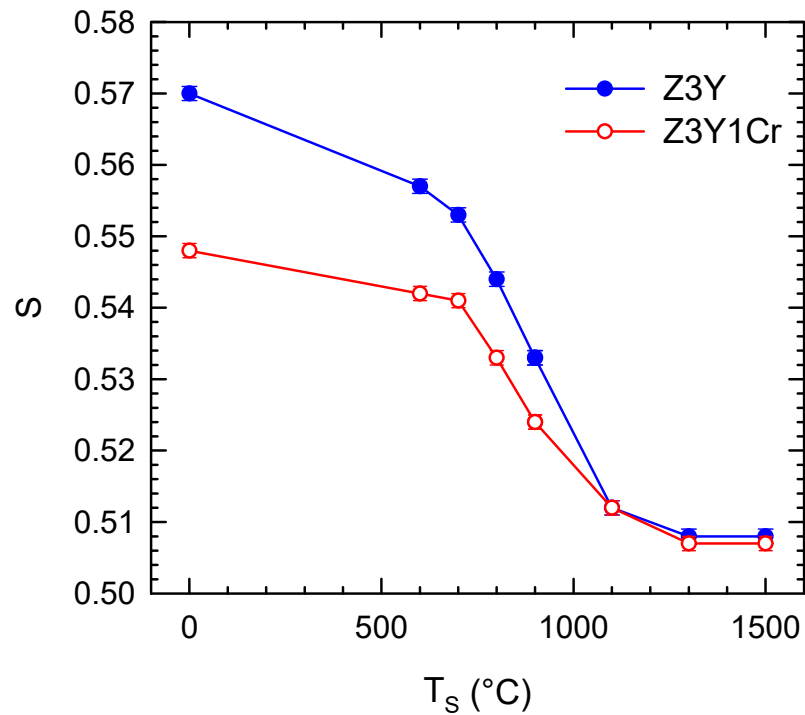
$ZrO_2 + 3\text{ mol.}\% Y_2O_3 + 1\text{ mol.}\% Cr_2O_3$



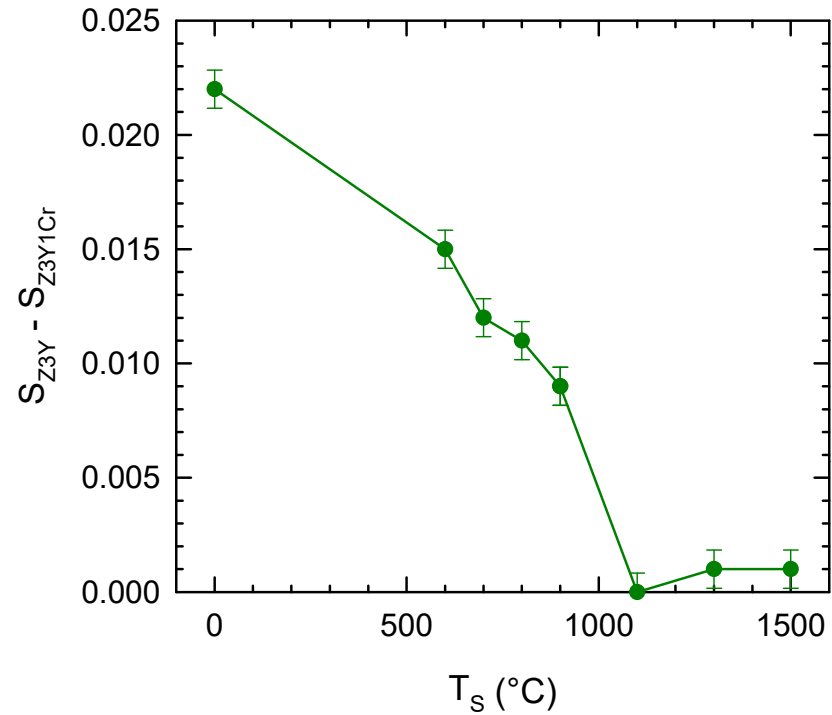
Sintrování nanoprášků na bázi ZrO_2

- $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ (Z3Y)
- $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 1 \text{ mol.}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ (Z3Y1C)

objemové hodnoty S -parametru



rozdíl



Sintrování nanoprášků na bázi ZrO_2

• $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ (Z3Y)

F-parametr

