

# Priprava i karakterizacija PEO/APHIB-POSS/LiBOB čvrstih polimernih elektrolita

---

Galić, Mia

Master's thesis / Diplomski rad

2022

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:044109>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA  
PEO/APHIB-POSS/LIBOB ČVRSTIH POLIMERNIH  
ELEKTROLITA**

**DIPLOMSKI RAD**

**MIA GALIĆ**

**Matični broj: 298**

**Split, rujan, 2022.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA**  
**TEHNOLOGIJA**  
**SMJER: MATERIJALI**

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA**  
**PEO/APHIB-POSS/LiBOB ČVRSTIH POLIMERNIH**  
**ELEKTROLITA**

**DIPLOMSKI RAD**

**MIA GALIĆ**  
**Matični broj: 298**

**Split, rujan, 2022.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**ORIENTATION: MATERIALS**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  
PEO/APHIB-POSS/LiBOB SOLID POLYMER  
ELECTROLYTES**

**DIPLOMA THESIS**

**MIA GALIĆ**

**Parent number: 298**

**Split, September 2022.**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemijska tehnologija, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 25. ožujka 2021.

Mentor: Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić

Pomoć pri izradi: Dr. sc. Irena Krešić

## PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA PEO/APHIB-POSS/LiBOB ČVRSTIH POLIMERNIH ELEKTROLITA

Mia Galić, 298

**Sažetak:** Cilj ovog rada bila je priprava i karakterizacija čvrstih nanokompozitnih polimernih elektrolita koji se sastoje od polimerne matrice (poli(etilen-oksida) (PEO)), nanopunila (aminopropil hepta-izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksana (APHIB-POSS)) i soli (litij bis(oksalato)borata (LiBOB)). Nanokompozitni polimerni elektroliti pripremljeni su statičkom metodom interkalacije iz taljevine s različitim molarnim omjerima kisikovih atoma i litijevih iona (EO/Li) i različitim udjelima APHIB-POSS-a. Interakcije dodanog LiBOB-a i APHIB-POSS-a s polimernom matricom PEO-a analizirane su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te potvrđene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Pritom je nađeno da Li sol ima puno veći utjecaj na smanjenje kristalne faze PEO-a u odnosu na nanopunilo. Rezultati istraživanja su pokazali da dodatak nanopunila APHIB-POSS-a fizičkim miješanjem s polimernom matricom PEO-a ne pokazuju znatan utjecaj na snižavanje kristalnosti PEO-a kao u slučaju kemijskog povezivanja molekule POSS-a s polimernom makromolekulom. Termogravimetrijska analiza (TG) je provedena u svrhu ispitivanja toplinske stabilnosti te je pokazala smanjenje toplinske stabilnosti pripremljenih uzoraka u usporedbi s čistim PEO. Međutim, polimerni nanokompozitni elektroliti ostaju dovoljno toplinski stabilni za njihovu primjenu u elektrokemijskim uređajima.

**Ključne riječi:** poli(etilen-oksid), poliedarski oligomerni silseskvioksani, litij bis(oksalato) borat, polimerni elektroliti, polimerni nanokompoziti, FT-IR, DSC, TG

**Rad sadrži:** 79 stranica, 78 slika, 5 tablica, 43 reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Miće Jakić – član
3. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić – član-mentor

**Datum obrane:** 13. rujna 2022.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku** pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology**

**Graduate Study of Chemical Technology, orientation: Materials**

**Scientific area:** Technical Science

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject was approved** by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25 held on March 25<sup>th</sup>, 2021.

**Mentor:** Nataša Stipanelov Vrandečić, Ph.D., full professor

**Technical assistance:** Irena Krešić, Ph.D.

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PEO/APHIB-POSS/LiBOB SOLID POLYMER ELECTROLYTES

**Mia Galić, 298**

**Abstract:** The aim of this work was the preparation and characterization of solid nanocomposite polymer electrolytes consisting of a polymer matrix (poly(ethylene oxide) (PEO)), nanofiller (aminopropyl hepta-isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (APHIB-POSS)) and salt (lithium bis(oxalate) borate (LiBOB)). Nanocomposite polymer electrolytes were prepared by static melt intercalation method with different molar ratios of oxygen atoms and lithium ions (EO/Li) and different proportions of APHIB-POSS. The interactions of the added LiBOB and APHIB-POSS with the PEO polymer matrix were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and confirmed by differential scanning calorimetry (DSC). It was found that Li salt has a much greater influence on the reduction of the crystalline phase of PEO compared to the nanofiller. The results of the research showed that the addition of APHIB-POSS nanofillers by physical mixing with the PEO polymer matrix does not show a significant impact on reducing the PEO crystallinity as in the case of the chemical connection of the POSS molecule with the polymer macromolecule. Thermogravimetric analysis (TG) was carried out for the purpose of testing thermal stability and has showed a decrease in the thermal stability of the prepared samples compared to pure PEO. However, polymer nanocomposite electrolytes remain thermally stable enough for their application in electrochemical devices.

**Key words:** poly(ethylene-oxide), polyhedral oligomeric silsesquioxane, lithium bis(oxalato) borate, polymer electrolytes, polymer nanocomposites, FT-IR, DSC, TG

**Thesis contains:** 79 pages, 78 figures, 5 tables, 43 references

**Original in:** Croatian

**Defense Committee:**

1. Nenad Kuzmanić, Ph.D., full professor (chairperson)
2. Miće Jakić, Ph.D., assistant professor (member)
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, Ph.D., full professor (supervisor)

**Defense date:** 13<sup>th</sup> September 2022.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited** in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov Vrandečić, u razdoblju od ožujka do lipnja 2021. godine.*



*Zahvala:*

*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Nataši Stpanelov Vrandečić na strpljivosti te doprinosu na kvalitetnijoj izradi ovog diplomskog rada. Također, zahvaljujem se na nesebičnoj pomoći za moj stručni napredak nakon školovanja.*

*Zahvaljujem se dr. sc. Ireni Krešić na pomoći i savjetima pri izradi eksperimentalnog dijela rada.*

*Zahvaljujem se članovima povjerenstva za obranu prof. dr. sc. Nenadu Kuzmaniću i doc. dr. sc. Mići Jakiću na savjetima.*

*Zahvaljujem se ostalim članovima Zavoda za organsku tehnologiju koji su priskočili u pomoć kada je bilo potrebno.*

*Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na podršci tijekom cijelog školovanja.*

## **ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:**

1. Pripremiti nanokompozitne polimerne elektrolite poli(etilen-oksidi)/amiopropil hepta-izobutil poliedarski ligomerni silseskvioksan/litij bis(oksalato)borat (PEO/APHIB-POSS/LiBOB), s različitim udjelima soli i nanopunila metodom interkalacije iz taljevine.
2. Ispitati interakcije PEO-a, APHIB-POSS-a i LiBOB-a infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.
3. Odrediti toplinske karakteristike diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.
4. Ispitati toplinsku stabilnost neizotermnom termogravimetrijskom analizom.
5. Usporediti dobivene rezultate i izvesti zaključak o mogućoj primjeni PEO/APHIB-POSS/LiBOB nanokompozita kao elektrolita u polimernim baterijama.

## SAŽETAK:

Cilj ovog rada bila je priprava i karakterizacija čvrstih nanokompozitnih polimernih elektrolita koji se sastoje od polimerne matrice (poli(etilen-oksida) (PEO)), nanopunila (aminopropil hepta-izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksana (APHIB-POSS)) i soli (litij bis(oksalato)borata (LiBOB)). Nanokompozitni polimerni elektroliti pripremljeni su statičkom metodom interkalacije iz taljevine s različitim molarnim omjerima kisikovih atoma i litijevih iona (EO/Li) i različitim udjelima APHIB-POSS-a. Interakcije dodanog LiBOB-a i APHIB-POSS-a s polimernom matricom PEO-a analizirane su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te potvrđene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Pritom je nađeno da Li sol ima puno veći utjecaj na smanjenje amorfnе faze PEO-a u odnosu na nanopunilo. Rezultati istraživanja su pokazali da dodatak nanopunila APHIB-POSS-a fizičkim miješanjem s polimernom matricom PEO-a ne pokazuju znatan utjecaj na snižavanje kristalnosti PEO-a kao u slučaju kemijskog povezivanja molekule POSS-a s polimernom makromolekulom. Termogravimetrijska analiza (TG) je provedena u svrhu ispitivanja toplinske stabilnosti te je pokazala smanjenje toplinske stabilnosti pripremljenih uzoraka u usporedbi s čistim PEO. Međutim, polimerni nanokompozitni elektroliti ostaju dovoljno toplinski stabilni za njihovu primjenu u elektrokemijskim uređajima.

**Ključne riječi:** poli(etilen-oksid), poliedarski oligomerni silseskvioksani, litij bis(oksalato) borat, polimerni elektroliti, polimerni nanokompoziti, FT-IR, DSC, TG

## **ABSTRACT:**

The aim of this work was the preparation and characterization of solid nanocomposite polymer electrolytes consisting of a polymer matrix (poly(ethylene oxide) (PEO)), nanofiller (aminopropyl hepta-isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (APHIB-POSS)) and salt (lithium bis(oxalate)borate (LiBOB)). Nanocomposite polymer electrolytes were prepared by static melt intercalation method with different molar ratios of oxygen atoms and lithium ions (EO/Li) and different proportions of APHIB-POSS. The interactions of the added LiBOB and APHIB-POSS with the PEO polymer matrix were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and confirmed by differential scanning calorimetry (DSC). It was found that Li salt has a much greater influence on the reduction of the crystalline phase of PEO compared to the nanofiller. The results of the research showed that the addition of APHIB-POSS nanofillers by physical mixing with the PEO polymer matrix does not show a significant impact on reducing the PEO crystallinity as in the case of the chemical connection of the POSS molecule with the polymer macromolecule. Thermogravimetric analysis (TG) was carried out for the purpose of testing thermal stability and has showed a decrease in the thermal stability of the prepared samples compared to pure PEO. However, polymer nanocomposite electrolytes remain thermally stable enough for their application in electrochemical devices.

**Keywords:** poly(ethylene-oxide), polyhedral oligomeric silsesquioxane, lithium bis(oxalato) borate, polymer electrolytes, polymer nanocomposites, FT-IR, DSC, TG

## SADRŽAJ:

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. Polimeri .....	3
1.2. Poli(etilen-oksidi) .....	6
1.2.1. Proizvodnja poli(etilen-oksida).....	8
1.2.2. Primjena poli(etilen-oksida).....	8
1.3. Polimerni elektroliti .....	9
1.4. Polimerni nanokompoziti .....	13
1.5. Poliedarski oligomerni silseskvioksan .....	16
1.5.1. Proizvodnja poliedarskih oligomernih silseskvioksana.....	19
1.5.2. Primjena poliedarskih oligomernih silseskvioksana .....	20
1.6. Metode analize.....	21
1.6.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	21
1.6.2. Toplinske metode analize .....	23
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	27
2.1. Materijali .....	27
2.2. Priprava uzoraka .....	27
2.3. Metode analize i aparatura.....	29
2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	29
2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	30
2.3.3. Termogravimetrijska analiza.....	33
3. REZULTATI.....	35
3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	35
3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	46
3.3. Termogravimetrijska analiza .....	56
4. RASPRAVA .....	67
4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	67
4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	69
4.3. Termogravimetrijska analiza .....	72
5. ZAKLJUČCI.....	75
LITERATURA.....	76

## UVOD

Kao rezultat povećanja cijene rafiniranih fosilnih goriva te ekološke upitnosti njihove upotrebe, skladištenje energije je tijekom proteklog desetljeća probudilo velik interes na globalnoj razini. Kao obećavajuće rješenje, našlo se elektrokemijsko skladištenje energije (engl. *electrochemical energy storage*, EES) temeljeno na baterijama. Napredak baterija na bazi litija ometali su sigurnosni problemi poput mogućeg požara, eksplozije i curenja elektrolita uzrokovani od strane tradicionalnih kapljevitih elektrolita. Kao učinkovita alternativa, proizvode se čvrsti polimerni elektroliti (engl. *solid polymer electrolytes*, SPE). Kad je, 1970-ih godina, utvrđeno da je vodljiv kada se kompleksira s ionom alkalijskog metala, poli(etilen-oksidi), PEO postaje jedan od najčešće upotrebljivanih polimera kao baza čvrstim elektrolitima. Čvrsti polimerni elektroliti imaju mnoge prednosti poput niske zapaljivosti, fleksibilnosti dizajna, obradivosti, visokog energijskog kapaciteta, kao i toleranciju na vibracije, udarce i mehaničke deformacije. Međutim, visoka kristalnost PEO-a onemogućava zadovoljavajuću vodljivost pri sobnoj temperaturi pa se taj nedostatak pokušava riješiti njegovom modifikacijom u cilju povećanja njegove amorfne faze. Poliedarski oligomerni silseskvioksani (POSS) pokazali su se kao pogodno punilo za smanjenje kristalnosti PEO-a. Stoga, kombinacija funkcionalnih polimera s anorganskim nanostrukturiranim spojevima, postala je predmet opsežnog znanstvenog istraživanja.<sup>1,2</sup>

Cilj ovog rada je bio kombinirati jedinstvena svojstva polimera, soli i nanopunila u obliku nanokompozitnog polimernog elektrolitskog sustava, odnosno ostvariti sinergiju povoljnih strukturnih i toplinskih svojstava te povećati ionsku vodljivost. Kao sol korišten je litijev bis(oksalato)borat, (LiBC<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, LiBOB) zbog svojih brojnih prednosti kao što su visoka toplinska stabilnost (do 200 °C), niska cijena i ekološka prihvatljivost. Važno je istaknuti da su elektroni u BOB<sup>-</sup> anionu visoko delokalizirani pa soli djeluju kao omekšavalo, što polimerne lance u polimernim elektrolitima čini fleksibilnijima. Rezultat je povećana amorfna regija i poboljšani transport Li<sup>+</sup> iona kroz elektrolit.<sup>3</sup> Kako bi se smanjila kristalizacija PEO lanaca, također su dodane čestice nanopunila. Za potrebe ovog rada korišten je aminopropil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan (APHIB-POSS), koji karakteriziraju niska gustoća, visoka toplinska stabilnost, podesiva površinska svojstva i mehanička čvrstoća.<sup>4</sup> Nanokompozitni polimerni elektroliti su pripremljeni fizičkim miješanjem s različitim količinama LiBOB i APHIB-POSS

nanopunila (PEO/APHIB-POSS/LiBOB). Strukturne promjene, kao rezultat prisutnosti različitih interakcija komponenti, ispitane su metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR), a toplinski prijelazi i stabilnost analizirani su pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TG).

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Polimeri

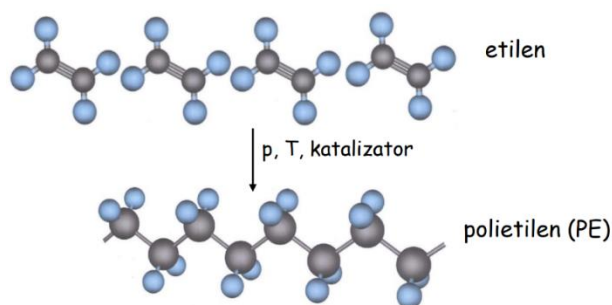
Polimeri se široko koriste u gotovo svim područjima ljudske djelatnosti zbog svoje niske cijene, male mase, otpornosti na koroziju, duktilnosti, itd. Ubrajaju se među najvažnije tehničke materijale današnjice te služe kao zamjena za uobičajene materijale kao što su metali, drvo, keramika i sl. Njihov nagli razvoj u proteklih pedesetak godina ubrzao je i napredak mnogih drugih područja ljudske djelatnosti. Danas primjenu imaju u području ambalaže, elektroindustrije i elektroničke industrije, u kemijskoj industriji, brodogradnji, transportu, avio industriji, građevinarstvu, poljoprivredi te za izradu robe široke potrošnje.<sup>5,6</sup>

Riječ polimer dolazi od riječi poli (grč. *πολυ*) što znači mnogo i riječi meros (grč. *μερος*) što znači dio. Pojam "polimer" uveo je švedski kemičar J. J. Berzelius (1883. godine) za kemijske spojeve koji imaju jednak sastav, a različitu molekulsku masu. Danas se polimerima nazivaju prirodne i sintetske tvari i materijali čiji su osnovni sastojak makromolekule (polimerne molekule). Pojam "makromolekula" uveo je njemački kemičar Herman Staudinger (1924. godine) i za to otkriće dobio Nobelovu nagradu 1953. godine.<sup>7</sup>

Makromolekule su sastavljene od vrlo mnogo (nekoliko stotina do desetak tisuća) mera, ponavljanih strukturnih jedinica, a mere čine jednostavni kemijski spojevi, povezani kovalentnim vezama, monomeri. Pogrešno je reći da je polimerna molekula sastavljena od monomera jer se mer i izvorni monomer razlikuju. Meri su u polimernoj molekuli međusobno vezani kemijskim vezama pa u monomeru mora doći barem do preraspodjele elektronskih gustoća da bi nastale takve kemijske veze, a u procesu polimerizacije se događaju i veće promjene.<sup>7,8</sup>

Polimerizacija (slika 1) je kemijska reakcija u kojoj monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim (primarnim) kemijskim vezama, tvore makromolekulu.<sup>7</sup>





Slika 1. Polimerizacija etilena u polietilen<sup>7</sup>

Broj ponavljanih jedinica u polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije,  $\overline{DP}$  (eng. *degree of polymerization*). Umnožak stupnja polimerizacije i molekulske mase ponavljane jedinice,  $\overline{M}_0$  jednak je molekulskoj masi polimerne molekule  $\overline{M}_n$ :

$$\overline{M}_n = \overline{DP} \times \overline{M}_0 \quad (1)$$

Ako je stupanj polimerizacije nizak, oko 10, a molekulska masa  $\overline{M}_n \leq 1500$ , obično se molekula naziva oligomerom. Molekule nastale u prvim stupnjevima polimerizacije imaju svoja posebna imena: dimer, trimer, tetramer itd.<sup>8</sup>

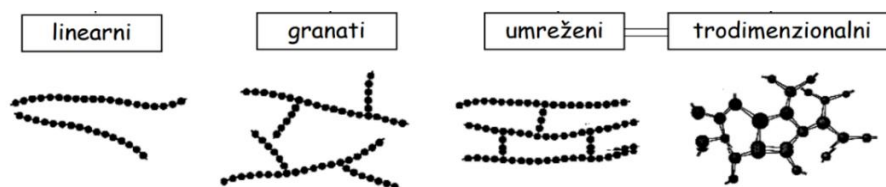
Prema IUPAC-u (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) broj ponavljanih jedinica (stupanj polimerizacije) u makromolekulama mora biti dovoljno velik da se povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu većina svojstava polimera neće promijeniti. Polimeri su zapravo kondenzirani sustavi makromolekula. To znači da postoje u čvrstom i kapljevitom stanju, a ne mogu postojati u plinovitom agregatnom stanju.<sup>7</sup>

Čisti proizvod kemijske reakcije polimerizacije je polimerizat, a kao takav se rijetko i u iznimnim situacijama upotrebljava (npr. politetrafluoretilen i poliamidi). Preradom polimerizata, odnosno njegovog miješanja s aditivima, dobiva se polimerni materijal. Aditivi podrazumijevaju kemijske tvari koje se u malim količinama dodaju različitim proizvodima radi stabilizacije ili poboljšanja nekih svojstava, npr. antioksidansi, emulgatori, boje, zaštitni koloidi i konzervansi u prehrambenim proizvodima. Načini modifikacije svojstava aditivima su kemijskim reakcijama (kopolimerizacija) i fizikalnim postupcima (toplinska, ultrazvučna, vibracijska, vakuumska i tlačna obrada, djelovanje zračenja, električnih i magnetskih polja).<sup>6,8</sup>

Često se radi jednostavnosti polimerni materijali nazivaju polimerima. Postoje dvije vrste polimernog materijala: plastika i guma. Plastična masa je polimerni materijal koji je u postupku prerade.<sup>8</sup>

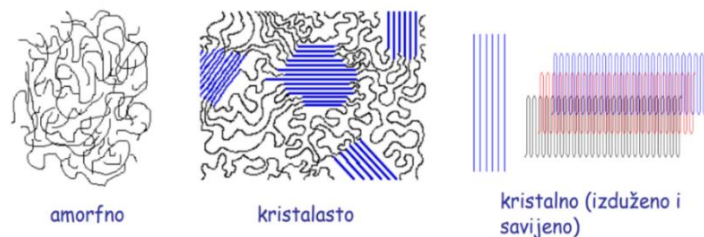
Polimeri se mogu dijeliti prema:

- podrijetlu: prirodni, modificirani prirodni i sintetski
- strukturi monomera: adicijski i kondenzacijski
- tipu ponavljanih jedinica: homopolimeri (sadrže istovrsne ponavljane jedinice) i kopolimeri (sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica)
- konformaciji makromolekula
- obliku makromolekule (slika 2): ravno lančani (linearni), razgranati, umreženi i trodimenzionalni (mrežasti)



Slika 2. Oblici makromolekule<sup>7</sup>

- nadmolekulskoj strukturi (slika 3): kristalni, amorfni i kristalasti



Slika 3. Nadmolekulska struktura polimera<sup>9</sup>

Polimerni materijali se najčešće klasificiraju ovisno o ponašanju pri povišenim temperaturama:

- Plastomeri (termoplastične mase, termoplasti) su polimerni materijali s linearnim i granatim makromolekulama te su topljivi i taljivi. Zagrijavanjem ne mijenjaju svoju kemijsku strukturu, već omekšavaju, što omogućava njihovu preradu u različite oblike, a oblik hlađenjem zadržavaju. Procesi zagrijavanja i hlađenja se

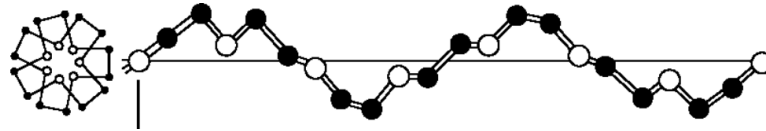
moгу ponavljati bez bitnih promjena osnovnih svojstava, stoga ih je moguće i reciklirati. Plastomeri mogu biti amorfni ili kristalasti. Neki primjeri plastomera su polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC), polistiren (PS) i sl.

- Duromeri (termoreaktivne plastične mase) su poliplasti s gusto prostorno umreženim makromolekulama, a proces njihovog dobivanja se odvija u dva stupnja. U prvom stupnju nastaje viskozna, smolasta masa (zbog čega se nazivaju i umjetnim smolama), koja se u drugom stupnju, zagrijavanjem prevodi u konačni oblik (procesom ireverzibilnog umrežavanja linearnih makromolekula kovalentnim kemijskim vezama). Rezultat ovakvog nastajanja je povećana čvrstoća, a mehanička im svojstva, za razliku od plastomera, ne ovise o temperaturnim promjenama. Za razliku od termoplastičnih polimera, nepovratno se zagrijavaju, bez prethodnog omekšavanja, već se kemijski razgrađuju pucanjem primarnih kemijskih veza. Primjeri duromera su epoksidne smole, formaldehidne smole, melaminske smole i sl.
- Elastomeri (gume) su amorfne polimerne tvari koje su djelomično umrežene. Pri sobnoj temperaturi su u gumastom stanju (staklište im je puno niže od temperature primjene) te imaju svojstvo elastične deformacije. Primjeri elastomera su neopren, polibutadien, metilni kaučuk i sl.
- Elastoplastomeri (termoplastične gume) se pri sobnoj temperaturi ponašaju poput elastomera, a pri povišenim temperaturama poput plastomera, što omogućava njihovu preradu i doradu. Primjeri elastoplastomera su poliuretani, Spandex ili Lycra i sl.<sup>6-9</sup>

## 1.2. Poli(etilen-oksidi)

Poli(etilen-oksidi), PEO (slika 4) je najjednostavniji polimerni spoj skupine polietera, odnosno onih polimernih spojeva koji imaju najmanje jednu etersku skupinu. Dostupni su u vrlo širokom rasponu molekularnih masa ( $200 - 8 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ ). Pojavljuje se pod nazivom poli(etilen-oksidi) (engl. *poly(ethylene oxide)*, PEO) koji se odnosi na polimere molekularne mase iznad  $20\,000 \text{ g mol}^{-1}$ , poli(oksi-etilen) (engl. *poly(oxyethylene)*, POE) koji se odnosi na polimere bilo koje molekularne mase te poli(etilen-glikol) (engl.

*poly(ethylene glycol)*, PEG) koji se odnosi na polimere molekulske mase ispod 20 000 g mol<sup>-1</sup>. PEO je polimer etilen-oksida ili oksirana cikličkoga etera bruto formule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O.<sup>10,11</sup>



Slika 4. Molekulska konformacija PEO-a<sup>10</sup>

Ova ponavljajuća jedinica sadrži hidrofobnu etilensku skupinu (–CH<sub>2</sub>– CH<sub>2</sub>–) i hidrofilni kisik (–O–), koji omogućava interakcije s drugim polimerima preko vodikove veze.<sup>10,12</sup>

PEO je kristalast polimer, odnosno dvofazni materijal koji se sastoji od sferulitnih (kvazi-sferičnih) kristala ugrađenih u amorfnu strukturu. Stupanj kristalnosti mu je iznad 70 % (nekad i do 95 %), a talište 57-76 °C, što ovisi o njegovoj molekularnoj masi. Izračunata vrijednost gustoće iznosi 1,33 g cm<sup>-3</sup> pri 20 °C, no podaci o mjerenju gustoće PEO-a s većim udjelom amorfne faze iznose 1,15-1,26 g cm<sup>-3</sup>, što ukazuje na prisutnost brojnih šupljina u strukturi. Temperatura staklastog prijelaza, ovisno o molekularnoj masi polimera, nalazi se u području od -20 do -65 °C.<sup>10</sup>

Molekule PEO-a čine specifičnu strukturu zvjezdastog oblika koju karakterizira veliki broj lanaca iste veličine koji se granaju iz male jezgre. Duljina lanca određuje fizikalna svojstva i područje primjene PEO-a. Pod utjecajem zraka ili kisika dolazi do oksidacijske razgradnje, zbog prisustva slabih C-O veza. Razgradnja se očituje naglim snižavanjem viskoznosti taljevine. Povišenjem temperature (tijekom prerade) i izlaganjem UV zračenju, razgradnja se ubrzava, no može se spriječiti dodatkom stabilizatora, poput fenotiazina, sekundarnih aromatskih amina, dibutilhidroksitoluena (BHT).<sup>10,13</sup>

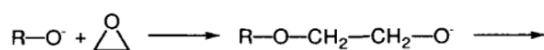
PEO je potpuno je topljiv u vodi pri sobnoj temperaturi, međutim, pri povišenim temperaturama (> 98 °C) topljivost se smanjuje. Također, topljiv je u nekim organskim otapalima (benzen, toluen), posebice kloriranim ugljikovodicima (kloroform, dikloretan). Aromatski ugljikovodici bolje otapaju PEO pri povišenim temperaturama.<sup>10</sup>

PEO je termoplastični homopolimer i može se lako kalandrirati (postupak oblikovanja materijala u tanku foliju provlačenjem između zagrijanih valjaka), ekstrudirati i oblikovati pomoću konvencionalnih uređaja za obradu termoplastičnih materijala. Tanki

filmovi PEO-a proizvode se najčešće ekstruzijom puhanog filma, a dobiveni filmovi imaju visoku rasteznu čvrstoću.<sup>10</sup>

### 1.2.1. Proizvodnja poli(etilen-oksida)

Sinteza PEO-a, molekulske mase veće od 100 000 g mol<sup>-1</sup>, započela je 1933. godine, dovodeći u reakciju etilen-oxid i zemnoalkalijske metale. Danas je proizvodnja PEO-a za komercijalnu upotrebu iznimno raširena i uključuje polimerizaciju etilen oksida (EO) (slika 5) u heterogenom reakcijskom sustavu uz otvaranje prstena, na površini metalnog katalizatora pri čemu se dobivaju polimeri visoke molekulske mase.<sup>10</sup> Pri reakciji polimerizacije mogu biti prisutne male količine inicijatora kao što su niskomolekulski glikol ili trifunkcionalni alkohol.<sup>14</sup>



Slika 5. Osnovni mehanizam polimerizacije EO u PEO<sup>14</sup>

Razgranate molekule sintetiziraju se reakcijom s multifunkcionalnim alkoholima, kao što su kalijeve soli glicerola, pentaeritritola, dipentaeritritola ili sorbitola. EO te različiti epoksidi i drugi ciklički eteri mogu se polimerizirati s anionskim, kationskim i koordinacijskim katalizatorima.<sup>14</sup>

Za uspješnu laboratorijsku pripremu poli(etilen-oksida) visoke molekulske mase, potrebna je stroga kontrola pripreme katalizatora. Molekulska masa dobivenog polimera je kontrolirana katalizatorskim sustavima i uvjetima polimerizacije. Katalizatori koji mogu polimerizirati etilen oxid u polimere visoke molekulske mase uključuju uglavnom metalne spojeve kao što su karbonati i oksidi zemnoalkalijskih metala, alkilni i alkoksidni spojevi cinka i aluminijska, magnezija i kalcija, hidrati željezovog klorida, bromida i acetata.<sup>10</sup>

### 1.2.2. Primjena poli(etilen-oksida)

PEO je biorazgradljiv, biokompatibilan i netoksičan. Pokazuje izvrsnu obradivost, kompresibilnost, kao i dobra mehanička svojstva, koja mu zajedno s već navedenim svojstvima poput termoplasičnosti i topljivosti u vodi, daju iznimno široku primjenu.

Siguran je za korištenje u farmaceutskoj, medicinskoj, biomedicinskoj i stomatološkoj primjeni. Svojstva brze hidratacije i stvaranja gela idealna su kombinacija koja mu daju adhezivna svojstva, pa primjenu često nalazi kod uporabe zubnih proteza. Viskoelastična svojstva omogućuju da se otopine PEO-a visoke molekulske mase koriste kao terapijski lijekovi za oko, staklaste tekućine za oftalmološku kirurgiju te kao tekućina za tvrde kontaktne leće ili one u obliku gela. Nadalje, ne podržava rast bakterija pa otopina za leće ostaje sterilna. Također, djeluje kao dobro vezivno sredstvo za tablete produženog oslobađanja lijeka pa se koristi kao alternativa celulozi i etilen glikolnim derivatima.<sup>10</sup>

Zbog svoje velike molekulske mase, slabo se adsorbira iz gastrointestinalnog trakta te se brzo eliminira, stoga je Američka uprava za hranu i lijekove (engl. *U.S. Food and Drug Administration*, FDA) odobrila upotrebu PEO-a za posebne namjene pakiranja hrane. Osim navedenih primjena, ima primjenu kao flokulant (ako ima molekulska masu barem  $4 \times 10^6$  g mol<sup>-1</sup>), vezivo u keramici, u premazima na bazi vode, u tekstilnoj industriji, metalurgiji, građevinskoj industriji, sredstvima za čišćenje i proizvodima za osobnu higijenu.<sup>10</sup>

Od kraja dvadesetog stoljeća primjenu nalazi kao čvrsti elektrolit u baterijama te je opsežno proučavan kao polimerna matrica za čvrste polimerne baterije (engl. *solid polymer electrolytes*, SPE) zbog svoje sposobnosti stvaranja vodljivih kompleksa s kationima alkalijskih metala. Međutim, njegova praktična primjena je ograničena zbog slabe vodljivosti pri sobnoj temperaturi. Zbog visoke kristalnosti i slabe pokretljivosti polimernih lanaca, ona iznosi otprilike  $10^{-7}$  S cm<sup>-1</sup>, što je daleko od stvarne potražnje. Stoga, bilo je potrebno pronaći način kako smanjiti udio kristalnosti u PEO-u te pritom sačuvati njegova povoljna mehanička svojstva.<sup>2,10,15</sup>

### 1.3. Polimerni elektroliti

Industrija punjivih litij-ionskih (Li-ion) baterija započinje svoju ekspanziju na tržištu početkom 1990-ih godina, kada je korporacija Sony komercijalizirala svoju prvu punjivu Li-ion bateriju. Li-ion tehnologija od tada dominira tržištem elektronike zbog toga što litijeve punjive baterije olakšavaju prijenos energije te pri tom omogućuju visoku sigurnost.<sup>15</sup>

Litijeva baterija (engl. *lithium battery*, LB) uobičajeno je ime za primarne (jednokratne) uređaje, koji imaju metalni litij ili litijev spoj kao anodu. Litij-ionska baterija (engl. *lithium-ion battery*, LIB) označava grupu sekundarnih (punjivih) uređaja u kojima su obje

elektrode interkalacijski materijali, a elektrolit je obično litijeva sol otopljena u smjesi organskih otapala. Litijevi ioni se kreću između anode i katode, a proces je reverzibilan, što označava punjenje i pražnjenje baterije. Druge baterije na bazi litija, osim litij-ionske, su nevodene (eng. *non-aqueous*) Li-O<sub>2</sub>, vodene (engl. *aqueous*) Li-O<sub>2</sub>, Li-S litij-polimerne baterije.<sup>2</sup>

Punjiva litij-polimerna baterija općenito se sastoji od:

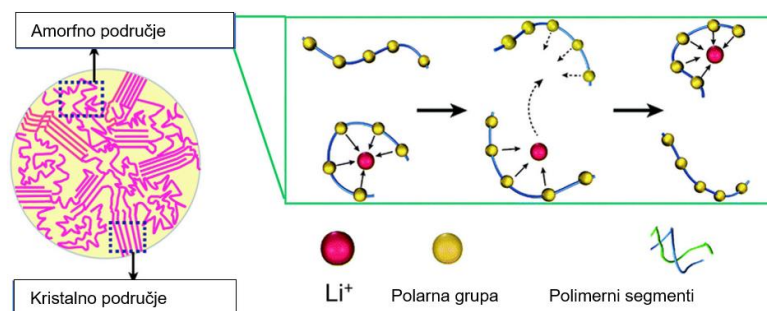
- litijeve metalne anode (negativna elektroda),
- katode (pozitivna elektroda) od litijevog metalnog oksida koja može reverzibilno interkalirati i oslobađati litijeve ione,
- polimernog separatora (membrane), koji je najčešće ujedno i elektrolit (PEO pomiješan s litijevom soli).<sup>3</sup>

Jedna od najvažnijih komponenti u elektrokemijskim uređajima (punjive litijeve baterije, fleksibilni elektrokromni zaslone i pametni prozori, gorive ćelije, solarne ćelije itd.), su elektroliti, jer diktiraju performanse, trajnost i sigurnost uređaja. Oni, ne samo da moraju osigurati brz transport iona i zadovoljavajuću kemijsku i elektrokemijsku stabilnost, već također moraju eliminirati opasnost koja proizlazi iz moguće toplinske nestabilnosti, zapaljivosti i curenja. Tradicionalni kapljeviti elektroliti, za većinu komercijalnih elektroničkih uređaja uzrokuju niz navedenih potencijalnih sigurnosnih problema. Mehanički su nestabilni te ih procesi punjenja i pražnjenja mogu uništiti. Nadalje, postoji opasnost da će elektrolit reagirati sa svježom metalnom površinom, što rezultira nehomogenim taloženjem litija. Ova reakcija rezultira gubitkom i elektrolita i litija (tzv. "mrtvi litij"), odnosno baterija ima kratak vijek trajanja.<sup>2</sup>

Koncept polimernog elektrolita započeo je 1973. godine kada su Fenton i suradnici ustanovili da se soli alkalnih metala mogu otopiti u poli(etilen-oksidu) (PEO) pri čemu se formiraju vodljivi kompleksi.<sup>1</sup>

Dugi niz godina je vladalo uvjerenje da su kristalni kompleksi polimer/sol izolatori te je pozornost bila usmjerena na razvijanje amorfnih polimernih elektrolita. Amorfnost struktura polimera omogućava kretanje polimernih lanaca, koji na taj način stvaraju slobodni volumen unutar polimera. Ioni stoga mogu migrirati s jednog mjesta na drugo te tako voditi električnu energiju.<sup>16</sup>

Pod utjecajem električnog polja,  $\text{Li}^+$ -ioni imaju tendenciju migracije s jednog koordinacijskog mjesta na drugo, što omogućava segmentno gibanje polimernih lanaca (slika 6).<sup>1</sup>



Slika 6. Shematski prikaz mehanizma transporta Li-iona u SPE-u na bazi PEO-a<sup>1</sup>

Općenito, polimerni elektroliti, za baterije na bazi litija, mogu se podijeliti u tri glavne kategorije:

- čvrsti polimerni elektroliti
- gel polimerni elektroliti
- kompozitni polimerni elektroliti.<sup>1</sup>

Čvrsti polimerni elektroliti (engl. *solid polymer electrolytes*, SPE) su čvrsti ionski vodiči koje čini polimer u kojem je otopljena anorganska sol (najčešće litijeva) i predstavljaju jedinstvenu kategoriju čvrstih koordinacijskih spojeva. Osnovna su komponenta za formiranje ćelija dugog životnog vijeka i visoke gustoće energije, odnosno uređaja za skladištenje energije, stoga čine jednu od glavnih komponenta čvrstih polimer-ionskih baterija (engl. *solid-state lithium (Li)-ion batteries*, SSLBs).<sup>17</sup>

Čvrsti polimeri imaju bolja mehanička svojstva od gel polimera, a obje vrste su općenito učinkovitije od kapljevitih elektrolita kada je riječ o sigurnom korištenju baterija. Čvrsti polimerni elektroliti, također, pružaju rješenje za nisku mehaničku čvrstoću što je problem kod tradicionalnih kapljevitih elektrolita.<sup>4,16</sup>

Idealan polimerni elektrolit, za upotrebu u SPE-u, treba ispunjavati određene uvjete:

- prema drugim komponentama u bateriji (separatori stanica, supstrati za elektrode i materijali za pakiranje stanica) treba biti inertan,
- treba biti dobar ionski vodič ( $\geq 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) i električni izolator,



- treba imati širok elektrokemijski prozor (raspon potencijala između potencijala redukcije i oksidacije u kojem elektrolit nije ni u reduciranom ni u oksidiranom obliku), tako da se ne bi dogodila degradacija elektrolita unutar opsega radnog potencijala elektroda,
- treba biti toplinski stabilan, a temperature tališta i vrelišta trebale bi biti dovoljno izvan radne temperature,
- mora se temeljiti se na održivim tehnologijama, treba biti netoksičan i siguran za okoliš,
- mora imati što niže ukupne troškove.<sup>2</sup>

Kriteriji koje idealna polimerna matrica treba ispunjavati za primjenu u SPE-u su:

- povoljna solvatacija kationa - kako bi disocijacija soli bila moguća, interakcije polimer-kation moraju biti dovoljno jake kako bi otopile sol, no ujedno moraju omogućiti transport iona s jednog koordinacijskog mjesta na drugo,
- dielektrična konstanta - visoka dielektrična konstanta polimerne matrice dovest će do učinkovitog odvajanja naboja soli, što dalje rezultira visokom koncentracijom nositelja naboja,
- fleksibilnost - potrebna je visoka fleksibilnost matrice u svrhu snižavanja energetske barijere i olakšavanja segmentnog kretanja polimernih lanaca,
- velika molekulska masa polimerne matrice je poželjna zbog veće mehaničke čvrstoće SPE-a.<sup>1</sup>

Kao jedan od najpogodnijih polimera materijal za proizvodnju čvrstih polimernih elektrolita, zbog svoje obradivosti i povoljnih mehaničkih svojstava, našao se upravo PEO. Neki od polimera, također, istraživanih u svrhu proizvodnje SPE-a su poli(metil-metakrilat) (PMMA), poliakrilonitril (PAN) poliuretan (PU), poli(vinil-iden-fluorid)-ko-heksafluoro-propilen (PVDF-HFP) itd.<sup>2</sup>

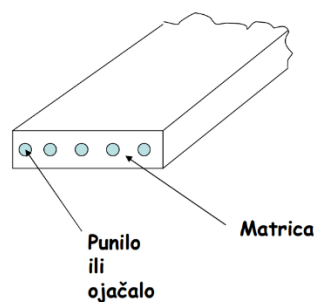
Dodavanje litijevih soli u čvrste polimerne elektrolite učinkovito poboljšava ionsku vodljivost. Neke od najčešće korištenih su litijev trifluorometansulfonat (LiTf), litij bis(trifluorometan nesulfonimidat) (LiTFSI), litij bis(trifluorometan sulfonimid) (LiBETI), litijev perklorat (LiClO<sub>4</sub>) i litij bis(oksalato)borat (LiBOB).<sup>2</sup>

Utvrđeno je da se transport Li-iona, u elektrolitu, događa prvenstveno unutar amorfne područja PEO-a. Međutim, PEO-a je visoko kristalan polimer, čija sređena struktura, onemogućuje kretanje iona pa Li-ionske polimerne baterije imaju slabu ionsku

provodnost pri sobnoj temperaturi. Stoga je potrebno smanjiti kristalnost PEO-a, ali uz istodobno zadržavanje ili poboljšavanje ostalih svojstava, ponajprije mehaničkih i toplinskih. Jedan od načina smanjenja kristalnosti PEO-a je omekšavanje polimera. Za ovu svrhu uobičajeno je koristiti etilen karbonat te poli(etilen-glikol), PEG, polimer vrlo sličan PEO-u. Razlikuju se u dužini lanca i krajnjim skupinama (kod PEG-a je -OH krajnja skupina), no kemijska svojstva su im gotovo identična. Dodavanje kapljevitog omekšavala iako poboljšava vodljivost, rezultira gubitkom mehaničkih svojstava i rastom litijevih dendrita te postoji opasnost od kratkog spoja baterije. Dalje, kao vrlo učinkovit način za smanjenje kristalnosti PEO-a našla se proizvodnja kompozitnih elektrolita u čvrstom stanju s dodatkom različitih nanopunila, koja dodana u relativno malim količinama, osim što smanjuju udio njegove kristalne faze, poboljšavaju i fizikalna, kemijska i mehanička svojstva matrice.<sup>15,17,18</sup>

#### **1.4. Polimerni nanokompoziti**

U posljednjem desetljeću, sve je veći interes za kemijskom modifikacijom tradicionalnih polimera s ciljem njihovog ojačanja i poboljšanja kemijskih i fizikalnih svojstava, čineći ih korisnim za posebne primjene. Sinteza novih polimernih materijala s višestrukim svojstvima postala je od velike važnosti kemiji polimera i tehnologiji plastike. U tu svrhu, se stvara kompozit (slika 7), materijal koji se sastoji od dvije ili više fizički različitih i mehanički odvojivih faza. Faze unutar kompozita čine heterogeni sustav kontrolirane disperzije jedne faze u drugoj, odnosno dispergirano punila unutar matrice. Komponente moraju biti prisutne po cijelom presjeku, tako da materijal bude u dovoljno velikim područjima homogen. Cilj ove metode je iskoristiti obradivost termoplastičnih polimera te ih poboljšati sa željenim karakteristikama anorganskog punila. U idealnom slučaju, resultantna svojstva predstavljat će ne samo doprinos pojedinačnih komponenti, već i njihove sinergijske učinke. Kompoziti su sintetički materijali proizvedeni ljudskim radom (guma, beton i sl.), no postoji i primjer prirodnog kompozita, npr. drvo.<sup>9,19</sup>



Slika 7. Kompozitni materijal<sup>9</sup>

Matrica, općenito, može biti metalna ili nemetalna, a za svrhu ima raspodjelu i prijenos opterećenja na punilo ili ojačalo, zaštitu punila ili ojačala od vanjskih utjecaja (oksidacije, korozije i sl.) te daje oblik izratku. Ojačala povećavaju modul i čvrstoću matrice, smanjuju rastezljivost te snižavaju cijenu, a prema vrsti ojačala kompoziti se dijele na kompozite ojačane česticama, kompozite ojačane vlaknima i strukturne kompozite. Sredstva za kompatibilizaciju matrice i punila ili ojačala nazivaju se veziva ili agensi za spajanje te poboljšavaju adheziju matrice i punila.<sup>9</sup>

Poboljšanje fizikalnih svojstava polimera često se odvija dodatkom manjih punila. Kada se koristi punilo veličine manje od 100 nm, dobiveni kompozit je zapravo nanokompozit, a poboljšana rezultatna svojstva očituju se u boljoj toplinskoj stabilnosti i otpornosti na oksidaciju, većem modulu elastičnosti te poboljšanim mehaničkim svojstvima. Primjenjuju se u raznim industrijama od proizvodnje automobilskih komponenti do materijala za pakiranje hrane i biomaterijala. Ovakvo djelovanje je rezultat površinskih svojstava čestica punila i međufaznih interakcija koje su intenzivnije što je manja veličina čestice.<sup>19</sup>

Dva su načina pripreme nanokompozita: miješanjem nanopunila s polimerom ili miješanjem nanopunila s monomerom koji će tek nakon miješanja polimerizirati. Kvaliteta i priroda disperzije nanopunila u polimernoj matrici određuje rezultatna fizikalna svojstva polimernih nanokompozita. Za bolju kvalitetu kompozitnog materijala, potrebna je homogenost, odnosno jednolika dispergiranoost punila u polimernoj matrici, što je teško postići jer su nanopunila najčešće polarna u odnosu na slabo polarne ili nepolarne polimerne matrice. Homogenost punila u matrici također pridonosi većoj površini međudjelovanja matrice i punila. Loša mehanička svojstva rezultat su slabih međudjelovanja zbog kojih pod vanjskim opterećenjem dolazi do slabljenja kompozita. Uzimajući u obzir nanometarsku veličinu čestica punila, proizlazi zaključak da imaju

veliku površinsku energiju, odnosno da su iznimno reaktivne. Kao posljedica velike specifične površine i reaktivnosti, volumni udio međufaznog djelovanja nanočestice (nanopunila) i matrice je velik. No, nanočestice, također, imaju tendenciju agregiranja kako bi se smanjila njihova ukupna površinska energija, što stvara problem u njihovoj primjeni. Rješenje se nalazi u modificiranju nanočestica, (najčešće cijepljenju) organskim skupinama (obično alkil-amonijevim površinski aktivnim tvarima) koje su slične ili kompatibilne s polimernom matricom. Nakon toga slijedi miješanje, taljenje ili polimerizacija *in situ*.<sup>19,20</sup>

Nanopunila koja se dodaju polimeru mogu biti u različitim oblicima:

- sferni – prašci ( $\text{CaCO}_3$ , metalne čestice i poluvodljive čestice),
- slojeviti – listići (kaolin, talk, tinjci, montmoriloniti, slojeviti silikati),
- vlaknasti - cjevčice (nanovlakna i ugljikove nanocijevi).

Ovisno o njihovoj geometrijskoj simetriji, nanopunila se mogu klasificirati s obzirom na dimenzionalnost:

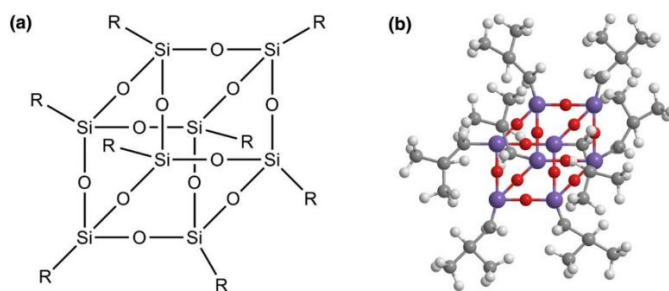
- jednodimenzionalna (1D): slojevite nano-gline su alumosilikatne ploče i koriste samo jednu dimenziju za interakciju s polimernom,
- dvodimenzionalna (2D): jednoslojne i višeslojne nanocijevi i ugljikova nanovlakna u interakciji su s polimernom matricom u dvije dimenzije,
- trodimenzionalna (3D): POSS je primjer visoko simetrične molekule te stupa u interakciju s polimernom matricom u tri dimenzije okolnog prostora, pa se smatra trodimenzionalnim punilom.<sup>19</sup>

Često istraživana i korištena anorganska nanopunila su  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , metal-organski okviri (enlg. *metal-organic frameworks*, MOF), MXeni (materijali koji se sastoje od tankih slojeva karbida, nitrida ili karbonitruda prijelaznih metala), montmoriloniti (mogu u nekom slučaju smanjiti toplinsku postojanost PEO-a) itd. Pri upotrebi nanopunila s velikom specifičnom površinom i kontinuiranom mikroporoznom strukturom, moguće je osigurati jednoliku difuziju i ubrzan transport Li-iona. Značajan utjecaj pokazuju Lewisove kiseline na površini nanopunila, koje mogu povećati interakciju s Li-ionima, a MOF-i, koji posjeduju svojstva i anorganskih i organskih materijala intenzivno se istražuju u području SPE-a. Skupina nanočestica za koje se smatra da mogu poslužiti za pripremu polimernih nanomaterijala za SPE poboljšanih

svojstava i pritom zadržanih svojstava duktilnosti i male mase, su hibridne anorgansko-organske tvari.<sup>2,18,21,22</sup>

### 1.5. Poliedarski oligomerni silseskvioksan

Poliedarski oligomerni silseskvioksan (engl. *polyhedral oligomeric silsesquioxane*, POSS) je jedan od najintrigantnijih primjera nano-strukturiranih organsko-anorganskih hibridnih kompozita. POSS je naziv za skupinu nanočestica s općom formulom  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ , gdje su atomi silicija (Si) međusobno povezani –O– vezama te tako tvore trodimenzionalnu rešetkastu strukturu (slika 8) nanometarske veličine (u omjeru 2:3). Na vrhove strukture je kovalentnim vezama vezano osam ( $T_8$  struktura) organskih funkcionalnih skupina (R) kao što su alkili, alkenili, akrilati, hidroksidi ili epoksidi.<sup>15,18</sup>

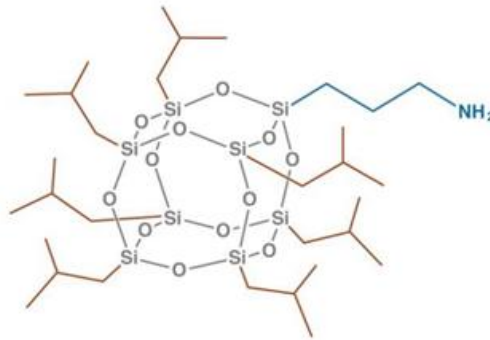


Slika 8. a) Struktura POSS-a b) trodimenzionalni pregled strukture POSS-a<sup>23</sup>

Unatoč tome što su u literaturi često predstavljeni kao kocka, uobičajeno je opisivati strukturu POSS-a kao poliedarsku. Odnosno, POSS spada u skupinu silseskvoksana koji imaju strukturu kaveza ( $T_8$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{12}$ ). Druga skupina silseskvoksana ima strukturu bez kaveza (nasumična, ljestve, djelomični kavez). Skupina Si-O, u POSS molekuli, tvori poliedarski kavez, jer veze Si-O-Si i O-Si-O čine kutove različite od  $90^\circ$ . Ime poliedarski oligomerni silseskvioksan je sastavljeno od više prefiksa različitog značenja:

- oligo* označava postojanje malog broja jedinica prisutnih u molekuli,
- meric* je izvedeno iz grčkog jezika *-μερής* što znači dio,
- sil* označava postojanje silicija u strukturi,
- sesqui* jer je svaki atom Si vezan u prosjeku na jedan i pol atom kisika,
- ane* jer je atom Si vezan za jednu ugljikovodičnu skupinu.<sup>19,24</sup>

Za potrebe ovog rada, korišten je aminopropil hepta-izobutil POSS (slika 9), koji sadrži anorgansku Si-O jezgru s organskim izobutilnim skupinama vezanim na sedam vrhova kaveza i aminopropilnom skupinom vezanom na osmi vrh.<sup>25</sup>



Slika 9. Molekulska struktura APHIB-POSS-a<sup>25</sup>

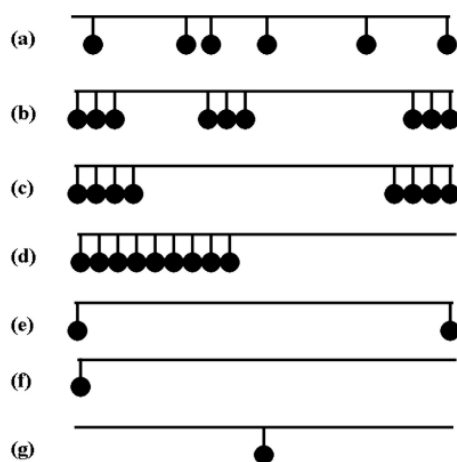
Mnoga istraživanja usmjerena su na razvoj polimernih nanokompozita (na bazi POSS-a) pripremljenih na jedan od dva načina:

- fizički (miješanjem POSS-a i polimera)
- kemijski (procesom kopolimerizacije ili cijepjenja).

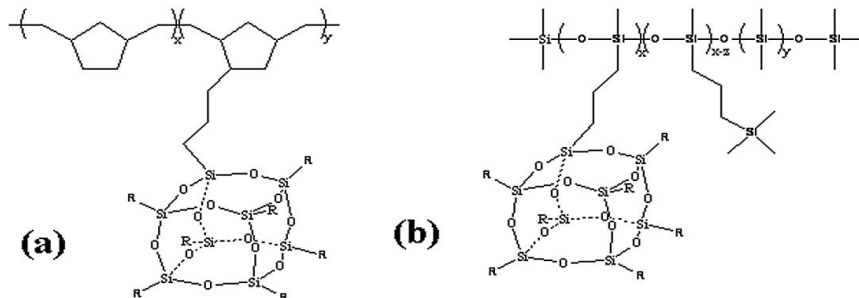
Kada je riječ o miješanju, POSS dijelovi mogu se dispergirati u polimernoj matrici djelovanjem slabih van der Waals-ovih sila ili jakih vodikovih veza. Međutim, fizičko miješanje može dovesti do razdvajanja POSS-a i polimerne matrice. Nadalje, procesom homo- ili kopolimerizacije, POSS se može ugraditi kovalentnim vezivanjem kao krajnja skupina duž polimernog lanca te ne može doći do razdvajanja makroskopskih faza, POSS-a i polimera. Isto tako, rezultirajući kompozit nakon kopolimerizacije ima bolju ionsku vodljivost, kada su kraći alkilni supstituenti, kao što su etil i izobutil. No, činjenica da kemijsko ugrađivanje POSS-a u polimere uključuje sintezu i smanjuje mogućnosti komercijalizacije, čini fizičko miješanje brže, isplativije i stoga se široko upotrebljava.<sup>19,22</sup>

S druge strane, kemijsko ugrađivanje POSS molekula u polimernu matricu omogućuje raznolikost struktura POSS-polimernih kompozita. Funkcionalne skupine pri vrhu rešetke se često modificiraju kako bi se povećala kompatibilnost matrice i nanopunila. Ovisno o broju i vrsti funkcionalnih skupina vezanih na POSS kavez, silseskviokساني dijelovi mogu se kemijski ugraditi u polimernu strukturu kao (slika 10) bočna, krajnja skupina ili skupina u sredini glavnog lanca. Nadalje, POSS molekula može se ugraditi kao glavni fragment lanca te kao čvor makromolekularne mreže, odnosno kao jedan blok ili multiblok (više jednakih blokova) na polimernom lancu. Pozicija POSS molekule (slika

11) je ključni čimbenik u određivanju fizičkih svojstava kopolimera, a ovisi o termodinamičkoj interakciji između POSS-a i polimerne matrice.<sup>15,19,22</sup>



Slika 10. Moguće pozicije POSS-a prilikom ugradnje u polimerni lanac: a) nasumično; b) nasumični blok; c) tri-blok; d) di-blok; e) na krajevima lanca; f) na samo jednom kraju lanca i g) centrirano. Ravna linija i puni krugovi predstavljaju polimerni lanac i POSS molekule<sup>19</sup>



Slika 11. Shematski prikaz kemijskih struktura polimernih nanokompozita na bazi POSS-a: (a) norbornil-POSS kopolimeri; (b) siloksan-POSS kopolimeri<sup>19</sup>

POSS nanočestice uspješno se ugrađuju u različite polimere kao što su poliolefini, poliesteri, poliamidi, polistireni, polimetakrilati, epoksidi, poliuretani, polikarbonati i sl. Različite organske skupine pokazuju visoku reaktivnost i kompatibilnost s POSS molekulama u polimernoj matrici, u usporedbi s drugim anorganskim punilima, kao što su gline ili ugljikove nanocijevi.<sup>5,19</sup>

Ugradnja POSS molekula i njihova pravilna disperzija unutar polimerne matrice može dovesti do značajnog poboljšanja svojstava ishodišnog polimera kao što su otpornost na

oksidaciju, mehanička svojstva, smanjenje zapaljivosti uz istovremenu očuvanu obradivost, višu temperaturu staklastog prijelaza, povećana toplinska stabilnost i propusnost kisika, i smanjena dielektrična konstanta. POSS materijali ometaju kristalizaciju osnovnog polimera, zbog njihove unutarnje anorganske Si-O jezgre koja olakšava provođenje Li-iona.<sup>4,5</sup>

POSS pokazuje mnoge prednosti nad drugim vrstama punila, kao što su niska gustoća, mogućnost modifikacije površine i mehanička čvrstoća u polimernim nanokompozitima. Za razliku od drugih punila, POSS je molekula, što istraživačima omogućava kombiniranje njihove strukture kaveza nano-veličine, koji su približnih dimenzija kao i polimerni segmenti te modificiranje sastava ovisno o polimernom sustavu u koji se žele dispergirati. Hibridna organsko-anorganska poliedarska struktura čini POSS iznimno toplinski i kemijski otpornim, čak toliko da polimerni kompoziti na bazi POSS-a primjenu imaju u zaštiti svemirskih vozila u visoko oksidirajućem svemirskom okruženju. Naime, iako su organski dijelovi u polimernim materijalima (ugrađeni putem POSS-a) podložni eroziji, reakcija s atomarnim kisikom rezultira stvaranjem tankoslojne mreže SiO<sub>2</sub> koja štiti površinu od daljnje erozije djelovanjem atomarnog kisika.<sup>15,18,19</sup>

### **1.5.1. Proizvodnja poliedarskih oligomernih silseskvioksana**

Prvu uspješnu sintezu definirane POSS strukture izveo je Scott 1946. godine, koja se prvenstveno koristila za električnu izolaciju pri visokim temperaturama, a iako su istraživački timovi radili na razvoju POSS-a od 1960-ih, POSS materijali su se intenzivnije počeli upotrebljavati u posljednjem desetljeću. Stagnacija proizvodnje i primjene POSS molekula prekinuta je 1990-ih godina, otkrićem metode za pripremu POSS-a koji se može polimerizirati. U laboratoriju *Air Force Research Lab u Edwards Air Force Base*, u Californiji, (tadašnji Phillips laboratorij američkih zrakoplovnih snaga) Lichtenhan, Haddad i sur. uspješno sintetiziraju niz linearnih nasumičnih kopolimera na bazi POSS molekule: stiril-POSS, metakrilat-POSS, norbornil-POSS, siloksan-POSS kopolimere. Danas je POSS komercijalno dostupan te je predmet raznih industrijskih i akademskih istraživanja.<sup>19</sup>

POSS materijali se, danas, proizvode sol-gel tehnikama putem hidrolize i kondenzacije trifunkcionalnih monomera RSiX<sub>3</sub>, gdje je X visoko reaktivni supstituent, kao što je Cl ili alkoksilna skupina.<sup>26</sup> Polazna tvar, u reakciji, je najčešće silicijev alkoksid, tetraetoksisilan (TEOS), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Njegovom hidrolizom i kondenzacijom nastaje



SiO<sub>2</sub> mreža. Sol-gel postupkom, anorganska faza nastaje pri niskim temperaturama (ispod 100 °C), čime se izbjegava raspad organske sastavnice u materijalu.<sup>20</sup>

### 1.5.2. Primjena poliedarskih oligomernih silseskvioksana

Interes za polimerne kompozite i hibridne materijale koji sadrže POSS značajno raste posljednjih godina, jer zbog svoje dobro definirane strukture pokazuju izvrsna svojstva. Prednosti POSS-a su, osim navedenih, njihova nehlapljivost, ekološka prihvatljivost, netoksičnost, poboljšana biokompatibilnost te činjenica da su bez mirisa.<sup>26,27</sup>

Zbog svoje bio- i cito- kompatibilnosti, niskog upalnog odgovora i sposobnosti da se lako ugrade u različite polimere, čestu primjenu imaju u biomedicini. Naime, struktura POSS poliedra, sačinjena od Si-O i Si-C veza, podsjeća na silikonsku, što je poželjno u proizvodnji biomaterijala. Tako je, 1960-ih godina, ugrađen prvi implantat u grudi na bazi POSS-a, upravo zbog svoje inertnosti i niskog upalnog odgovora. Biostabilnost je jedna od najvećih prednosti POSS materijala, koju su pokazali u 70-dnevnom testu. Tijekom tog perioda, materijali su bili izloženi hidrolizi i oksidaciji te po završetku testa nisu pokazali značajnu razliku u elastičnosti. Tako, nanostrukture na bazi POSS-a, imaju potencijalnu primjenu i u područjima poput farmaceutske industrije (ovojnica tableta za kontrolirano oslobađanja lijeka), u dentalnoj medicini, u proizvodnji biomedicinskih uređaja i inženjeringu tkiva. BODIPY (naziv za spoj C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>BN<sub>2</sub>F<sub>2</sub> koji je derivat POSS-a) je uobičajeno korišten fluorescentni marker stanične membrane, koji se može lako konjugirati s različitim sustavima za praćenje stanične migracije.<sup>26,27</sup>

Daljnji interes za primjenu POSS-a leži u tome da se u njihov kavez, odnosno strukturu lako mogu ugraditi prijelazni metali. Takvi materijali imaju geometrijski dobro definirano katalitičko središte te mogu biti visoko selektivni i aktivni katalizatori za organske reakcije, kako u homogenoj tako i u heterogenoj katalizi, kao što su reakcije polimerizacije alkena, epoksidacije i metateze.<sup>26,27</sup>

Nadalje, neka od drugih područja primjene materijala temeljenih na POSS-u su u proizvodnji materijala niske dielektrične konstante, uređaja s organskim svjetlosnim diodama, kao katalizator i membrane gorivnih ćelija i baterija. Dalje, korišteni su za proizvodnju novih otpornika za materijale za litografiju elektroničkih zraka i visokotemperaturna maziva. Ostala područja primjene uključuju, ljepljiva visokih performansi, usporivače plamena, aerogelove, optičke senzore i materijale s prisjetljivosti

oblika. S druge strane, izazovi s tendencijom aglomeriranja poliedarskih oligomernih silseskvioksana zahtjeva dodatna istraživanja u svrhu razvoja i unapređenja načina sinteze njihovih nanostrukturiranih kompozita s polimerima.<sup>19,24</sup>

## **1.6. Metode analize**

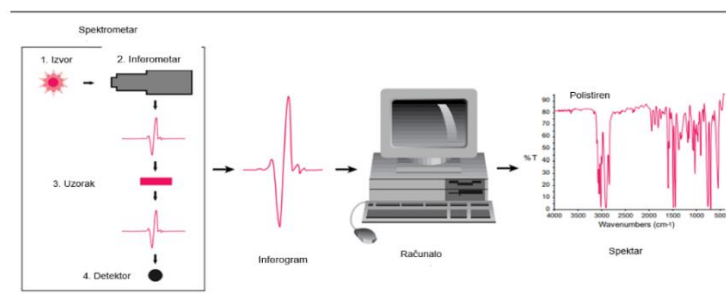
### **1.6.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom**

FT-IR je skraćena od engleske riječi *Fourier Transform Infra Red*, odnosno na hrvatskom, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom te je najčešće korištena metoda za ispitivanje strukture materijala pomoću infracrvenog (engl. *infrared*, IR) spektra. Infracrvena spektroskopija je najčešće korištena metoda laboratorijske analize materijala više od sedamdeset godina.<sup>28</sup>

Pri izvođenju eksperimenata putem infracrvene spektroskopije, infracrveno zračenje prolazi kroz uzorak, pri čemu dio zračenja uzorak apsorbira, a dio zračenja prolazi kroz uzorak. Dobiveni spektar predstavlja apsorbirano ili propušteno zračenje te se stvara tzv. "otisak prsta" uzorka s apsorpcijskim pikovima koji odgovaraju frekvencijama vibracija veza između atoma unutar molekule. Svaka molekula je jedinstvena kombinacija atoma te dva spoja ne proizvode jednak infracrveni spektar, odnosno svaka molekula ima jedinstven "otisak prsta". Stoga je infracrvena spektroskopija iznimno korisna analitička metoda. Dobiveni spektar se grafički najčešće prikazuje kao intenzitet propuštenog zračenja u ovisnosti o frekvenciji. Analiza uzorka putem ove metode daje iznimno značajne informacije: omogućuje identifikaciju nepoznatih materijala, određuje kvalitetu ili konzistenciju uzorka kao i količinu (kvantitet) komponenti u smjesi.<sup>28</sup>

Nadalje, FT-IR spektroskopija je korisnija metoda analize u odnosu na disperzivne ili filtarske metode infracrvenog zračenja iz nekoliko razloga:

- nedestruktivna je metoda;
- pruža precizne rezultate mjerenja i ne zahtijeva vanjsku kalibraciju;
- može povećati brzinu, prikupljajući rezultate skeniranja svake sekunde;
- može povećati osjetljivost (skeniranja od jedne sekunde se mogu pridodati jedan drugom kako bi se uklonio šum);
- ima veću optičku propusnost;
- relativno je jednostavna za korištenje.<sup>28</sup>



Slika 12. Osnovni instrumenti za FT-IR metodu analize<sup>28</sup>

Uobičajena instrumentacija za FT-IR analizu se sastoji od (slika 12):

1. Izvora (engl. *source*): Infracrvena energija emitira se iz izvora užarenog crnog tijela. Ovaj snop prolazi kroz otvor koji kontrolira količinu energije kojoj je uzorak izložen.

2. Interferometar (engl. *interferometer*): Zraka ulazi u interferometar gdje se odvija "spektralno kodiranje". Rezultirajući signal interferograma tada izlazi iz interferometra.

3. Uzorak (engl. *sample*): Zraka ulazi u odjeljak za uzorke gdje se prenosi ili reflektira s površine uzorka, ovisno o vrsti analize koja se provodi. Uzorak apsorbira specifične frekvencije energije, koje su karakteristične za svaki pojedini uzorak.

4. Detektor (engl. *detector*): Zraka prolazi do detektora za konačno mjerenje i analizu. Detektori su posebno dizajnirani za mjerenje signala interferograma.

5. Interferogram (engl. *interferogram*): Rezultirajući signal čija svaka podatkovna točka ima informaciju o svakoj infracrvenoj frekvenciji koji dolazi iz izvora. Izmjereni signal interferograma ne može se interpretirati direktno, već se "dekodira" putem matematičke tehnike koja se zove Fourierova transformacija.

6. Računalo (engl. *computer*): Izmjereni signal se digitalizira i šalje na računalo gdje se putem Fourierove metode transformacije analizira apsorbirana frekvencija. Konačni infracrveni spektar se zatim prikazuje korisniku.

Prije snimanja IR spektra uzorka, potrebno je snimiti spektar pozadine koji uređaj automatski oduzima od spektra uzorka. Dakle, sve prisutne spektralne značajke odnose se samo na uzorak. Jednom izmjerena pozadina može se koristiti za više mjerenja jer je ovaj spektar karakterističan za sam instrument.<sup>28</sup>

## 1.6.2. Toplinske metode analize

Toplinske metode istraživanja našle su široku primjenu posljednjih desetljeća. Služe kao eksperimentalne metode za karakterizaciju sustava (elementa, spoja ili smjesa), a djeluju tako da, pri visokim temperaturama, mjere promjene fizikalno-kemijskih svojstava, kao funkciju povišenja temperature.

Dvije metode koje su korištene za potrebe ovog rada su:

- diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC)
- termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA)

Druge metode koje spadaju u ovu definiciju uključuju mjerenje promjena volumena ili tlaka plina, promjena u čvrstom volumenu, promjene u električnom otporu, promjene u ultraljubičastom, vidljivom ili infracrvenom prijenosu ili refleksiji.<sup>29,30</sup>

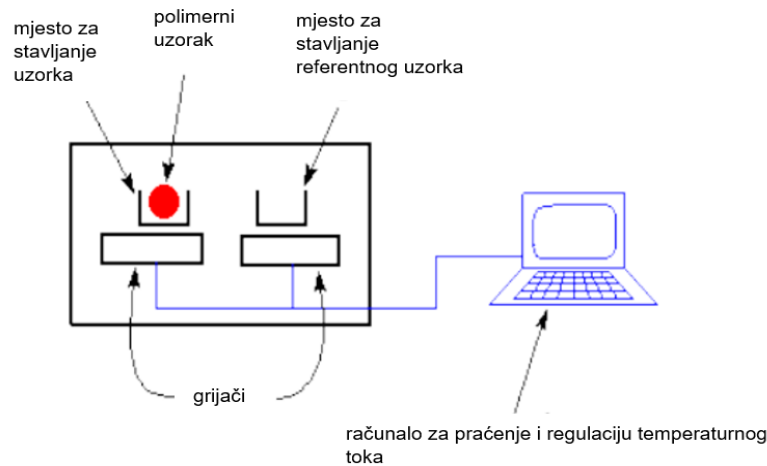
Ove metode daju informacije koje se odnose na određene fizikalne (kristalni prijelaz, prijelaz drugog reda, fuzija, isparavanje, sublimacija, apsorpcija, adsorpcija, desorpcija) te kemijske pojave (kemisorpcija, desolvatacija (posebno dehidratacija), raspad, oksidativna razgradnja, reakcije čvrstog stanja, reakcije krutina/plin (npr. oksidacija ili redukcija)).<sup>30</sup>

### 1.6.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Prema definiciji, diferencijalna pretražna kalorimetrija je termodinamički alat za izravnu procjenu pretvorbe toplinske energije, koja se javlja u uzorku uslijed povećanja ili snižavanja temperature u vremenskoj ovisnosti. Kalorimetrija se posebno primjenjuje za praćenje promjena faznih prijelaza i primarna je tehnika za mjerenje toplinskih svojstava materijala te uspostavljanje veze između temperature i specifičnih fizikalnih svojstava tvari. Također, jedina je metoda za izravno određivanje entalpije promatranog procesa. Kalorimetri se često koriste u kemiji, biokemiji, biologiji stanica, biotehnologiji, farmakologiji, a od nedavno i u nanoznanosti za mjerenje termodinamičkih svojstava biomolekula i materijala nanoveličine. Među raznim vrstama kalorimetara, najčešće korišten je diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC).<sup>31</sup>

Diferencijalni pretražni kalorimetar mjeri količinu topline koju je potrebno dovesti ili odvesti kako bi uzorak i referentni materijal ostali pri istoj temperaturi tijekom narinutog

temperaturnog programa. Uređaj je priključen na računalo putem kojeg se prati i regulira toplinski tok (slika 13).<sup>31</sup>



Slika 13. Osnovna instrumentacija za DSC analizu<sup>32</sup>

Prema mehanizmu rada, kalorimetri se mogu podijeliti na:

- kalorimetar s toplinskim protokom, gdje su uzorak i prazna referentna posuda zajedno postavljaju na termoelektrični disk unutar peći koja se zagrijava linearnom brzinom zagrijavanja. Zbog toplinskog kapaciteta ( $C_p$ ) uzorka, dolazi do temperaturne razlike, koja se mjeri površinskim termoelementima, a posljedični protok topline određen je toplinskim ekvivalentom Ohmovog zakona:

$$q = \frac{\Delta T}{R} \quad (2)$$

gdje je:

$q$  - toplinski tok uzorka,

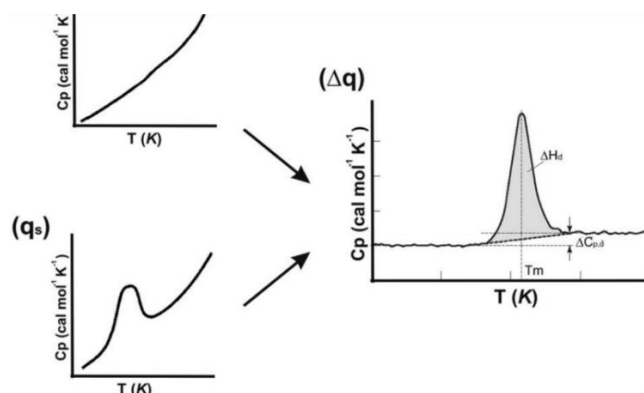
$\Delta T$  - temperaturna razlika između uzorka i referentne vrijednosti,

$R$  - otpor termoelektričnog diska.

- kalorimetar s kompenziranom snagom, gdje su posude s uzorkom i referentna posuda smještene su u zasebne peći koje se zagrijavaju zasebnim grijačima. Pri izvođenju eksperimenta, mjeri se razlika u toplinskoj snazi koja je potrebna za održavanje uzorka i reference pri istoj temperaturi, a prikazana je grafički kao funkcija temperature ili vremena.

Pri izvođenju DSC eksperimenta, temperature uzorka i reference jednoliko se povećavaju tijekom vremena. Razlika u ulaznoj energiji potrebnoj da se temperatura uzorka uskladi s temperaturom referentnog materijala, bila bi količina topline koju apsorbira ili oslobodi

molekula u uzorku (tijekom endoternog, odnosno egzoternog procesa). S obzirom na to da je više energije potrebno dovesti da se promatrani uzorak dovede na određenu temperaturu, nego za referentnu, dolazi do odstupanja krivulje od bazne linije (slika 14).



Slika 14. Primjer rezultata eksperimenta izvedenog putem DSC tehnike<sup>31</sup>

Slika 14 prikazuje da je količina topline potrebna za povećanje temperature za isti prirast temperature ( $\Delta T$ ) uzorka ( $q_s$ ) veća od one potrebne za referentni uzorak ( $q_r$ ) zbog viška topline koju apsorbiraju molekule u uzorku ( $\Delta q$ ). Rezultat DSC skeniranja s referencom oduzetom od uzorka pokazuju kako se taj višak topline mijenja kao funkcija temperature  $T/K$ .  $\Delta H_d$  označava promjenu entalpije tijekom faznog prijelaza,  $\Delta C_p$  promjenu specifičnog toplinskog kapaciteta,  $T_m$  talište.<sup>31</sup>

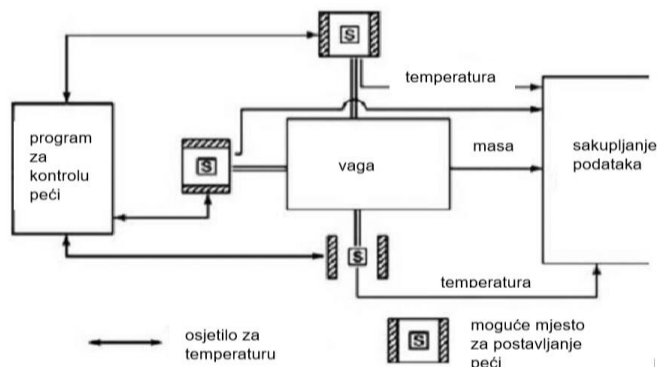
U posljednjim desetljećima, razne tehnike temeljene na DSC-u razvijene su za poboljšanje metoda mjerenja biomolekularnih reakcija. Najpoznatije od njih su konvencionalni DSC, mikroelektromehanički sustavi (MEMS)-DSC, infracrveni (IR) grijani DSC, modulirani temperaturni DSC (MTDSC), modulirani DSC s protokom plina (GFMDSC), paralelni nano-DSC (PNDSC), kalorimetrija perturbacije tlaka (PPC), samoreferentni DSC (SRDSC) i DSC visokih performansi (HPer).<sup>31</sup>

### 1.6.2.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom se mjeri promjena mase uzorka kada je izložen odgovarajućem temperaturnom programu. Rezultati termogravimetrijske analize služe za procjenu toplinske stabilnosti te su prikladan način za opisivanje toplinske razgradnje. Istraživanja toplinske razgradnje važna su za razumijevanje obrade, skladištenja i uporabe polimera. Temperatura pri kojoj započinje reakcija razgradnje, ovisi o mnogim varijablama, od kojih je brzina zagrijavanja možda najvažnija. Ova analiza primjenu nalazi u raznim istraživanjima pirolize i ponašanja krutih tvari pri povišenim

temperaturama.<sup>33</sup> Termogravimetrija ne pruža informacije o kristalnom prijelazu, taljenju i onim reakcijama u čvrstom stanju koje se odvijaju bez promjene mase.<sup>30</sup>

Osnovna instrumentacija potrebna za termogravimetrijsku analizu (slika 15) je precizna vaga i peć koja je programirana pomoću računala, za linearni porast temperature s vremenom. Rezultati se prikupljaju i spremaju u računalo priključeno na termovagu.<sup>30</sup>



Slika 15. Osnovna instrumentacija za TG analizu<sup>34</sup>

Ovaj proces je uspješno zamijenio ručno vaganje te je danas uobičajeno automatsko kontinuirano snimanje mase i temperature. Ovakav kontinuirani zapis mase i temperature osigurava da se nijedna karakteristika krivulje gubitka mase/temperature ne previdi. Rezultati termogravimetrijskog ispitivanja mogu biti prikazani u obliku dvije vrste krivulja. Jedna je krivulja promjene mase u odnosu na promjenu temperature (ili vremena), koja se naziva termogravimetrijska krivulja, dok je druga krivulja, krivulja brzine gubitka mase u odnosu na temperaturu i naziva se diferencijalom termogravimetrijskom krivuljom.<sup>30</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali

Za pripravu nanokompozitnih polimernih elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB, polimernih elektrolita PEO/LiBOB i polimernih nanokompozita PEO/APHIB-POSS korišteni su sljedeći materijali:

- Polimer: poli(etilen-oksidi), PEO viskozitetnog prosjeka molekulske mase  $1 \cdot 10^6$ , proizvođača Sigma Aldrich, SAD
- Nanopunilo: Aminopropil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan, APHIB-POSS (slika 9), proizvođača Hybrid Plastics, SAD
- Sol: Litijev bis(oksalato)borat, LiBOB,  $\text{LiBC}_4\text{O}_8$ ,  $M_v=193,79 \text{ g mol}^{-1}$ , proizvođača Sigma Aldrich, SAD

### 2.2. Priprava uzoraka

Nanokompozitni polimerni elektroliti PEO/APHIB-POSS/LiBOB pripremljeni su prema masenim udjelima PEO/POSS te molarnim omjerima kisikovih atoma i litijevih iona EO/Li navedenih u tablici 1.

Tablica 1. Sastav nanokompozitnih polimernih elektrolita

Maseni udjeli PEO/POSS	99/1	95/5	90/10
Molarni omjer EO/Li	20/1 16/1 12/1	20/1 16/1 12/1	20/1 16/1 12/1

Primjer proračuna za PEO/APHIB-POSS/LiBOB = 95/5 i EO/Li = 16/1:

$$M_{PEO} = 10^6 \text{ g mol}^{-1}$$
$$N_{ponavljanih \text{ jedinica}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})} = \frac{10^6}{2 \times 12 + 4 \times 1 + 16} = \frac{10^6}{24 + 4 + 16} = 22700,15$$

$$m_{uk} = 0,12 \text{ g}$$



$$m_{PEO}/m_{POSS} = 95\%/5\%$$

$$m_{PEO} = 0,12 \text{ g} \times 0,95 = 0,114 \text{ g}$$

$$m_{POSS} = 0,12 \text{ g} \times 0,05 = 0,006 \text{ g}$$

$$n_{PEO} = \frac{m}{M} = \frac{0,114 \text{ g}}{10^6 \text{ g mol}^{-1}} = 1,14 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} n_O &= 1,14 \times 10^{-7} \text{ mol} \times N_{pon.jed.} = 1,14 \times 10^{-7} \text{ mol} \times 22700,15 \\ &= 0,0025878171 \text{ mol} = 2,58 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

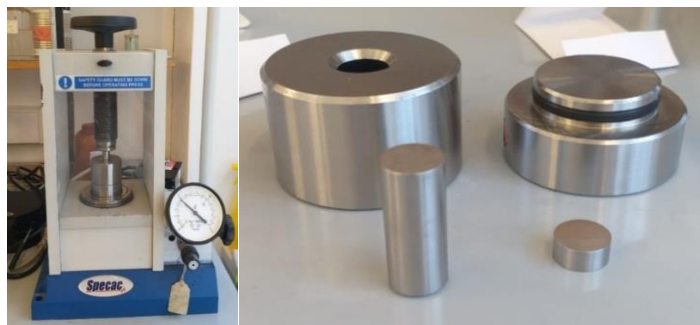
$$n_O : n_{Li} = 16 : 1$$

$$n_{Li} = \frac{2,58 \times 10^{-3} \text{ mol}}{16} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m_{Li} = n_{Li} \times M_{Li} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 193,79 \text{ g mol}^{-1} = 0,0313433 \text{ g}$$

Prema istim omjerima (tablica 1) pripremljeni su polimerni nanokompoziti PEO/APHIB-POSS i polimerni elektroliti PEO/LiBOB.

Uzorci su pripremljeni statičkom metodom interkalacije iz taljevine. Potrebna količina komponenti je odvagana i homogenizirana miješanjem u tarioniku u trajanju od 5 min. Nakon toga uzorci su prešani u hidrauličkoj preši (slika 16) u periodu od 1 min, pod opterećenjem od 5 t, pri čemu su nastale pastile (slika 17) promjera 13 mm.



Slika 16. Hidraulička preša i pripadajući kalup



Slika 17. Pastile uzorka

Konačno, interkalacija iz taljevine izvršena je u vakuum sušioniku, u periodu od 8h, pri temperaturi 90 °C. Dobiveni uzorci analizirani su i karakterizirani primjenom FT-IR DSC, TG analize. Rezultati su prikazani kao funkcija molarnog omjera EO/Li i količine dodanog APHIB-POSS nanopunila.

## 2.3. Metode analize i aparatura

### 2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR) ispitivane su interakcije između polimera (PEO), soli (LiBOB) i nanopunila (APHIB-POSS) na FT-IR spektrometru (Perkin Elmer, SAD) (slika 18).



Slika 18. FT-IR uređaj s dodatkom za snimanje HATR tehnikom

Ovaj spektrometar ima mogućnost analize krutih, kapljevutih i plinovitih uzoraka primjenom odgovarajućih dodataka osnovnoj postavci uređaja. Za analizu krutih uzoraka (pastila), najprikladnije je koristiti tehniku horizontalne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na ZnSe kristalu s kutom upadne zrake od 45° (slika 19).



Slika 19. ZnSe 45° kristal u FT-IR uređaju

Ispitivanje je provedeno u području valnih duljina  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  uz rezoluciju  $4\text{ cm}^{-1}$ . Uređaj snima spektar pozadine (engl. *background*) koji onda automatski oduzima od spektra uzorka. Uzorak koji se postavlja na kristal treba biti ravan, kako bi se ostvario što bolji kontakt između uzorka i kristala, odnosno kako bi se dobio što kvalitetniji spektar. Analiza karakterističnih vibracijskih vrpca dobivenih FT-IR spektara uzoraka provedena je pomoću *Spectrum One* računalnog programa.

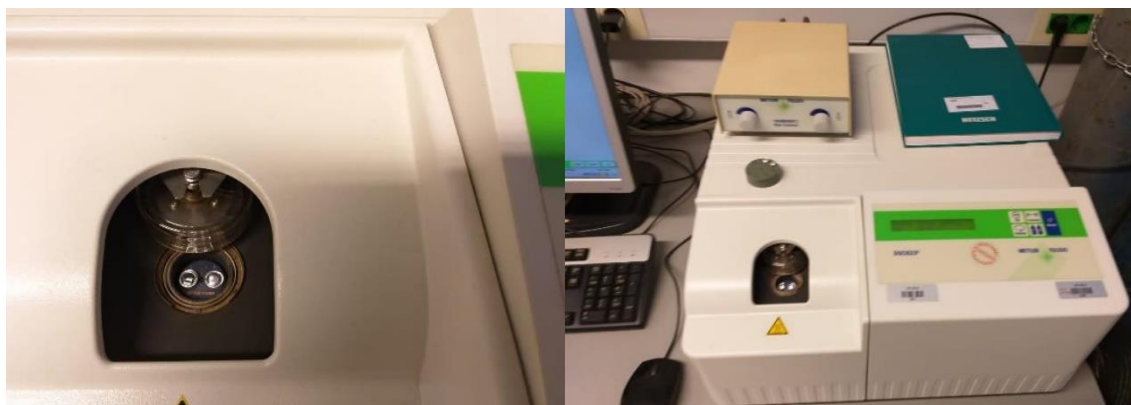
### 2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određivane su toplinske karakteristike PEO/APHIB-POSS/LiBOB i PEO/POSS nanokompozita i PEO/LiBOB sustava, pomoću DSC uređaja 823<sup>e</sup> (Mettler Toledo, Švicarska) u struji dušika ( $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ). Kalibracija uređaja provedena je indijem, a sustav je stabiliziran 1 sat prije početka rada. Pripravljene uzorci, približne mase 15 mg, zatvoreni su u aluminijske posude pomoću preše (slika 20), s probušenim poklopcem (zbog ispuštanja plinovitih produkata).



Slika 20. Preša za pripremanje uzoraka za DSC analizu

Aluminijska posuda s uzorkom stavljena je na lijevu stranu mjernog osjetila, a na desnu stranu osjetila prazna aluminijska posuda (bez probušenog poklopca), kao referentni uzorak (slika 21).

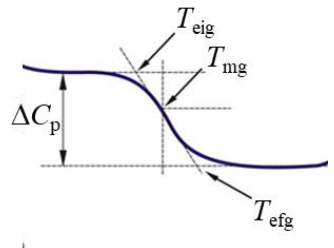
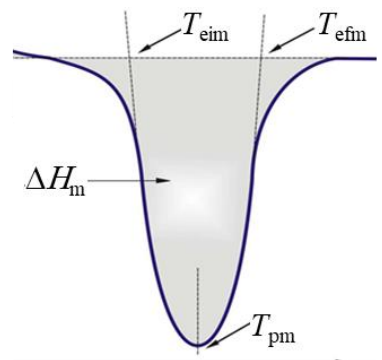
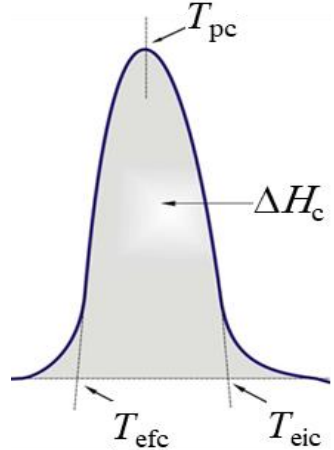


Slika 21. a) Mjerno osjetilo i b) DSC uređaj

Pri pokretanju mjerenja, svi analizirani uzorci prvo su ohlađeni od 25 °C do -90 °C brzinom 20 °C min<sup>-1</sup> te su pri toj temperaturi zadržani 5 minuta. Zatim su zagrijani do 120 °C, također brzinom 20 °C min<sup>-1</sup> (krivulja prvog zagrijavanja) i pri toj temperaturi zadržani 10 minuta. Nakon toga, uzorci su ohlađeni do -90 °C brzinom 20 °C min<sup>-1</sup> (krivulja hlađenja) te su pri toj temperaturi zadržani 5 minuta. Konačno, uzorci su još jednom zagrijani na 120 °C brzinom 20 °C min<sup>-1</sup> (krivulja drugog zagrijavanja) i zadržani 10 minuta pri toj temperaturi.

Dobivene DSC krivulje svedene su na jediničnu masu, tj. normalizirane, a rezultatna krivulja analize prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Prema normi<sup>35,36</sup>, toplinske značajke DSC krivulja (tablica 2) određene su iz krivulja hlađenja i krivulja drugog zagrijavanja. Snimanje i obrada podataka provedena je pomoću STARe software-a.

Tablica 2. Značajke DSC krivulje

Značajka/Metoda	Oznaka	Metoda
<b>Staklište /</b> HRN ISO 11357-2: 2009 <sup>35</sup>	Ekstrapolirana početna temperatura, $T_{eig} / ^\circ\text{C}$ „Midpoint“ temperatura, $T_{mg} / ^\circ\text{C}$ Ekstrapolirana konačna temperatura, $T_{efg} / ^\circ\text{C}$	
	$\Delta c_p$ - promjena specifičnog kapaciteta staklišta / $\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	
<b>Talište /</b> HRN ISO 11357-3: 2009 <sup>36</sup>	Ekstrapolirana početna temperatura taljenja, $T_{eim} / ^\circ\text{C}$ Temperatura u minimumu taljenja, $T_{pm} / ^\circ\text{C}$ Ekstrapolirana konačna temperatura taljenja, $T_{efm} / ^\circ\text{C}$	
	Entalpija taljenja, $\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$ Stupanj kristalnosti, $X_c / \%$	
<b>Kristalište /</b> HRN ISO 11357-3: 2009 <sup>36</sup>	Ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije, $T_{eic} / ^\circ\text{C}$ Temperatura u maksimumu kristalizacije, $T_{pc} / ^\circ\text{C}$ Ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije, $T_{efc} / ^\circ\text{C}$	
	Entalpija kristalizacije, $\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$	

Stupanj kristalnosti je izračunat prema jednadžbi (3):

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \times w} \times 100 \quad (3)$$

gdje je:

$\Delta H_0$  - entalpija taljenja po jedinici mase za 100% kristalni PEO i iznosi  $205 \text{ J g}^{-1}$

$w$  - maseni udio PEO u uzorku.<sup>37</sup>

Stupanj kristalnosti izravno je proporcionalan  $\Delta H_m$  za kristalni polimer pri istim uvjetima DSC analize.

### 2.3.3. Termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja polimernog nanokompozita provedena je pomoću aparature za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD) (slika 22).

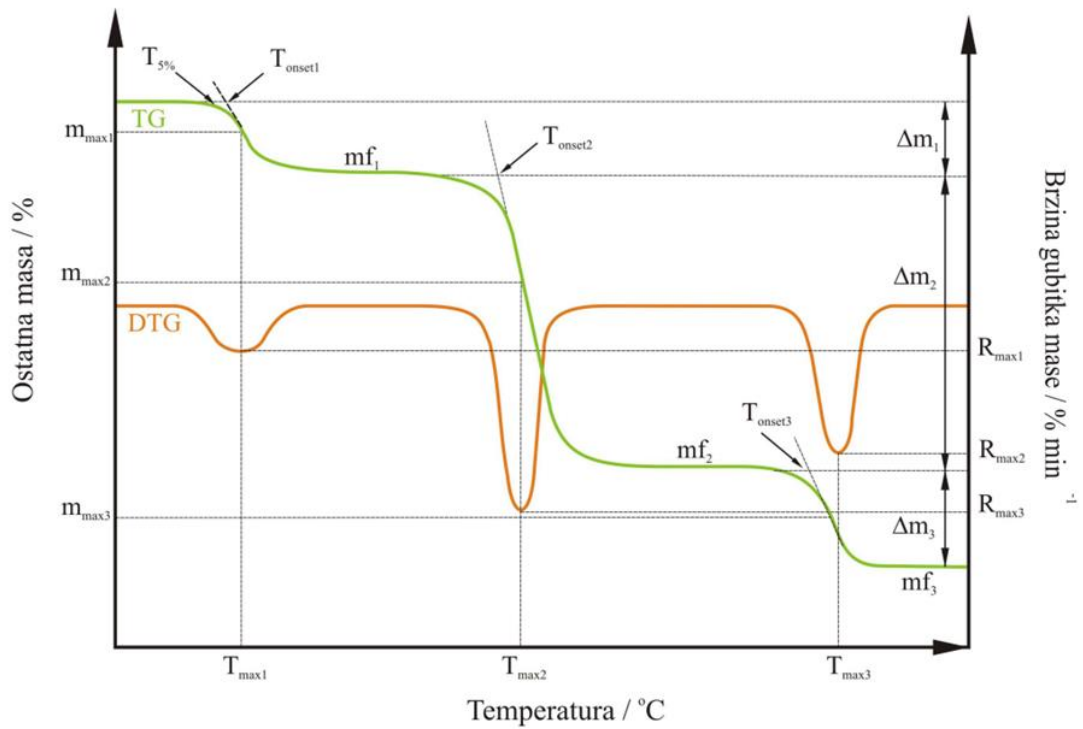


Slika 22. Aparatura za termogravimetrijsku analizu Perkin-Elmer Pyris 1 TGA

Analiza je provedena u temperaturnom području od  $50$  do  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , u struji dušika, pri brzini zagrijavanja od  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Rezultantna krivulja pokazuje promjenu mase pri promjeni temperature. Analizom termogravimetrijske (TG) i derivirane termogravimetrijske (DTG) krivulje određuju se karakteristike stupnjeva razgradnje (slika 23), a izražene su kao:

- početna temperatura razgradnje,  $T^{\circ}$ ,
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje,  $T_{\max}$ ,
- ostatna masa pri maksimalnoj brzini razgradnje,  $m_{\max}$
- maksimalna brzina razgradnje,  $R_{\max}$
- gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju,  $\Delta m$
- ostatna masa uzorka na kraju procesa razgradnje,  $m_f$ <sup>38</sup>

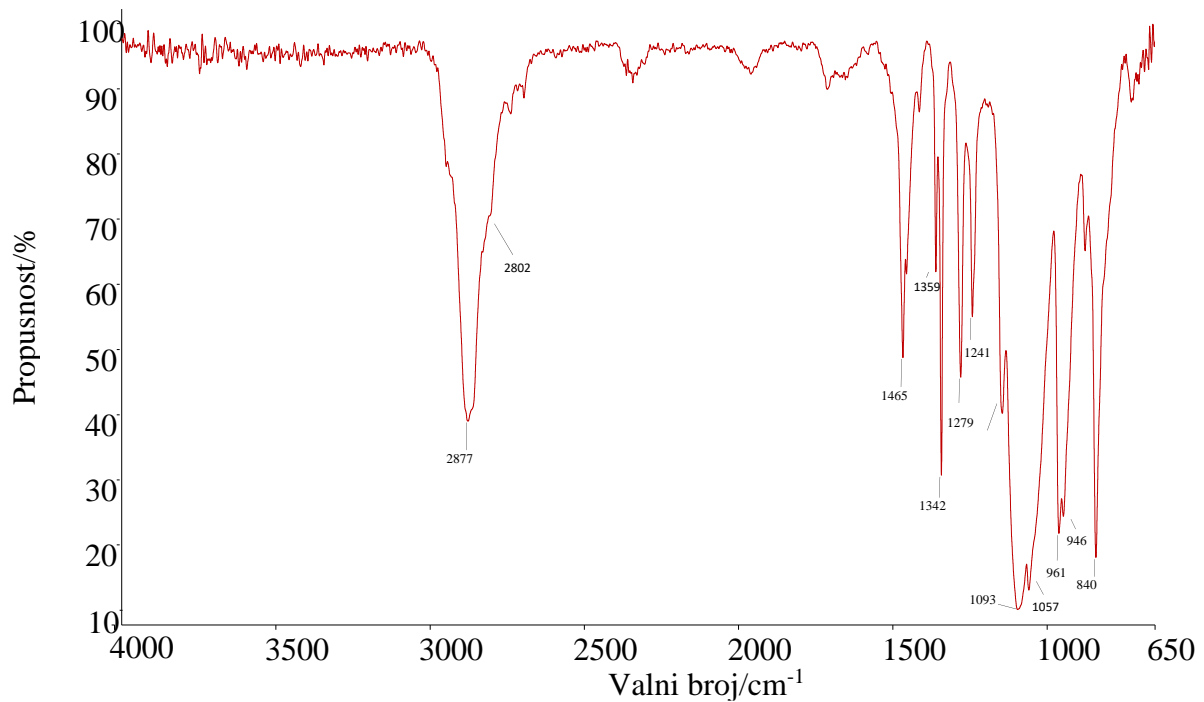


Slika 23. Određivanje značajki TG i DTG krivulja<sup>38</sup>

## 3. REZULTATI

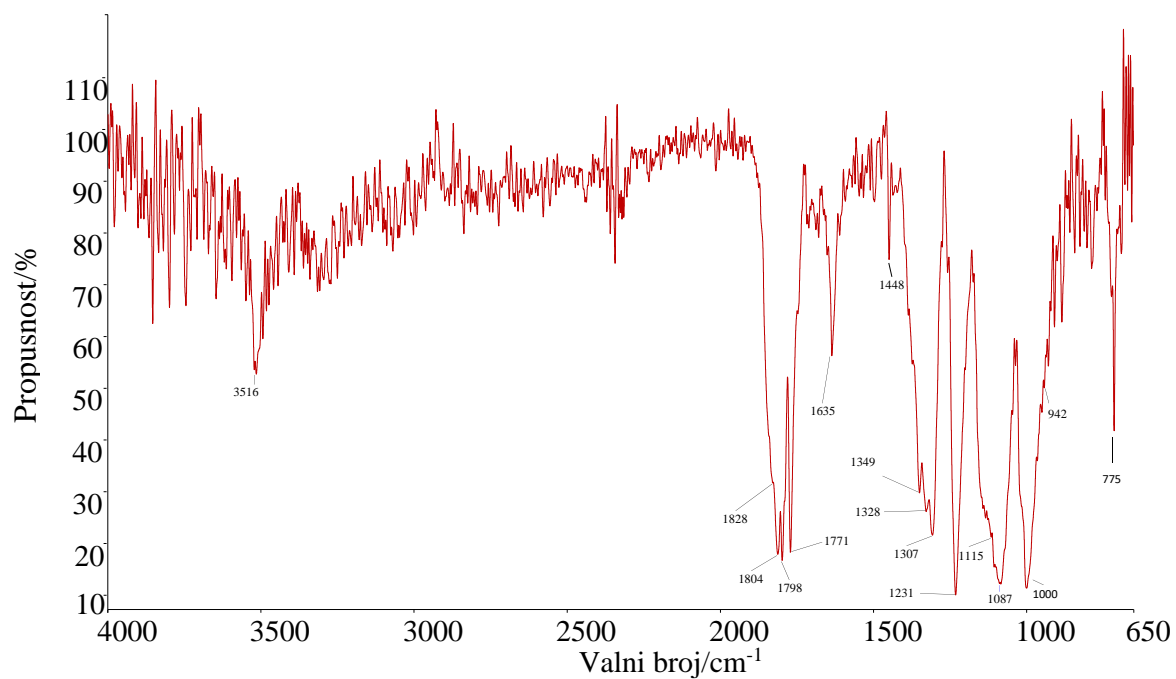
### 3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Slika 24. FT-IR spektar čistog PEO-a (slika 24), LiBOB-a (slika 25), APHIB-POSS-a (slika 26) kao i nanokompozitnih polimernih elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB (slike 27 - 35), polimernih elektrolita PEO/LiBOB (slike 36 - 38), kao i polimernih nanokompozita PEO/APHIB-POSS (slike 39 - 41), snimljeni su u području valnih brojeva od 4000 do 650  $\text{cm}^{-1}$ . Valni brojevi najvažnijih vibracijskih vrpce navedeni su u Tablica 3.

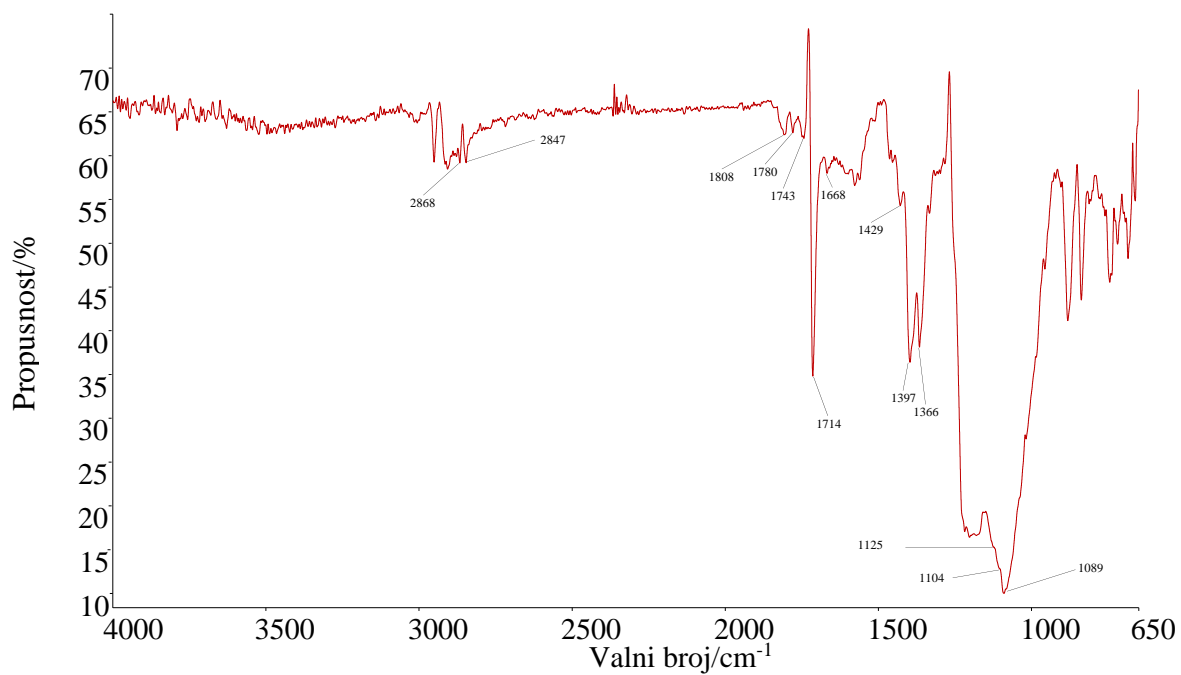


Slika 24. FT-IR spektar čistog PEO-a

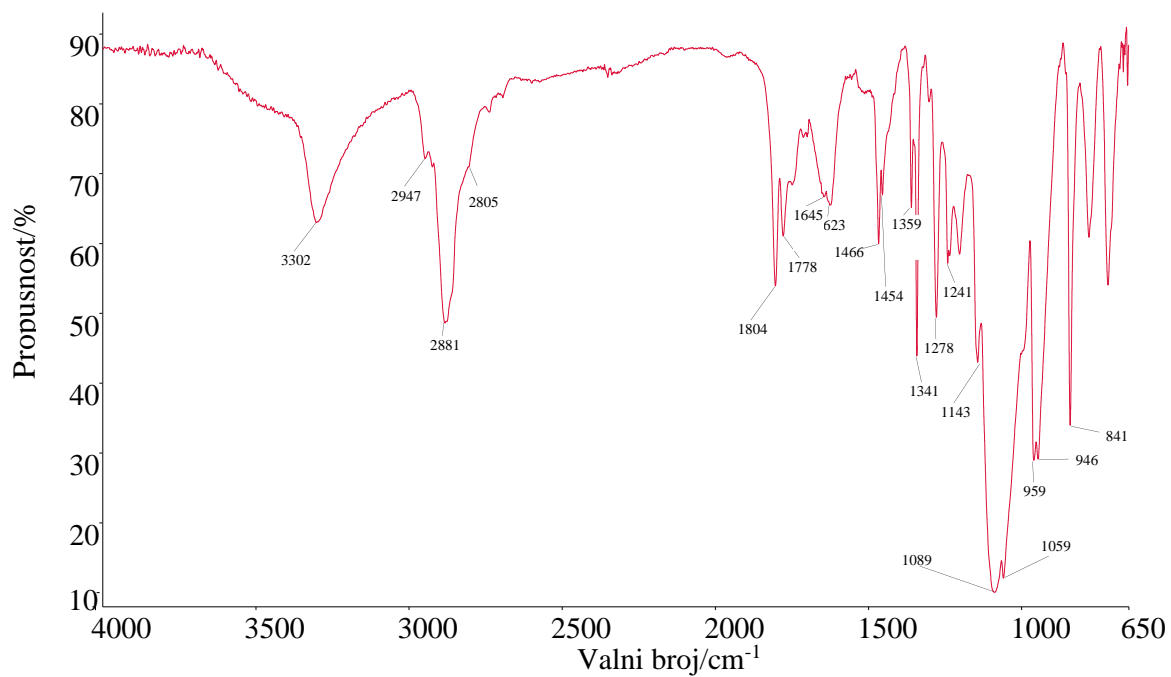




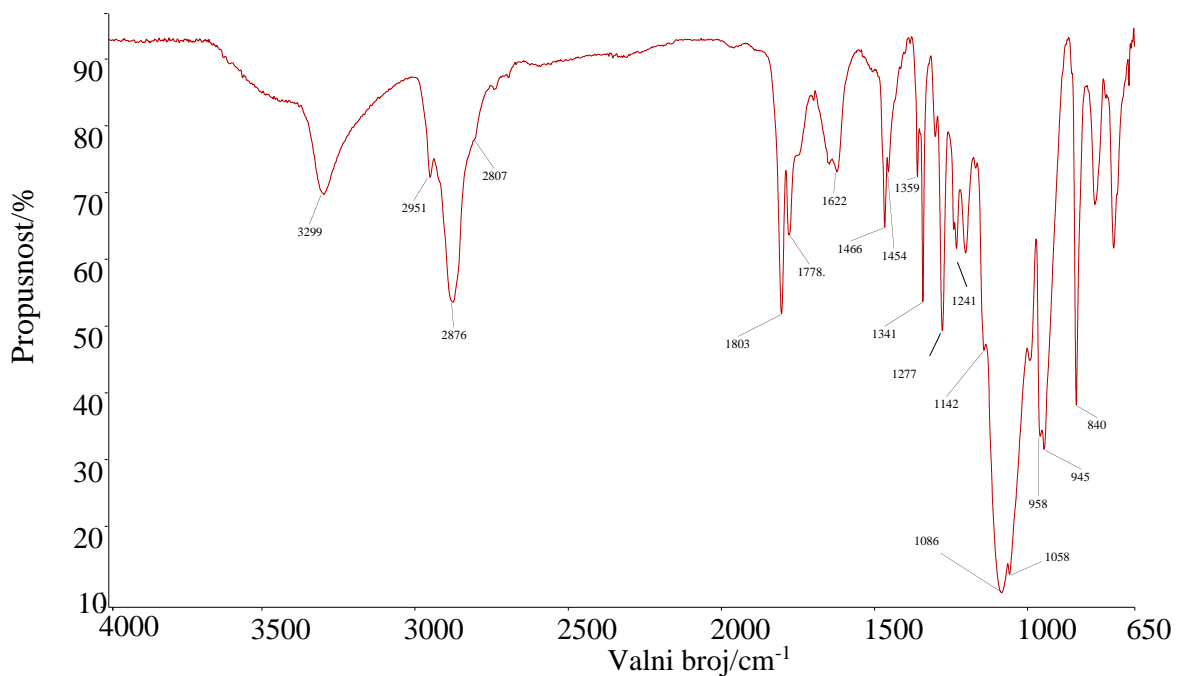
Slika 25. FT-IR spektar čistog LiBOB-a



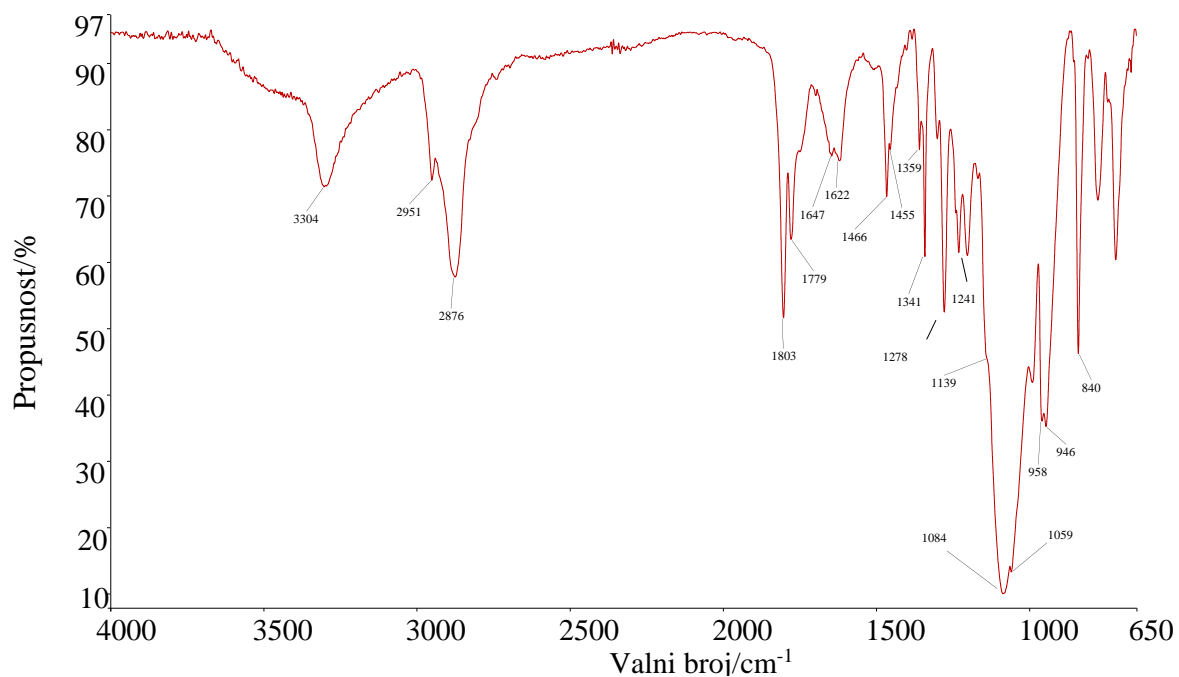
Slika 26. FT-IR spektar čistog POSS-a



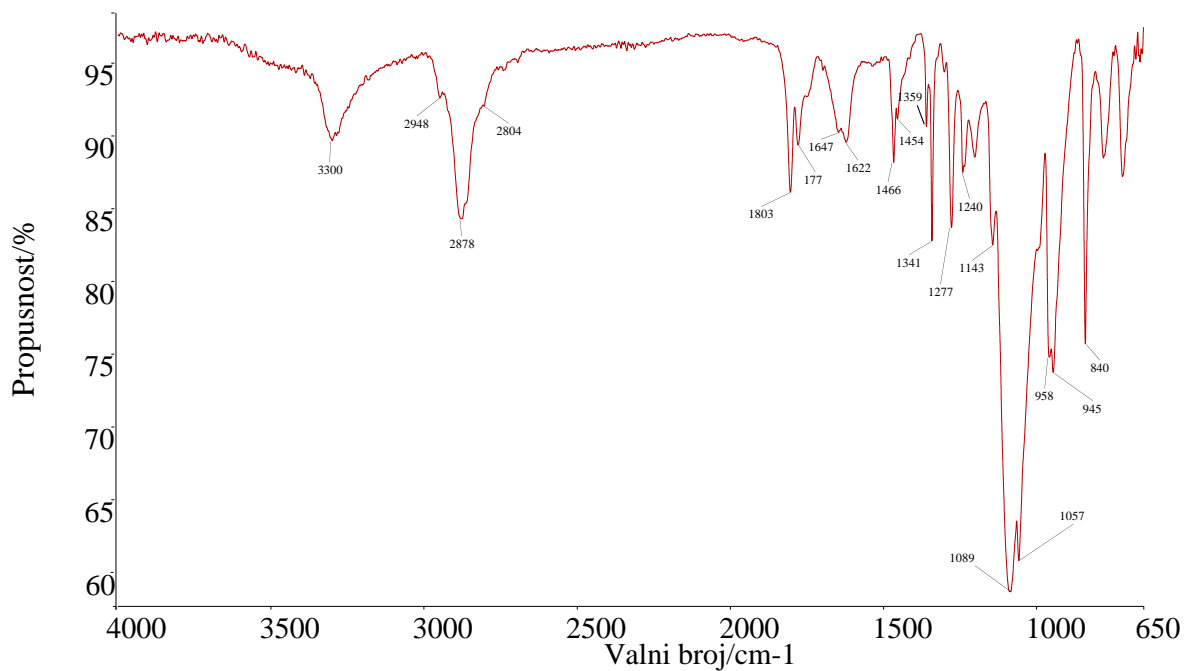
Slika 27. FT-IR spektar nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 99/1/12



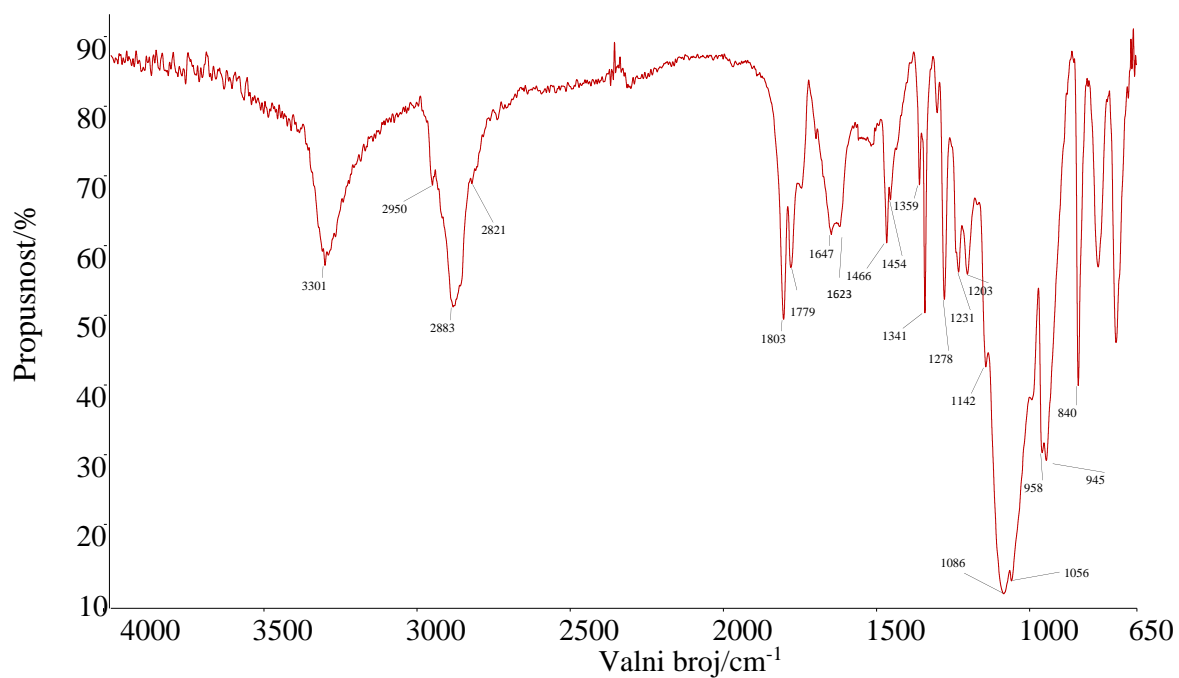
Slika 28. FT-IR spektar nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 95/5/12



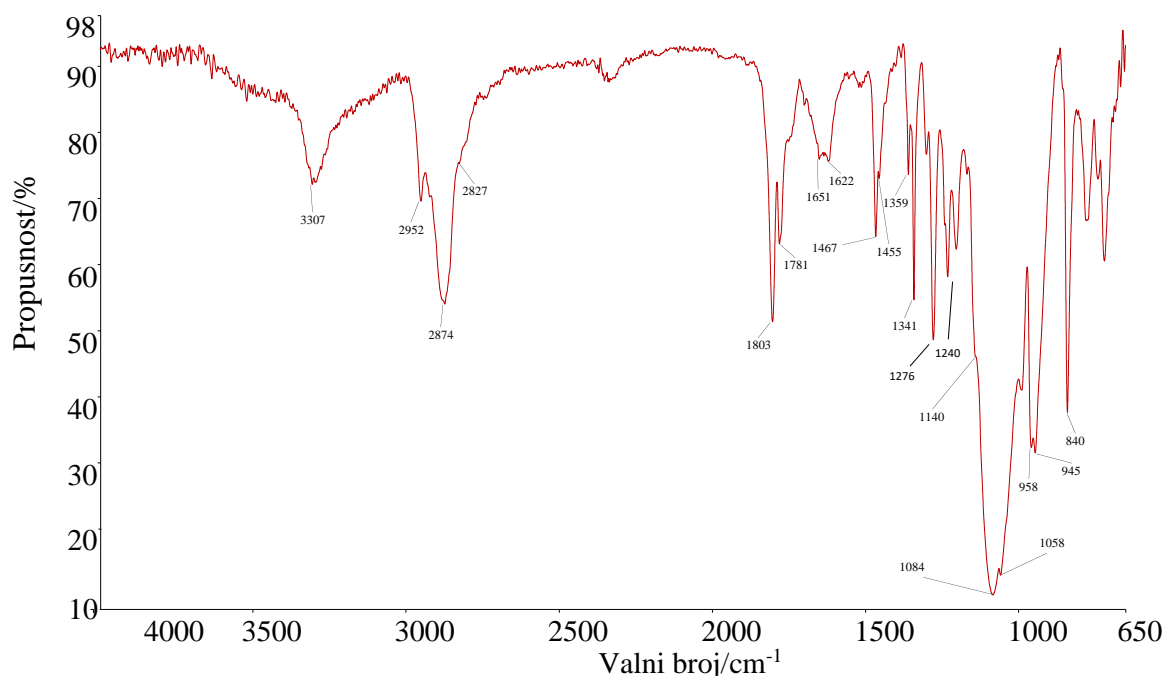
Slika 29. FT-IR spektar nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 90/10/12



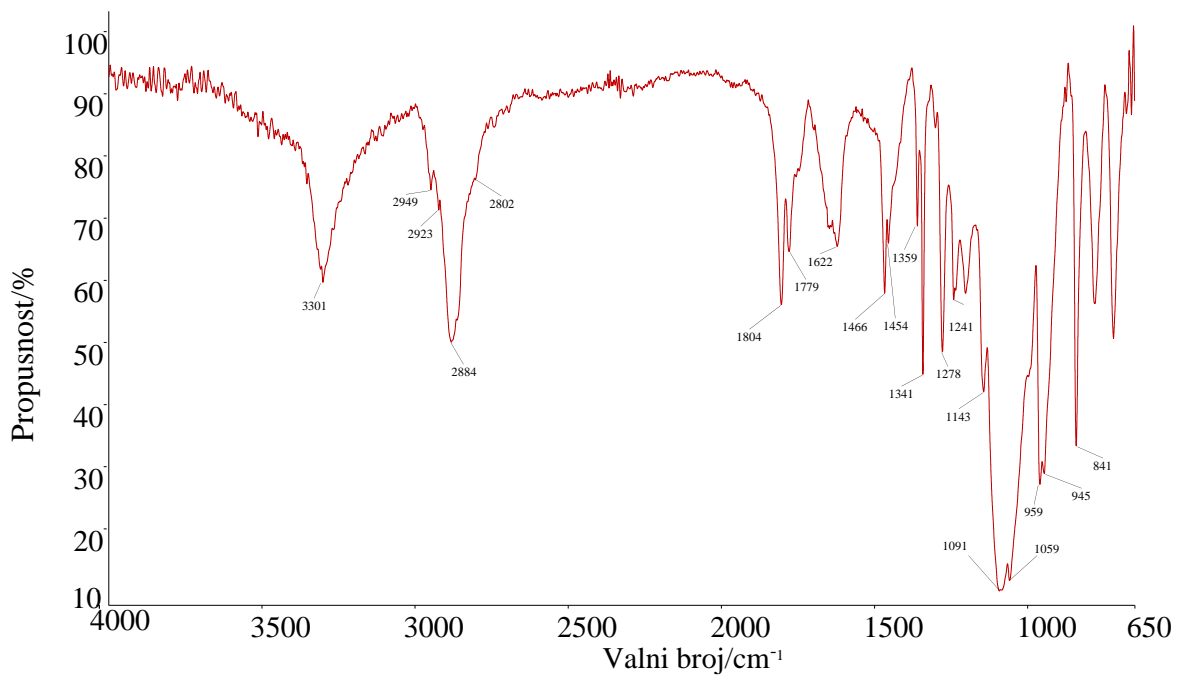
Slika 30. FT-IR spektar nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 99/1/16



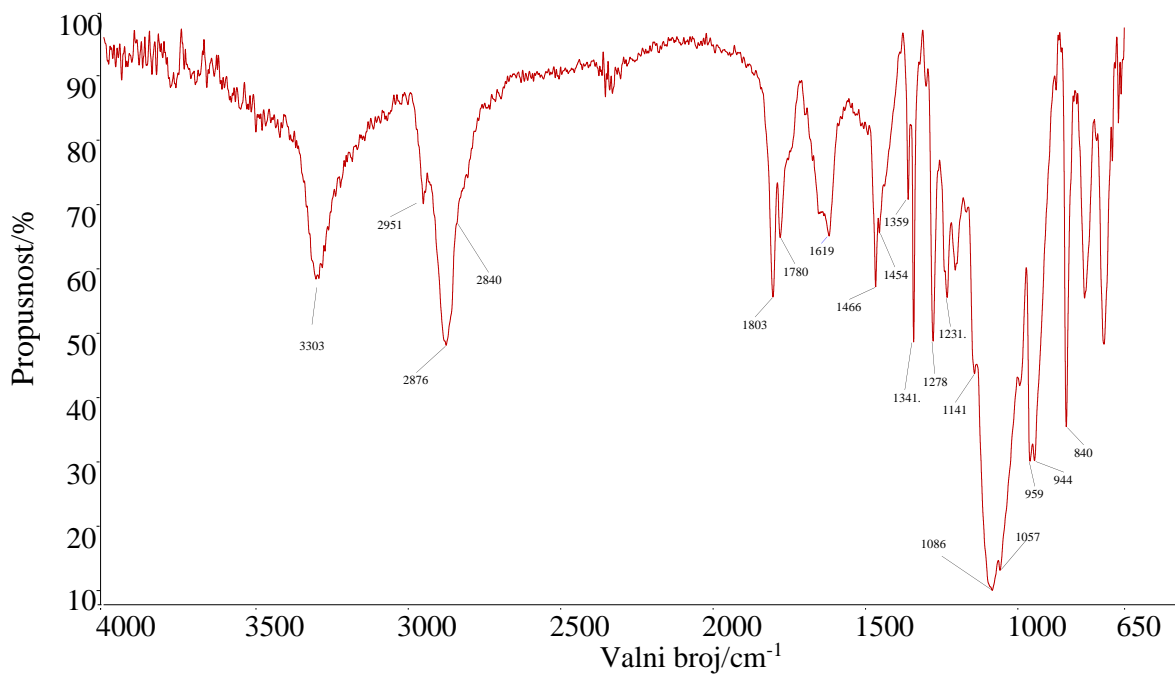
Slika 31. FT-IR spektar nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 95/5/16



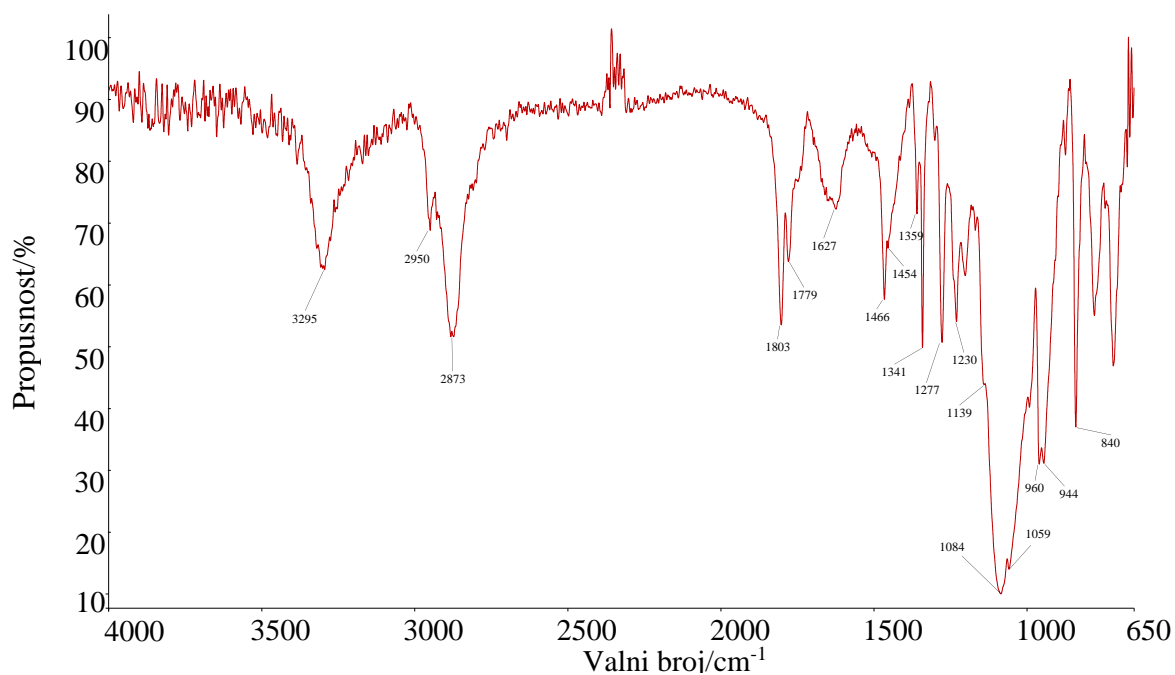
Slika 32. FT-IR spektar nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 90/10/16



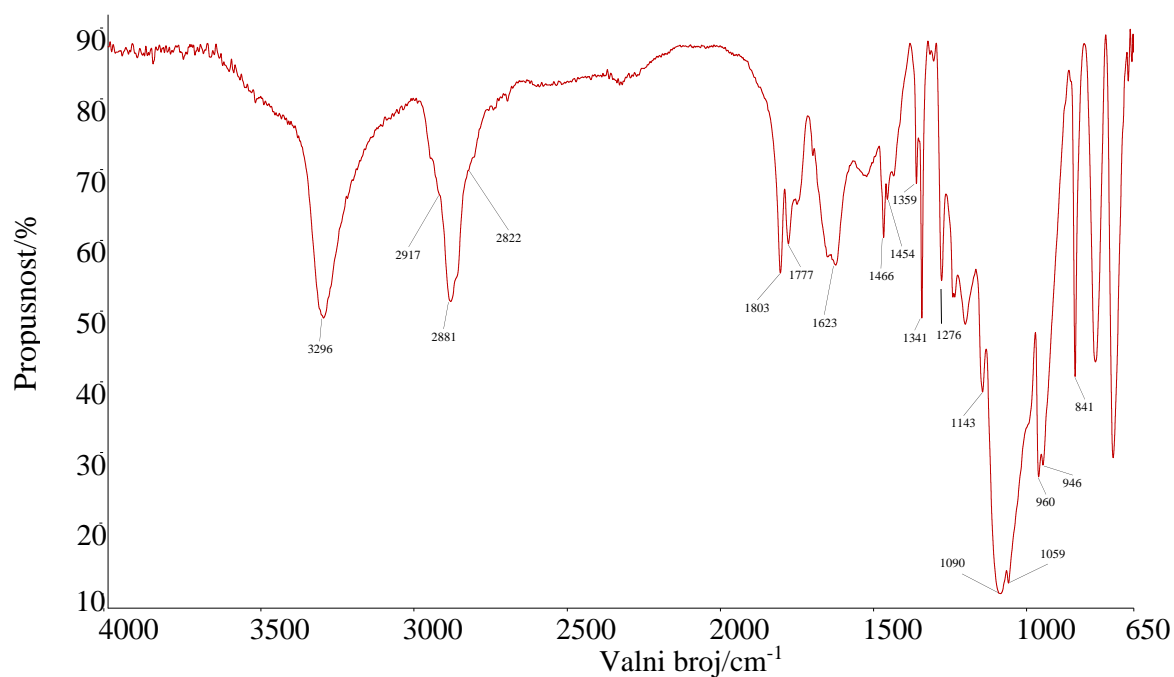
Slika 33. FT-IR spektar nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 99/1/20



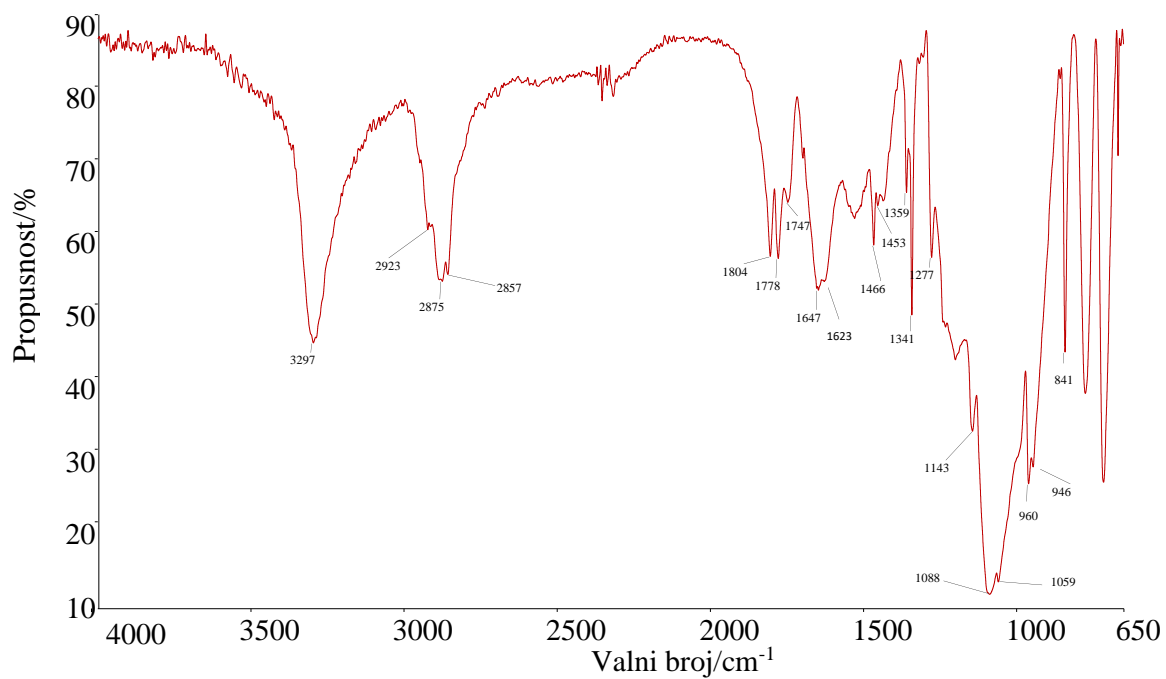
Slika 34. FT-IR spektar nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 95/5/20



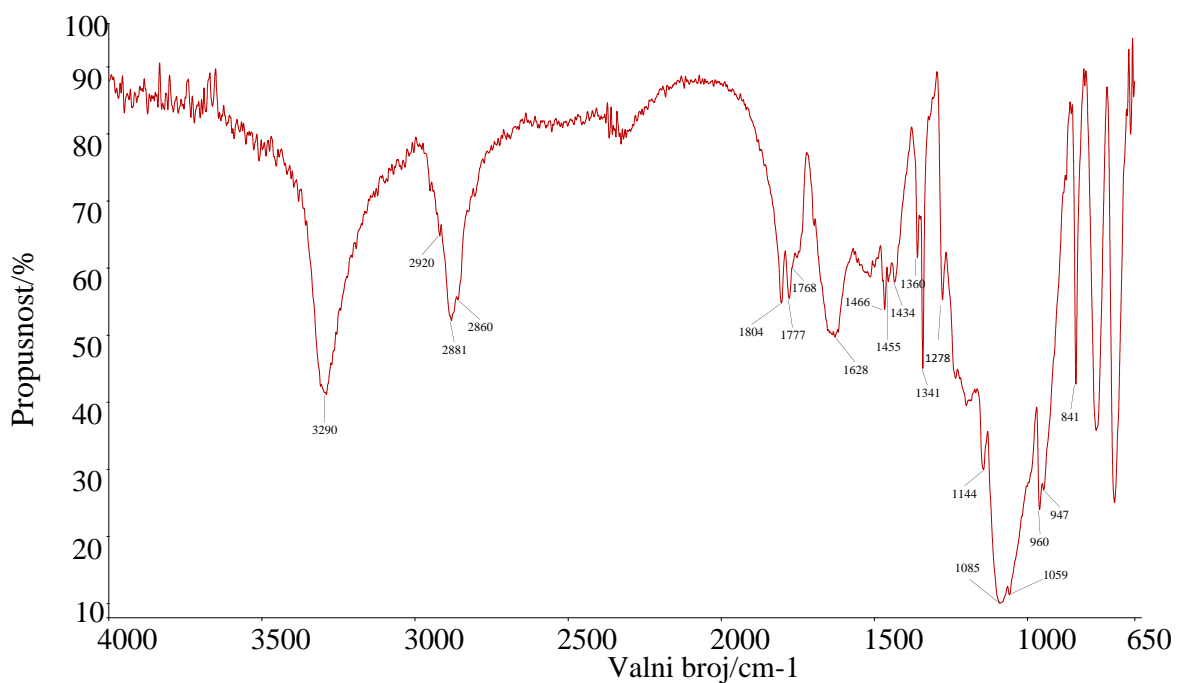
Slika 35. FT-IR spektar nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 90/10/20



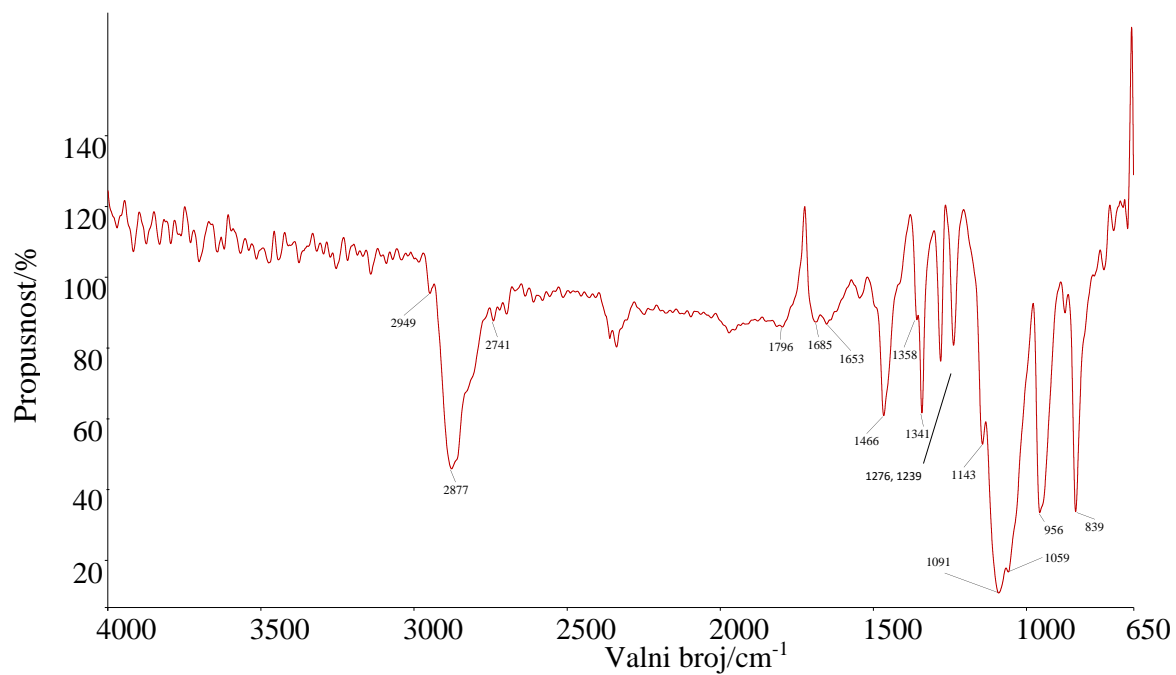
Slika 36. FT-IR spektar polimernog elektrolita PEO/LiBOB u omjeru 12/1



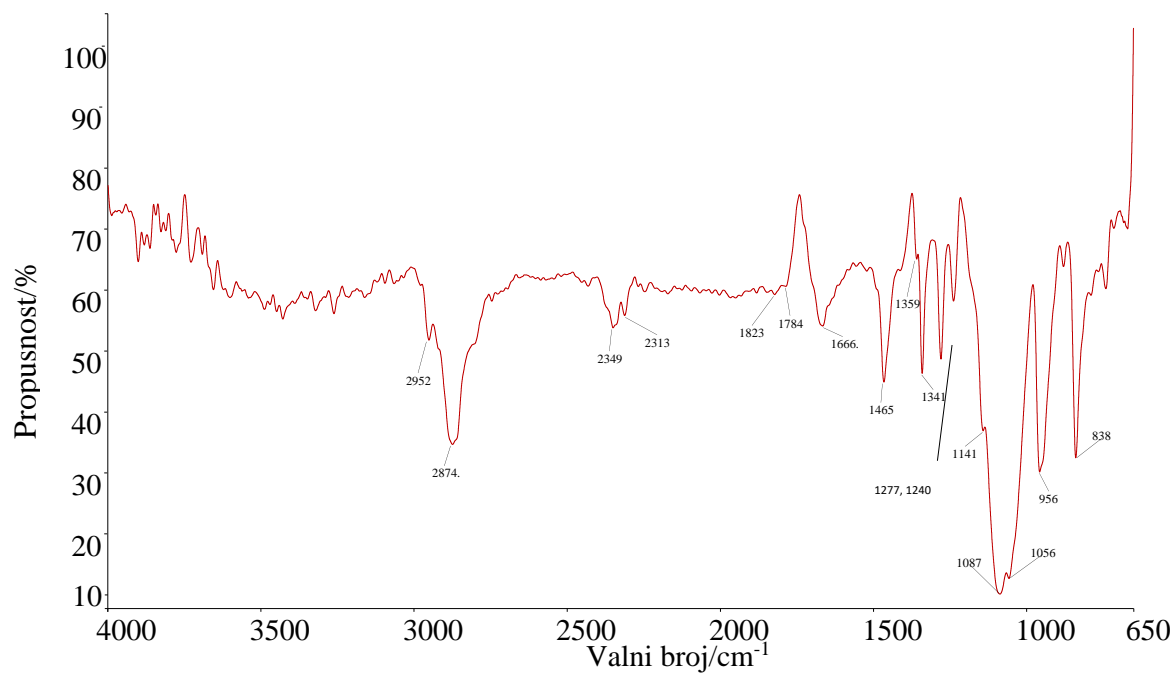
Slika 37. FT-IR spektar polimernog elektrolita PEO/LiBOB u omjeru 16/1



Slika 38. FT-IR spektar polimernog elektrolita PEO/LiBOB u omjeru 20/1

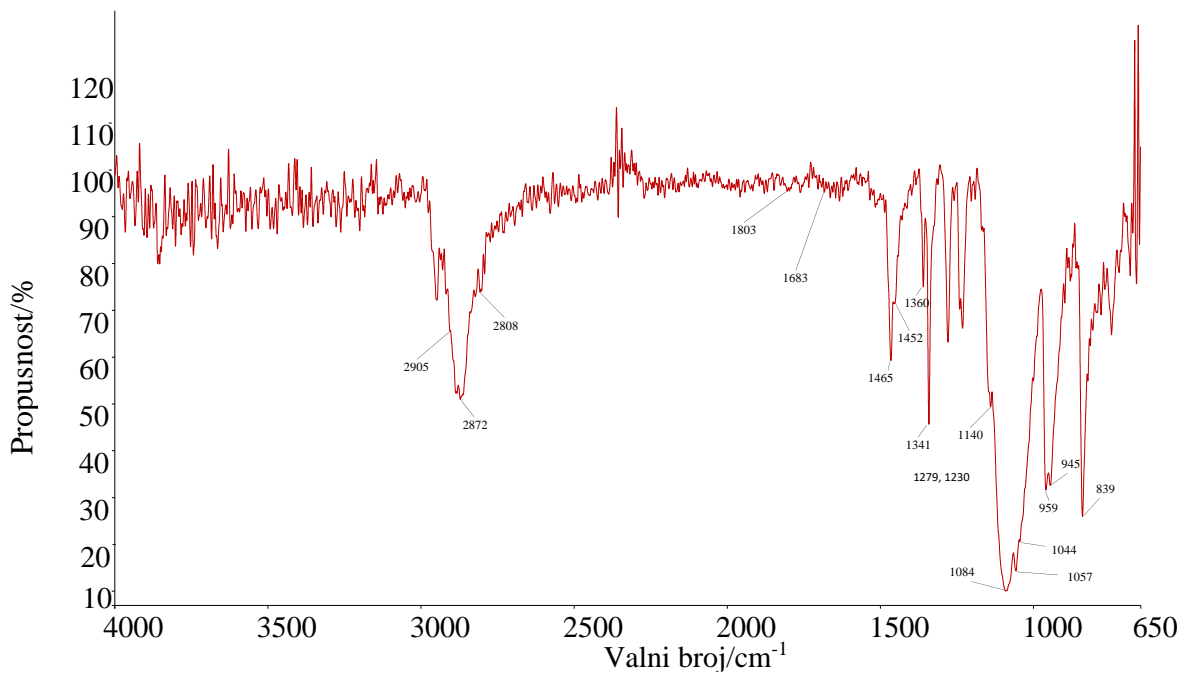


Slika 39. FT-IR spektar polimernog nanokompozita PEO/APHIB-POSS u omjeru 99/1



Slika 40. FT-IR spektar polimernog nanokompozita PEO/APHIB-POSS u omjeru 95/5





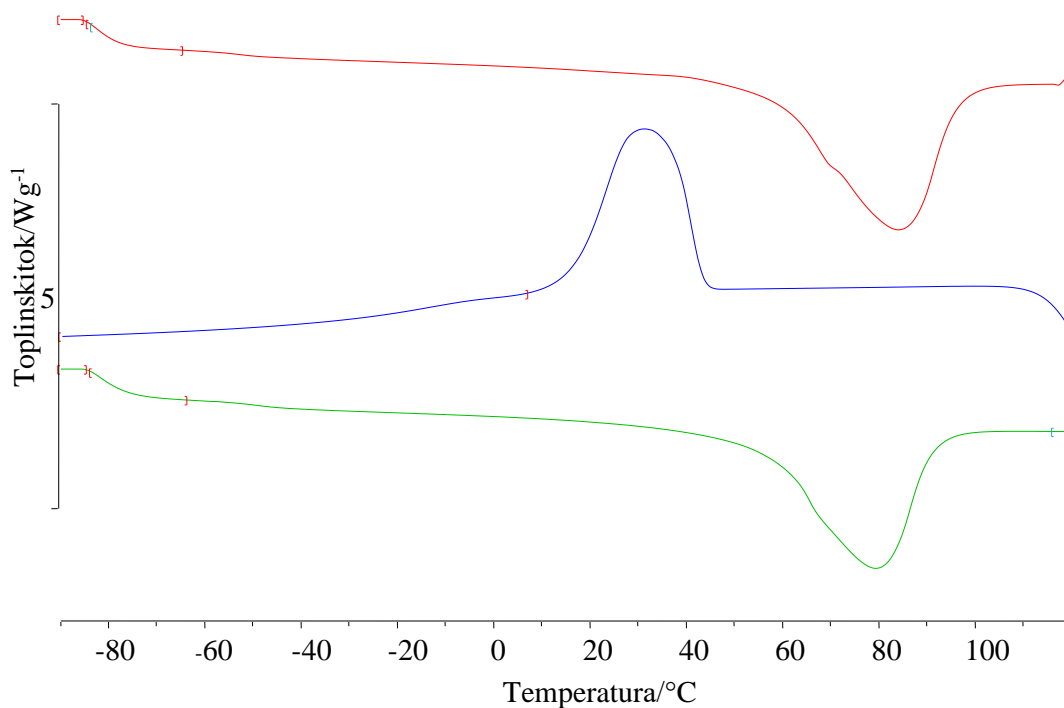
Slika 41. FT-IR spektar polimernog nanokompozita PEO/APHIB-POSS u omjeru 90/10

Tablica 3. Valni brojevi najvažnijih vibracijskih vrpce istraživanih uzoraka

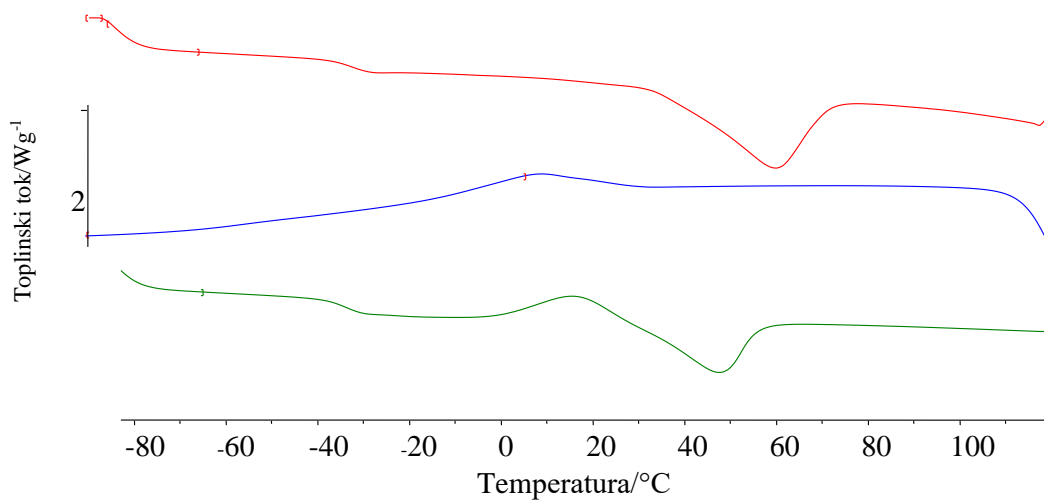
Oznaka	O-H istezanje	CH <sub>2</sub> sim. i asim. istezanje	C=O	C-O-O	CH <sub>2</sub> deformacija	CH <sub>2</sub> <i>doublet</i>	CH <sub>2</sub> sim. i asim. uvijanje	C-O-C <i>triplet</i>	CH <sub>2</sub> <i>gauche</i>
<b>PEO</b>									
<b>100</b>	-	2946/2877	-	-	1465	1359/1341	1279/1230	1143/1093/1057	955/839
<b>PEO/APHIB-POSS/LiBOB</b>									
<b>99/1/12</b>	3302	2947/2881	1804/1778	1626	1466/1454	1359/1341	1278/1241	1143/1089/1060	954/840
<b>95/5/12</b>	3299	2951/2876	1803/1778	1622	1466/1454	1359/1341	1277/1241	1142/1086/1058	945/840
<b>90/10/12</b>	3304	2951/2876	1803/1779	1622	1466/1455	1359/1341	1278/1241	1139/1084/1059	946/840
<b>99/1/16</b>	3300	2948/2878	1804/1778	1623	1466/1454	1359/1341	1277/1240	1143/1089/1057	945/840
<b>95/5/16</b>	3301	2959/2883	1803/1779	1623	1466/1454	1359/1341	1278/1231	1142/1086/1056	945/840
<b>90/10/16</b>	3307	2952/2874	1803/1781	1622	1467/1455	1359/1341	1276/1240	1140/1084/1058	945/840
<b>99/1/20</b>	3301	2949/2884	1804/1779	1622	1466/1454	1359/1341	1278/1241	1143/1091/1059	945/841
<b>95/5/20</b>	3303	2951/2876	1803/1780	1619	1466/1454	1359/1341	1278/1231	1141/1086/1057	944/840
<b>90/10/20</b>	3295	2950/2873	1803/1779	1627	1466/1454	1359/1341	1277/1230	1139/1085/1059	944/840
<b>PEO/LiBOB</b>									
<b>12</b>	3296	2946/2880	1804/1777	1623	1466/1454	1359/1341	1276	1143/1090/1059	946/841
<b>16</b>	3297	2923/2875	1804/1778	1623	1466/1453	1359/1341	1277	1143/1088/1059	946/841
<b>20</b>	3290	2920/2881	1804/1777	1628	1466/1455	1360/1341	1278	1144/1085/1059	947/841
<b>PEO/APHIB-POSS</b>									
<b>99/1</b>	-	2949/2877	-	1652	1466	1358/1341	1276/1239	1143/1091/1059	956/839
<b>95/5</b>	-	2952/2874	-	1666	1465	1358/1341	1277/1240	1141/1087/1056	956/839
<b>90/10</b>	-	2905/2872	-	1663	1465/1453	1360/1341	1279/1230	1140/1084/1057	945/840

### 3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

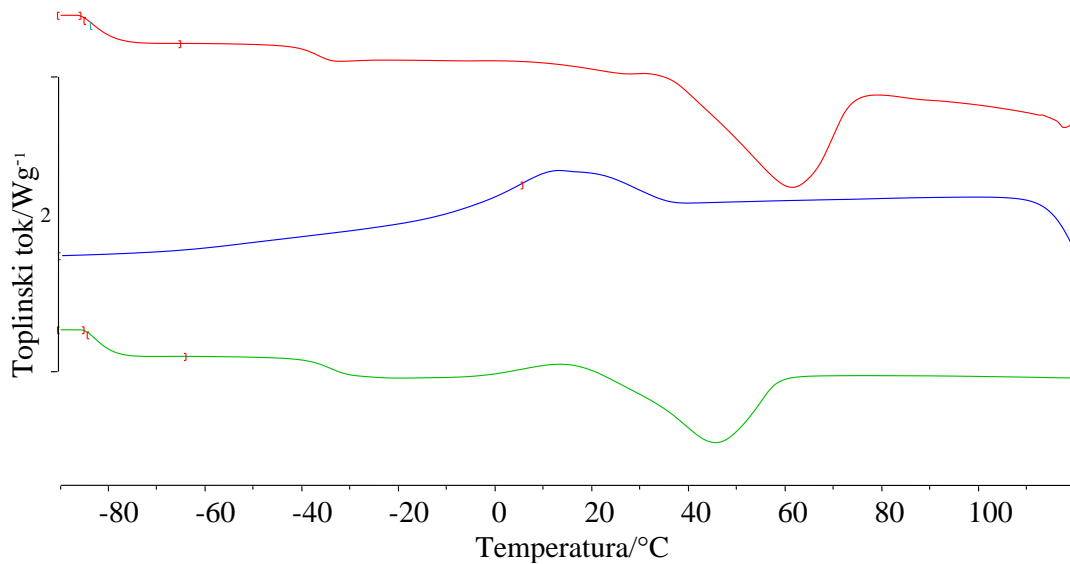
Normalizirane DSC krivulje prvog ciklusa zagrijavanja (crvena krivulja), hlađenja (plava krivulja) te drugog zagrijavanja (zeleno krivulja), čistog PEO-a prikazane su na slici 42, nanokompozitnih polimernih elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB na slikama 43 - 51, polimernih elektrolita PEO/LiBOB na slikama 52 - 54 te polimernih nanokompozita PEO/APHIB-POSS na slikama 55 - 57. Karakteristične temperature DSC analize svih pripremljenih uzoraka, kao i izračunati stupanj kristalnosti, prikazani su u tablici 4.



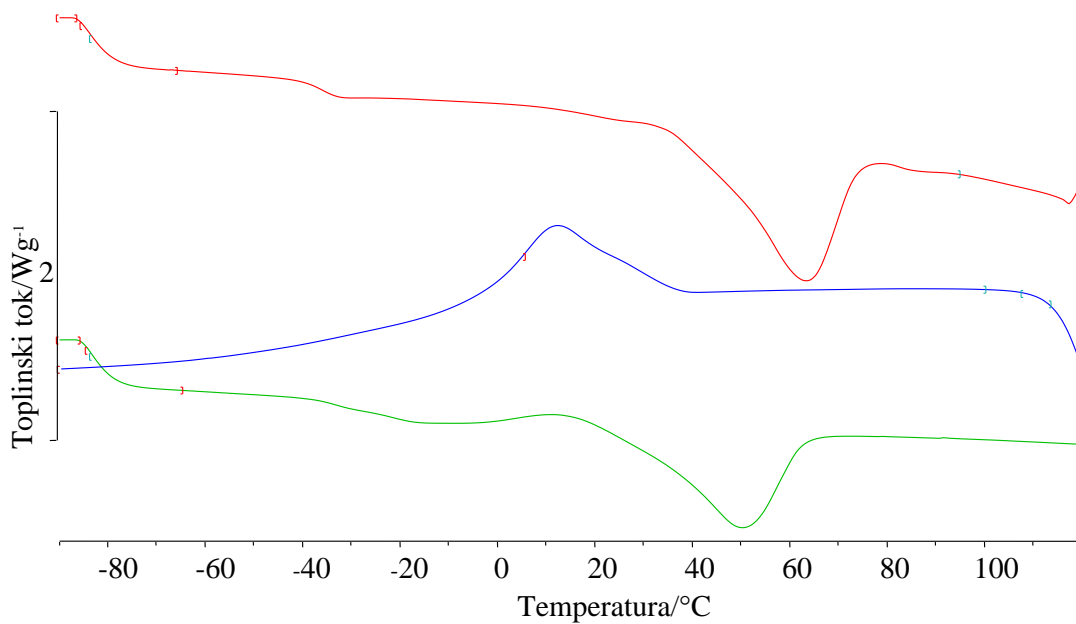
Slika 42. Normalizirane DSC krivulje čistog PEO-a



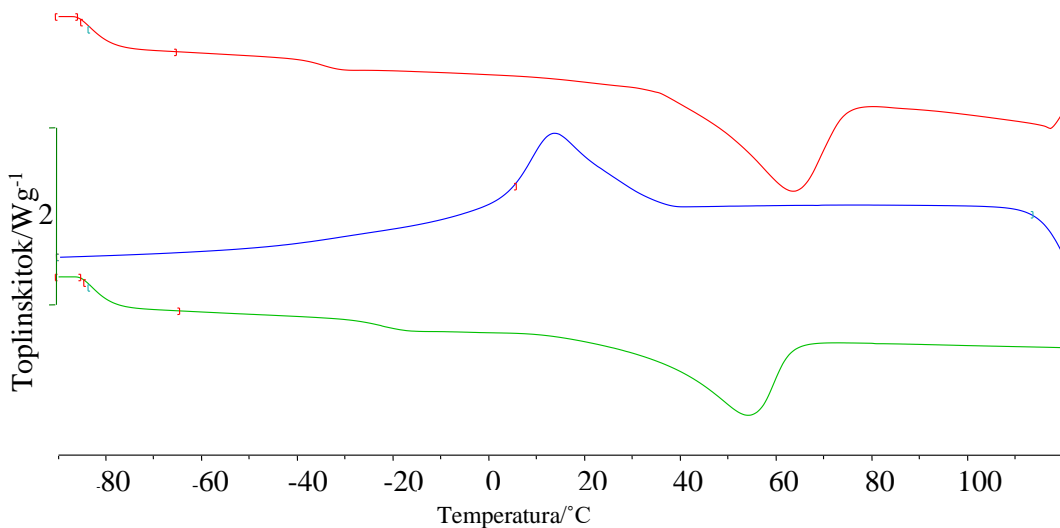
Slika 43. Normalizirane DSC krivulje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 99/1/12



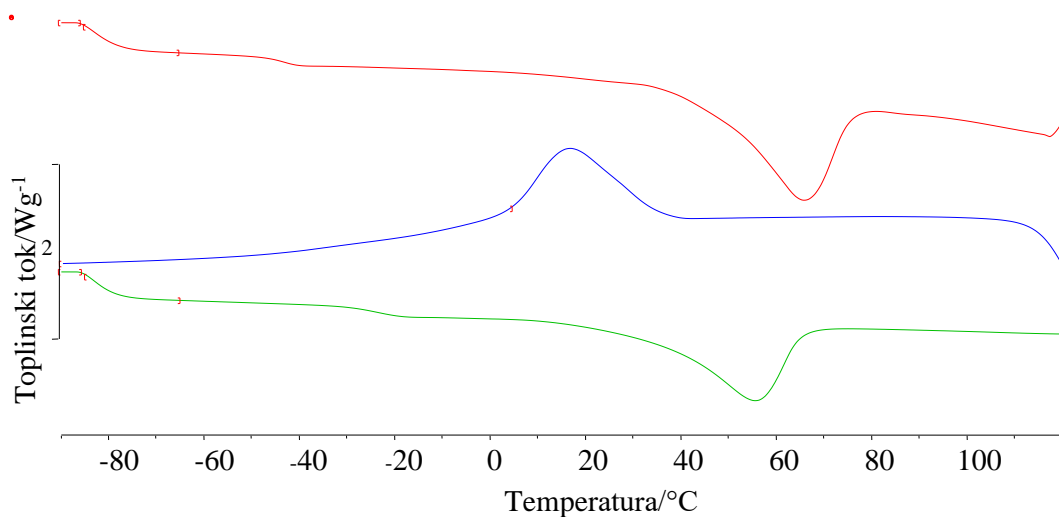
Slika 44. Normalizirane DSC krivulje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 95/5/12



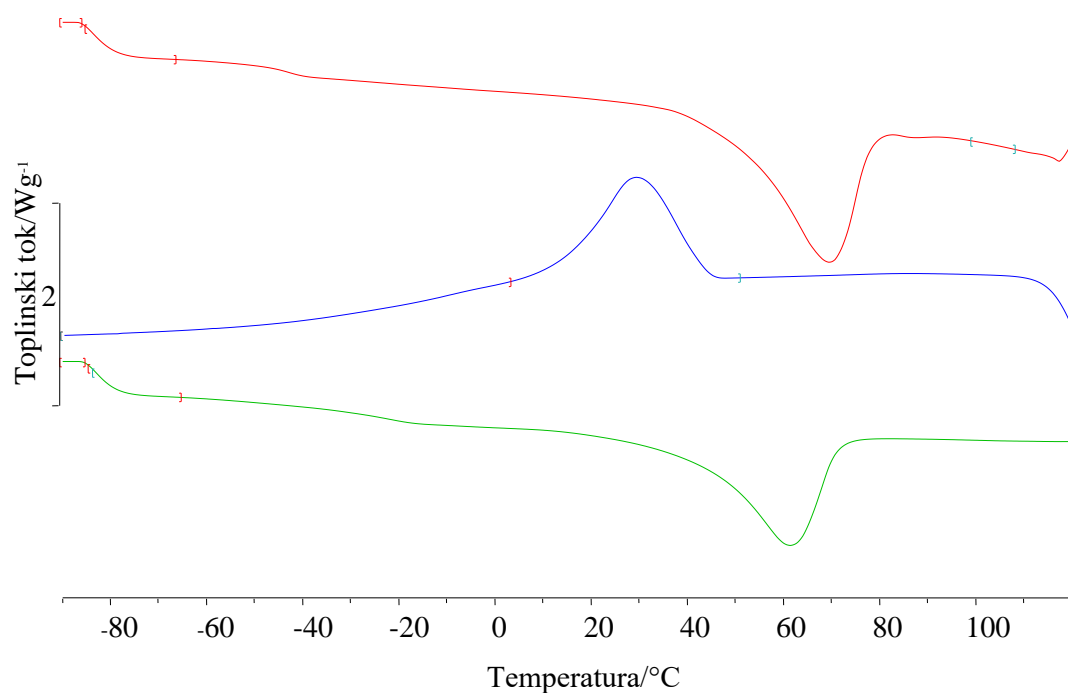
Slika 45. Normalizirane DSC krivulje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 90/10/12



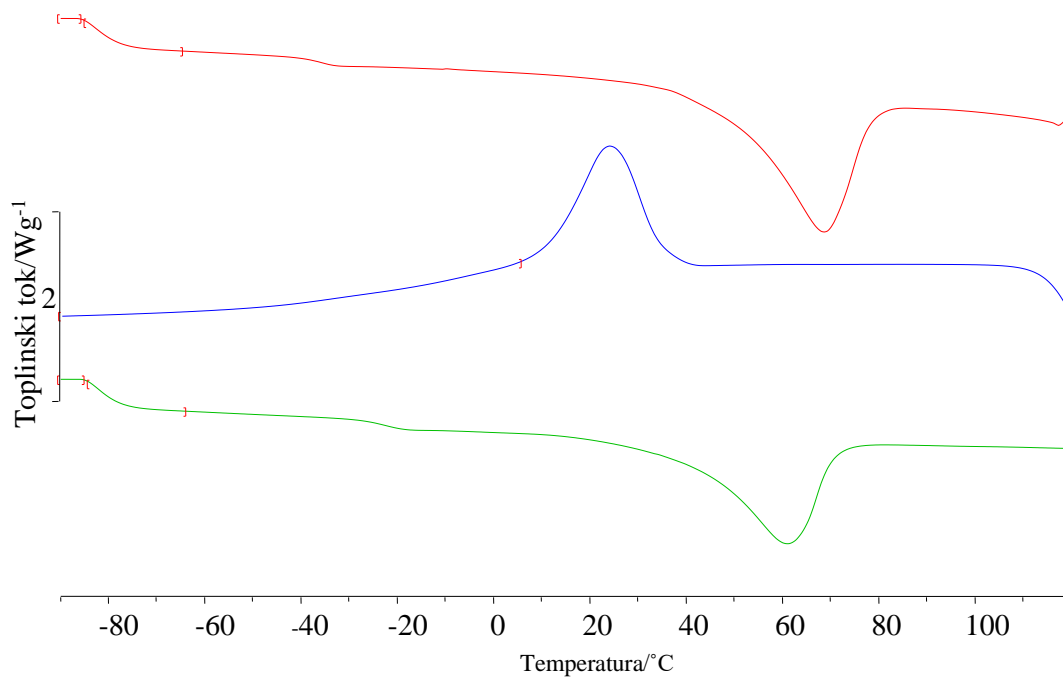
Slika 46. Normalizirane DSC krivulje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 99/1/16



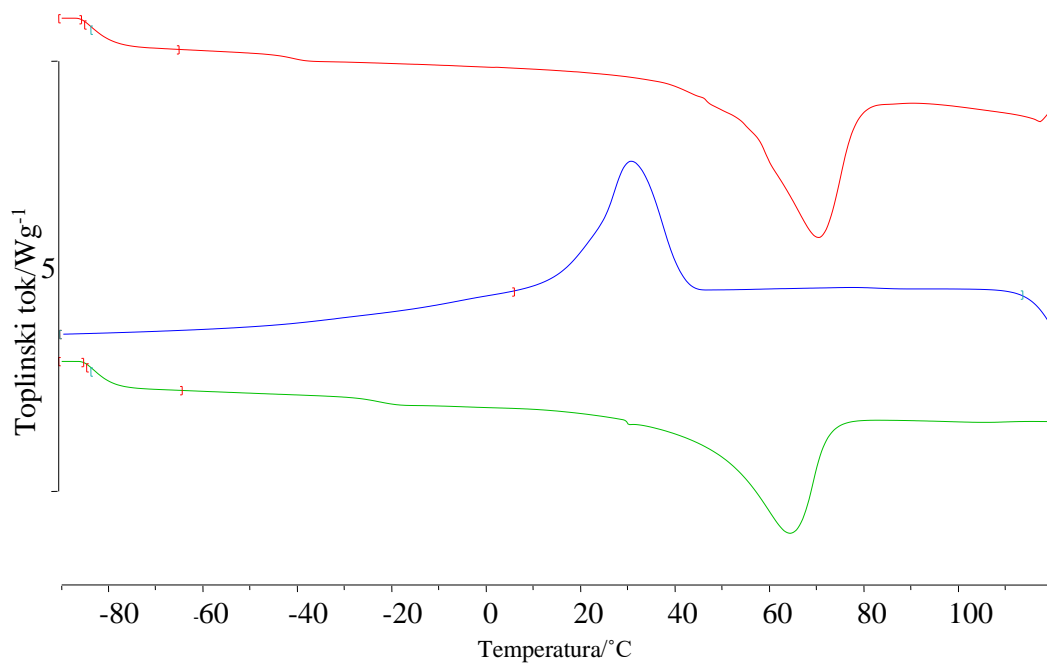
Slika 47. Normalizirane DSC krivulje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 95/5/16



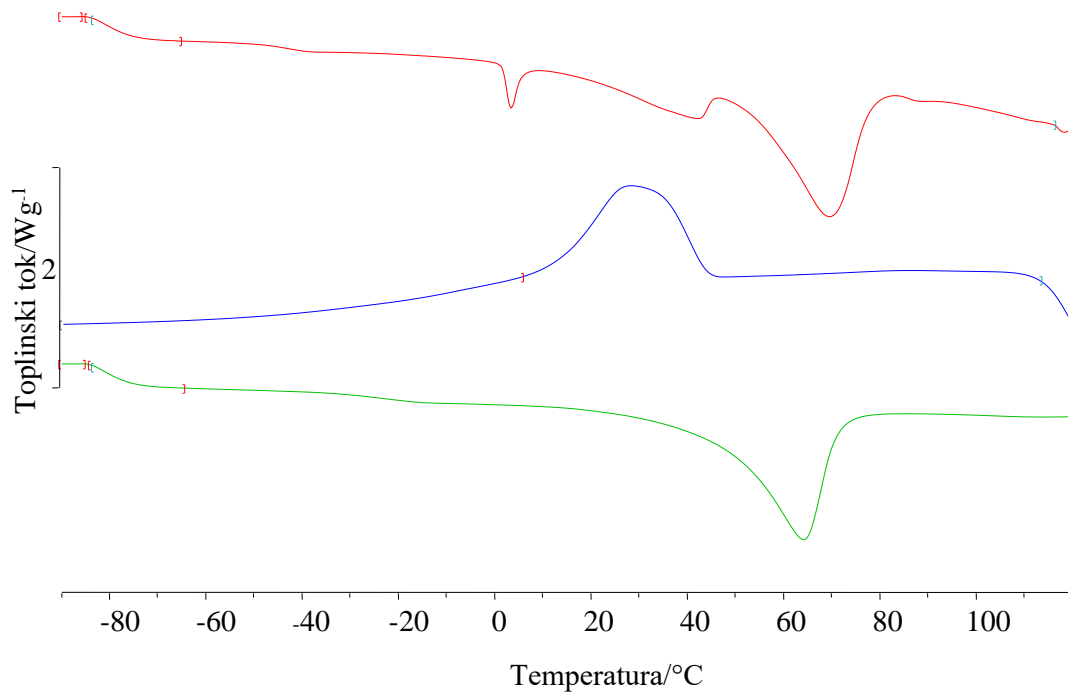
Slika 48. Normalizirane DSC krivulje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 90/10/16



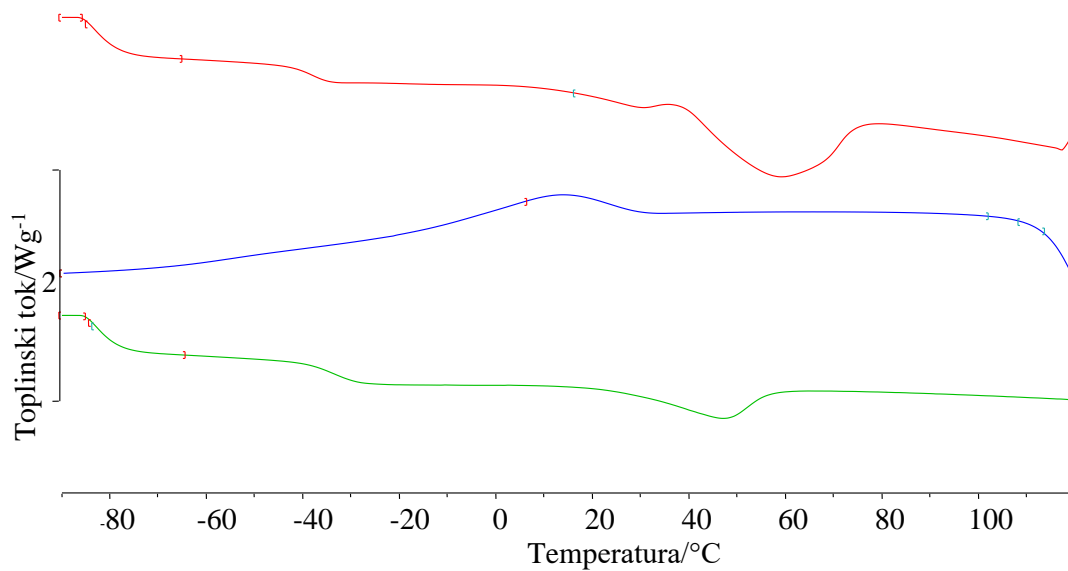
Slika 49. Normalizirane DSC krivulje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 99/1/20



Slika 50. Normalizirane DSC krivulje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 95/5/20

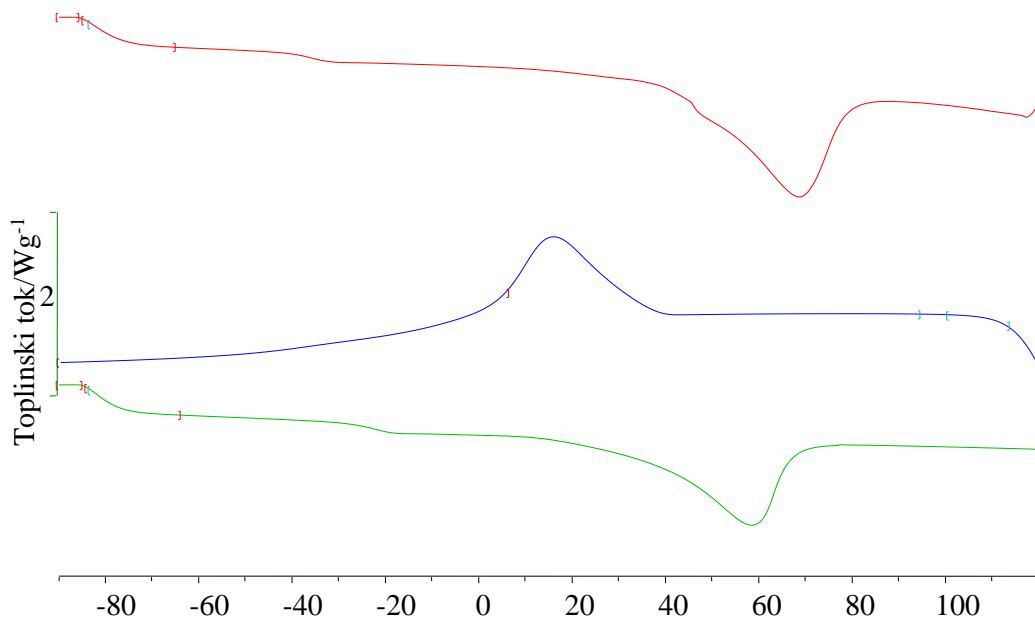


Slika 51. Normalizirane DSC krivulje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 90/10/20

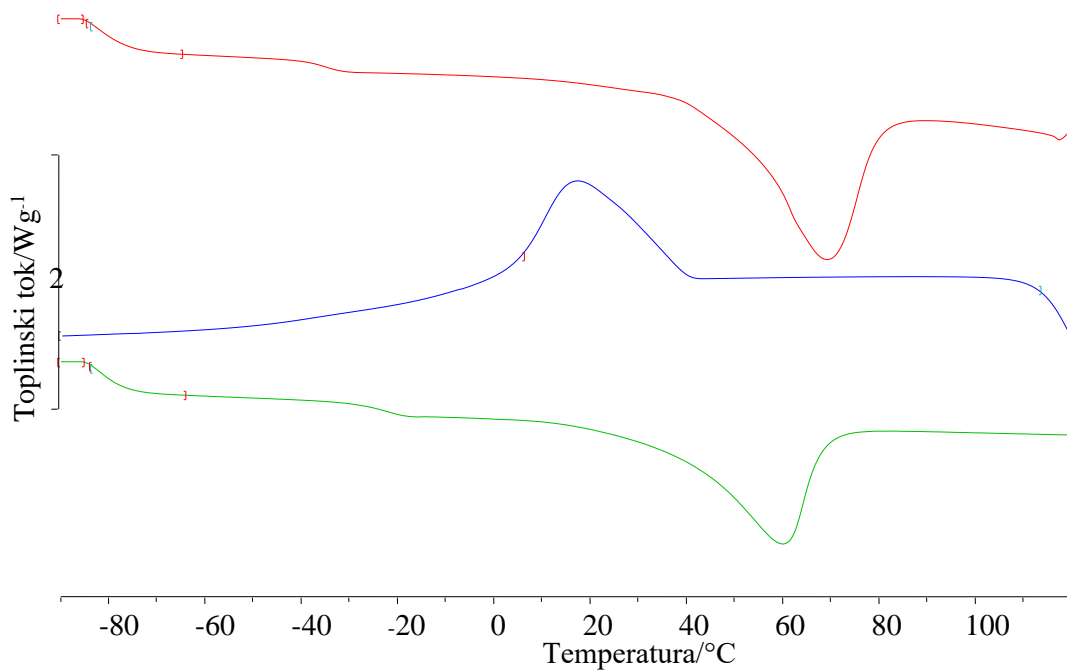


Slika 52. Normalizirane DSC krivulje polimernog elektrolita PEO/LiBOB u omjeru 12/1

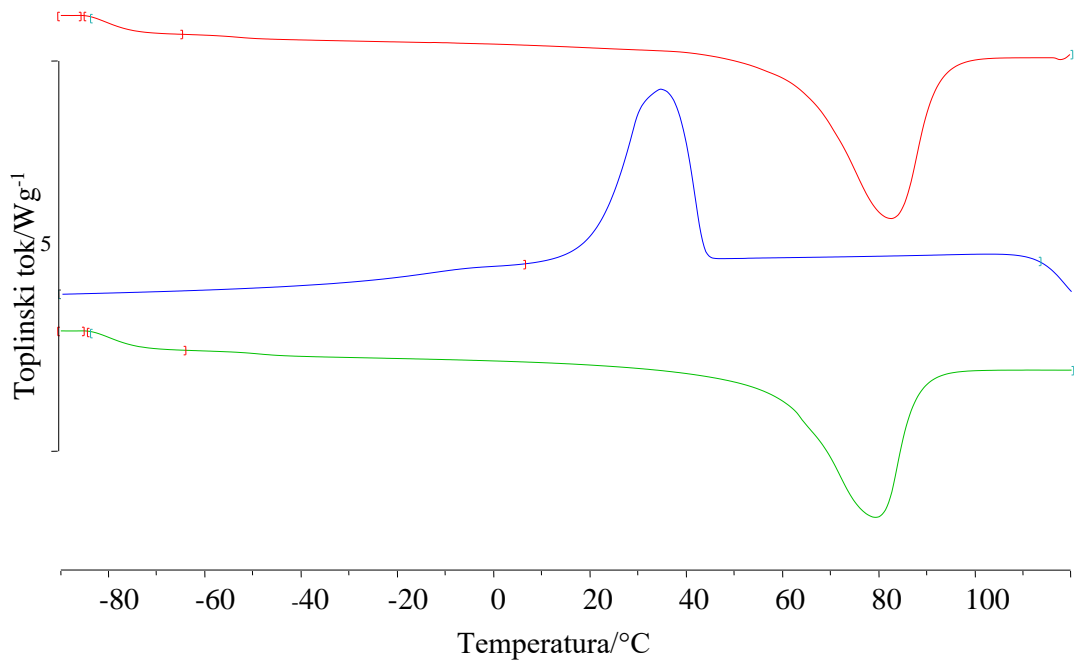




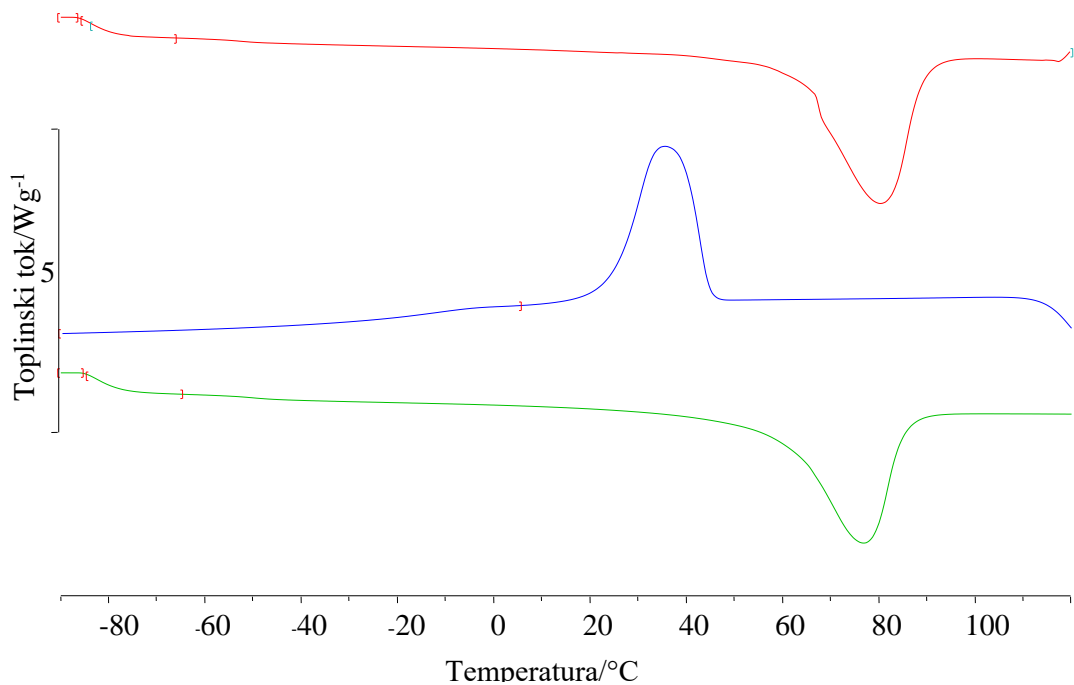
Slika 53. Normalizirane DSC krivulje polimernog elektrolita PEO/LiBOB u omjeru 16/1



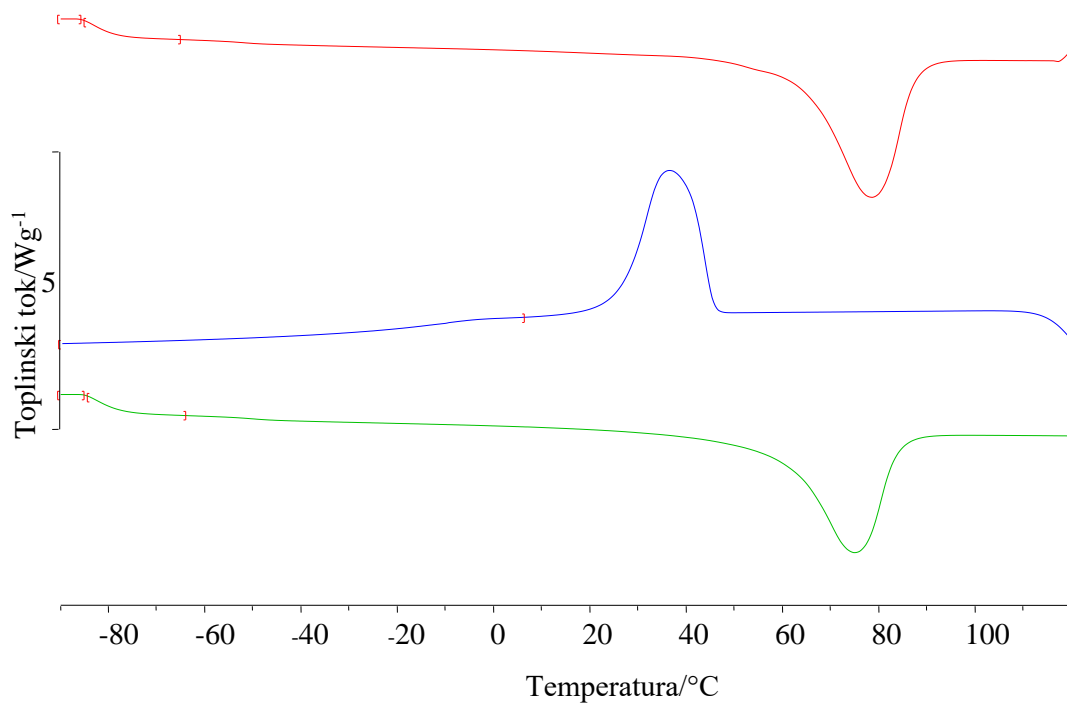
Slika 54. Normalizirane DSC krivulje polimernog elektrolita PEO/LiBOB u omjeru 20/1



Slika 55. Normalizirane DSC krivulje polimernog nanokompozita PEO/APHIB-POSS u omjeru 99/1



Slika 56. Normalizirane DSC krivulje polimernog nanokompozita PEO/APHIB-POSS u omjeru 95/5



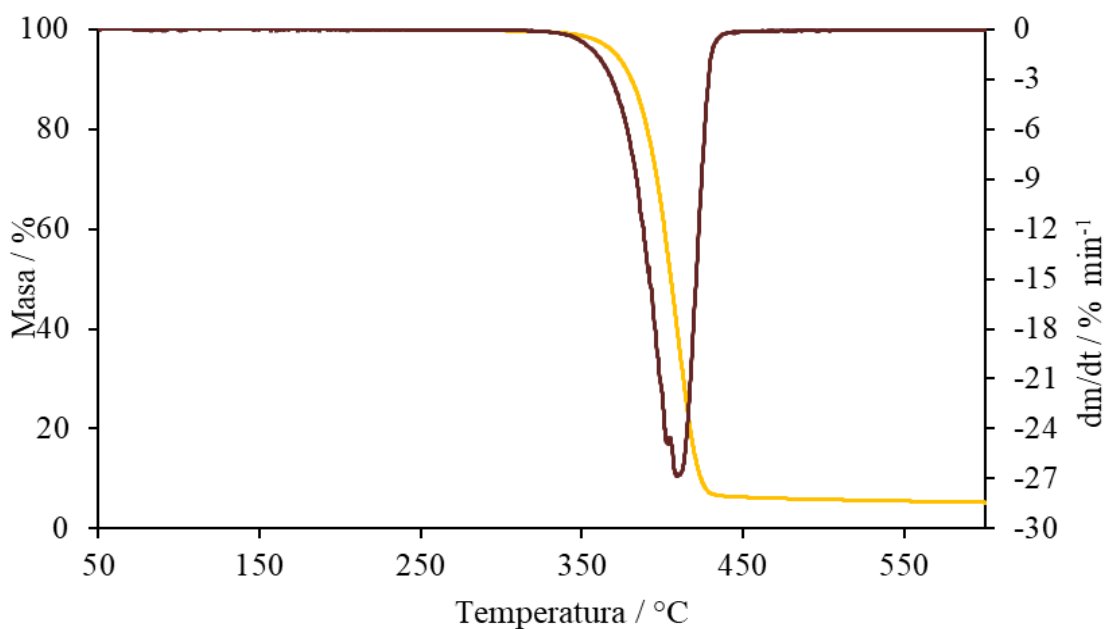
Slika 57. Normalizirane DSC krivulje polimernog nanokompozita PEO/APHIB-POSS u omjeru 90/10

Tablica 4. Značajke DSC krivulja istraživanih uzoraka

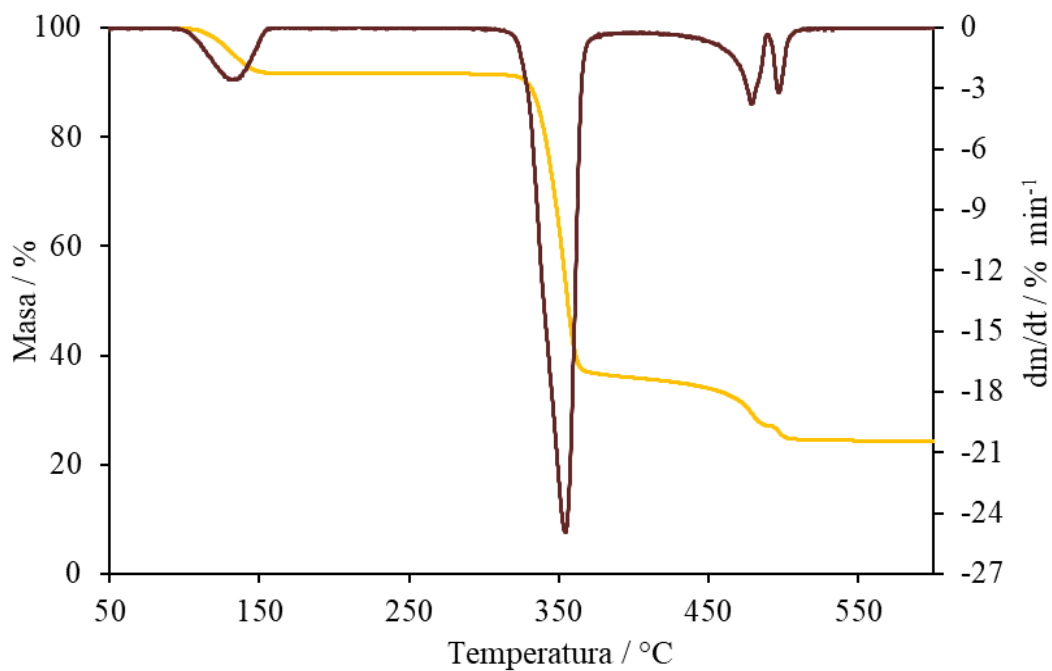
Značajke	$T_g / ^\circ\text{C}$			$\Delta c_p /$ $\text{J g}^{-1}$ $^\circ\text{C}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$			$-\Delta H_m /$ $\text{J g}^{-1}$	$X_c /$ %	$T_c / ^\circ\text{C}$			$-\Delta H_c /$ $\text{J g}^{-1}$
	$T_{eig}$	$T_{mg}$	$T_{efg}$		$T_{eim}$	$T_{pm}$	$T_{efm}$			$T_{eic}$	$T_{pc}$	$T_{efc}$	
<b>PEO</b>													
<b>100</b>	-55	-51	-47	0,16	57	78	91	126,74	62,5	44	32	16	119,86
<b>PEO/APHIB-POSS/LiBOB</b>													
<b>99/1/12</b>	-39	-35	-31	0,50	23	46	57	44,23	29,7	33	9	-18	24,31
<b>95/5/12</b>	-39	-34	-29	0,42	25	45	59	31,76	22,0	36	13	-8	23,27
<b>90/10/12</b>	-38	-34	-29	0,23	28	50	63	42,72	30,8	35	12	-5	34,53
<b>99/1/16</b>	-28	-23	-18	0,41	33	53	63	55,83	35,0	33	14	1	70,31
<b>95/5/16</b>	-30	-24	-19	0,38	34	55	65	56,42	36,5	37	17	2	67,29
<b>90/10/16</b>	-32	-24	-17	0,40	42	61	71	69,17	46,8	45	30	12	68,09
<b>99/1/20</b>	-28	-23	-19	0,34	40	60	70	70,67	42,4	33	9	-18	24,31
<b>95/5/20</b>	-27	-23	-19	0,26	46	64	72	75,76	47,0	42	31	20	72,70
<b>90/10/20</b>	-33	-24	-16	0,27	46	64	71	64,51	41,9	44	28	12	54,23
<b>PEO/LiBOB</b>													
<b>12</b>	-40	-34	-28	0,59	26	47	57	14,91	9,8	25	13	-21	31,44
<b>16</b>	-28	-23	-19	0,34	35	58	67	61,64	38,0	36	17	1	67,59
<b>20</b>	-29	-23	-18	0,34	36	59	68	62,28	37,1	42	18	2	68,92
<b>PEO/APHIB-POSS</b>													
<b>99/1</b>	-53	-48	-45	0,13	60	78	87	117,27	57,7	44	36	22	105,84
<b>95/5</b>	-54	-49	-45	0,17	60	76	85	119,23	61,2	45	36	25	112,20
<b>90/10</b>	-54	-50	-46	0,16	60	74	84	115,68	62,7	46	37	27	108,04

### 3.3. Termogravimetrijska analiza

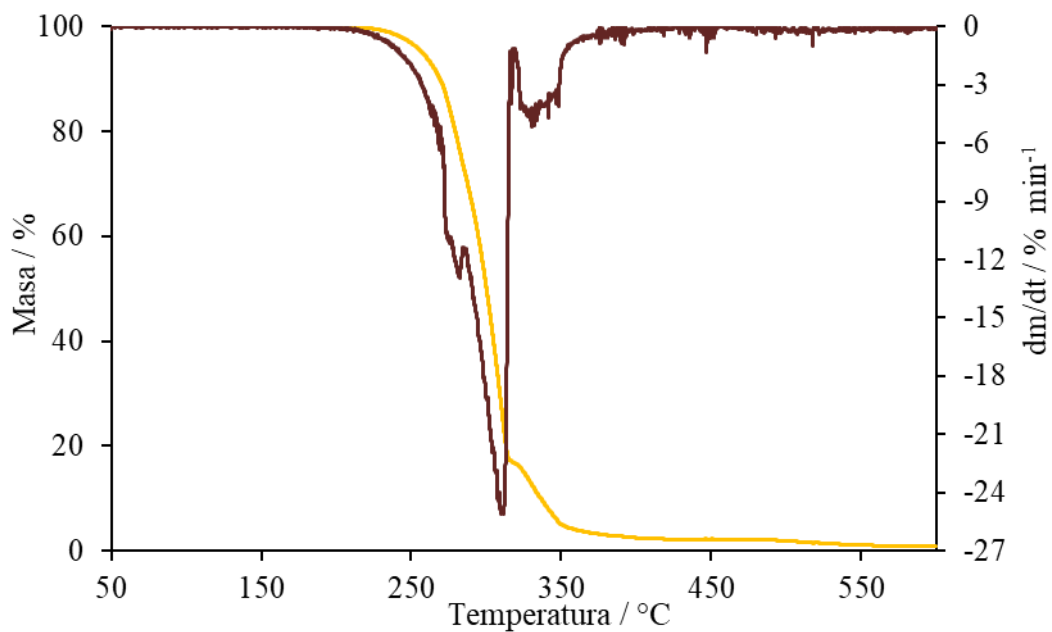
TG (žuta krivulja) i DTG (smeđa krivulja) krivulje toplinske razgradnje čistog PEO-a (slika 58), čistog LiBOB-a (slika 59), čistog POSS-a (slika 60), PEO/APHIB-POSS/LiBOB nanokompozitnih polimernih elektrolita (slike 61 - 69), polimernih elektrolita PEO/LiBOB (slike 70 - 72) te polimernih nanokompozita PEO/APHIB-POSS (slike 73 - 75) dobivene su u temperaturnom području 50 - 600 °C, pri brzini zagrijavanja 10 °C min<sup>-1</sup>. Karakteristike toplinske razgradnje svih analiziranih uzoraka sažete su u tablici 5.



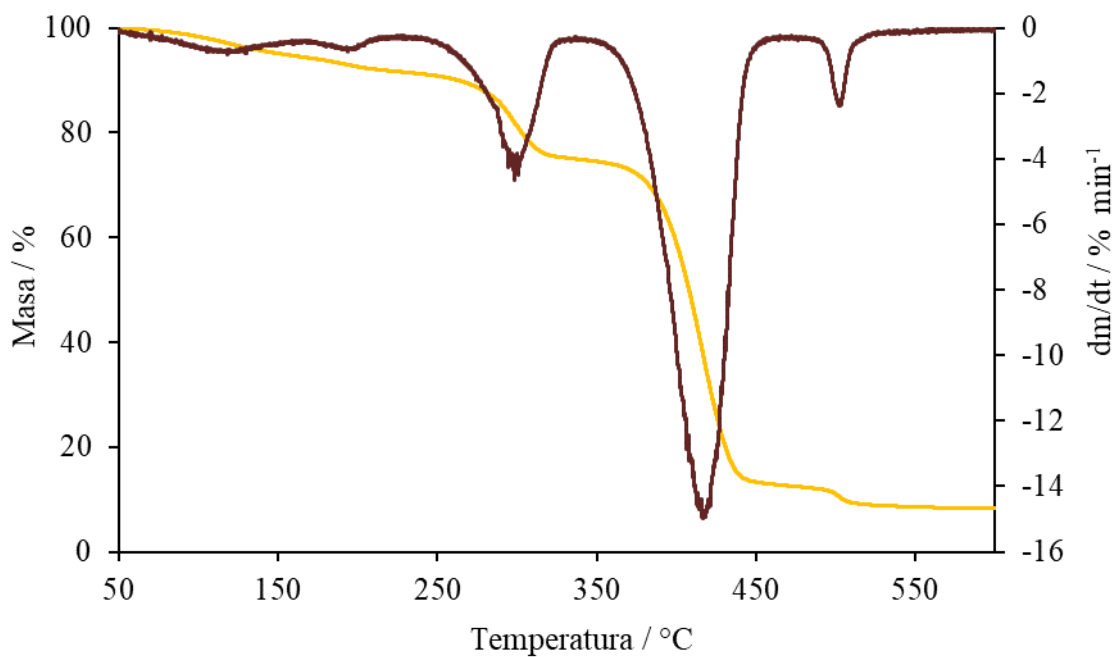
Slika 58. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje čistog PEO-a



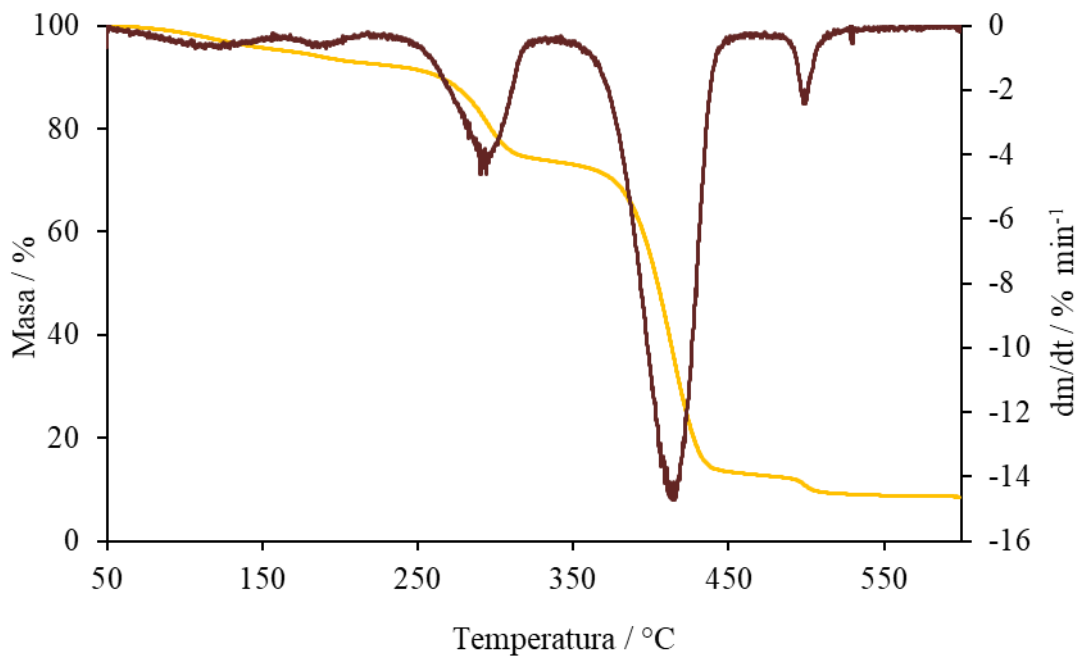
Slika 59. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje čistog LiBOB-a



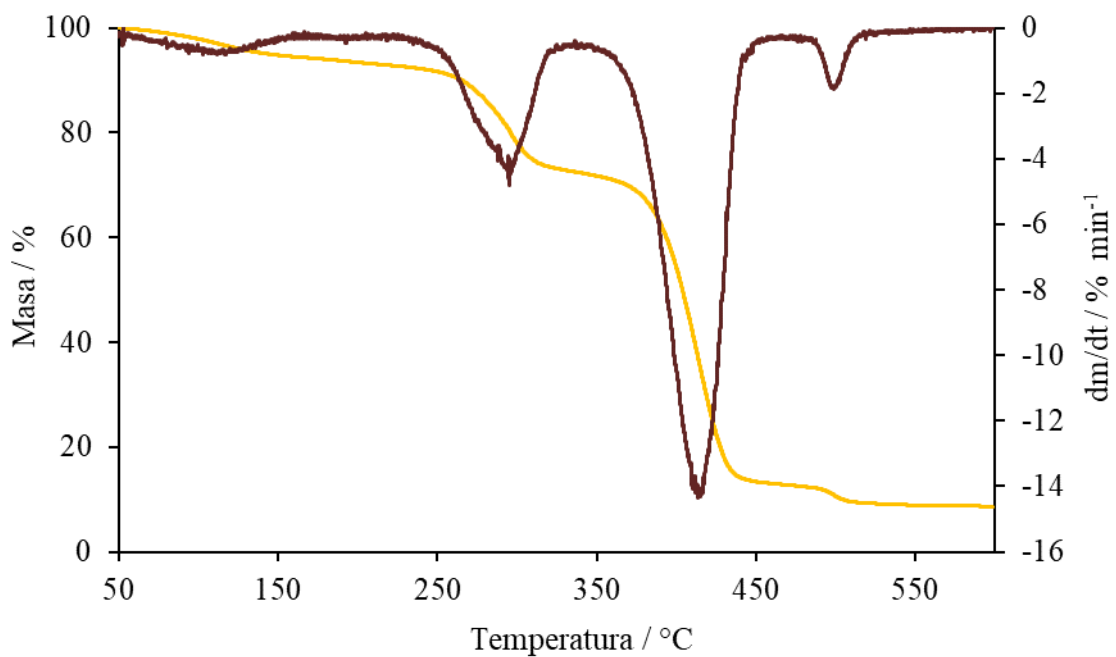
Slika 60. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje čistog AHIB-POSS-a



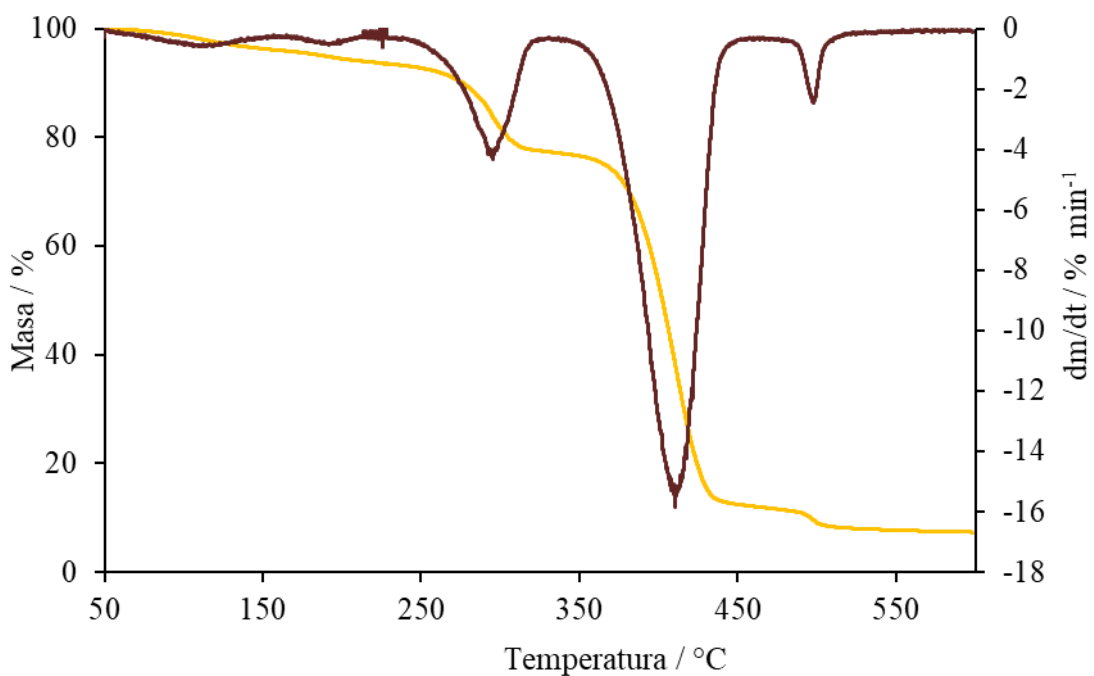
Slika 61. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 99/1/12



Slika 62. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 95/5/12

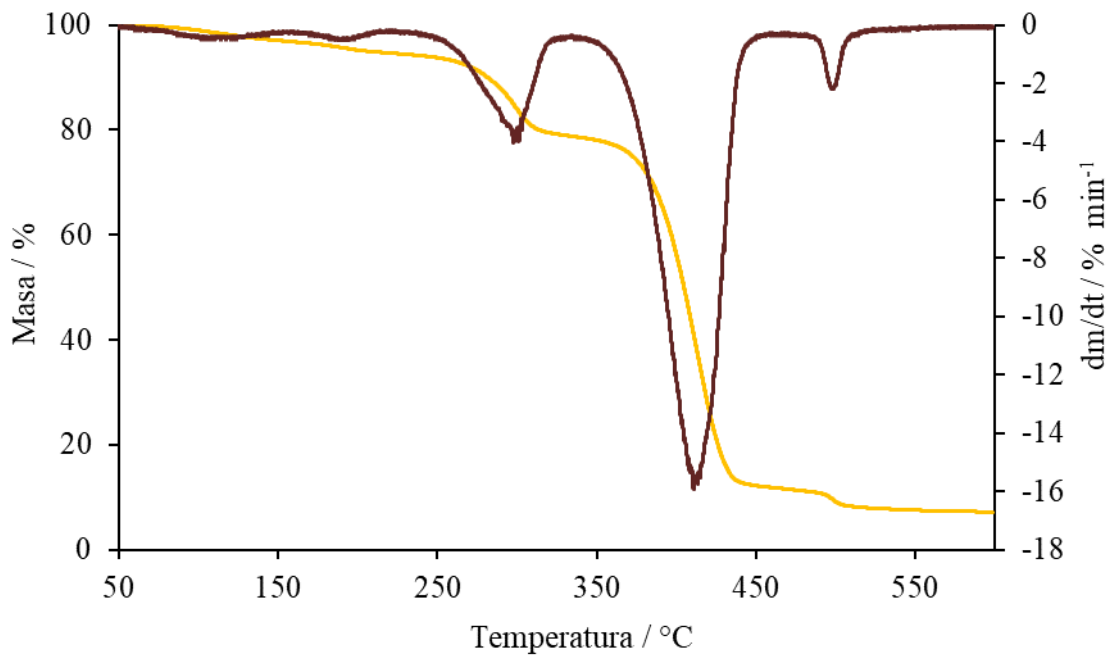


Slika 63. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 90/10/12

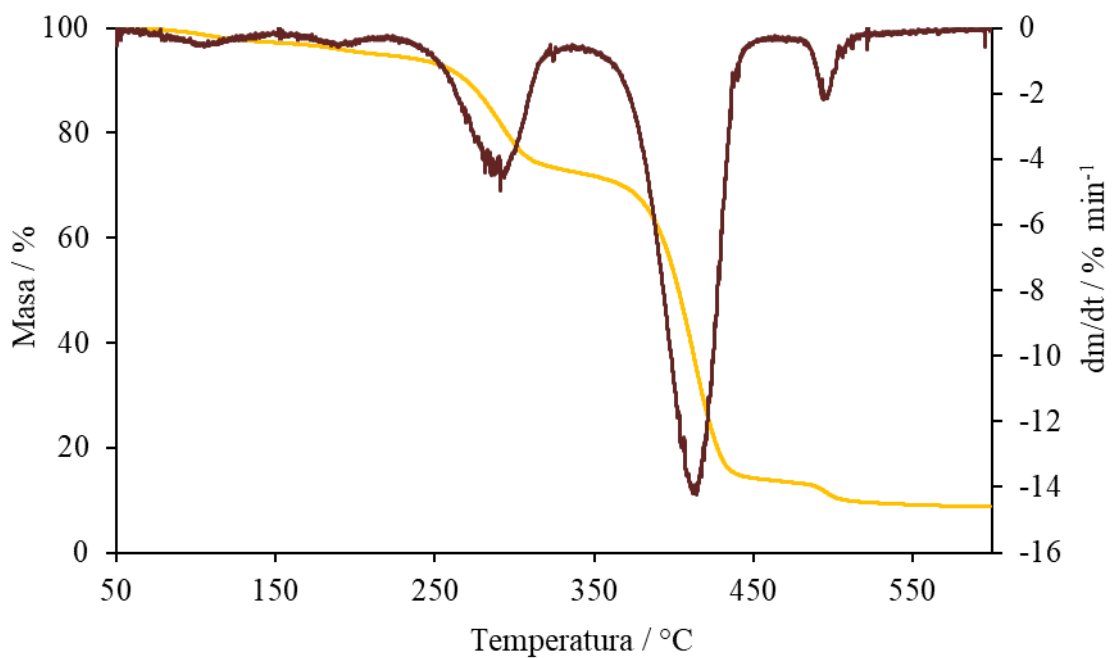


Slika 64. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 99/1/16

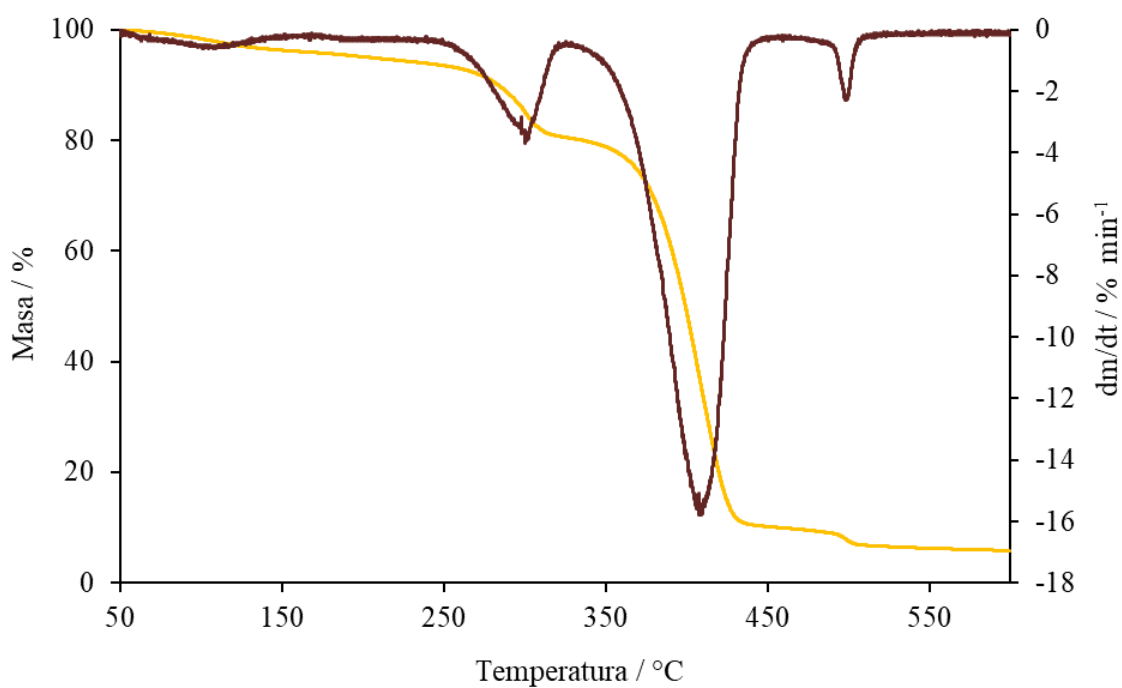




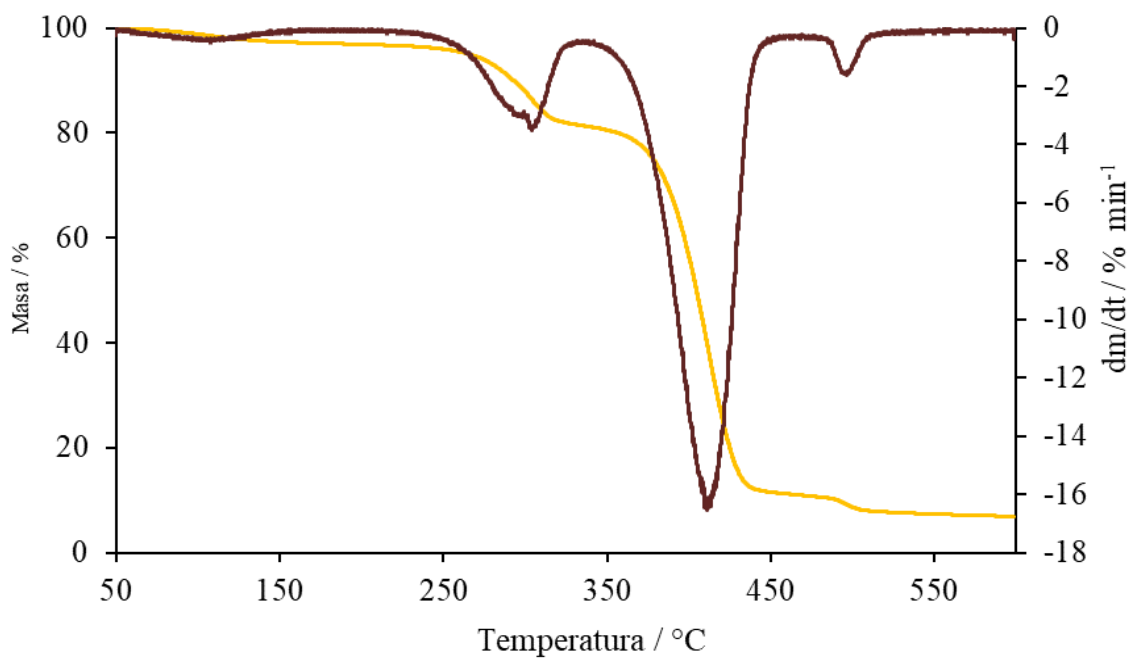
Slika 65. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 95/5/16



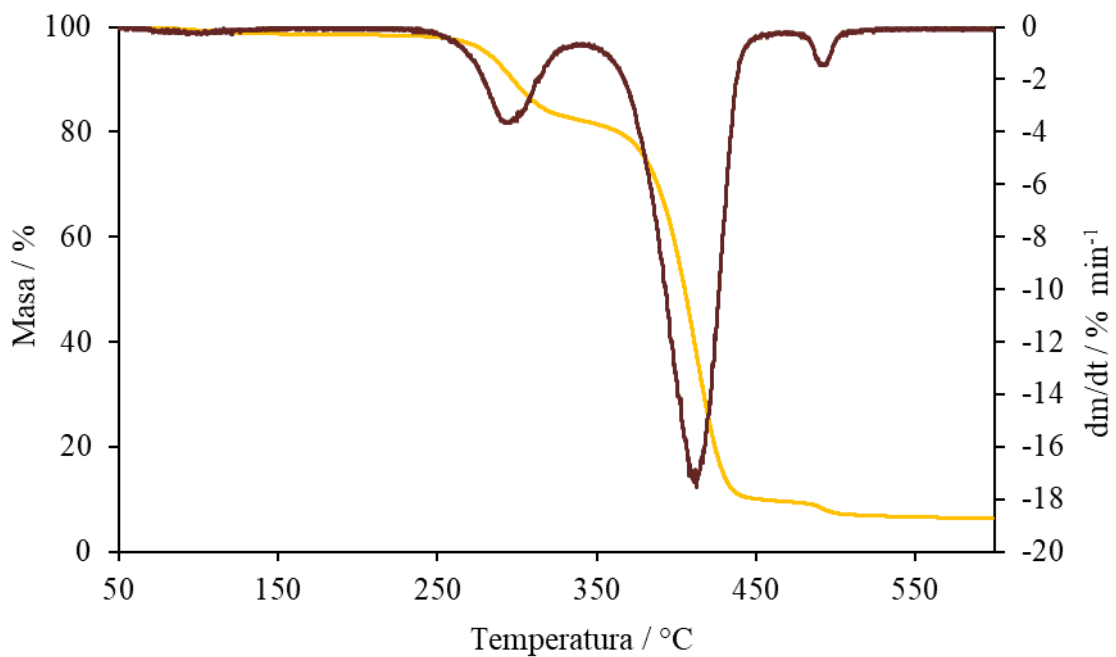
Slika 66. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 90/10/16



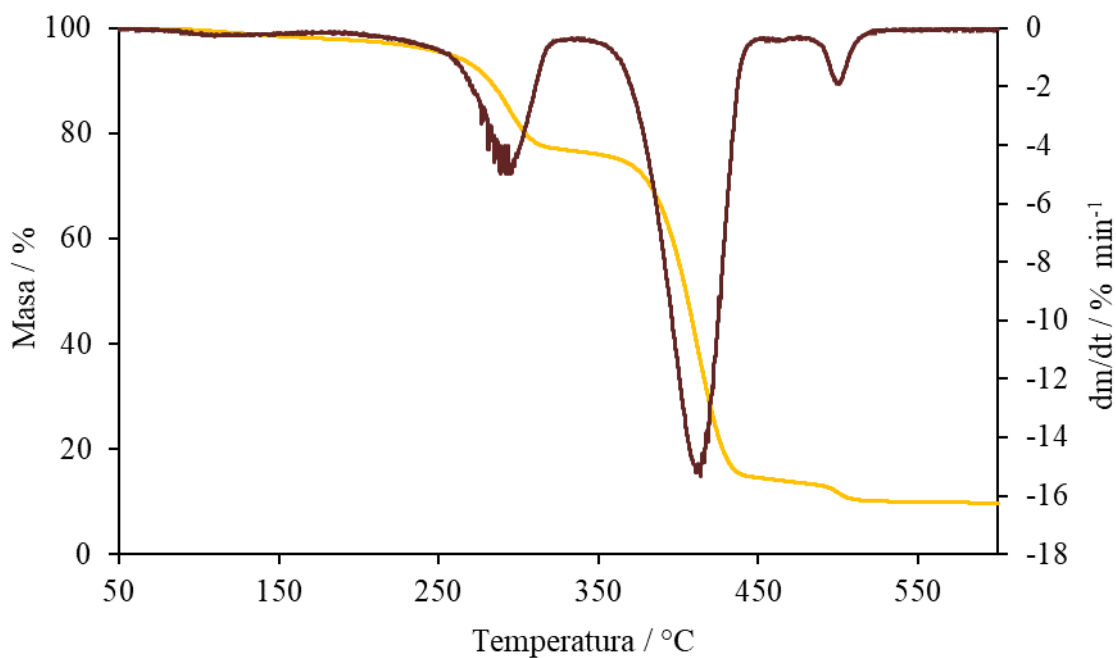
Slika 67. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 99/1/20



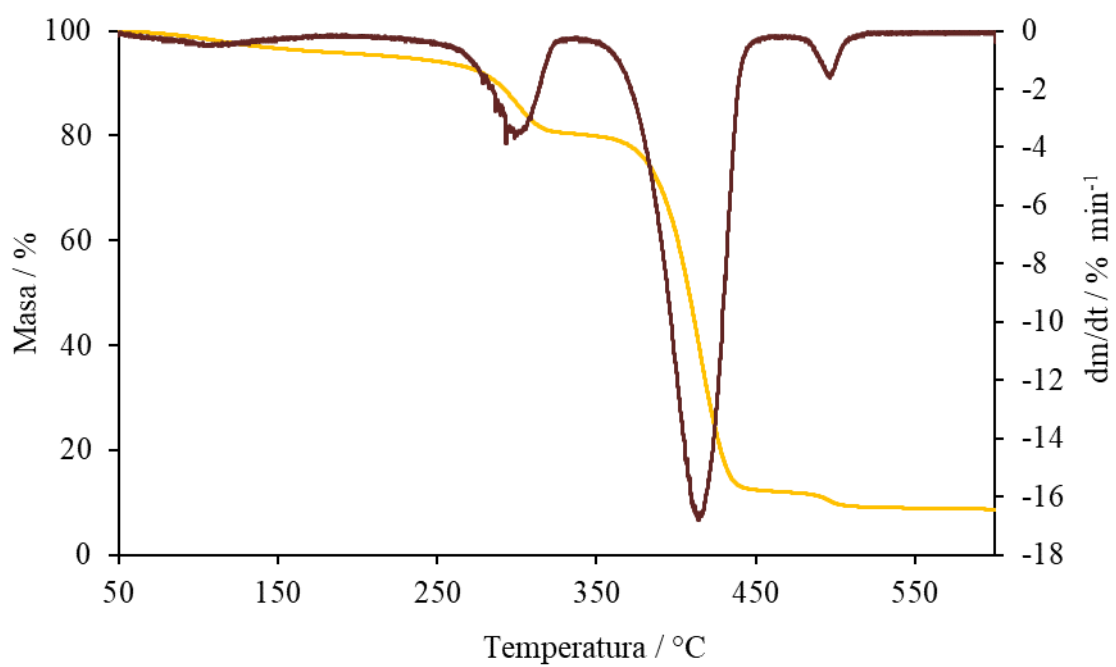
Slika 68. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 95/5/20



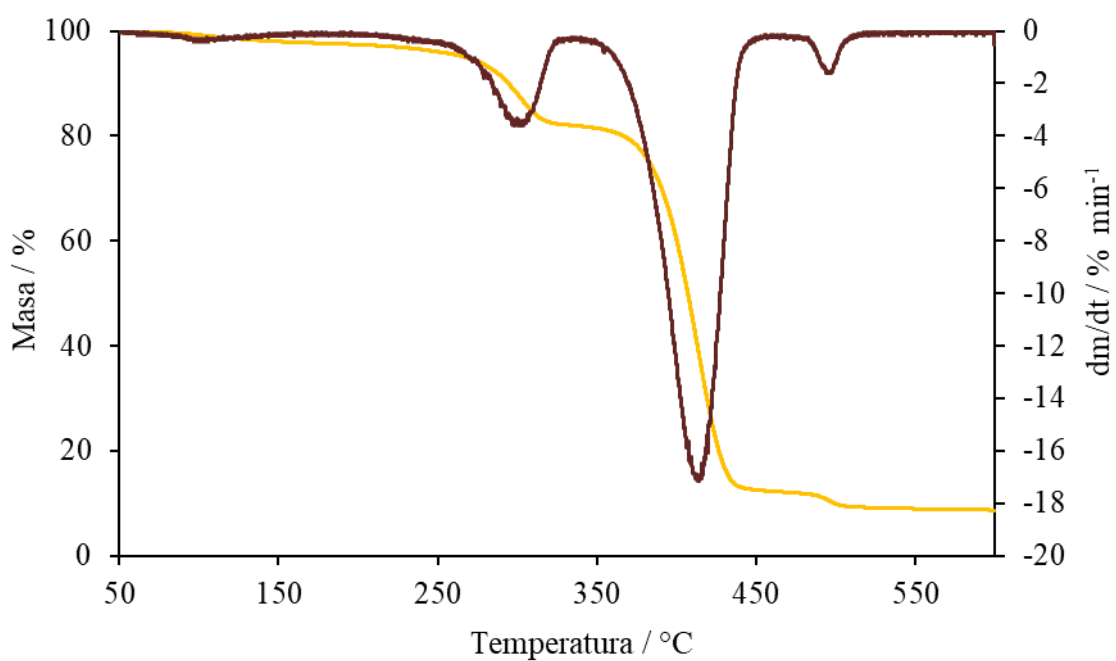
Slika 69. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB u omjeru 90/10/20



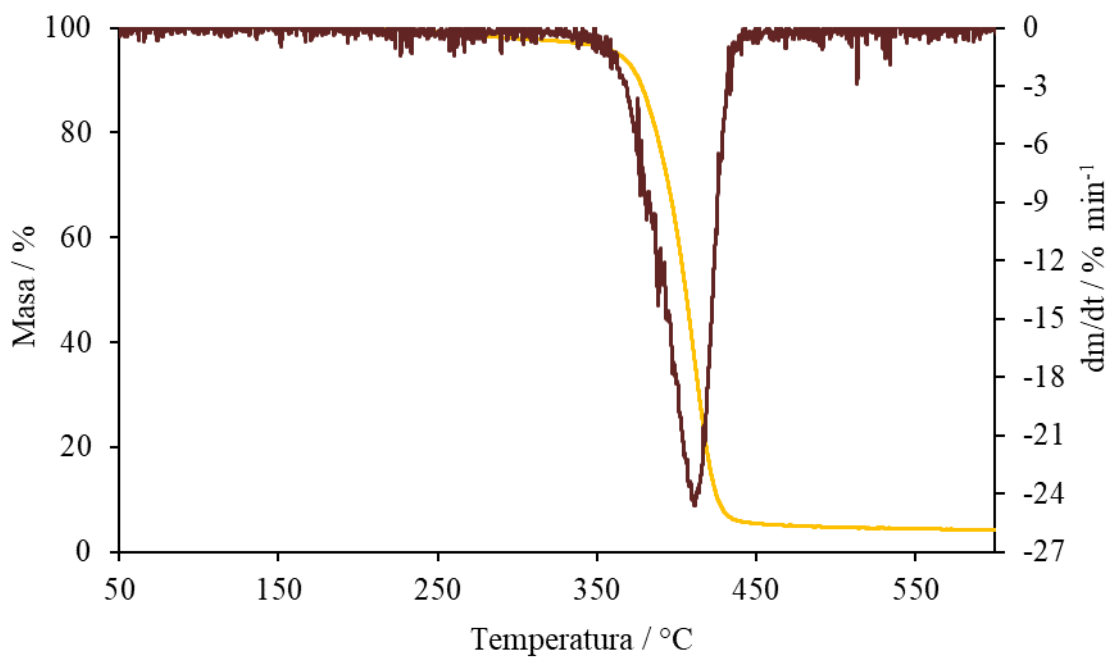
Slika 70. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje polimernog elektrolita PEO/LiBOB u omjeru 12/1



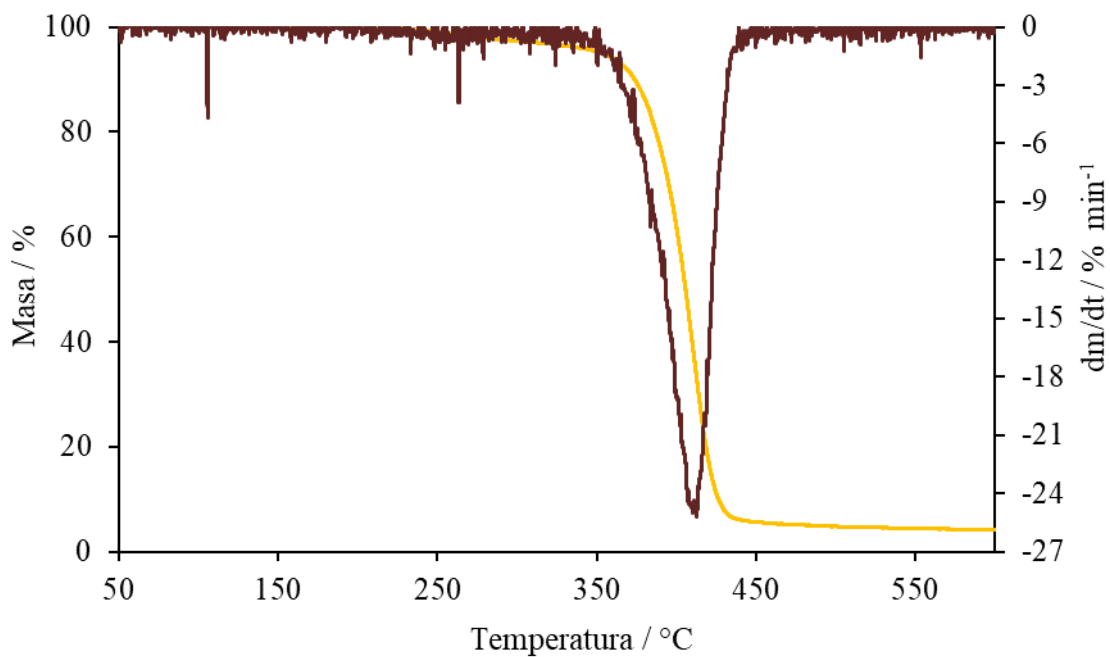
Slika 71. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje polimernog elektrolita PEO/LiBOB u omjeru 16/1



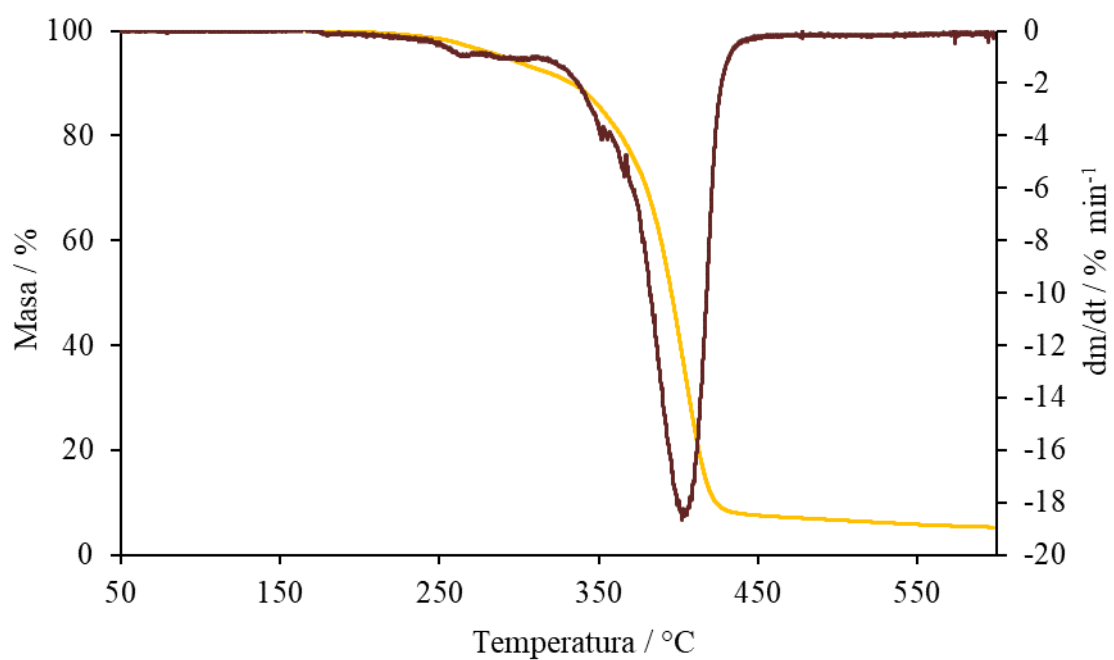
Slika 72. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje polimernog elektrolita PEO/LiBOB u omjeru 20/1



Slika 73. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje polimernog nanokompozita PEO/APHIB-POSS u omjeru 99/1



Slika 74. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje polimernog nanokompozita PEO/APHIB-POSS u omjeru 95/5



Slika 75. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje polimernog nanokompozita PEO/APHIB-POSS u omjeru 90/10

Tablica 5. Karakteristike toplinske razgradnje analiziranih uzoraka

	$T_1^0 / T_2^0 / T_3^0 /$ °C	$T_{max1} / T_{max2} / T_{max3}$ °C	$R_{max1} / R_{max2} / R_{max3} /$ % min <sup>-1</sup>	$m_{max1} / m_{max2} / m_{max3}$ %	$\Delta m_1 / \Delta m_2 / \Delta m_3 /$ %	$m_{f1} /$ %
<b>PEO</b>	386	409	26,9	41,5	94,8	5,2
<b>LiBOB</b>	116/339/474	132/354/479	91,2/24,9/3,8	71,1/29,8/5,1	8,4/56,3/10,9	24,3
<b>APHIB-POSS</b>	279	312	25,1	25,0	99,8	0,2
<b>PEO/APHIB- POSS/LiBOB 99/1/12</b>	277/391	298/416	4,7/15,0	82,7/38,9	25,4/61,9	8,2
<b>PEO/APHIB-POSS/LiBOB 95/5/12</b>	270/388	294/416	4,6/14,7	81,4/33,9	26,4/60,8	8,6
<b>PEO/APHIB-POSS/LiBOB 90/10/12</b>	271/388	295/414	4,3/14,4	80,5/38,0	27,5/59,7	8,7
<b>PEO/APHIB-POSS/LiBOB 99/1/16</b>	280/382	295/411	4,1/15,9	84,0/37,6	22,9/65,5	7,3
<b>PEO/APHIB-POSS/LiBOB 95/5/16</b>	278/386	299/411	3,8/15,9	84,3/40,9	21,5/67,2	7,2
<b>PEO/APHIB-POSS/LiBOB 90/10/16</b>	263/388	291/414	4,7/14,2	82,0/35,6	27,7/56,6	8,8
<b>PEO/APHIB-POSS/LiBOB 99/1/20</b>	277/379	300/409	3,5/15,8	85,2/35,8	19,6/70,5	5,8
<b>PEO/APHIB-POSS/LiBOB 95/5/20</b>	281/384	302/410	3,4/16,3	87,1/41,8	18,7/70,3	6,9
<b>PEO/APHIB-POSS/LiBOB 90/10/20</b>	275/384	293/413	3,6/17,6	91,6/37,1	18/70,3	6,3
<b>PEO/LiBOB 12/1</b>	277/386	289/414	5,9/15,4	87,2/36,3	24/62	9,7
<b>PEO/LiBOB 16/1</b>	280/390	300/413	3,5/16,81	86,0/42,2	20/68	8,7
<b>PEO/LiBOB 20/1</b>	276/388	300/413	3,6/17,2	88,0/40,1	18/60	8,7
<b>PEO/APHIB-POSS 99/1</b>	387	411	26,7	33,1	95,8	4,2
<b>PEO/APHIB-POSS 95/5</b>	387	413	25,2	28,4	95,9	4,1
<b>PEO/APHIB-POSS 90/10</b>	370	402	18,7	18,4	99,7	0,3

## 4. RASPRAVA

### 4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FT-IR tehnika je vrlo korisna u karakterizaciji specifičnih interakcija između polimerne matrice, nanopunila i soli. Promjene uzrokovane interakcijom komponenti očituju se u pomaku i promjeni intenziteta vibracijskih vrpca<sup>38</sup> karakterističnih za čistu matricu, kao i pojavom drugih vibracijskih vrpca karakterističnih za nanopunilo ili sol. FT-IR spektri PEO/APHIB-POSS/LiBOB uzoraka različitih udjela soli i nanopunila, kao i čistih PEO i LiBOB prikazani su na slikama 24 - 41, a valni brojevi najvažnijih karakterističnih vibracijskih vrpca svih analiziranih uzoraka u tablici 3.

Karakteristične vrpce za PEO-a (slika 24) dva su izražena pika, tzv. *doublet*, uočena pri valnim brojevima 1358 i 1341  $\text{cm}^{-1}$ , a predstavljaju savijanje  $\text{CH}_2$  skupine izvan ravnine (tablica 3). U nanokompozitnim polimernim elektrolitima PEO/APHIB-POSS/LiBOB, *doublet* pikovi smanjuju svoj intenzitet (slika 76, područje unutar pravokutnika 1), što ukazuje da je došlo do interakcije matrice, nanopunila i soli<sup>22</sup>, no položaj *doubleta* ostaje nepromijenjen. Simetrično i asimetrično uvijanje  $\text{CH}_2$  skupine, na spektrima nanokompozitnih polimernih elektrolita (slike 24, 27 - 35), pojavljuje se pri valnim brojevima 1270-1240  $\text{cm}^{-1}$  (tablica 3).<sup>22</sup> U području valnih brojeva od 1200–1000  $\text{cm}^{-1}$  pojavljuju se tri pika koja predstavljaju karakteristični *triplet* C–O–C simetričnog rastezanja (slike 24, 27 - 35) pri valnim brojevima 1144, 1095 i 1058  $\text{cm}^{-1}$ . Ovaj *triplet* potvrđuje postojanje kristalne faze PEO-a.<sup>22</sup> S druge strane, spektri nanokompozitnih polimernih elektrolita (slike 27 - 35), pokazuju promjene u navedenom valnom području, odnosno smanjenje intenziteta, širenja i pomaka vrpca *tripleta* dodatkom nanopunila. Središnji pik pri valnoj duljini 1093  $\text{cm}^{-1}$  (slika 76, područje unutar pravokutnika 2 i tablica 3) postaje manje oštar i nižeg intenziteta nakon dodatka POSS-a i pomiče se od 1091  $\text{cm}^{-1}$  (1% POSS, slika 39) preko 1086  $\text{cm}^{-1}$  (5% POSS, slika 40) do konačno 1084  $\text{cm}^{-1}$  (10 % POSS, slika 41). Osim toga, intenzitet druga dva pika pri 1144 i 1058  $\text{cm}^{-1}$  se smanjuje. Ove promjene ukazuju na značajan utjecaj dodatka POSS nanopunila na kristalnost polimerne matrice zbog njihove interakcije<sup>37</sup>, što je u skladu s rezultatima DSC analize. Izraženi pik pri valnom broju 1089  $\text{cm}^{-1}$  na FT-IR spektrogramu čistog POSS-a (slika 26), predstavlja Si-O vezu.<sup>22</sup>



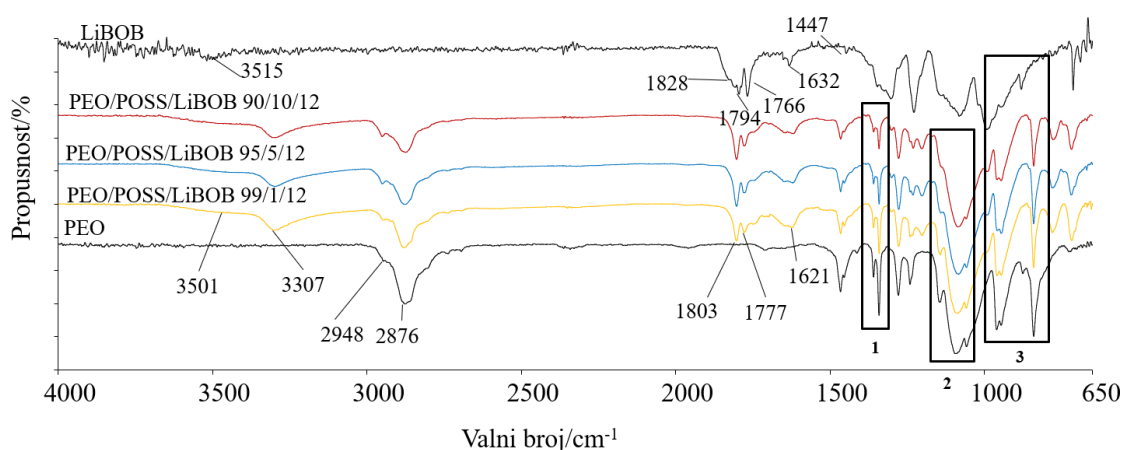
Ostale vibracijske vrpce od interesa se pojavljuju na  $945\text{ cm}^{-1}$  i  $840\text{ cm}^{-1}$ , a pripisuju se  $\text{CH}_2$  njihovim vibracijama u *gauche* konformaciji (slike 27 – 35, 39 - 41). Ove vibracije ukazuju na spiralnu konformaciju PEO-a, koja je karakteristična za kristalni PEO.<sup>37</sup> FT-IR spektar pokazuje da se ove vrpce neznatno mijenjaju u položaju i slabe u intenzitetu kako se povećava količina POSS-a (slika 76, područje unutar pravokutnika 3), što dodatno potvrđuje da je kristalnost PEO-a u nanokompozitnim polimernim elektrolitima promijenjena.

Spektar čistog LiBOB-a (slika 25) pokazuje karakteristične vrpce simetričnog O-B-O i asimetričnog O-B-O istezanja pri  $1087$  i  $1000\text{ cm}^{-1}$ .<sup>39</sup> Vrpca u području valnih brojeva  $3516\text{ cm}^{-1}$  i  $1635\text{ cm}^{-1}$  koje odgovara O-H istezanju adsorbirane vode. Također, FT-IR spektri nanokompozitnih polimernih elektrolita (slike 27 - 35) pokazali su vrpcu u području  $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  (tablica 3) koji odgovara O-H istezanju kristalne vode, kao što je vidljivo i na slici 76. Pri valnim brojevima  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , svi sustavi, pokazuju izražene vrpce koji predstavljaju simetrično i asimetrično istezanje  $\text{CH}_2$  skupine (tablica 3 i slike 24, 27 - 41).<sup>29</sup>

Promjene u vrpcama, koje uzrokuju litijeve soli, dogodile su se u području valnog broja između  $2000\text{ cm}^{-1}$  i  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Vibracijske vrpce pri  $1797$  i  $1770\text{ cm}^{-1}$  u čistom LiBOB (slika 25) pripadaju dvjema karbonilnim skupinama koje osciliraju u fazi i izvan faze, pomaknute su na  $1803$  i  $1777\text{ cm}^{-1}$  (tablica 3) u nanokompozitnim polimernim elektrolitima (slike 27 - 35). Nadalje, vrpca pri valnom broju  $1828\text{ cm}^{-1}$  opažen u čistom LiBOB-u (slika 25) nije vidljiv u nanokompozitnim polimernim elektrolitima (slike 27 - 35). U literaturi<sup>40</sup> je navedeno da vrpce pri valnim brojevima  $1804$  i  $1828\text{ cm}^{-1}$  u FT-IR spektru LiBOB elektrolita označavaju prisutnost slobodnih iona (implicira ionsku disocijaciju) i ionskih parova (implicira ionsku asocijaciju). Zanimljivo je da se veći intenzitet vrpce na  $1803\text{ cm}^{-1}$  pojavljuje u spektru uzoraka s većom količinom POSS-a (slika 76), što sugerira njegov pozitivan učinak na topljivost LiBOB-a u polimernoj matrici. Također, vrpce pri  $1803\text{ cm}^{-1}$ , koje podrazumijevaju ionsku disocijaciju, pokazale su povećan intenzitet u uzorcima s višom koncentracijom soli što ukazuje na više slobodnih iona (slike 36 - 38).

U usporedbi s čistim LiBOB, FT-IR spektri nanokompozitnih polimernih elektrolita (slike 27 - 41) također pokazuju nestanak karakteristične vrpce koja predstavlja C-O-O simetrično istezanje na  $1447\text{ cm}^{-1}$  te pomak položaja vrpce asimetričnog istezanja od  $1633\text{ cm}^{-1}$  na  $1621\text{ cm}^{-1}$  (tablica 3). Osim toga, ove karakteristične vrpce pokazuju drugačiji

oblik i veći intenzitet s većom količinom dodanog POSS-a (slika 76). Vrpce pri 1466 i 1454  $\text{cm}^{-1}$  na spektrima nanokompozitnih polimernih elektrolita (slike 27 - 35), odnose se na simetričnu i asimetričnu strižnu deformaciju  $\text{CH}_2$  skupine.<sup>22</sup> Vrpca karakteristična za čisti LiBOB (slika 25) javlja se pri valnom broju 1307  $\text{cm}^{-1}$  i predstavlja istežanje CO-B-OC veze, dok su izražene vrpce pri 1328  $\text{cm}^{-1}$  i 775  $\text{cm}^{-1}$  pokazatelji oksalatne veze.<sup>39,41</sup> Prema rezultatima u tablici 3, promjena koncentracije soli nije uzrokovala značajne promjene u intenzitetu i položaju pojedinih vrpca nanokompozitnih polimernih elektrolita.



Slika 76. Upsoredba FT-IR spektrograma nanokompozitnih polimernih elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB pri omjeru EO/Li 12 te čistih PEO i LiBOB

## 4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Utjecaj nanopunila te Li soli na nadmolekulsku strukturu PEO istraživao je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Normalizirane DSC krivulje analiziranih uzoraka prikazane su na slikama 42 - 57, a vrijednosti značajki DSC krivulja u tablici 4. Prvi ciklus zagrijavanja provodi se kako bi se uklonila toplinska prošlost uzorka. Iz DSC krivulja ciklusa hlađenja određene su karakteristične temperature kristalizacije,  $T_c$ , a iz DSC krivulja drugog ciklusa zagrijavanja određene su karakteristične temperature staklastog prijelaza,  $T_g$  i taljenja,  $T_m$  te je izračunat stupanj kristalnosti,  $X_c$ .<sup>22</sup>

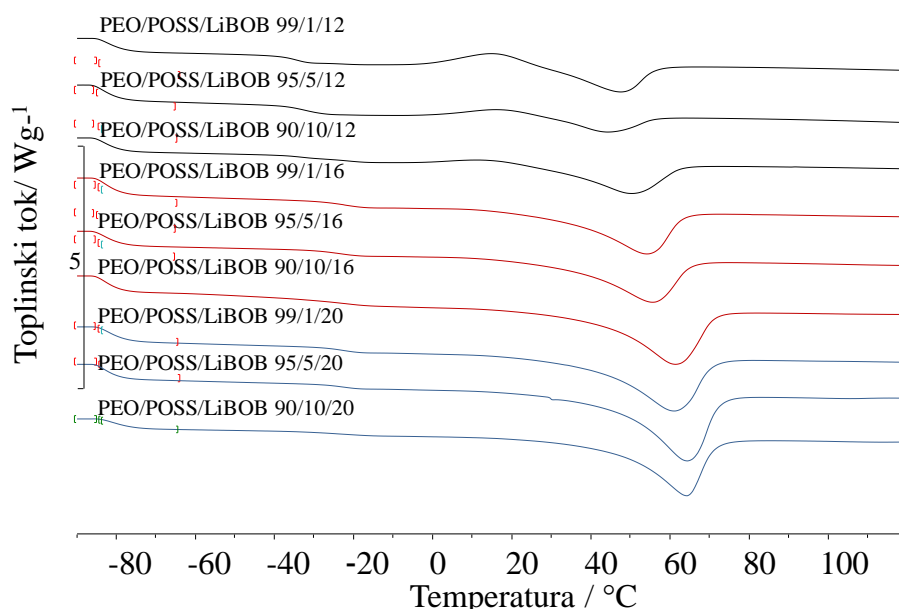
Na DSC krivuljama ciklusa hlađenja (slike 42 - 57), uočava se egzotermni pik koji predstavlja kristalizaciju PEO-a, a površina ispod pika označava entalpiju kristalizacije ( $\Delta H_c$ ).<sup>22</sup> Vrijednosti karakterističnih temperatura kristalizacije (tablica 4) pokazuju

značajan utjecaj soli na kristalizacijsko ponašanje PEO-a. Gotovo svi PEO/APHIB-POSS/LiBOB uzorci (izuzetak su sustavi omjera 90/10/20, 95/5/20 i 90/10/16) pokazuju niže vrijednosti karakterističnih temperatura kristalizacije, dok niže entalpije kristalizacije imaju svi uzorci u usporedbi s vrijednostima čistog PEO-a (tablica 4). Niže temperature potrebne za kristalizaciju pokazatelj su da je smanjen udio kristalne faze u uzorku.<sup>37</sup> Uzorci bez soli (slike 55 - 57) imaju gotovo jednake karakteristične temperature kristalizacije kao čisti PEO, a uzorci bez POSS-a (slike 52 - 54) pokazuju i do 20 °C niže vrijednosti karakterističnih temperatura (tablica 4). Među ispitanim uzorcima, sustavi s najviše soli (EO/Li 12) imaju najniže karakteristične vrijednosti (tablica 4). Ovi rezultati potvrđuju da sol ima značajniji utjecaj na kristalnost PEO-a nego nanopunilo.

Na krivuljama drugog ciklusa zagrijavanja (slike 42 - 57), može se uočiti endotermni pik koji predstavlja taljenje kristalne faze PEO-a, a površina pika označava entalpiju taljenja ( $\Delta H_m$ ).<sup>22</sup> Temperature i entalpije taljenja nanokompozitnih polimernih elektrolita pomiču se prema nižim vrijednostima, u usporedbi s vrijednostima čistog PEO-a (tablica 4). Ovakvo ponašanje ukazuje na smanjenje kristalnosti polimera. Među ispitanim uzorcima, uzorci s molarnim omjerom EO/Li 12 pokazali su najniže vrijednosti karakterističnih temperatura taljenja, što ponovno ukazuje na značajan utjecaj koncentracije soli na narušavanje uređene strukture PEO-a.<sup>16</sup> Izračunati stupanj kristalnosti (tablica 4) pokazuje kako je kristalnost čistog PEO-a od 62,5 % dodatkom soli narušena te općenito iznosi > 50 %, dok u polimernim nanokompozitnim elektrolitima s omjerom EO/Li 12 iznosi 31 % i manje. Sustavi bez LiBOB (slike 55 - 57) pokazuju gotovo nepromijenjen stupanj kristalnosti u odnosu na čisti PEO, što je vidljivo u rezultatima navedenim u tablici 4. Iz toga se može zaključiti da fizičko miješanje prahova nanopunila i polimerne matrice ne sprječava formiranje kristalne faze poput kemijske modifikacije polimera POSS molekulama.<sup>19</sup>

Temperatura staklastog prijelaza karakteristika je amorfne faze, stoga se njena vrijednost može povezati s narušenom kristalnom strukturom.<sup>42</sup> Vrijednosti (tablica 4) karakterističnih temperatura staklastog prijelaza kao i promjena specifičnog toplinskog kapaciteta, nanokompozitnih polimernih elektrolita, pokazuju više vrijednosti u odnosu na čisti PEO. Naime, smanjenje stupnja kristalnosti u polimernom elektrolitu dovodi do snižavanja temperatura staklastog prijelaza. Istovremeno, kationi soli i kisikov atom iz eterske skupine u specifičnoj su interakciji koja dovodi do povećanja temperature

staklastog prijelaza.<sup>43</sup> Uzimajući u obzir da je došlo do povećanja vrijednosti staklišta, zaključak je da je u PEO/APHIB-POSS/LiBOB sustavu učinak smanjenja kristalnosti manji u odnosu na interakciju litijevih kationa s kisikom eterske skupine. Ove interakcije potvrđene su FT-IR analizom. Nadalje, karakteristične temperature, prikazane u tablici 4, pokazuju da promjena koncentracije soli dodane u sustav elektrolita ima izražen učinak na temperature staklastog prijelaza. Na primjer, sustavi bez APHIB-POSS-a (slike 52 - 54) pokazuju vrijednosti staklišta koje su 15 - 20 °C više od čistog PEO-a, dok sustavi bez LiBOB, PEO/APHB-POSS (slike 55 - 57) pokazuju gotovo jednake vrijednosti staklišta kao čisti PEO. Uzorci s molarnim omjerom EO/Li 16 i 20 pokazali su približno jednake vrijednosti temperatura staklastog prijelaza i općenito su 10 - 12 °C više od onih koje pokazuju sustavi s molarnim omjerom 12 (tablica 4).



Slika 77. Normalizirane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja nanokompozitnih polimernih elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB različitih udjela soli i nanopunila

Na slici 77 uočava se kako dodatak soli značajno mijenja oblik krivulje drugog ciklusa zagrijavanja. Endotermni pikovi na krivuljama nanokompozita s najvećom količinom soli najmanje su izraženi, odnosno imaju najniže  $T_m$ , čime pokazuju značajno smanjenu kristalnost polimerne matrice. Rezultati su prikazani u tablici 4.

### 4.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom ispitivan je utjecaj dodatka soli i nanopunila na toplinsku stabilnost uzoraka. Toplinska stabilnost je bitna značajka polimernih elektrolita, jer omogućava sigurno korištenje polimernog elektrolita pri povišenim temperaturama.<sup>1</sup> Dobivene TG i DTG krivulje analiziranih uzoraka prikazane su na slikama 58 - 75, a vrijednosti karakteristika toplinske razgradnje svih analiziranih uzoraka u tablici 5. Stupnjevi toplinske razgradnje na TG krivulji uočavaju se kao promjena mase, a na DTG krivulji kao minimumi (pikovi).

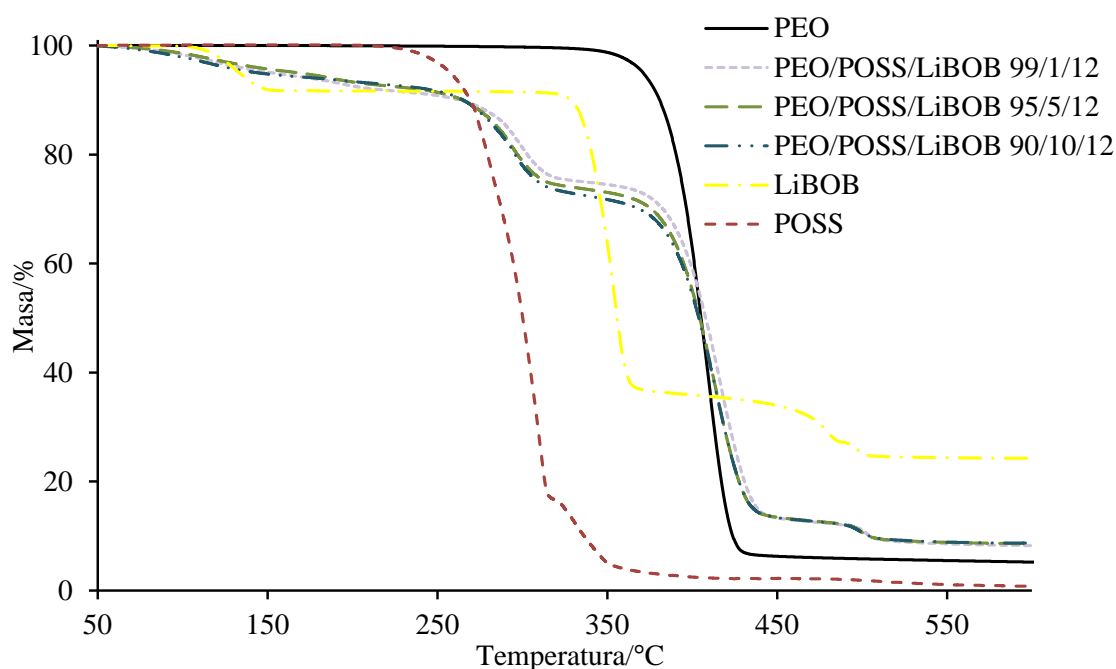
TG i DTG krivulje čistog PEO-a pokazuju da se njegova toplinska razgradnja odvija u jednom stupnju (slika 58) u temperaturnom području 340–440 °C, s gubitkom od približno 95 % početne mase (tablica 5). Poznato je iz literature<sup>22</sup> da se razgradnja PEO-a događa nasumičnim kidanjem C-O i C-C veza, gdje su produkti razgradnje: etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri (etoksietan, etoksietan i metoksietan), formaldehid, acetaldehid, voda, CO i CO<sub>2</sub>.

Rezultati toplinske razgradnje čistog APHIB-POSS-a (slika 60) sukladni su s podacima iz literature<sup>22</sup> prema kojima se razgradnja odvija u temperaturnom području 200-400 °C u jednom razgradnom stupnju, pri čemu uzorak izgubi više od 98 % početne mase (tablica 5).

Toplinska razgradnja čistog LiBOB-a (slika 59) u istraživanom temperaturnom području odvija se kroz tri stupnja. Gubitak mase u prvom stupnju razgradnje odvija se u temperaturnom području od 100 - 150 °C, koji iznosi približno 10 % mase uzorka. Ovaj se gubitak pripisuje uklanjanju zaostale vlage u higroskopnom uzorku. Gubitak mase u drugom stupnju razgradnje se javlja u temperaturnom području 310 - 380 °C iznosi 52 % te odgovara ireverzibilnoj razgradnji LiBOB-a uz stvaranje plinovitih produkata. Gubitak mase u trećem stupnju razgradnje odvija se u temperaturnom području 450 - 550 °C te odgovara nastanku litijevog triborata, LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (tablica 5).<sup>41</sup>

TG i DTG krivulje nanokompozitnih polimernih elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB (slike 61 - 72) pokazuju jedan manji gubitak mase (< 5 %) u temperaturnom području od 160 - 250 °C koji se može povezati s uklanjanjem kristalne vode iz uzoraka. Naime, tijekom skladištenja, kao i tijekom procesa pripreme, uzorci su izloženi zraku. S obzirom na to da materijal sadrži higroskopnu sol LiBOB, dolazi do adsorpcije vode, odnosno

stvaranja kristalne vode.<sup>39</sup> Nakon gubitka kristalne vode, odvijaju se dva glavna stupnja razgradnje nanokompozita (tablica 5). Gubitak mase u prvom stupnju se odvija u temperaturnom području 250 - 340 °C te iznosi oko 25 %, dok se gubitak mase u drugom stupnju događa u temperaturnom području 350 - 450 °C te iznosi oko 87 % početne mase. Ova dva koraka razgradnje odgovaraju procesu razgradnje LiBOB-a i PEO-a. Konačno, promjene koje se pojavljuju u području 430 – 520 °C, na TG krivuljama LiBOB i PEO/APHIB-POSS/LiBOB nanokompozita, odgovaraju toplinskoj razgradnji litijevog oksalata.<sup>41</sup> Na slici 78 prikazane su TG krivulje nanokompozita s omjerom EO/Li 12 te čiste komponente PEO, LiBOB i APHIB-POSS.



Slika 78. TG krivulje PEO/APHIB-POSS/LiBOB polimernih nanokompozitnih elektrolita te čistih PEO, APHIB-POSS i LiBOB

Toplinska stabilnost može se izraziti kao temperatura početka razgradnje,  $T^{\circ}$ . Vrijednosti  $T^{\circ}_1$  (tablica 5) niže su za nanokompozitne polimerne elektrolite nego za čisti LiBOB-u (slika 59) bez obzira na koncentraciju soli. Međutim, drugi stupanj razgradnje ( $T^{\circ}_2$ ) odvija se u istom temperaturnom području kao i razgradnja čistog PEO (slika 58). Općenito, vrijednosti prikazane u tablici 5 pokazuju kako se početak razgradnje nanokompozitnih polimernih elektrolita odvija u temperaturnom području od 270 do 280 °C, što je znatno niže od čistog PEO-a (386 °C). Iako narušene toplinske stabilnosti,

nanokompozitni polimerni elektroliti su dovoljno stabilni za upotrebu u elektrokemijskim uređajima, gdje je uobičajena temperatura korištenja 70-80 °C.

Kako bi se mogao razlikovati utjecaj dodatka APHIB-POSS i LiBOB na toplinsku stabilnost PEO/APHIB-POSS/LiBOB uzoraka, pripremljeni su polimerni elektroliti bez nanopunila PEO/LiBOB (slike 70 - 72). Vrijednosti  $T^o$  pokazuju (tablica 5) da prisutnost APHIB-POSS-a ne mijenja toplinsku stabilnost PEO-a u temperaturnom području od 350–450 °C u usporedbi s PEO/LiBOB sustavom pri bilo kojoj dodanoj koncentraciji soli, odnosno ukazuju na to da prisutnost soli ima presudnu ulogu u toplinskom ponašanju uzoraka. Nadalje, vrijednosti  $T^o$  polimernih nanokompozita PEO/APHIB-POSS (slike 73 - 75) u tablici 5 pokazuju približno jednake vrijednosti kao čisti PEO, što potvrđuje kako APHIB-POSS nema značajan utjecaj na toplinsko ponašanje uzoraka. Iako je uobičajeno da dodatak nanopunila poboljšava toplinsku stabilnost polimerne matrice, u ovom radu rezultati su pokazali da dodatak nanopunila nema utjecaj na toplinsku stabilnost PEO-a. Vrijednosti maksimalne temperature razgradnje,  $T_{max}$  (tablica 5) analiziranih uzoraka se s dodatkom nanopunila i soli neznatno mijenja. Ostatna masa,  $m_f$ , (tablica 5) općenito se povećava pri većim udjelima soli, što se može pripisati boljoj toplinskoj stabilnosti soli u odnosu na druge komponente. Kako je vidljivo u tablici 5, vrijednost maksimalne brzine razgradnje PEO-a,  $R_{max}$ , općenito se smanjuje dodatkom APHIB-POSS-a u usporedbi s PEO/LiBOB uzorcima. Smanjenje brzine razgradnje dodatkom nanopunila ukazuje na to da je došlo do promjene u mehanizmu toplinske razgradnje PEO.<sup>37</sup>

## 5. ZAKLJUČCI

- FT-IR spektri nanokompozitnih polimernih elektrolita potvrdili su postojanje interakcija između komponenata. Dodatak nanopunila i soli dovela je do disocijacije soli i smanjenja kristalnosti PEO-a u nanokompozitnim polimernim elektrolitima.
- Usporedbom rezultata DSC analize čistog PEO-a i nanokompozitnih polimernih elektrolita PEO/APHIB-POSS/LiBOB uočena je viša temperatura staklastog prijelaza nanokompozita, zbog jake interakcije kationa i polimera. Također, nanokompoziti su pokazali nižu temperaturu taljenja i manji stupanj kristalnosti, što sugerira povećanje sadržaja amorfne faze u nanokompozitnim polimernim elektrolitima. Rezultati ukazuju da dodatak soli ima veći utjecaj na karakteristične temperature taljenja, kristalizacije i staklišta, u odnosu na dodatak nanopunila.
- Termogravimetrijska analiza pokazala je narušenu toplinsku stabilnost PEO-a nakon dodatka soli i nanopunila. Međutim, uzimajući u obzir temperaturu od oko 70-80 °C, pri kojoj je uobičajena primjena elektrolita, može se zaključiti da je ovaj sustav toplinski stabilan, jer pruža toplinsku stabilnost do 270 °C.
- Rezultati istraživanja su pokazali da dodatak nanopunila APHIB-POSS-a fizičkim miješanjem s polimernom matricom PEO-a ne pokazuju znatan utjecaj na snižavanje kristalnosti PEO-a kao u slučaju kemijskog povezivanja molekule POSS-a s polimernom makromolekulom. Iako je fizičko miješanje ekonomski prihvatljiviji proces, sličan postupcima u industriji, za kvalitetniji produkt i povoljnija rezultatna svojstva nanokompozita, poželjno je izvesti kemijsku modifikaciju.



## LITERATURA

1. *D. Zhou, D. Shanmukaraj, A. Tkacheva, M. Armand, G. Wang*, Polymer Electrolytes for lithium-based batteries: Advances and Prospects, *Chem* **5**, (2019.), 2326-2352, doi:10.1016/j.chempr.2019.05.009.
2. *Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, Y. Lu*, Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond, *GEE* **1**, (2016.), 18-42, doi:10.1016/j.gee.2016.04.006.
3. *G. B. Appetecchi, D. Zane, B. Scrosati*, PEO-based electrolyte membranes based on  $\text{LiBC}_4\text{O}_8$  salt, *J. Electrochem. Soc.* **151**, (2004.), A1369 – A1374, doi:10.1149/1.1774488.
4. *D. Shang, J. Fu, Q. Lu, et al.*, A novel polyhedral oligomeric silsesquioxane based ionic liquids (POSS-ILs) polymer electrolytes for lithium ion batteries, *Solid State Ion.* **319**, (2018.), 247-255, doi:10.1016/j.ssi.2018.01.050.
5. *A. Aytac, S. Hazer*, Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) in polymer blends, In: *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymer Nanocomposites* **9**, Elsevier, (2021.), 177-193, doi:10.1016/b978-0-12-821347-6.00011-1.
6. *D. Štefanović, M. Brzić, Z. Janović, I. Šmit*, Polimerizacija - Polimerni materijali. Tehnička Enciklopedija, Jugoslavenski leksikografski zavod Miroslav Krleža, (1986.), str. 573-621.
7. *M. Erceg*, Polimerizacijski procesi, nastavni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet (2020.).
8. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet (2010.), str. 1-21.
9. *B. Andričić*, Polimerni materijali, nastavni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet (2010.).
10. *H. F. Mark, J. I. Kroschwitz*. Ethylene oxide polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 3rd ed., Wiley-Interscience, 2003, str. 805-821.
11. *M. Jakić, N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg*, The influence of poly(ethylene glycol) on thermal properties of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends, *J. Therm. Anal. Calorim* **127**, (2016.), 663-674, doi:10.1007/s10973-016-5768-0.
12. *N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić*, Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight, *Thermochim. Acta* **498**, (2010.), 71-80, doi:10.1016/j.tca.2009.10.005.
13. *Y. J. Liu, J. L. Schindler, D. C. Degroot, C. R. Kannewurf, W. Hirpo, M. G. Kanatzidis*, Synthesis, structure, and reactions of poly(ethylene oxide)/ $\text{V}_2\text{O}_5$  intercalative nanocomposites, (1996.).
14. *J. Karl Fink*, Water soluble polymers. In: *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics*. Vol **2**, Scrivener Publishing, 2011, str. 2-3.

15. *S. Sai Satyanarayana Reddy, J.V.R. Ravindra, N. Hanuman Reddy, A. Reddy Polu*, A novel nanocomposite polymer electrolyte for application in solid state lithium ion battery, Proceedings of 18<sup>th</sup> International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), Cork, Ireland, 23-26 July 2018, 1-4
16. *A. M. Christie, J. Scott Lilley, E. Staunton, Y. G. Andreev & P. G. Bruce*, Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes, *Nature* **433**, (2005.), 50-53, doi:10.1038/nature03186.
17. *Z. Fang, M. Zhao, Y. Peng, S. Guan*, Organic ionic plastic crystal enhanced interface compatibility of PEO-based solid polymer electrolytes for lithium-metal batteries, *Solid State Ion.* **373**, (2021), doi:10.1016/j.ssi.2021.115806.
18. *N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg, B. Andričić, P. Čerdić*, Kinetička analiza izotermne razgradnje poli(etilen-oksida) modificiranog fenil hepta izobutil poliedarskim oligomernim silseskvioksanima, *KUI* **69**, (2020.), 261-268, doi:10.15255/kui.2019.058
19. *J. Wu, P.T. Mather*, POSS polymers: Physical properties and biomaterials applications, *Polymer Reviews* **49**, (2009.), 25-63, doi:10.1080/15583720802656237.
20. *J. Macan*, Kompozitni materijali, skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2020.), str. 88 – 104.
21. *C. Li, P. Xue, L. Chen, J. Liu, Z. Wang*, Reducing the crystallinity of PEO-based composite electrolyte for high performance lithium batteries, *Compos. B. Eng.* **234**, (2022), doi:10.1016/j.compositesb.2022.109729.
22. *N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg, B. Andričić, I. Blanco, F. A. Bottino*, Characterization of poly(ethylene oxide) modified with different phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *J. Therm. Anal. Calorim.* **142**, (2020.), 1863-1875, doi:10.1007/s10973-020-10076-4.
23. *I. Blanco, F. A. Bottino, G. Cicala, A. Latteri, A. Recca*, Synthesis and characterization of differently substituted phenyl hepta isobutyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane/polystyrene nanocomposites, *Polym. Compos.* **35**, (2014.), 151-157, doi:10.1002/pc.22644.
24. *I. Blanco*, Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)s in medicine, *Nanomed. J.* **1**, (2018.), 1002.
25. URL: <https://hybridplastics.com/product/am0265-aminopropylisobutyl-poss-6/>.
26. *A. Fina, D. Tabuani, F. Carniato, A. Frache, E. Boccaleri, G. Camino*, Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation, *Thermochim. Acta* **440**, (2006.), 36-42, doi:10.1016/j.tca.2005.10.006.
27. *J. D. Lichtenhan, K. Pielichowski, I. Blanco*, POSS-based polymers, *Polymers* **11**, (2019.), doi:10.3390/polym11101727.
28. URL: <https://www.yumpu.com/en/document/view/336427/introduction-to-fourier-transform-infrared-spectrometry> (15.04.2022.)

29. *A. Čović, N. Stipanelov Vrandečić*, Effect of poly(ethylene oxide) sample preparation on the results of thermogravimetric analysis, *ST-OPEN* **2**, (2021), 1-13, doi:10.48188/so.2.5.
30. *A.W. Coats, J.P. Redfern*, Thermogravimetric analysis. A review, *Analyst*. (1963.), **88**, 906-924, doi:10.1039/AN9638800906.
31. *P. Gill, T. T. Moghadam, B. Ranjbar*, Differential scanning calorimetry techniques: Applications in biology and nanoscience, *J. Biomol.Tech.* **21**, (2010.), str 167 – 186.
32. URL:<https://socratic.org/questions/what-is-a-differential-scanning-calorimeter> (28.04.2022).
33. *A. Broido*, A Simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric Analysis Data, **7**, (1969) 1761-1773
34. *P.K. Gallagher*, Thermogravimetry, Geochemistry, Springer, Netherlands, (1998.), 625-627, doi:10.1007/1-4020-4496-8\_321.
35. ISO 11357-2: 2009 (HR) Plastika -- Diferencijalna Pretražna Kalorimetrija -- 2. Dio: Određivanje Staklišta i Visine Koraka Staklišta.
36. ISO 11357-3: 2009 (HR) Plastika -- Diferencijalna Pretražna Kalorimetrija -- 3. Dio: Određivanje Tališta, Kristališta i Topline Taljenja i Kristalizacije.
37. *M. Erceg, D. Jozić, I. Banovac, S. Perinović, S. Bernstorff*, Preparation and characterization of melt intercalated poly(ethylene oxide)/lithium montmorillonite nanocomposites, *Thermochim. Acta* **579**, (2014.), 86-92, doi:10.1016/j.tca.2014.01.024.
38. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksidi), doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, (2014), str. 49 – 188.
39. *C. Li, Z. Li, P. Wang, et al*, Studies of air-exposure effects and remediation measures on lithium bis(oxalato)borate, *New J. Chem.* **43**, (2019), 14238-14245, doi:10.1039/c9nj03468d.
40. *I.S. Noor, S.R. Majid, A.K. Arof*, Poly(vinyl alcohol) - LiBOB complexes for lithium - air cells, *Electrochim. Acta* **102**, (2013.), 149-160, doi:10.1016/j.electacta.2013.04.010.
41. *E. Zinigrad, L. Larush-Asraf, G. Salitra, M. Sprecher, D. Aurbach*, On the thermal behavior of Li bis(oxalato)borate LiBOB, *Thermochim. Acta* **457**, (2007.), 64-69, doi:10.1016/j.tca.2007.03.001.
42. *M. Jakić, N. Stipanelov Vrandečić, V. Očelić Bulatović, E. Govorčin Bajsić*, Miscibility of poly(vinyl chloride) with poly(ethylene oxide) of different molecular weights, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **30**, (2016), 61-71, doi:10.15255/CABEQ.2015.2290.

43. *F. Alloina, C. Iojoiu*, Composite polymer electrolytes for electrochemical devices. In: *Polymer Electrolytes: Fundamentals and Applications*, Elsevier Ltd., (2010.), 129-175, doi:10.1533/9781845699772.1.129.