

Modifikacija polimernih elektrolita poli(etilen-oksida) i litijevog bis(oksalato) borata u svrhu poboljšanja ionske provodnosti

Kondža, Ana

Undergraduate thesis / Završni 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:167:684074>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**MODIFIKACIJA POLIMERNIH ELEKTROLITA POLI(ETILEN-OKSIDA) I
LITIJEVOG BIS(OKSALATO)BORATA U SVRHU POBOLJŠANJA IONSKE
PROVODNOSTI**

ZAVRŠNI RAD

**ANA KONDŽA
Matični broj: 1404**

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**MODIFIKACIJA POLIMERNIH ELEKTROLITA POLI(ETILEN-OKSIDA) I
LITIJEVOG BIS(OKSALATO)BORATA U SVRHU POBOLJŠANJA IONSKE
PROVODNOSTI**

ZAVRŠNI RAD

ANA KONDŽA
Matični broj: 1404

Split, rujan 2022.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING**

**MODIFICATION OF POLYMER ELECTROLYTES BASED ON
POLY(ETHYLENE OXIDE) AND LITHIUM
BIS (OXALATO)BORATE TO IMPROVE IONIC CONDUCTIVITY**

BACHELOR THESIS

ANA KONDŽA

Parent number: 1404

Split, September 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 18. ožujka 2022.

Mentor: prof. dr. sc. Branka Andričić

Pomoć pri izradi: dr. sc. Irena Krešić

Modifikacija polimernih elektrolita poli(etilen-oksida) i litijevog bis(oksalato)borata u svrhu poboljšanja ionske provodnosti

Ana Kondža, 1404

Sažetak: Ovaj rad bavi se ispitivanjem utjecaja dodatka litijevog montmorilonita (LiMMT) na toplinske prijelaze (staklište i talište) i kristalnost poli(etilen-oksida). Primijenjene su metode diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR).

LiMMT pripremljen je metodom ionske izmjene iz prirodnog montmorilonita, a polimerni nanokompoziti PEO10/LiMMT/LiBOB s masenim omjerima PEO10/LiMMT 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Sol litijevog bis(oksalato)borata (LiBOB) dodana je u omjeru 1:8 (Li : kisik iz PEO) s ciljem ostvarivanja dovoljne koncentracije nositelja naboja u elektrolitu.

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) ispitivan je utjecaj LiMMT-a na toplinske prijelaze (staklište i talište) i kristalnost PEO-a. Utvrđeno je da dodatak LiBOB-a u potpunosti narušava kristalnost uzoraka do 30 mas.% LiMMT, a uzorci s 30 i 40% LiMMT-a pokazali su kristalnu fazu s talištem koje je niže od tališta čistog PEO-a.

Metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) ispitivan je utjecaj LiMMT-a na strukturu PEO-a. Utvrđeno je da se dodatkom LiMMT-a narušava spiralna konformacija kristalne faze izvornog PEO-a.

Ključne riječi: litijev montmorilonit, polimerni nanokompozit, poli(etilen-oksid), litijev bis(oksalato)borat

Rad sadrži: 36 stranica, 30 slika, 2 tablice, 20 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić - predsjednica
2. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - član
3. Prof. dr. sc. Branka Andričić - član mentor

Datum obrane: 26. 9. 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf formatu) obliku pohranjen u Knjižnici kemijsko-tehnološkog fakulteta split, Rudera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: Undergraduate study of chemical technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved on March 18th, 2022 by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 25.

Mentor: Branka Andričić, PhD, full professor

Technical assistance: Irena Krešić, PhD, postdoctoral researcher

Modification of polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and lithium bis(oxalato)borate to improve ionic conductivity

Ana Kondža, 1404

Abstract: This paper examines the impact of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) filler on thermal transitions (glass transition temperature, melting temperature) and crystallinity of poly(ethylene-oxide). Differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FT-IR) have been applied.

LiMMT was prepared by ion exchange method from natural montmorillonite, and polymeric nanocomposites PEO10/LiMMT/LiBOB with different weight ratios PEO/LiMMT 95/5, 90/10, 80/20, 70/30 and 60/40 were prepared by the melt intercalation method. Salt of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) was added in a ratio of (1:8 Li : oxygen of ether) to achieve a sufficient concentration of the charge carrier.

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis investigate the influence of LiMMT on the thermal transitions (glass transition temperature, melting temperature) and crystallinity of PEO10. It was found that the addition of LiBOB completely destroys the crystallinity of the samples up to 30 % of LiMMT. Samples with 30 % and 40 % of LiMMT showed a crystalline phase with a melting point that is lower than the melting point of original PEO.

Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FT-IR) investigate the influence LiMMT on the PEO10 structure. It was found that the addition of LiMMT causes distortion of the spiral conformation of the crystalline phase of the original PEO.

Keywords: lithium montmorillonite, polymer nanocomposite, poly(ethylene oxide), lithium bis(oxalato)borate

Thesis contains: 36 pages, 30 figures, 2 tables, 20 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Senka Gudić, PhD, full professor – chair person
2. Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, full professor – member
3. Branka Andričić, PhD, full professor – supervisor

Defence date: 26th September 2022

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

Završni rad izrađen je u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Branke Andričić u razdoblju od lipnja do rujna 2022. godine.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Branki Andričić na stručnoj pomoći pri izradi završnog rada. Također se zahvaljujem dr. sc. Ireni Krešić na izdvojenom vremenu i strpljenju tijekom izrade eksperimentalnog dijela.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili veliki oslonac od početka mog studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti litijev montmorilonit (LiMMT) iz prirodnog natrijevog montmorilonita procesom ionske izmjene.
2. Pripremiti nanokompozite PEO10/LiMMT/LiBOB različitih masenih udjela polimera i nanopunila metodom interkalacije iz taljevine.
3. Analizirati nanokompozite pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije i odrediti utjecaj dodatka litijevog montmorilonita na toplinske prijelaze (staklište i talište) i kristalnost PEO10.
4. Odrediti utjecaj dodatka litijevog montmorilonita na strukturu PEO10 pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.

SAŽETAK

Ovaj rad bavi se ispitivanjem utjecaja dodatka litijevog montmorilonita (LiMMT) na toplinske prijelaze (staklišta i tališta) i kristalnost poli(etilen-oksida) (PEO). Primijenjene su metode diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR).

LiMMT pripremljen je metodom ionske izmjene iz prirodnog montmorilonita, a polimerni nanokompoziti PEO10/LiMMT/LiBOB s masenim omjerima PEO10/LiMMT 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Sol litijevog bis(oksalato)borata (LiBOB) dodana je u omjeru 1:8 (Li : kisik iz PEO) s ciljem ostvarivanja dovoljne koncentracije nositelja naboja u elektrolitu.

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) ispitan je utjecaj LiMMT-a na toplinske prijelaze (staklišta i tališta) i kristalnost PEO-a. Utvrđeno je da dodatak LiBOB u potpunosti narušava kristalnost uzoraka do 30 mas.% LiMMT, a uzorci s 30 i 40% LiMMT-a pokazali su kristalnu fazu s talištem koje je niže od tališta čistog PEO-a.

Metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) ispitan je utjecaj LiMMT-a na strukturu PEO-a. Utvrđeno je da se dodatkom LiMMT-a narušava spiralna konformacija kristalne faze izvornog PEO-a.

Ključne riječi: litijev montmorilonit, polimerni nanokompozit, poli(etilen-oksid), litijev bis(oksalato)borat

SUMMARY

This paper investigates the impact of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) filler on thermal transitions (glass transition temperature, melting temperature) and crystallinity of poly(ethylene-oxide) (PEO). Differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FT-IR) have been applied.

LiMMT was prepared by ion exchange method from natural montmorillonite, and polymeric nanocomposites PEO10/LiMMT/LiBOB with different weight ratios PEO/LiMMT 95/5, 90/10, 80/20, 70/30 and 60/40 were prepared by the melt intercalation method. Salt of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) was added in a ratio of (1:8 Li : oxygen of ether) to achieve a sufficient concentration of the charge carrier.

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis investigate the influence of LiMMT on the thermal transitions (glass transition temperature, melting temperature) and crystallinity of PEO10. It was found that the addition of LiBOB completely destroys the crystallinity of the samples up to 30 % of LiMMT. Samples with 30 % and 40 % of LiMMT showed a crystalline phase with a melting point that is lower than the melting point of original PEO.

Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FT-IR) investigate the influence LiMMT on the PEO10 structure. It was found that the addition of LiMMT causes distortion of the spiral conformation of the crystalline phase of the original PEO.

Keywords: lithium montmorillonite, polymer nanocomposite, poly(ethylene oxide), lithium bis(oxalato)borate

Sadržaj

| | |
|--|----|
| UVOD..... | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 2 |
| 1.1. Litij-ionske baterije..... | 2 |
| 1.2. Elektroliti u litij-ionskim baterijama | 3 |
| 1.3. Polimerni elektroliti..... | 4 |
| 1.3.1. Polimerni elektroliti na bazi poli(etilen-oksida)..... | 4 |
| 1.4. Utjecaj dodatka soli u polimerni elektrolit | 5 |
| 1.5. Utjecaj dodatka anorganskih punila na svojstva polimera | 6 |
| 1.6. Nanokompozitni polimerni elektroliti | 7 |
| 1.6.1. Priprava nanokompozita..... | 9 |
| 1.7. Osnovne metode karakterizacije polimernih materijala | 10 |
| 1.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija..... | 10 |
| 1.7.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom..... | 12 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 15 |
| 2.1. Materijali | 15 |
| 2.2. Priprema LiMMT-a | 15 |
| 2.3. Priprema PEO/LiMMT/LiBOB uzorka | 16 |
| 2.4. Metoda rada i aparatura | 16 |
| 2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija..... | 16 |
| 2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom..... | 18 |
| 3. REZULTATI | 19 |
| 3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija..... | 19 |
| 3.2. Infracrvena spektroskopija | 24 |
| 4. RASPRAVA..... | 29 |
| 4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija..... | 29 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| 4.2. Infracrvena spektroskopija | 31 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 34 |
| 6. LITERATURA | 35 |

UVOD

Polimerni materijali spadaju među najvažnije tehničke materijale, a njihova primjena je u stalnom porastu iz dana u dan. Prednost polimernih materijala u odnosu na uobičajene materijale kao što su drvo, metal, staklo je visoka čvrstoća, otpornost na lom, fleksibilnost, laka obrada i niska cijena. Napredne tehnike modificiranja polimera omogućile su razvoj naprednih polimernih materijala specifičnih, odnosno željenih svojstava. Naprednim polimernim materijalima smatraju se i polimerni nanokompoziti koji nastaju miješanjem polimera i punila različitih dimenzija i oblika. Zbog svojih specifičnih svojstava imaju široko područje primjene u različitim industrijama: od avioindustrije do medicine. Posljednjih nekoliko godina sve više truda i novaca se ulaže u istraživanje nanokompozitnog materijala kao kvalitetnog rješenja pri pakiranju proizvoda u prehrambenoj industriji te kao potencijalnog elektrolita u baterijama. Opće poznata činjenica je da su baterije danas postale sastavni dio modernog načina življenja, a zbog energetske krize koja je nastala uslijed prevelike potrošnje električne energije istraživači su dobili dodatan poticaj za razvoj baterija. Tehnologija litij-ionskih baterija jedina je revolucionarna tehnologija koja udovoljava zahtjevima skladištenja energije. Litij-ionske baterije se sastoje od elektroda (anoda i katoda), katalizatora, separatora i elektrolita koji ima glavnu ulogu u prijenosu iona.¹ Komercijalne litij-ionske baterije koriste kapljevit elektrolit, odnosno otopinu litijevih soli u organskom otapalu. Zbog njegovih nedostataka kao što su opasnost za čovjeka i okoliš te nemogućnost oblikovanja istraživači su se usmjerili na istraživanje sigurnijih elektrolita. U zadnjih 30 godina zabilježen je značajan razvoj polimernih elektrolitnih materijala. Polimerni elektrolitni materijali na osnovi poli(etilen-oksida) (PEO) pokazali su se kao dobra polimerna matrica u čvrstim elektrolitima sekundarnih litijevih baterija. Mana takvih materijala je niska ionska provodnost pri nižim temperaturama zbog visoke kristalnosti PEO-a.² U ovom radu ispituje se utjecaj dodatka organski modificiranog montmorilonita LiMMT, koji je nastao modifikacijom NaMMT-a metodom ionske izmjene s LiCl, na toplinska (staklišta i tališta) i strukturna svojstva nanokompozita PEO₁₀/LiMMT/LiBOB.

1. OPĆI DIO

1.1. Litij-ionske baterije

Zbog energetske krize i nepovoljnog utjecaja tradicionalnih energetskih izvora (fosilno gorivo, ugljen) na okoliš pažnja se skreće na obnovljive izvore energije kao što su energija mora i oceana, energija vjetra i Sunca. Baterije kao uređaji za skladištenje energije su najperspektivniji sustavi za pohranu energije i dio su globalne energetske održivosti. Posebna pažnja posvećena je sekundarnim litij-ionskim baterijama zbog njihove primjene u prijenosnim elektroničkim uređajima i električnim automobilima čiji razvoj i upotreba rastu iz dana u dan. Općenito, baterija je serijsko / paralelna kombinacija elektrokemijskih članaka u kojima se elektrokemijskom reakcijom stvara električna energija.

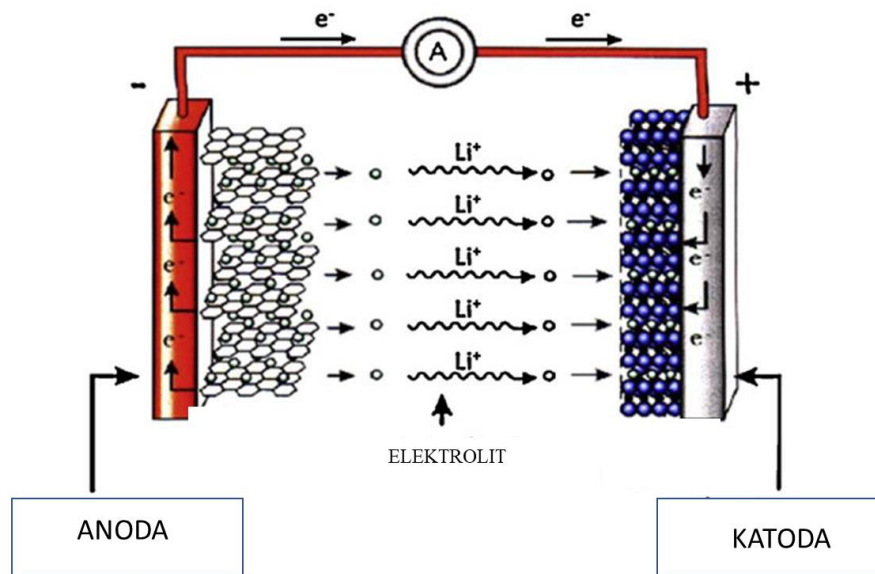
Svaka baterija se sastoji od anode, katode, separatora i elektrolita koji ima važnu ulogu u prijenosu elektrona i tijekom procesa punjenja i pražnjenja. Anoda je negativna elektroda na kojoj se odvija kemijska reakcija oksidacije (otpuštanje elektrona), a katoda je pozitivna elektroda na kojoj se odvija kemijska reakcije redukcije (primanje elektrona). Separator odvaja anodu i katodu i mora biti propustan za ione te ne smije reagirati s medijem u kojem se nalazi.³ Funkcija separatora je sprječavanje kratkog spoja.

Litij-ionske baterije rade na principu elektrokemijske interkalacije i sadržavaju anodu od grafita, katodu od litijevog metalnog oksida te elektrolit koji je otopina litijevih soli u organskom otapalu. Nedostaci baterija s tekućim elektrolitima, kao što su korozija elektroda, rast metalnih dendrita, ograničena temperatura rada, problemi brtvljenja, opasnost za čovjeka i prirodu, doveli su do šire praktične primjene baterija s čvrstim polimernim elektrolitom.⁴ Čvrsti polimerni elektroliti nude razne prednosti poput fleksibilnosti, manje mase, dobrog međufaznog kontakta i sigurnijeg rada.

Razlikuju se primarne (nepunjive) i sekundarne (punjive) baterije. Kod primarnih baterija se odvija ireverzibilna kemijska reakcija i one se ne mogu puniti za razliku od sekundarnih koje se zbog odvijanja reverzibilne kemijske reakcije nakon pražnjenja mogu ponovo napuniti.³ U sekundarnoj litij-ionskoj bateriji prilikom procesa punjenja elektroni se kreću od anode prema katodi, a prilikom pražnjenja od katode prema anodi. Najpoznatije komercijalne baterije su litij-ionske i NiMH (Ni-metal-hibrid).

Posebna pažnja posvećena je litij-ionskim baterijama zbog visoke učinkovitosti, dugog vijeka trajanja, specifične energije i male mase.⁵

Slika 1 prikazuje shemu litij-ionske baterije.



Slika 1. Shema litij-ionske baterije⁵

1.2. Elektroliti u litij-ionskim baterijama

Elektrolit je medij koji se nalazi između anode i katode i ima važnu ulogu u prijenosu naboja i litijevih iona. Ovisno o kojoj vrsti elektrolita se radi postoje različite izvedbe ciklusa, gustoće struje, kapaciteta punjenja i pražnjenja. Da bi elektrolit bio dobar on mora imati dobru provodnost u širokom temperaturnom intervalu, kemijsku postojanost, mora biti siguran za rukovanje, ekološki prihvatljiv i ekonomski isplativ.¹

Većina litij-ionskih baterija bazira se na kapljevitim elektrolitima koji sadrže litijevu sol otoplenu u organskom otapalu. Zbog nedostataka kapljevitih elektrolita znanstvenici su se usmjerili na istraživanje elektrolita u svrhu dobivanja lakših, sigurnijih i manjih litij-ionskih baterija. Visok potencijal primjene pokazali su čvrsti polimerni elektroliti (engl. *Solid Polymer Electrolytes*, SPE), ali za njihovu komercijalnu primjenu potrebno je poboljšati ionsku provodnost.² Rješenje u tom smislu može ponuditi nanokompozitna tehnologija.

1.3. Polimerni elektroliti

Polimerni elektroliti definiraju se kao sustavi koji nastaju otapanjem soli u polimeru visoke molekulske mase. Razvoj polimernih elektrolita prošao je kroz tri stupnja:

1. **Suhi čvrsti polimerni elektrolit** - kod pripremanja suhih čvrstih polimernih elektrolita kao čvrsto otapalo koristi se polimerna matrica. Najznačajniji su elektroliti na bazi poli(etilen-oksida) i poli(propilen-oksida) s različitim litijevim solima (npr. LiCF_3SO_3 , LiCLO_4).

2. **Gel polimerni elektroliti** - imaju jedinstvenu umreženu strukturu zbog koje imaju visoku ionsku provodnost pri sobnoj temperaturi.⁶ Nastaju ugradnjom otapala ili omekšavala u polimernu matricu.

3. **Kompozitni polimerni elektroliti** - nastaju dispergiranjem organskih ili anorganskih punila nanometarskih dimenzija u čvrstoj fazi. Disperzijom punila kao što su Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , LiAlO_2 ili zeoliti poboljšavaju se mehanička i morfološka svojstva čvrstog polimernog elektrolita.⁶

Proizvodnja polimernih elektrolita se temelji na različitim postupcima: lijevanju, prešanju i vrućem prešanju. Istraživanja u tom području razvoja materijala intenzivirala su se nakon što su Armand i suradnici⁶ izvjestili o uspješnosti ispitivanja provodnosti kompleksa poli(etilen-oksida) ili poli(propilen-oksida) i soli alkalijskih metala. PEO je privukao pažnju velikog broja istraživača zbog sposobnosti otapanja velikog broja soli i dobre ionske provodnosti.

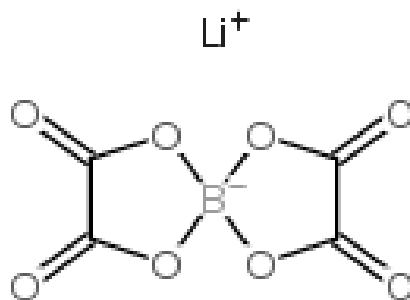
1.3.1. Polimerni elektroliti na bazi poli(etilen-oksida)

Polimerni elektrolit se sastoji od dvije osnovne komponente koje imaju glavnu ulogu u prijenosu iona: polimerne matrice i litijeve soli.⁷ Sol mora biti topljiva u zadanoj polimernoj matrici kako bi došlo do disocijacije i nastajanja slobodnih iona. PEO ima sposobnost otapanja velikog broja soli zbog čega ima široku primjenu, a reagirajući sa solima natrija i

litija daje elektrolit koji ima zadovoljavajuća svojstva za komercijalnu uporabu. Međutim, PEO ima visok stupanj kristalnosti i njegova ionska provodnost pri i ispod sobne temperature je jako niska, kreće se u intervalu od 10^{-6} - 10^{-8} S cm^{-1} . S obzirom da se prijenos Li^+ iona odvija se u amorfnoj fazi u svrhu povećanja ionske provodnosti potrebno je smanjiti stupanj kristalnosti, odnosno povećati udio amorfne faze. Jedan od načina povećanja amorfnosti je dodatak litijevih soli kojima se osigurava dovoljna koncentracija nositelja naboja. Odabir litijeve soli nije tako jednostavan i jako je važan zbog međudjelovanja aniona s litijevim ionima, elektrodama i otapalom. Osim tradicionalnih litijevih soli pažnju su privukle i LiCF_3SO_3 (litijev trifluorometilsulfonat), LiTFSI (litijev trifluorometilsulfonilimid), te LiBOB .⁶ Osim dodatka litijevih soli kristalnost PEO-a se može narušiti i dodavanjem punila nanometarskih dimenzija. U ovom radu korištena je LiBOB i nanopunilo LiMMT .

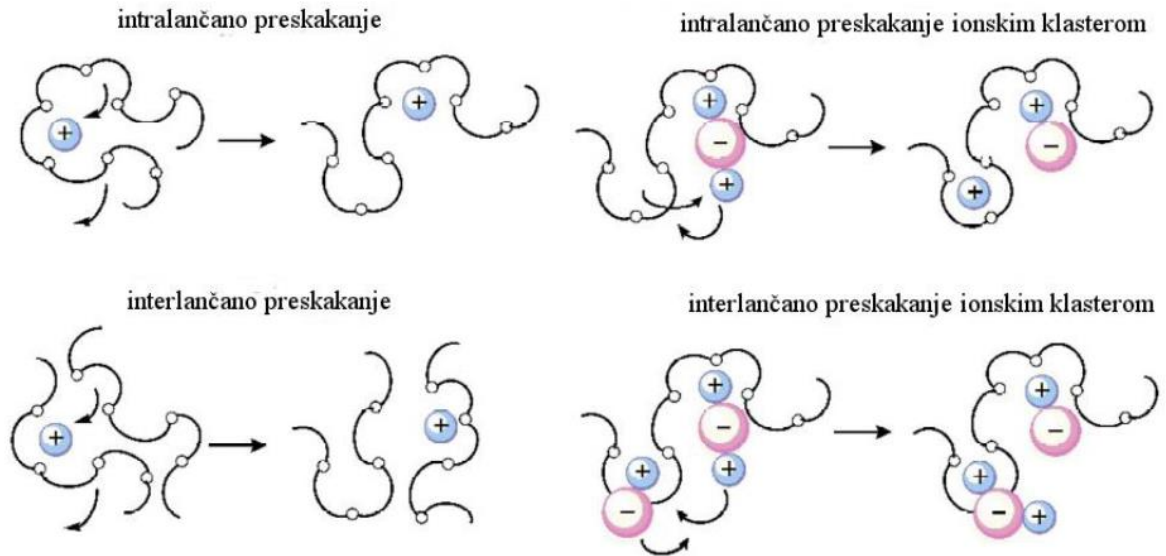
1.4. Utjecaj dodatka soli u polimerni elektrolit

U ovom radu korištena je sol litijev bis(oksalato)borat, slika 2. LiBOB se može koristiti kao dodatak standardnom elektrolitu koji se temelji na LiPF_6 ili kao osnovna sol u elektrolitu.



Slika 2. Litij bis(oksalato)borat⁸

Na slici 3 prikazan je mehanizam prijenosa iona u PEO matrici. Slika prikazuje stvaranje koordinacijskih veza između atoma kisika koji se nalaze u lancu PEO-a i litijevog iona.⁷ Do stvaranja koordinacijskih veza dolazi zbog prisutnosti nepodijeljenih elektronskih parova kisika i nepotpune orbitale litijevog iona. Prijenos iona odvija se unutarlančanim ili međulančanim spajanjem kisika i litija zbog čega dolazi do postupnog pomicanja liganada koji sudjeluju u solvataciji litijevog iona.



Slika 3. Mehanizam ionske provodnosti u PEO-u⁷

Niža energija rešetki polimera i anorganske soli rezultirat će stabilnijim polimernim elektrolitom. Otapanjem soli u polimernoj matrici nastaju dvije vrste iona: ioni i ionski klasteri. Npr. otapanjem neke soli XY u polimernoj matrici nastaju kationi X^+ , anioni Y^- i neutralni ionski parovi $(XY)^0$. Nastali neutralni ionski parovi dalje mogu reagirati s kationima i anionima stvarajući ione $(X_2Y)^+$ i $(Y_2X)^-$ što dovodi do smanjenja broja nositelja naboja i povećane koncentracije $(X_2Y)^+$ i $(Y_2X)^-$ koji smanjuju ionsku provodnost. Soli s većim anionima su poželjnije zbog toga što kao takve sadrže visoko delokalizirane elektrone te polimerni lanac čine fleksibilnijim što olakšava transport kationa, odnosno povećava ionsku provodnost.⁶

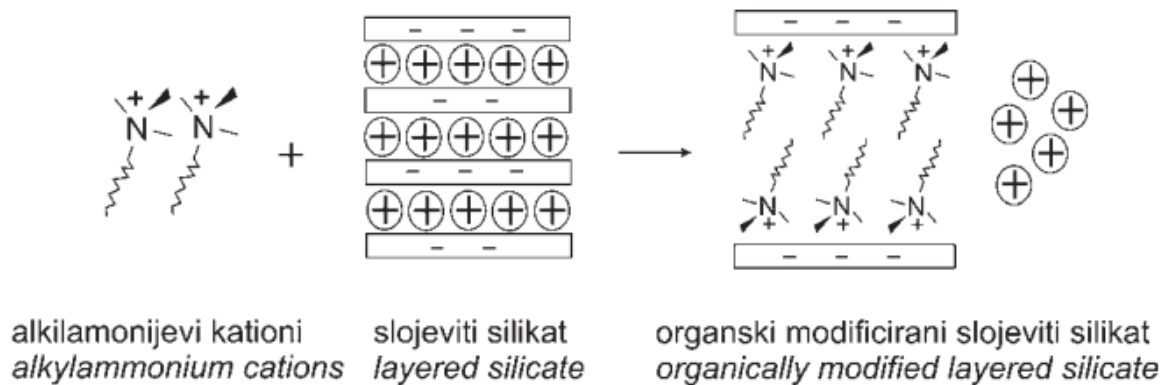
1.5. Utjecaj dodatka anorganskih punila na svojstva polimera

Kao što je već spomenuto, dodatkom različitih anorganskih punila mogu se znatno poboljšati svojstva polimera. Weston i Steele⁹ prvi su uočili da se dodatkom praškastog 10 %-og aluminijev oksida poboljšavaju mehanička svojstva $LiClO_4/PEO$, što je potaknulo ostale znanstvenike na nova istraživanja u tom području. Poboljšanje se uglavnom odnosi na bolja mehanička svojstva pri višim temperaturama, veći koeficijent prijenosa litijevih iona, suzbijanje nastanka dendrita i smanjenje utjecaja pasivacijskog sloja koji uzrokuje povećanje unutarnjeg otpora baterije. Uočeno je i da svojstva kompozita ovise o vrsti, morfologiji,

količini i koncentraciji punila. Najčešća i najučinkovitija anorganska punila nanometarskih dimenzija su TiO_2 , SiO_2 i Al_2O_3 . Dodavanjem punila nastaje nova vrsta materijala koji se naziva nanokompozitni polimerni elektrolit.

1.6. Nanokompozitni polimerni elektroliti

Općenito, kompozitni elektroliti su čvrsti elektroliti koji nastaju dispergiranjem organskog ili anorganskog punila nanometarskih i mikrometarskih dimenzija u polimernoj matrici. Utvrđeno je da disperzija čestica punila nanometarskih dimenzija ima bolji učinak od disperzije čestica mikrometarskih dimenzija na fizikalna, elektrokemijska i mehanička svojstva. Disperzijom čestica punila nanometarskih dimenzija u polimernoj matrici znatno se povećava čvrstoća polimernog elektrolita, čestice djeluju kao omekšavalo odnosno povećavaju udio amorfne faze što dovodi do bolje ionske provodnosti te bolje stabilnosti dodirne površine elektrolita i elektroda. Kod pripreme takvih elektrolita posebnu pažnju treba obratiti na miješanje i udio punila. Ukoliko dođe do prekoračenja optimalne koncentracije punila javlja se efekt razrjeđenja i smanjuje se ionska provodnost.¹⁰ Mehanička i elektrokemijska svojstva polimernog elektrolita mogu se poboljšati i dispergiranjem čestica gline, u obliku listova nanometarske debljine, u polimernoj matrici. Na taj način se proizvode polimerni silikatni nanokompoziti. Kao punilo se najčešće koriste prirodne gline montmorilonit, hektorit i saponit koje spadaju u skupinu filosilikata ili 2:1 slojevitih silikata. Kristalnu strukturu gline čine slojevi silicijevih tetraedara između kojih se nalaze slojevi aluminijskih ili magnezijevih oktaedara. Slojeviti silikati u svom izvornom obliku sadržavaju Na^+ ili K^+ katione i mješljivi su samo s hidrofilnim polimerima kao što su poli(etilen-oksidi) ili poli(vinil-alkohol). Procesom ionske izmjene anorganskih međuslojnih kationa s organskim kationima (alkilamonijevi, alkilfosfonijevi) omogućava se miješanje slojevitih silikata s organofilnim polimernim matricama. Mehanizam ionske izmjene prikazan je na slici broj 4. Organski alkilamonijevi ili alkilsulfonijevi kationi poboljšavaju kvašenje s polimernom matricom, snižavaju površinsku energiju punila te povećavaju razmak između slojeva silikata te osiguravaju funkcionalne skupine koje reagiraju s polimernom matricom.¹¹

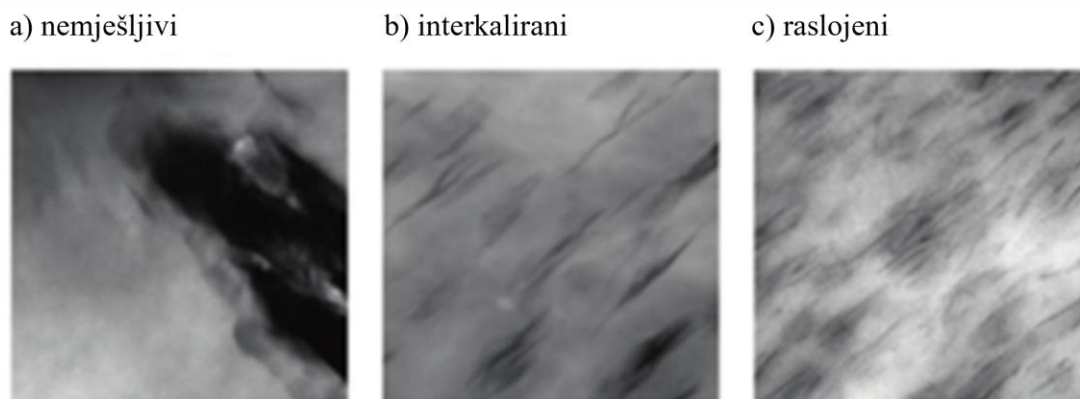


Slika 4. Shema modifikacije slojevitog silikata ionskom izmjenom¹¹

U svrhu dobivanja polimernih silikatnih nanokompozita najpovoljnijih svojstava potrebno je što uspješnije razdvojiti slojeve gline kako bi se osigurala veća dodirna površina između punila i polimera i bolja disperzija u polimernoj matrici. Kakva struktura nanokompozita će nastati ovisi o stupnju disperzije, kao što je prikazano na slikama 5 i 6.

Razlikuju se tri strukture:

- nemješljiva (konvencionalna) - ne dolazi do separacije slojeva
- interkalirana - slojevi nisu u potpunosti odvojeni, a polimerna matrica je umetnuta u strukturu silikata na regularan i ponavljajući način
- mješljivi (raslojeni) - slojevi su u potpunosti odvojeni i pravilno poredani¹⁰

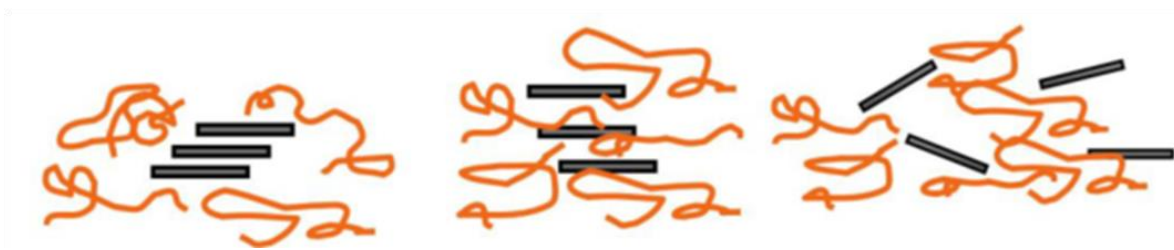


Slika 5. TEM snimka stupnja disperzije slojevitog punila u kompozitima¹²

a) nemješljivi

b) interkalirani

c) raslojeni



Slika 6. Shematski prikaz stupnja disperzije slojevitog punila u kompozitima¹²

1.6.1. Priprava nanokompozita

Ovisno o polaznim materijalima i postupcima prerade razlikuju se tri načina priprave nanokompozita: interkalacija polimera iz taljevine, interkalacija polimera iz otopine i *in situ* polimerizacija.

Postupak interkalacije iz taljevine je ekonomičan i kompatibilan s ostalim postupcima prerade zbog čega se koristi kao standard za pripravu polimernih nanokompozita. Polimer i odgovarajuće punilo zagrijavaju se na temperaturu višu od temperature mekšanja uz konstantno miješanje. Postupak se može voditi pri statičkim uvjetima ili u ekstruderu uz mehanička naprezanja.¹¹

Postupak interkalacije iz otopine je manje ekonomičan zbog korištenja velikih količina otapala. Polimer koji se koristi mora biti topljiv u otapalu, a silikat mora bubriti u istom.

Slojeviti silikat bubri u otapalu nakon čega polimerni lanci interkaliraju u slojeve silikata i istiskuju otapalo. Nakon što otapalo u potpunosti ispari nastaju interkalirane strukture odnosno nanokompoziti. Raslojavanjem silikata u nepolarnim poliolefinima (polipropilen, polieten) uz uvođenje malih količina polarnih skupina Dennis i suradnici¹¹ su uočili da je polarnost otapala važan faktor za interkaliranje polimera između slojeva silikata.

In situ polimerizacija je postupak u kojem slojeviti silikat bubri u otopini monomera ili u kapljevitom monomeru nakon čega dolazi do polimerizacije koju je moguće inicirati uz pomoć odgovarajućeg inicijatora, zagrijavanjem ili radijacijom. *In situ* polimerizacija je najjednostavniji postupak za dobivanje duromernih nanokompozita.¹

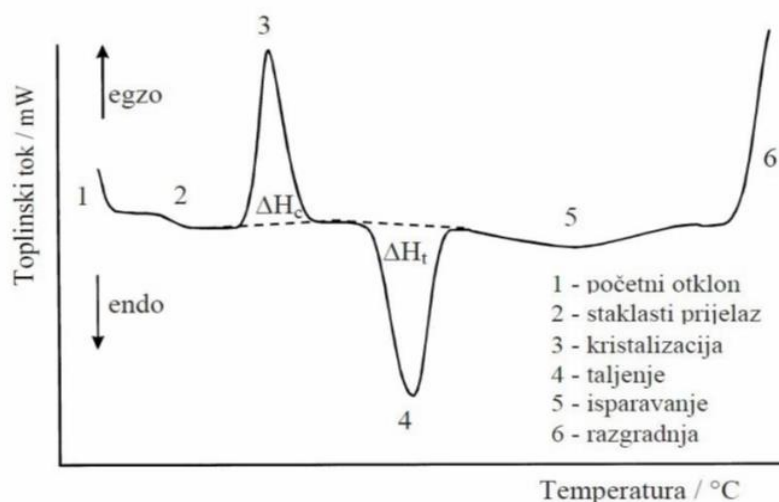
1.7. Osnovne metode karakterizacije polimernih materijala

1.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC) je instrumentalna tehnika koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava polimera.¹³ DSC tehnikom je moguće pratiti svaku reakciju koja je popraćena promjenom entalpije. Iz krivulja dobivenih DSC analizom mogu se odrediti: fazni prijelazi (staklište T_g , talište T_m , kristalište T_c), topline taljenja (ΔH_t) i kristalizacije (ΔH_c), podaci za praćenje reakcija polimerizacije, umrežavanja i razgradnje, stupanj kristalnosti i kinetika kristalizacije.

Prednost DSC tehnike nad ostalim tehnikama je mogućnost uporabe svih vrsta materijala, jednostavna priprema istih i potreba za malim količinama uzoraka. Uređaj radi na principu zagrijavanja i/ili hlađenja ispitka i referentnog materijala pri čemu dolazi do toplinskih prijelaza koji rezultiraju endotermnim ili egzotermnim promjenama.

Ispitak i referentni materijal moraju biti u toplinskoj ravnoteži tijekom procesa mjerenja, a količina topline koju je potrebno dovesti kako bi se temperatura uzorka i temperatura referentnog materijala održale istima registrira se kao pomak krivulje od bazne linije (pik) na DSC krivulji. Opći DSC termogram prikazan je na slici 7.



Slika 7. Opći DSC termogram polimera

Pomak krivulje od bazne linije prema gore ukazuje na egzotermnu reakciju, a pomak krivulje od bazne linije prema dolje ukazuje na endotermnu reakciju¹³. Endotermni signal koji nastaje

daljnjim zagrijavanjem materijala povezan je s taljenjem polimera što znači da je površina ispod endoterme jednaka entalpiji taljenja ΔH_t . Talište (T_m) se definira kao fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina i karakteristika je kristalnih i kristalastih polimera.¹³ T_m se očituje kao prva temperatura pri kojoj počinje taljenje. Određivanje prve promjene temperature je neprecizno zbog čega se ekstrapolacijom određuje početna temperatura taljenja, slika 8.

Masa uzorka ne utječe na početnu temperaturu taljenja, ali utječe na temperaturu maksimuma. Povećanjem mase uzorka povećava se i temperatura maksimuma zbog čega je potrebno dobivene DSC krivulje normalizirati u svrhu uspoređivanja rezultata. Dobivenu vrijednost topline taljenja možemo upotrijebiti za izračun stupnja kristalnosti X_c preko jednadžbe:

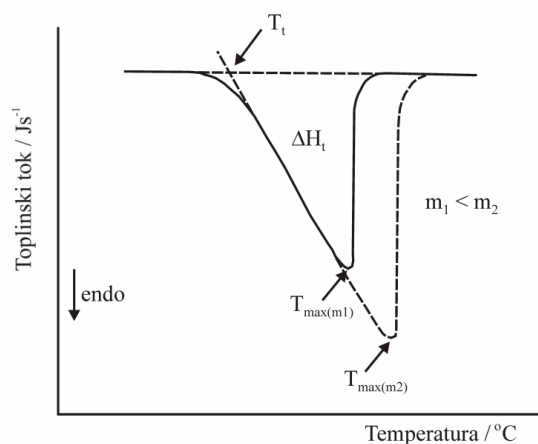
$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_0 \times w} \times 100 \quad (1)$$

ΔH_m – toplina taljenja PEO određena DSC analizom

ΔH_{cc} – toplina hladne kristalizacije PEO određena DSC analizom

ΔH_0 – toplina taljenja čiste kristalne komponente, za 100% kristalni PEO $\Delta H_0 = 205 \text{ J g}^{-1}$

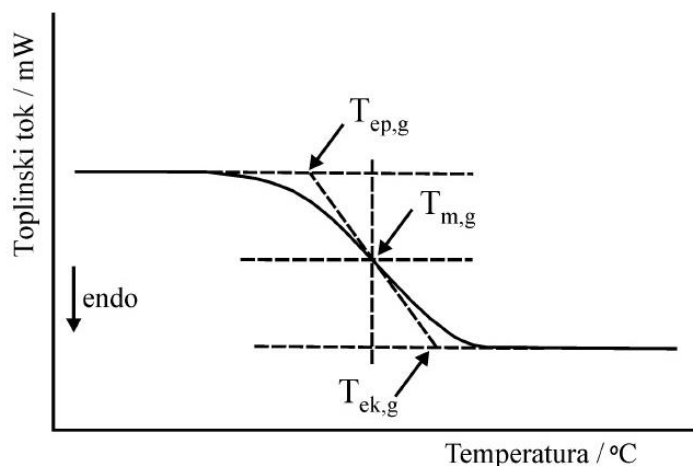
w – maseni udio komponente kojoj se određuje stupanj kristalnosti



Slika 8. Određivanje početne temperature taljenja

Iz DSC krivulja analogno određivanju tališta može se odrediti i kristalište. Brzina kristalizacije uvijek je veća od brzine taljenja zbog čega je temperatura taljenja viša od temperature kristalizacije.

Staklište (T_g) definira se kao fazni prijelaz drugog reda i očituje se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta. T_g se određuje kao temperatura pri polovini visine skokovite promjene druge derivacije Gibbsove energije u prijelaznom području ($T_{m,g}$)¹³ ili ekstrapolacijom, slika 9.



Slika 9. Određivanje staklišta ekstrapolacijom

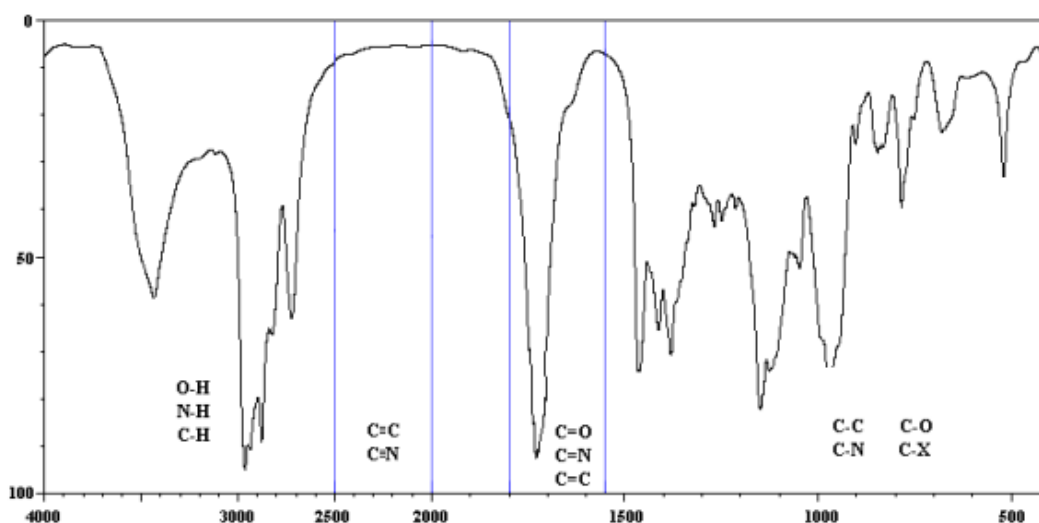
Materijal pri temperaturi nižoj od T_g je krut i lomljiv, a zagrijavanjem na temperaturu koja je viša od T_g postaje mekši i fleksibilniji. Na temelju staklišta se može odrediti utjecaj omekšavala, prepoznati amorfni polimer te odrediti kvaliteta mješavine amornih polimera.¹³

1.7.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija (engl. *Infrared Spectroscopy*, IR) je analitička metoda koja se koristi u laboratorijima za ispitivanje strukture pojedinih molekula i kinetike kemijskih reakcija. Najčešće se primjenjuje u farmaceutskoj i kemijskoj industriji, a njena prednost je u mogućnosti ispitivanja raznoolikih materijala u čvrstom, kapljevitom i plinovitom stanju. Ispitivanje se temelji na interakciji infracrvenog zračenja i ispitivane tvari. Infracrveno zračenje se može podijeliti na tri područja: daleko ($400-0\text{ cm}^{-1}$), srednje ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) i blisko ($14285-4000\text{ cm}^{-1}$). Srednje područje s vrijednostima valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} je najvažnije za IR spektroskopiju jer se u tom području javljaju osnovne molekulske vibracije (rastezanje veze, savijanje veze). Molekula apsorbira samo ono zračenje koje se podudara s frekvencijom jedne od osnovnih vibracija molekule pri čemu dolazi do promjene

dipolnog momenta molekule i nastajanja apsorpcijske vrpce na spektru. Intenzitet apsorpcijske vrpce bit će veći što je veća promjena dipolnog momenta. Nastali infracrveni spektar ima visoku informacijsku vrijednost i može poslužiti za identifikaciju tvari.

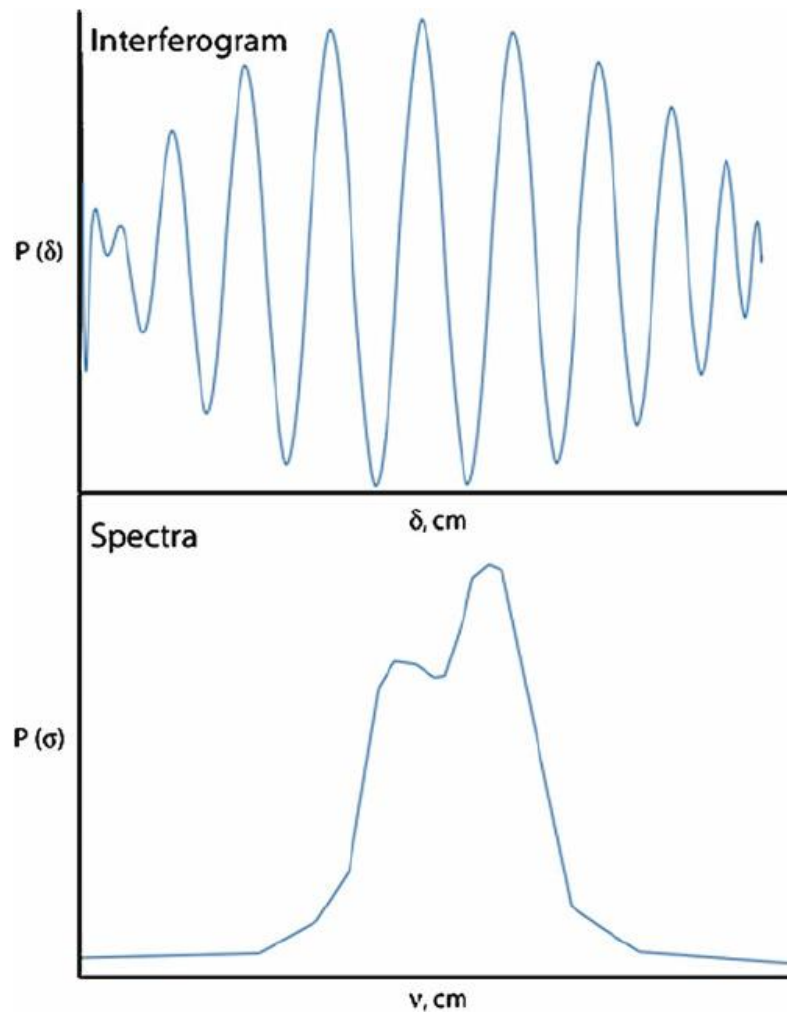
IR spektar prikazan je na slici 10. Razlikuju se dva različita područja na IR spektru: područje grupnih frekvencija i područje otiska prsta ($500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$). Područje grupnih frekvencija daje informaciju o kojoj se funkcionalnoj skupini radi, a područje otiska prsta služi za identifikaciju pojedinog organskog spoja.



Slika 10. IR spektar

Korelacijske tablice i spektri iz računalne baze podataka koriste se za usporedbu položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpce te se na osnovu određenih kriterija sličnosti može donijeti zaključak o vrsti funkcionalne skupine i organskog spoja.¹⁴

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR) omogućava snimanje cijelog infracrvenog područja u jako kratkom vremenu. Kao rezultat dobiva se interferogram koji je funkcija pomaka te se pomoću Fourierove transformacije može prevesti u klasični infracrveni spektar koji je funkcija valnog broja, slika 11.



Slika 11. Primjer Fourierove transformacije¹⁵

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

- **PEO**, poli(etilen-oksid) u prahu (Sigma-Aldrich, Inc., SAD), viskoznog prosjeka molekulske mase $\overline{M}_v = 1\,000\,000\text{ g mol}^{-1}$
- **Nanopunilo Cloisite®Na⁺**, prirodni montmorilonit Cloisite®Na⁺ (Na-MMT) (Southern Clay Products, Inc., SAD), karakteristika prikazanih u tablici 1.
- **Litijev klorid p.a.**, Kemika, Hrvatska
- **Destilirana voda**, zajedničko otapalo
- **LiBOB**, litijev bis(oksalato)borat u prahu (Sigma-Aldrich, Inc., SAD) molekulske mase $M = 193,79\text{ g mol}^{-1}$

Tablica 1. Karakteristike Cloisite®Na⁺

| Nanopunilo | Organski modifikator | Gustoća / g cm ⁻³ | Veličina čestica | | |
|--------------------------|----------------------|------------------------------|------------------|--------|---------|
| | | | < 2 μm | < 6 μm | < 13 μm |
| Cloisite®Na ⁺ | nema | 2,86 | 10 % | 50 % | 90 % |

2.2. Priprema LiMMT-a

LiMMT je pripremljen postupkom ionske izmjene miješanjem prirodnog natrijevog montmorilonita s otopinom LiCl (1 mol dm⁻³). Najprije je 15,00 g Na-MMT-a otopljeno u 100 mL vode miješanjem na magnetskoj miješalici u periodu od 1 h pri sobnoj temperaturi. U 500 mL vode otopljeno je 21,2 g LiCl-a te je nastavljeno s miješanjem narednih 48 sati pri temperaturi 30 °C. Nastala suspenzija se centrifugira u svrhu uklanjanja kloridnih iona.

Provjera prisutnosti kloridnih iona izvršena je titracijom sa srebrovim nitratom ($c = 0,1 \text{ M}$). Provjeru je potrebno vršiti sve do prestanka pojavljivanja bijelog taloga. Otopinu je bilo potrebno centrifugirati 11 puta kako bi se svi kloridni ioni uklonili.

Nastali talog LiMMT-a je prvo podvrgnut sušenju u sušioniku u periodu od 5 h pri temperaturi $120 \text{ }^\circ\text{C}$ zatim u vakuum sušioniku u periodu od 2 h pri temperaturi $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3. Priprema PEO/LiMMT/LiBOB uzorka

Uzorci PEO/LiMMT/LiBOB različitih masenih omjera polimera i nanopunila (95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40) pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Sastav nanokompozita prikazan je u obliku x/y pri čemu se x odnosi na udio polimera (PEO10), a y na udio nanopunila (LiMMT). Sol LiBOB je dodana u omjeru 1:8 (Li : kisik u PEO), a broj atoma kisika je izračunat iz poznatog broja ponavljajućih jedinica PEO-a, mase i molekulske mase. Uzorci su najprije pripremljeni vaganjem te miješanjem u ahatnom tarioniku u vremenu od 5 min. Nastali homogenizirani prah se pomoću prese (pritisak 5 tona) preša u tablete koje dalje idu na sušenje u vakuum sušioniku pri temperaturi $90 \text{ }^\circ\text{C}$ u vremenu od 8 sati. Prilikom sušenja pri visokim temperaturama dolazi do interkalacije iz taljevine i nastaju uzorci koji su ispitani metodama diferencijalne pretražne kalorimetrije i infracrvene spektroskopije.

2.4. Metoda rada i aparatura

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Analiza uzoraka izvršena je na Mettler Toledo 823^e diferencijalnom pretražnom kalorimetru, slika 12.

Nakon uključivanja računala i pokretanja programa za obradu podataka (STAR^e software) DSC uređaj je potrebno termostatirati uz konstantan protok plina N_2 , $q = 30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Uzorci se važu i stavljaju u aluminijske posudice koje se poklope poklopčićem koji je prethodno probušen kako bi nastali plinovi mogli izaći. Poklopljena aluminijska posudica s uzorkom stavlja se u lijevi dio mjernog osjetila koji je označen slovom S (sample), a prazna

alumijska posuda s poklopčićem se stavlja u desni dio mjernog osjetila koji je označen slovom R (referent). Na slici 13 prikazano je mjerno osjetilo.



Slika 12. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo 823^e



Slika 13. Mjerno osjetilo DSC uređaja

Uzorci su nakon termostatiranja prvo ohlađeni pri temperaturi $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ i na toj temperaturi zadržani 10 minuta. Potom su zagrijavani pri temperaturi $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ i na toj temperaturi zadržani 5 minuta. Uzorci su istim postupkom ponovo ohlađeni, a zatim zagrijani. Brzina hlađenja i zagrijavanja je tijekom cijelog postupka bila konstantna i iznosila je $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Analiza uzoraka izvršena je Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometrom (slika 14) i Spectrum IR računalnim programom. Nakon pokretanja računala i programa potrebno je snimiti spektar pozadine kojeg instrument u svakom sljedećem koraku automatski oduzima od spektra uzorka. Uzorci se postavljaju na ravni kristal ZnSe i pomoću poluge za primjenu sile se osigurava što bolji kontakt uzorka i kristala. Snimanje se provodi u valnom području od $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, a za analizu se koristi tehnika vodoravne prigušene totalne refleksije ili HATR tehnika.

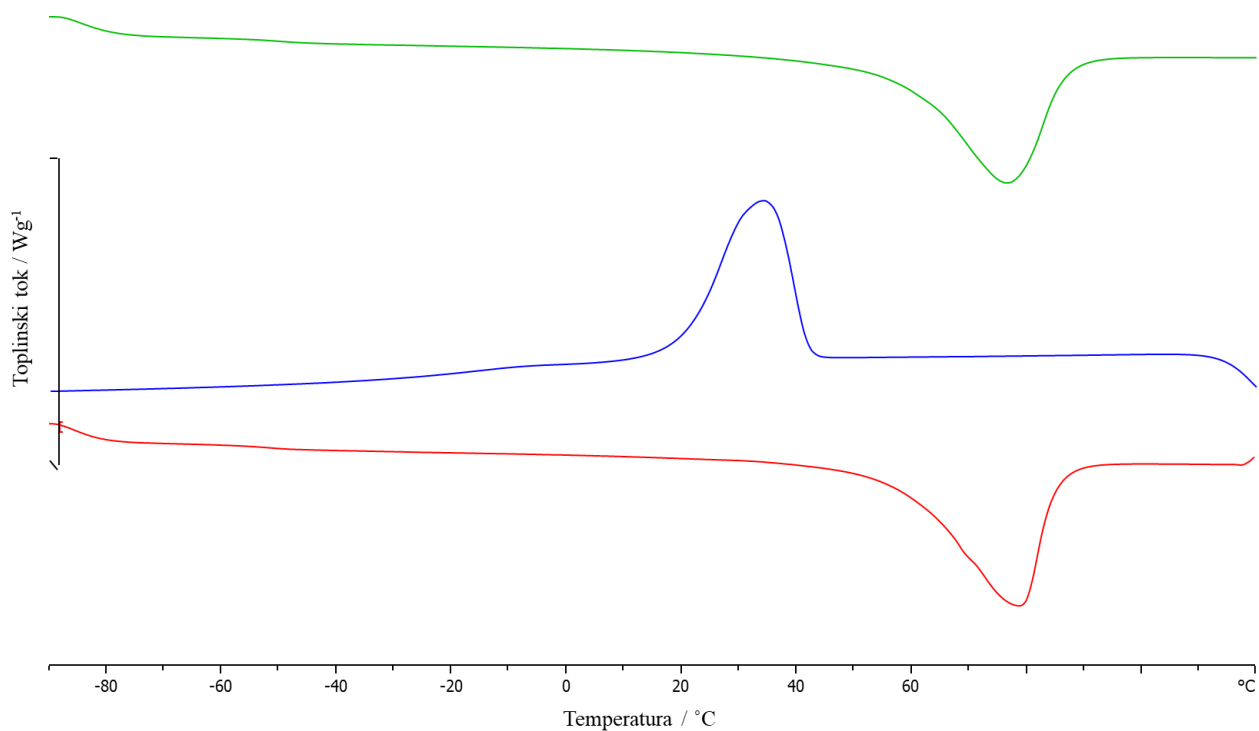


Slika 14. Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometar s dodatkom za HATR¹⁶

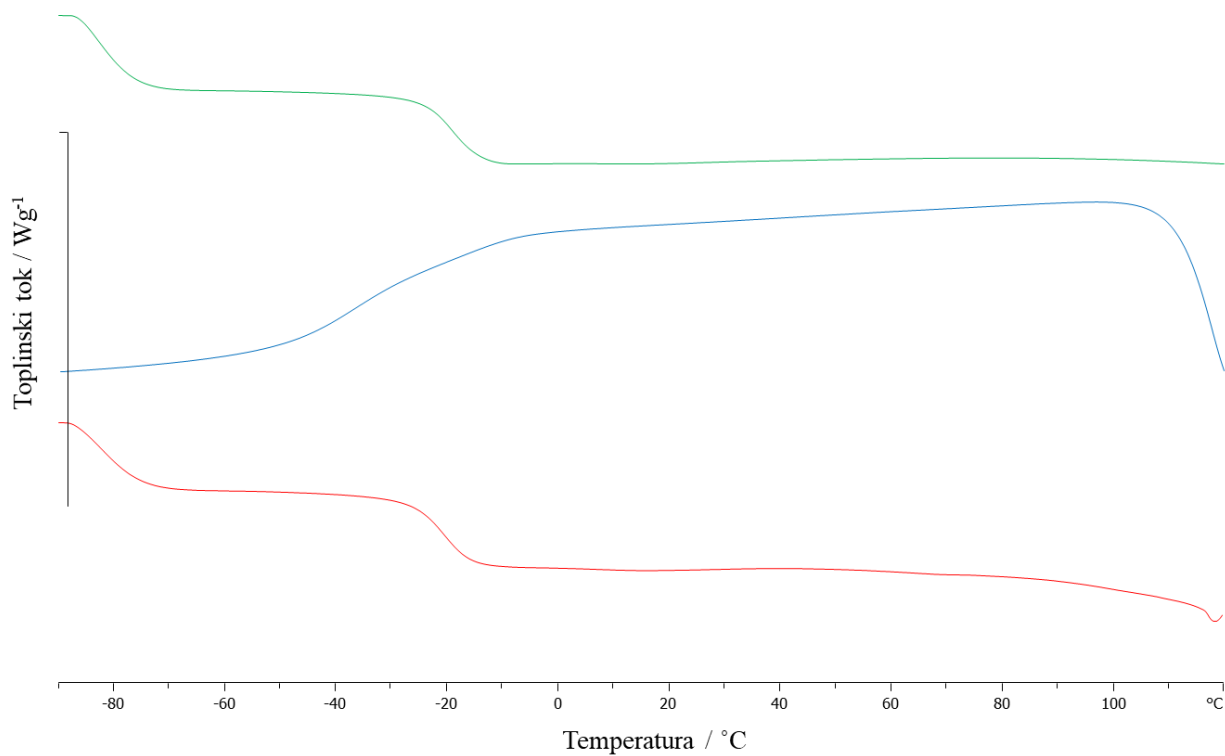
3. REZULTATI

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

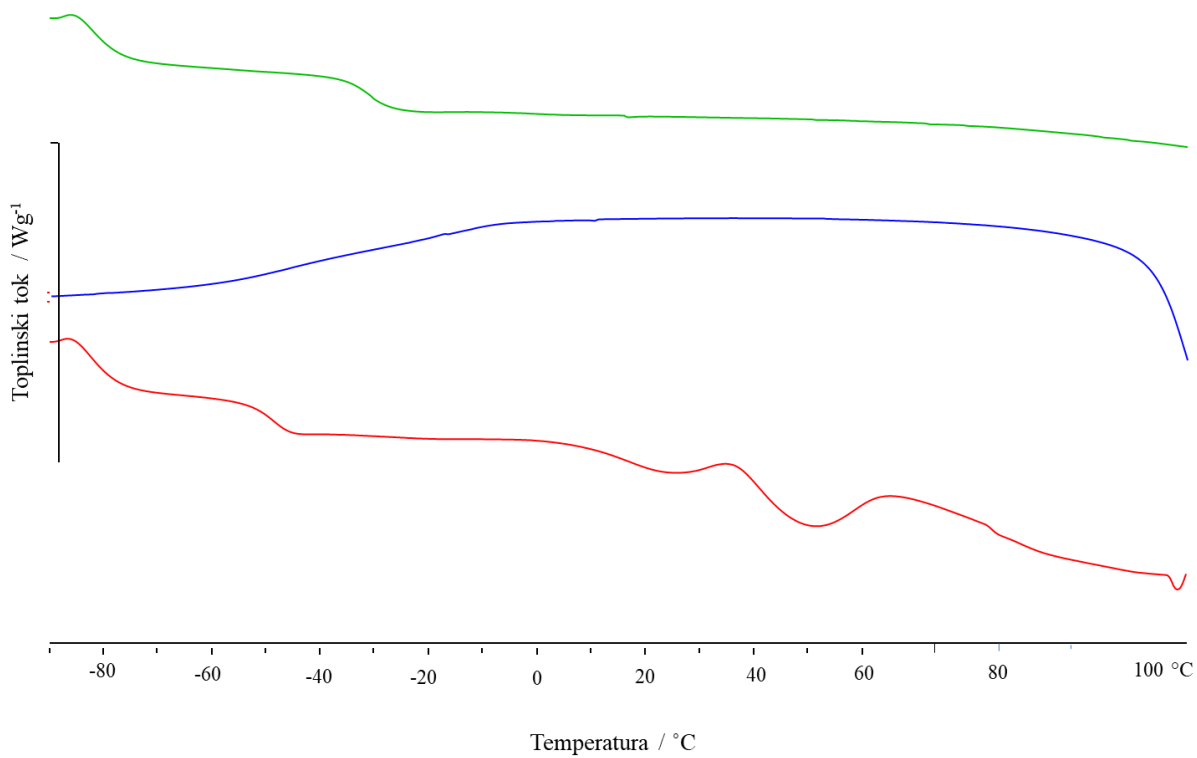
Normalizirane DSC krivulje prikazane su na slikama 15 - 21. Sve krivulje su svedene na masu 1 g u svrhu uspoređivanja toplinskih efekata. Krivulje prvog zagrijavanja su označene crvenom bojom, a krivulje drugog zagrijavanja zelenom bojom. Plave krivulje označavaju hlađenje.



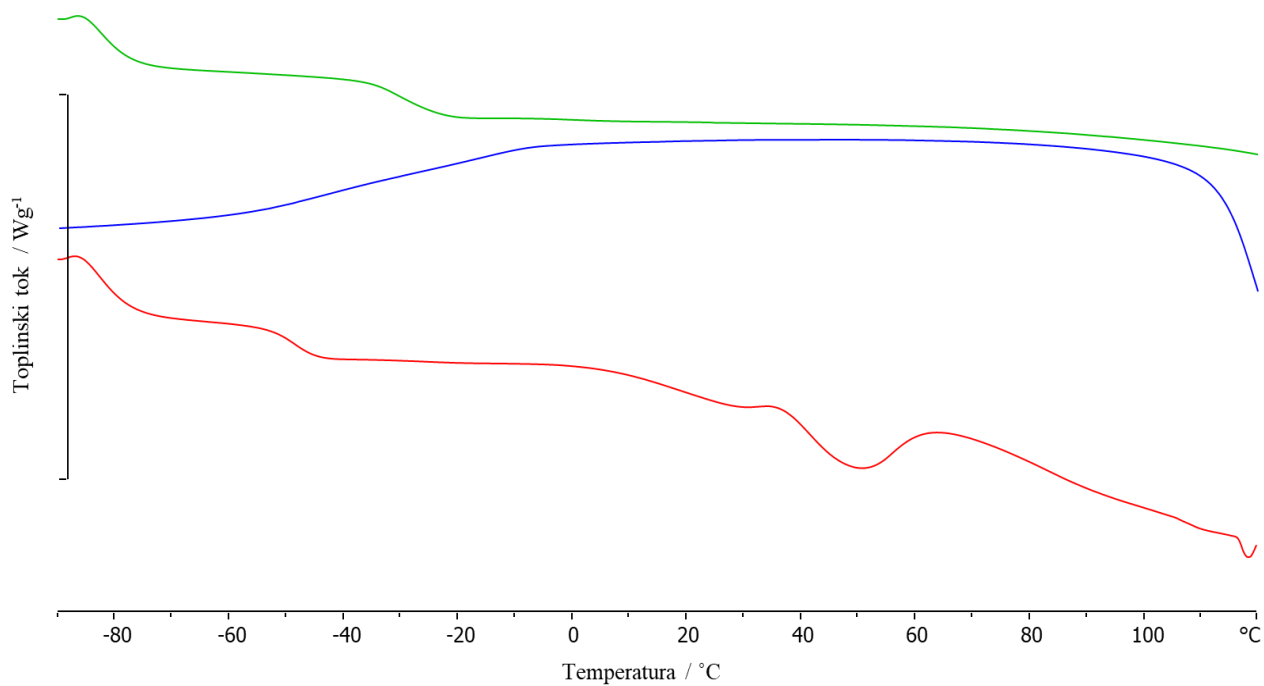
Slika 15. Normalizirane DSC krivulje izvornog PEO-a



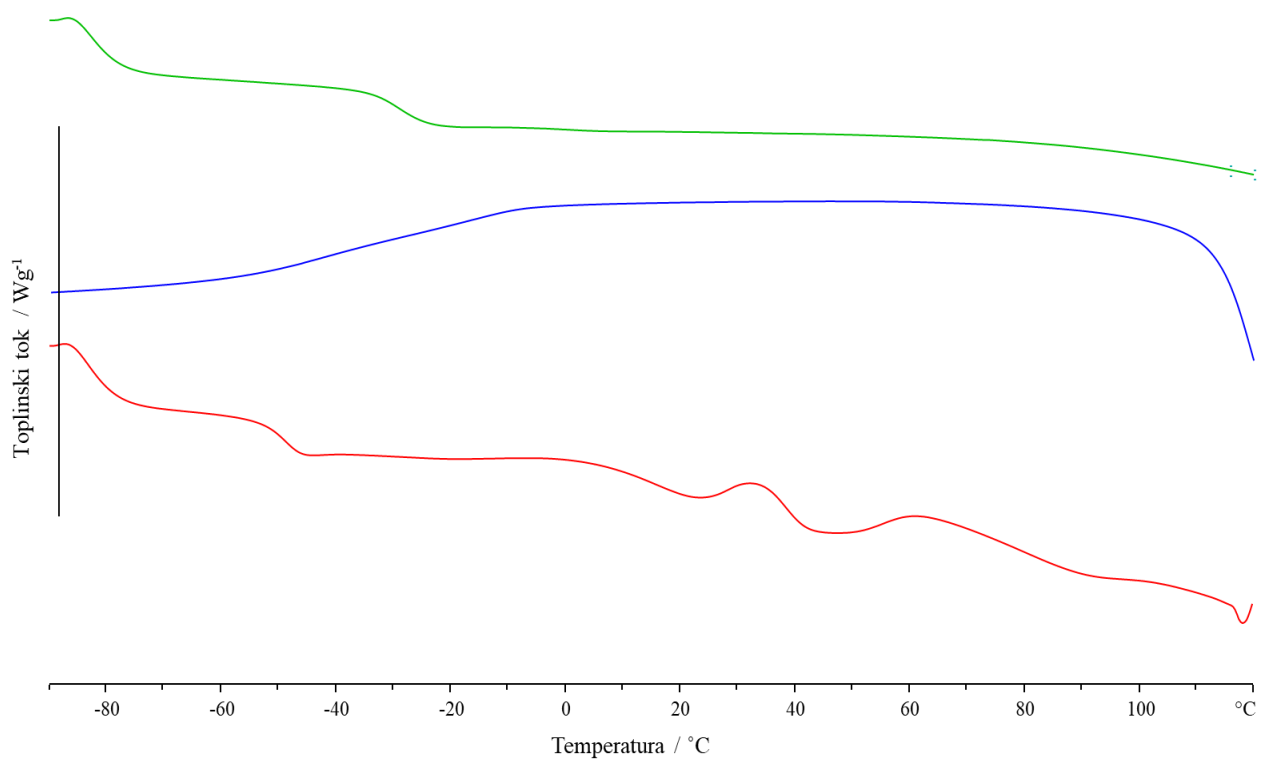
Slika 16. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/LiBOB



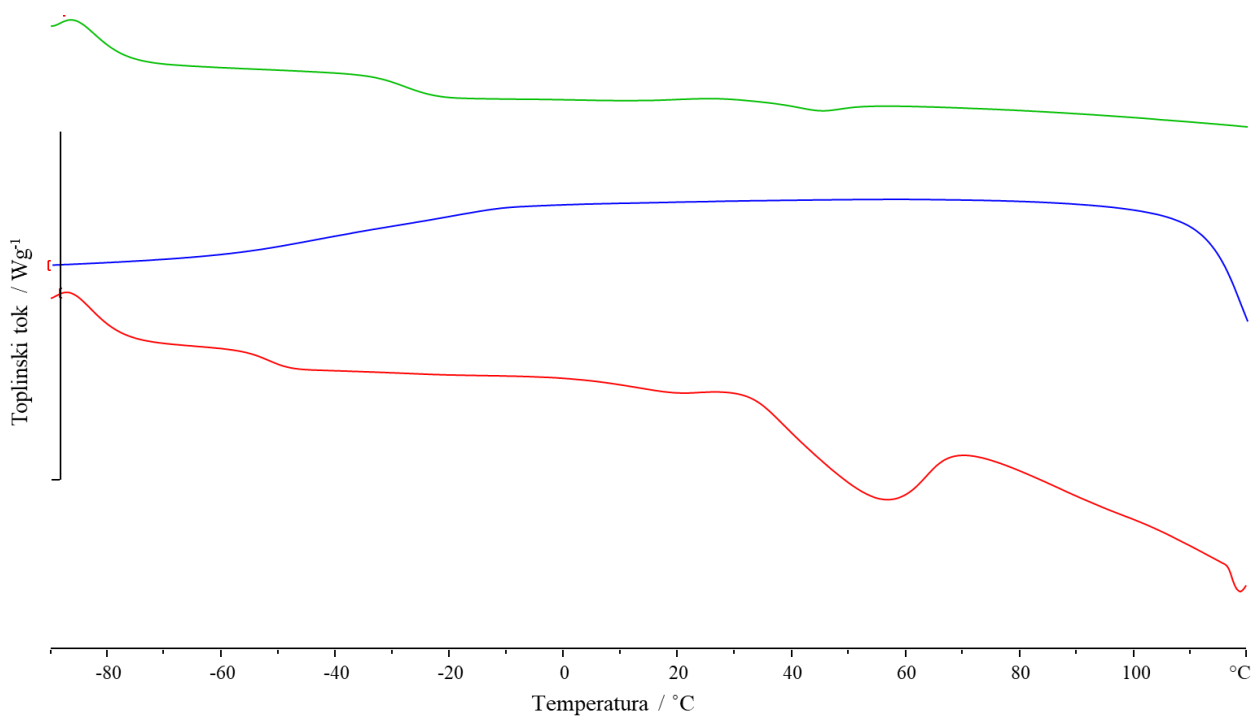
Slika 17. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/LiMMT/LiBOB 95/5



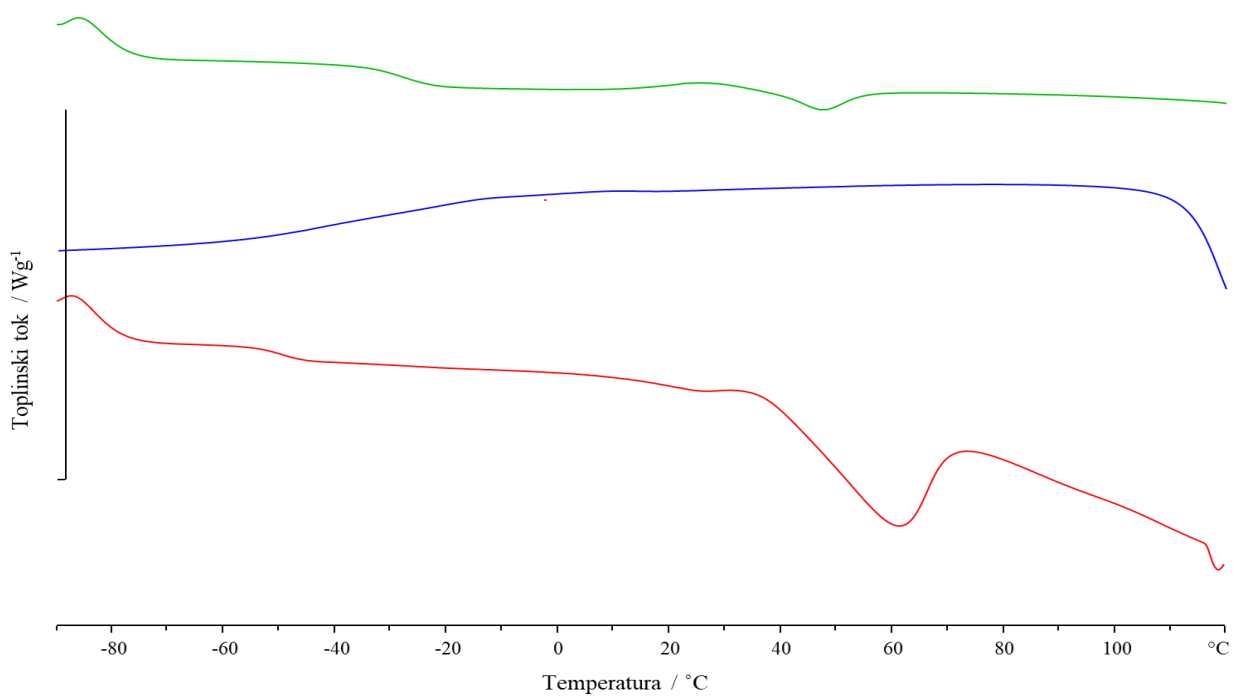
Slika 18. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/LiMMT/LiBOB 90/10



Slika 19. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/LiMMT/LiBOB 80/20



Slika 20. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/LiMMT/LiBOB 70/30



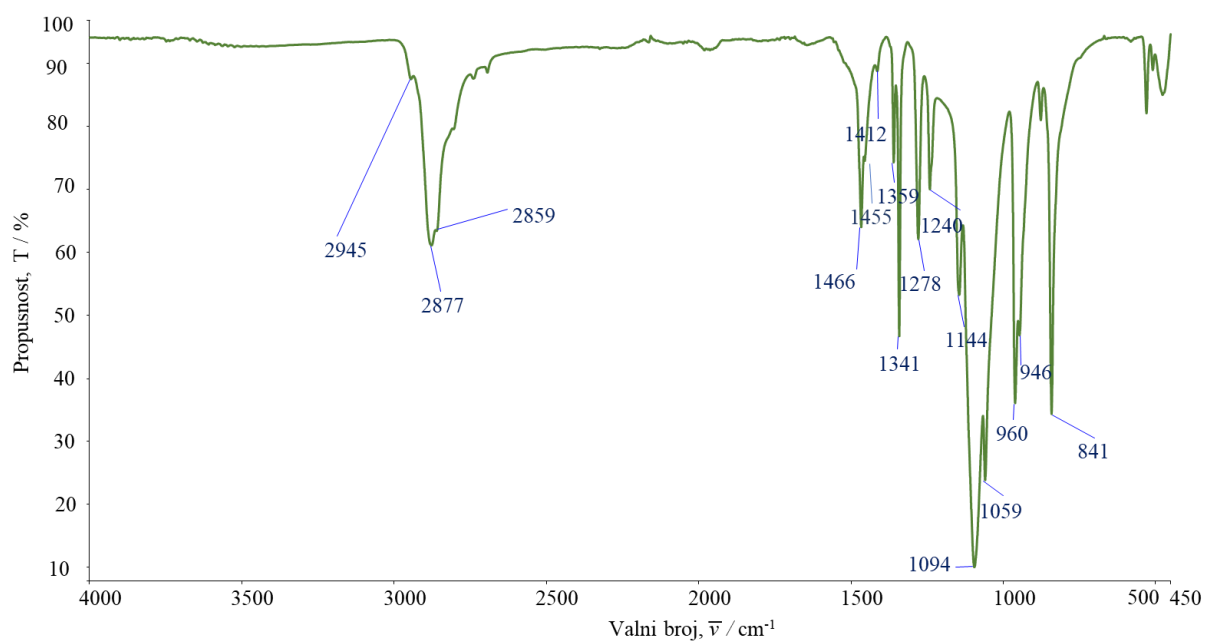
Slika 21. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/LiMMT/LiBOB 60/40

Tablica 2. Toplinske značajke drugog zagrijavanja

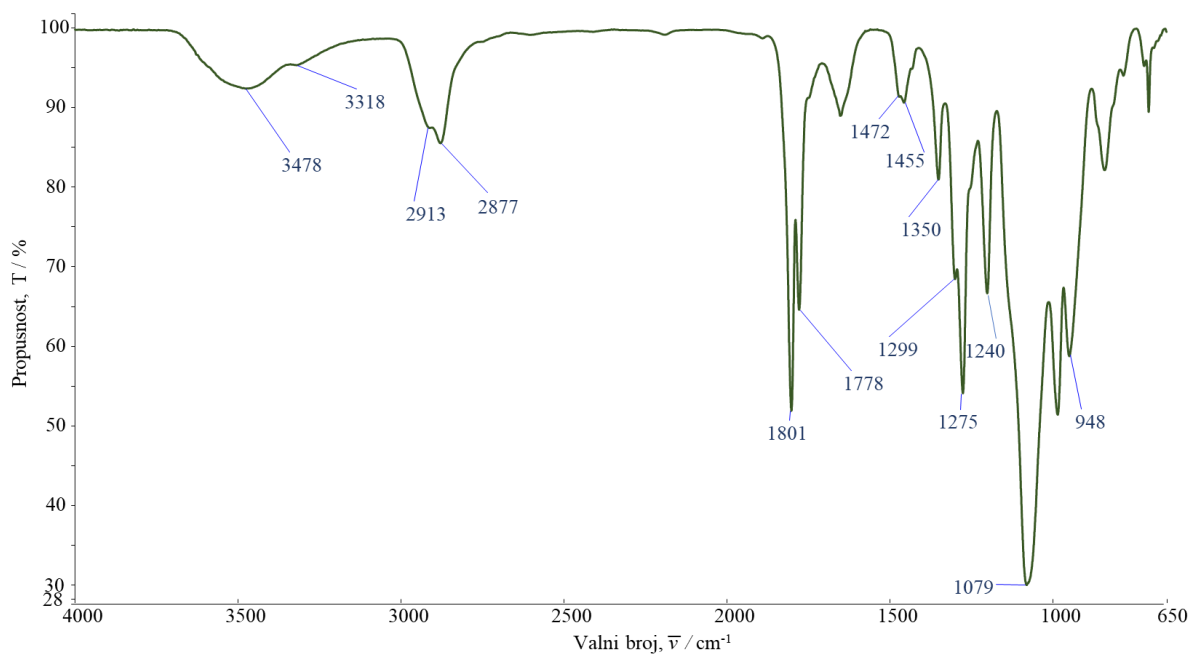
| | DRUGO ZAGRIJAVANJE | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|--------------------|-----------|-----------|--------------------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|--------------------|-------|
| | $T_{p,t}$ | $T_{m,t}$ | $T_{k,t}$ | $-\Delta H_t$ | $T_{ep,g}$ | $T_{m,g}$ | $T_{ek,g}$ | $T_{p,cc}$ | $T_{m,cc}$ | $T_{k,cc}$ | $-\Delta H_{cc}$ | X_c |
| PEO10/ LiMMT/ LiBOB | / °C | / °C | / °C | / Jg ⁻¹ | / °C | / °C | / °C | / °C | / °C | / °C | / Jg ⁻¹ | / % |
| 100/0 | 57 | 75 | 86 | 129 | -54 | -49 | -45 | - | - | - | - | 63 |
| 95/5 | - | - | - | - | -35 | -30 | -26 | - | - | - | - | - |
| 90/10 | - | - | - | - | -35 | -29 | -23 | - | - | - | - | - |
| 80/20 | - | - | - | - | -34 | -28 | -24 | - | - | - | - | - |
| 70/30 | 34 | 44 | 53 | 1,8 | -33 | -27 | -22 | 15 | 26 | 35 | 0,7 | 1,1 |
| 60/40 | 36 | 47 | 55 | 4,4 | -34 | -27 | -22 | 14 | 25 | 33 | 1,2 | 3,5 |
| PEO10/ LiBOB | - | - | - | - | -24 | -19 | -14 | - | - | - | - | - |

3.2. Infracrvena spektroskopija

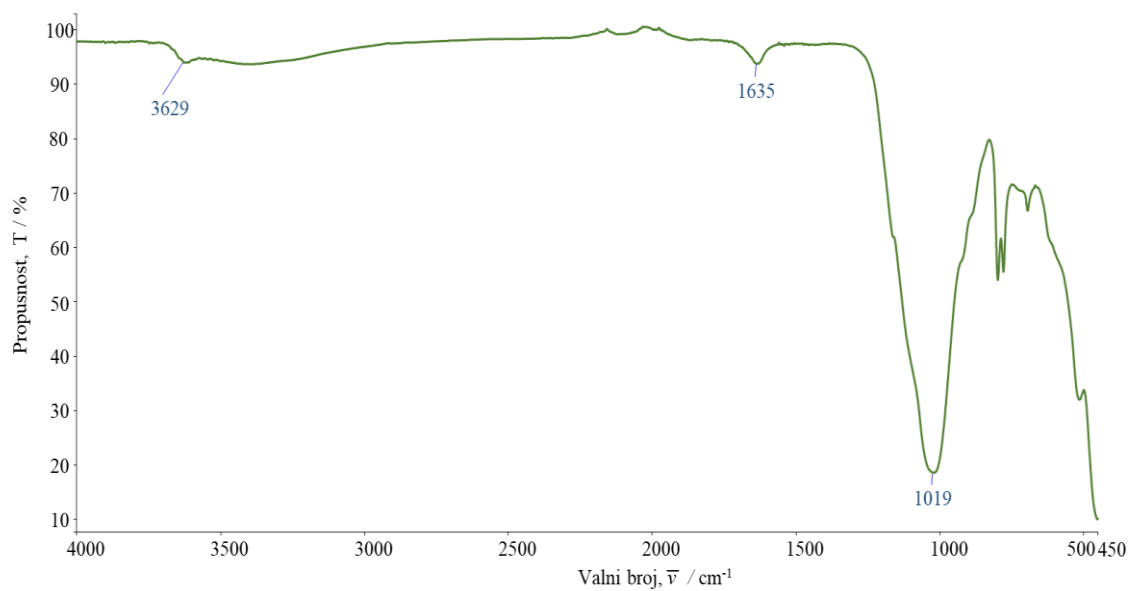
Spektri dobiveni FT-IR analizom pomoću HATR tehnike prikazani su na slikama 22 – 30. Svaki uzorak snimljen je 4 puta, a prikazani spektri prikazuju njihovu srednju vrijednost.



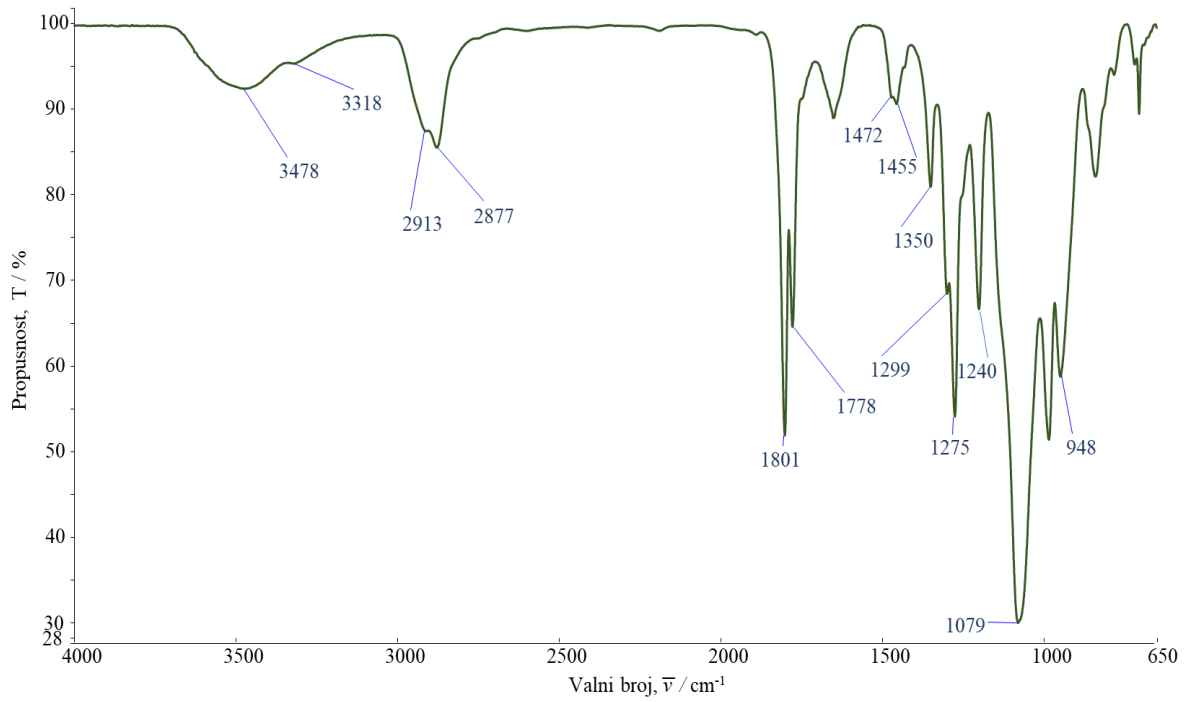
Slika 22. FT-IR spektar uzorka izvornog PEO10



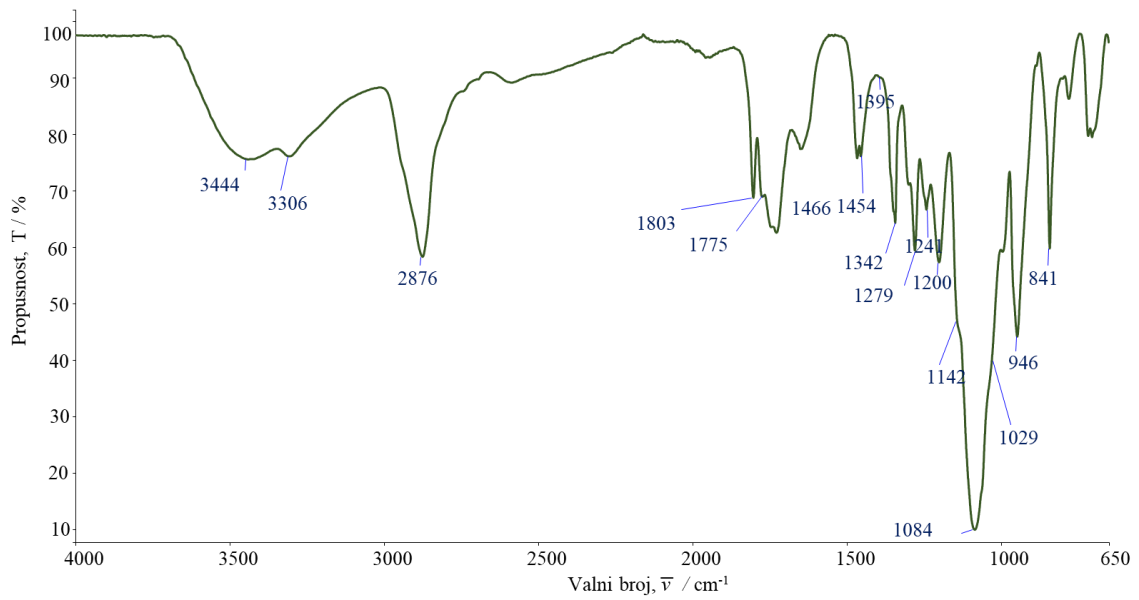
Slika 23. FT-IR spektar uzorka izvornog LiBOB



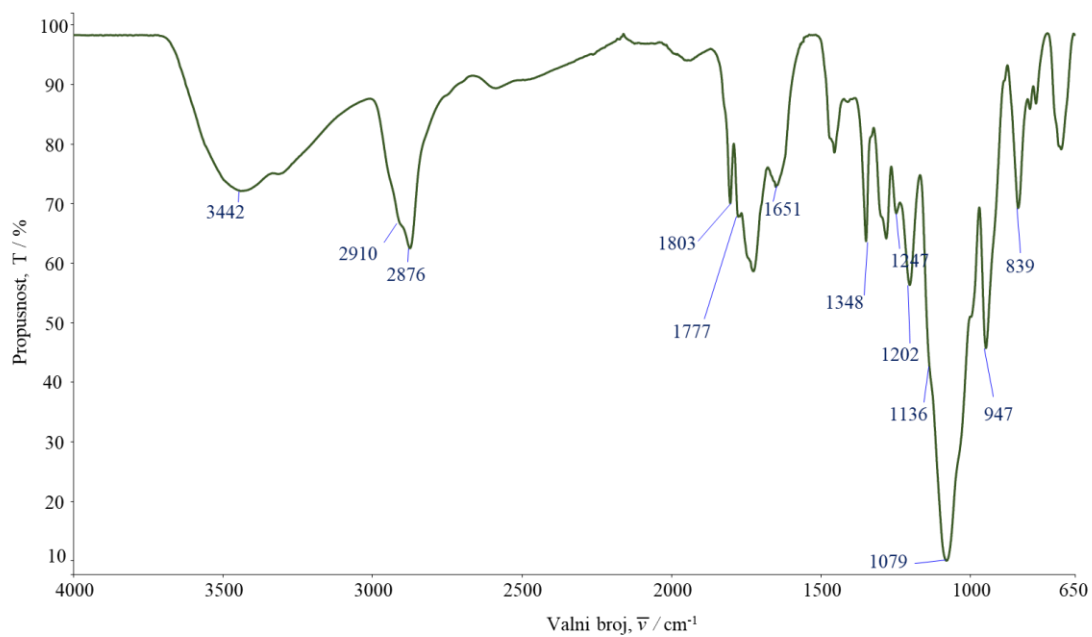
Slika 24. FT-IR spektar uzorka izvornog LiMMT



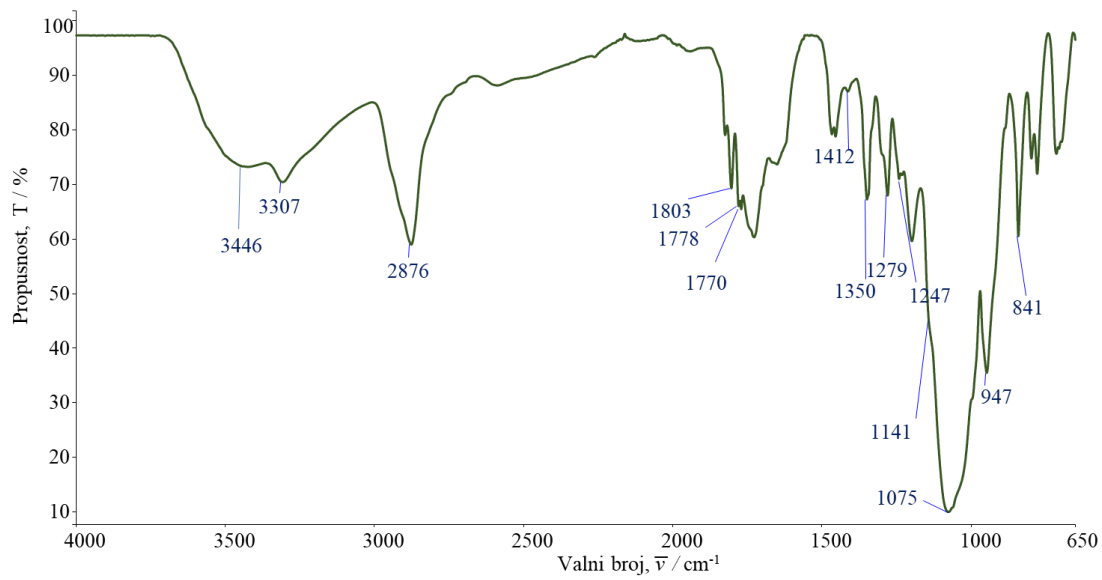
Slika 25. FT-IR spektar uzorka PEO10/LiBOB



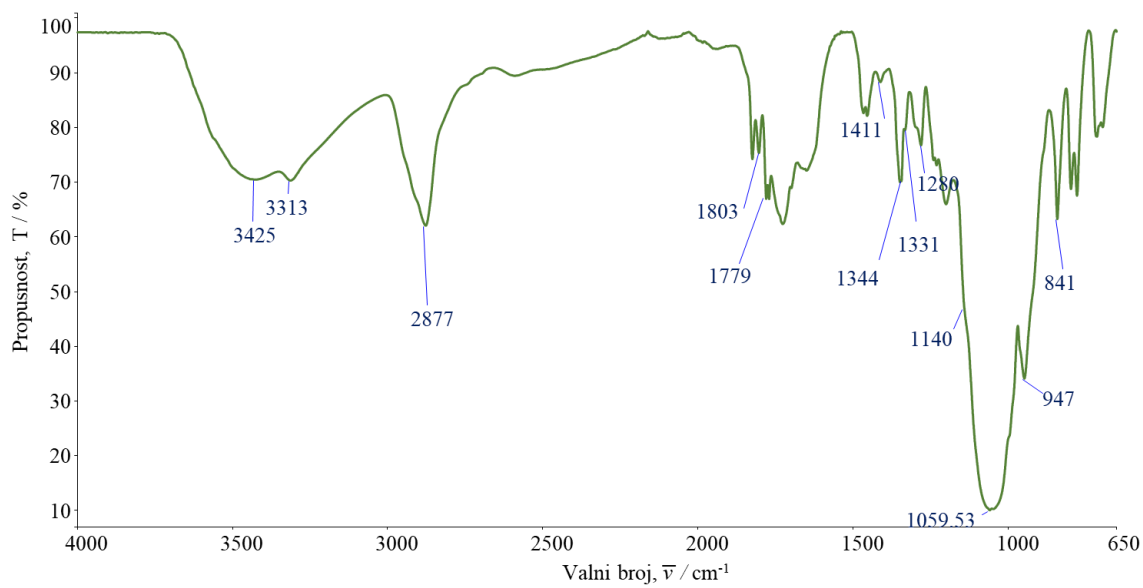
Slika 26. FT-IR spektar uzorka PEO10/LiMMT/LiBOB 95/5



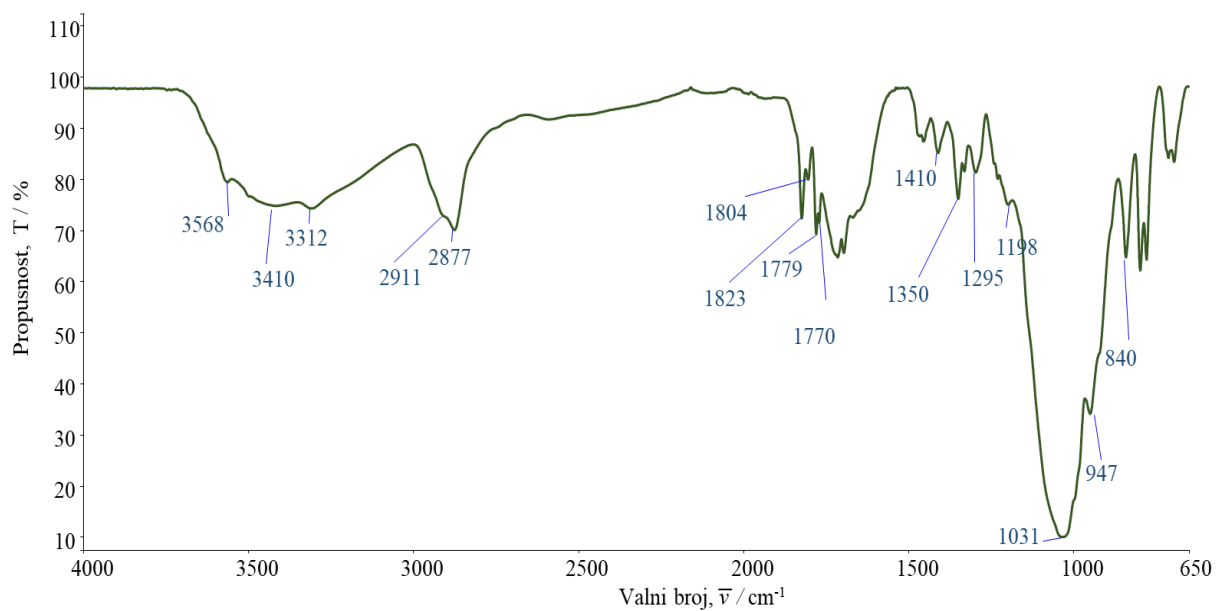
Slika 27. FT-IR spektr uzorka PEO10/LiMMT/LiBOB 90/10



Slika 28. FT-IR spektri uzorka PEO10/LiMMT/LiBOB 80/20



Slika 29. FT-IR spektri uzorka PEO10/LiMMT/LiBOB 70/30



Slika 30. FT-IR spektri uzorka PEO10/LiMMT/LiBOB 60/40

4. RASPRAVA

4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Analiza uzoraka diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom provedena je korištenjem Mettler Toledo 823^e kalorimetra i odgovarajućeg STAR^e računalnog programa. Istraživan je utjecaj dodatka nanopunila LiMMT-a na toplinska svojstva i kristalnost poli(etilen-oksida) u nanokompozitnom polimernom elektrolitu PEO10/LiMMT/LiBOB. Toplinska prošlost i morfologija uzorka mogu značajno utjecati na rezultate DSC analize stoga HRN ISO 11357-3:2009 norma preporučuje uklanjanje navedenih utjecaja. Provodi se preliminarno zagrijavanje uzoraka zbog čega se rezultati DSC mjerenja uzimaju iz drugog ciklusa zagrijavanja, tablica 2. Na slikama 15 - 21 su prikazane normalizirane DSC krivulje iz kojih su određene sljedeće značajke: temperature $T / ^\circ\text{C}$ (taljenja (T_t), staklišta (T_g), kristalizacije (T_c) i hladne kristalizacije (T_{cc})), te topline $\Delta H / \text{Jg}^{-1}$ (taljenja (ΔH_t) i kristalizacije (ΔH_c) i hladne kristalizacije (ΔH_{cc})).

Temperature staklastog prijelaza izražene kao ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza ($T_{ep,g}$), temperatura na polovini ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza ($T_{m,g}$) i ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza ($T_{ek,g}$) prikazane su u tablici 2. Vrijednosti temperatura staklišta čistog PEO10 su $T_{ep,g} = -54 ^\circ\text{C}$, $T_{m,g} = -49 ^\circ\text{C}$, $T_{ek,g} = -45 ^\circ\text{C}$. Pripravljene polimerni elektrolit PEO10/LiBOB pokazuje vrijednosti $T_{ep,g} = -24 ^\circ\text{C}$, $T_{m,g} = -19 ^\circ\text{C}$, $T_{ek,g} = -14 ^\circ\text{C}$ što predstavlja povećanje od $30 ^\circ\text{C}$, $30 ^\circ\text{C}$ i $31 ^\circ\text{C}$ u odnosu na odgovarajuće vrijednosti čistog PEO10. Navedena promjena temperatura staklastog prijelaza kod uzoraka sa soli i PEO-a rezultat je stvaranja kompleksa Li^+ iona s PEO10. Daljnjim dodatkom LiMMT-a vrijednosti $T_{m,g}$ pomiču se prema višim vrijednostima čime ukazuju da se pokretljivost polimernog lanca nakon prvotnog povećanja ponovo ograničava. Dobiveno navodi na zaključak da bi dodatak LiMMT-a sustavu PEO10/LiBOB mogao pozitivno utjecati na ionsku provodnost do određene granične vrijednosti. U ovom slučaju pretpostavka je da uzorak s 5 mas. % LiMMT-a ima optimalno okruženje i preduvjete za prijenos Li^+ iona. Tališta su izražena preko ekstrapolirane početne temperature taljenja ($T_{p,t}$), temperature u minimumu endoterme taljenja ($T_{m,t}$) i ekstrapolirane konačne temperature taljenja ($T_{k,t}$). Iz vrijednosti (ΔH_m) izračunat je i stupanj kristalnosti (X_c) prema izrazu (1). Normalizirana DSC krivulja izvornog PEO10 pokazuje jedno talište s vrijednostima $T_{p,t} = 57 ^\circ\text{C}$, $T_{m,t} = 75 ^\circ\text{C}$ i $T_{k,t} = 86 ^\circ\text{C}$ (slika 15 i tablica 2). Slike 16 - 21 pokazuju DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja za uzorak PEO10/LiBOB i uzorke

PEO10/LiMMT/LiBOB s udjelom nanopunila od 5-40 mas. % LiMMT. Na DSC krivulji drugog ciklusa zagrijavanja PEO10/LiBOB ne uočava se talište PEO-a što ukazuje da je interakcija soli i polimera rezultirala potpunim narušavanjem kristalne faze PEO-a. Slično ponašanje pokazuju i nanokompozitni polimerni elektroliti dodatkom LiMMT-a do 30 mas.% zbog čega DSC krivulje zadržavaju jednak prikaz. Dodatkom 30 mas. % i 40 mas. % LiMMT-a na krivulji drugog ciklusa zagrijavanja uočava se endoterma taljenja koja odgovara kristalnoj fazi PEO-a, a kojoj prethodi blago izražena egzoterma hladne kristalizacije. Vrijednosti početne temperature taljenja $T_{p,t}$ uzoraka PEO10/LiMMT/LiBOB koji pokazuju endotermu taljenja značajno se mijenjaju u odnosu na čisti PEO10. U uzorku PEO10/LiMMT/LiBOB sastava 70/30 $T_{p,t}$ iznosi 34 °C, u uzorcima PEO10/LiMMT/LiBOB sastava 60/40 iznosi 36 °C. Vrijednosti temperature taljenja u minimumu endoterme ($T_{m,t}$) i konačne temperature taljenja ($T_{k,t}$) su također niže u odnosu na čisti PEO. Ipak, uočen je porast navedenih vrijednosti u uzorcima porastom udjela nanopunila s 30 mas. % na 40 mas.%. Navedene promjene ukazuju da dodatak nanopunila utječe na proces kristalizacije PEO10 u prisustvu LiBOB-a. Dodatno to potvrđuju topline taljenja ΔH_m i vrijednosti stupnja kristalnosti, X_c . Stupnjevi kristalnosti (X_c) izračunati su za određeni uzorak iz toplina taljenja (ΔH_t) i topline hladne kristalizacije (ΔH_{cc}) prema izrazu (1). Nanokompozitni polimerni elektroliti pokazuju značajnu promjenu u odnosu na čisti PEO10 čiji stupanj kristalnosti iznosi 63 %. Uzorci s 30 mas. % i 40 mas. % LiMMT imaju stupanj kristalnosti 1,1 % odnosno 3,5 %. Valja napomenuti da su svi uzorci u odgovarajućim krivuljama prvog ciklusa zagrijavanja pokazivali dvije endoterme taljenja. Pretpostavlja se da odgovaraju dvjema kristalnim fazama PEO-a nastalim zbog utjecaja LiBOB-a i LiMMT-a na proces kristalizacije. Utjecaj dodatka nanopunila LiMMT-a i soli LiBOB na proces kristalizacije PEO10 određen je iz karakteristika DSC krivulja hlađenja. Vrijednosti kristališta izvornog PEO10 iznose $T_{p,c}= 42$ °C, $T_{m,c}= 36$ °C i $T_{k,c}= 21$ °C. Nanokompozitni polimerni elektroliti ne pokazuju toplinske prijelaze koje pripadaju kristalizaciji (slika 17-21). Izostanak kristalizacije tijekom hlađenja može biti posljedica prevelike brzine hlađenja u odnosu na brzinu kristalizacije ili posljedica utjecaja okoline. Dio polimera koji se nije stigao kristalizirati tijekom hlađenja kristalizira u procesu zagrijavanja pri temperaturama iznad staklišta u obliku hladne kristalizacije.¹⁷ Kao posljedica nastalih promjena u strukturi nanokompozitnih polimernih elektrolita može se očekivati i povećana ionska provodnost dobivenog elektrolita. Pojava endoterme taljenja u uzorcima s 30 mas. % i 40 mas. % koja se pripisuje taljenju kristalne faze može se objasniti činjenicom da je pri većim masenim udjelima najvjerojatnije dosegnuta granica zasićenja te dio nanopunila ostaje izvan

interkalirane strukture nanokompozita. Time ometa interakciju Li^+ iz soli s PEO, a istovremeno sam ne sudjeluje u interakciji u dovoljnoj mjeri čime omogućava djelomičnu kristalizaciju PEO-a.

4.2. Infracrvena spektroskopija

Analiza infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom provedena je Perkin-Elmer Spectrum One spektrometrom i pripadajućim Spectrum IR programom. Analiza je provedena HATR tehnikom na ravnom kristalu od ZnSe u području valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . FTIR spektri polimernog elektrolita PEO10, PEO10/LiBOB, soli LiBOB, nanopunila LiMMT i nanokompozitnih polimernih elektrolita prikazuju utjecaj dodatka nanopunila LiMMT-a na polimerni elektrolit PEO10/LiBOB (slike 22 - 30). Analizom pomaka valnih brojeva i promjena intenziteta vrpce ispitivane su interakcije soli i polimera, a naknadno i utjecaj nanopunila na dobiveni polimerni elektrolit. U svrhu lakšeg razumijevanja najprije je opisan utjecaj soli na PEO10 u sustavu polimernog elektrolita PEO10/LiBOB, a potom utjecaj dodatka LiMMT-a na PEO10/LiBOB.

FTIR spektar PEO10 u području od 3700 cm^{-1} - 3050 cm^{-1} pokazuje jednu široku vrpcu niskog intenziteta koja pripada istežanju -OH skupine iz vode i ukazuje na njegovu hidrofilnu prirodu. U sustavu PEO10/LiBOB vrpca se dijeli na dvije vrpce pri valnim brojevima $\sim 3478\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 3318\text{ cm}^{-1}$ koje u ovom slučaju odgovaraju O-H istežanju adsorbirane vode, odnosno O-H istežanju kristalne vode iz soli.¹⁸ U nanokompozitnim polimernim elektrolitima PEO10/LiMMT/LiBOB FT-IR spektri zadržavaju vrpce pri istim valnim brojevima do 30 mas % LiMMT-a nakon čega se uočava vrpca pri 3568 cm^{-1} . Najvjerojatnije se radi o vrpci istežanja slobodnih -OH skupina koja potječe iz LiMMT-a koja se u čistom nanopunilu javlja pri 3629 cm^{-1} . Ostali uzorci ne pokazuju navedenu vrpcu što ukazuje na smanjenje količina slobodnih OH skupina što upućuje na interakciju između kisikovih atoma segmenata PEO10 i slobodnih -OH skupina glinenih slojeva preko vodikovih veza. U području valnih brojeva 3000 cm^{-1} – 2760 cm^{-1} FTIR spektar čistog PEO-a pokazuje široku vrpcu jakog intenziteta podijeljenu na vrpce asimetričnog -CH₂ istežanje pri 2945 cm^{-1} te vrpce simetričnog -CH₂ istežanja pri 2877 cm^{-1} i 2859 cm^{-1} . U polimernom elektrolitu PEO10/LiBOB vrpce pri 2945 cm^{-1} i 2859 cm^{-1} nestaju, a pojavljuje se vrpca -CH₂ asimetričnog istežanja 2913 cm^{-1} . Nanokompozitni polimerni elektroliti u ovom području pokazuju promjenu dodatkom LiMMT-a u odnosu na sustav PEO10/LiBOB u

smislu da vrpca pri 2913 cm^{-1} nestaje ili postaje slabo vidljiva kao kod uzoraka s 10 i 40 mas % LiMMT-a. Obrazloženje uočenih pomaka valnih brojeva karakterističnih vrpce upućuju da dodatak LiMMT-a utječe na interakcije soli i polimera. Razlog može biti novonastala struktura koja ometa interakciju Li^+ kationa iz soli ili interakcija koju Li^+ ion iz samog montmorilonita ostvaruje s polimernim lancem PEO-a.

U području valnih brojeva 1890 cm^{-1} – 1680 cm^{-1} važne promjene odnose se na široku vrpcu C=O istezanja koje potječu od soli LiBOB. Vrpca je podijeljena pri 1797 cm^{-1} , 1807 cm^{-1} , 1787 cm^{-1} i 1768 cm^{-1} .¹⁹ Vrpce najvećeg intenziteta u tom području javljaju se pri 1797 cm^{-1} i 1768 cm^{-1} , odgovaraju CO vibracijama u fazi i izvan faze. Navedene vrpce u sustavu PEO10/LiBOB prelaze u vrpce pri 1801 cm^{-1} i 1778 cm^{-1} . U nanokompozitnim polimernim elektrolitima u istom području javlja se dodatno nekoliko novih vrpce od kojih je potrebno istaknuti vrpcu pri $\sim 1803\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1823\text{ cm}^{-1}$. Holomb i suradnici²⁰ vrpce pri 1803 cm^{-1} i 1823 cm^{-1} u FTIR spektru LiBOB-a pripisuju slobodnim ionima nastalim ionskom disocijacijom odnosno ionskim parovima nastalih ionskom asocijacijom. Iz navedenog je očito da su u svim analiziranim nanokompozitnim polimernim elektrolitima prisutni slobodni ioni. Najveći intenzitet vrpce pri 1803 cm^{-1} pokazuje uzorak s 5 mas. % LiMMT-a što upućuje da bi upravo ovaj uzorak mogao imati najveći potencijal za primjenu u svojstvu polimernog elektrolita.

Analizom FT-IR spektara uzoraka čistog LiBOB-a i PEO10/LiMMT/LiBOB uzoraka može se uočiti da se FT-IR spektar LiBOB-a u kristalnoj fazi razlikuje od FTIR spektra aniona BOB^- u otopini. U kristalnom obliku, Li^+ kation je koordiniran s BOB^- anionom u uređenoj strukturi, što značajno utječe na njegovu vibracijsku strukturu. S druge strane u elektrolitu PEO10/LiMMT/LiBOB anion je solvatiran molekulama otapala pri čemu se u neposrednoj blizini dostatnoj za koordinaciju može ali i ne mora nalaziti Li^+ ion.

U području od 1500 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} dodatak soli mijenja položaj vrpce koje potječu iz PEO10. Tako savijanje CH_2 skupine označeno vrpcom jakog intenziteta pri 1466 cm^{-1} prelazi u vrpcu slabijeg intenziteta pri 1471 cm^{-1} . Uočene su promjene vrpce koje se pripisuju CH_2 simetričnom savijanju izvan ravnine iz čistog PEO-a s tim da se vrpca pri 1412 cm^{-1} pomiče prema 1430 cm^{-1} , a vrpce 1359 cm^{-1} i 1341 cm^{-1} spajaju u novu vrpcu pri valnom broju 1350 cm^{-1} . U tom području dolazi do preklapanja s vrpcom u području B–O istezanja koja potječe iz soli LiBOB. Vrpce uvijanja CH_2 veze pri 1279 cm^{-1} se pojačava, a vrpca 1241 cm^{-1} uočava kao rame pri $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$. Rezultat toga je interakcija Li^+ iona i polimernog lanca. Dodatkom montmorilonita uočava se smanjenje intenziteta vrpce pri $\sim 1466\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1455\text{ cm}^{-1}$ te njihovo postepeno spajanje. Vrpce koje potječu iz PEO-a, a nisu vidljive u

sustavu PEO10/LiBOB ponovo se uočavaju u obliku ramena u nanokompozitnim polimernim elektrolitima. Ipak, povećanjem udjela nanopunila međusobno se spajaju i približavaju vrijednostima kao u PEO10/LiBOB. Navedeno ukazuje da dodatak LiMMT-a mijenja interakcije uočene u sustavu bez nanopunila, najvjerojatnije na način da same sudjeluju s PEO10 i tako ometaju interakciju Li^+ iz soli i PEO10 (najizraženije je kod uzorka s 5 mas. %). U spektru izvornog PEO-a vrpce pri valnim brojevima 1144 cm^{-1} , 1094 cm^{-1} i 1059 cm^{-1} potvrđuju postojanje kristalne faze. Pritom vrpce pri 1144 cm^{-1} i 1094 cm^{-1} ukazuju na vibracijsko istezanje C-O-C dok vrpca pri 1059 cm^{-1} ukazuje na istezanje C-O. U sustavu PEO10/LiBOB vrpca pri 1094 cm^{-1} prelazi u vrpcu pri 1079 cm^{-1} (O-B-O simetrično istezanje) dok vrpce pri 1144 cm^{-1} i 1059 cm^{-1} nestaju. Navedeno potvrđuje rezultat DSC analize prema kojem je kristalnost PEO-a narušena. Povećanjem udjela nanopunila položaj vrpce pri 1079 cm^{-1} iz PEO10/LiBOB pomiče se prema nižim valnim brojevima prema vrpci koja odgovara vibracijama istezanja Si-O-Si veze iz silikata karakterističnoj za čisti LiMMT (1019 cm^{-1}). Vrpce koje se javljaju na FTIR spektru čistog PEO-a u području $1150\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$ ukazuju na njihajne vibracije $-\text{CH}_2$ koje su vrlo osjetljive na konformacijske promjene. Kod izvornog poli(etilen-oksida) postojanje vrpce pri 946 cm^{-1} i 841 cm^{-1} odgovara njihajnim vibracijama $-\text{CH}_2$ skupina u *gauche* konformaciji. *Gauche* konformacija je potrebna za nastajanje spiralne strukture poli(etilen-oksida)¹⁵. Dodatkom soli PEO-u u polimernom elektrolitu vrpce pri 960 cm^{-1} i 946 cm^{-1} se spajaju u jednu vrpcu pri 947 cm^{-1} , a intenzitet vrpce pri 840 cm^{-1} praćen promjenom oblika postaje sve slabiji. Dodatkom LiMMT-a kontinuirano se smanjuje intenzitet navedenih vrpce. Navedene promjene svjedoče da dodatak nanopunila dodatno narušava kristalnu strukturu PEO10. Rezultati FTIR analize još jednom potvrđuju zaključke DSC analize da dodatak nanopunila LiMMT i soli mijenja, odnosno narušava kristalnu strukturu PEO-a.

5. ZAKLJUČAK

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije utvrđeno je da se dodatkom nanopunila LiMMT-a povećavaju vrijednosti staklišta (T_g) PEO-a u nanokompozitima te da je optimalna količina nanopunila 5 mas. %. Dodatak soli u potpunosti je narušio kristalnost uzoraka do 30 mas. % LiMMT-a. Uzorci s 30 i 40 mas. % LiMMT-a su pokazali kristalnu fazu s talištem koje je niže od tališta čistog PEO-a. Izostanak kristalizacije tijekom hlađenja javlja se zbog utjecaja okoline i/ili brzine hlađenja, a kao posljedica izostanka kristalizacije tijekom hlađenja u drugom zagrijavanju se javlja hladna kristalizacija.

Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom utvrđeno je da dodatak nanopunila LiMMT utječe na konformaciju PEO, odnosno narušava kristalnu strukturu PEO-a što nam potvrđuju i rezultati DSC analize.

6. LITERATURA

1. A. Arya, M. Sadiq, A. L. Sharma. Effect of lithium bis(oxalato)borate on the structural, microstructural and electrochemical properties of blend solid polymer electrolyte, URL: https://www.researchgate.net/publication/326198527_Effect_of_lithium_bisoxalatoborate_on_the_Structural_microstructural_and_electrochemical_properties_of_blend_solid_polymer_electrolyte (20.7. 2020.)
2. S. Kim, S.J. Park, Preparation and ion-conducting behaviors of poly(ethylene oxide)-composite electrolytes containing lithium montmorillonite, *Solid State Ion.* **178** (2007) 973–979.
3. M. Winter, R. J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells and Supercapacitors, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4245-4269, doi: <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
4. R.C. Agrawal, G. P. Pandey, Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview, *J. Phys.* **41** (2008) 1-18.
5. B. Scrosati, J. Garche. Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources*, **195** (2010) 2419- 2430, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
6. K. Karuppasamy, R. Antony, S. Alwin, S. Balakumar, X. Sahaya Shajan, A review on PEO based solid polymer electrolytes (SPEs) complexed with LiX (X=Tf, BOB) for rechargeable lithium ion batteries, *Mater. Sci. Forum* **807** (2015) 41-63.
7. X. Zhignag, D. He, X. Xie, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 19218-19253. doi: [10.1039/C5TA03471J](https://doi.org/10.1039/C5TA03471J)
8. URL: <http://m.hr.allgreen-chem.com/electronic-chemicals/lithium-bis-oxalato-borate-libob-cas-no.html> (25.7.2022.)
9. J. Wan, J. Xie, D.G. Mackanic, W. Burke, Z. Bao, Y. Cui, Status, Promises and Challenges of Nanocomposite Solid-State Electrolytes for Safe and High Performance Lithium Batteries, *Material Today Nano*, **4** (2018) 1-16, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.12.003>
10. Y. Zhu, S. Xiao, Y. Wu, T. Van Ree, Solid Electrolytes, u Y. Wu(ur.), *Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2015, 342-396.
11. M. Ivanković, Polimerni nanokompoziti, *Polimeri*, **28** (2007) 156–167.
12. D. R. Paul, R. M. Robeson, Polymer nanotechnology, Nanocomposites, *Polymer*, **49** (2008) 3187–3204.

13. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, 202-209.
14. *M. Erceg*, Struktura i svojstva polimera, priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015, 42-101.
15. URL: https://www.researchgate.net/figure/Example-of-an-interferogram-Interferogram-Fourier-transformed-into-an-IR-spectrum_fig9_228114839 (27.7.2022.)
16. URL: https://resources.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/bro_frontierftir.pdf (07.09.2022.)
17. *Hac. M.*, Toplinska svojstva polimera, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015, str. 47, <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:427099> (1.9.2022.)
18. *C. Zor, Y. Subaşl, D. Hacıu, M. Somer, S. Afyon*, Guide to Water Free Lithium Bis(oxalate) Borate (LiBOB), *J. Phys. Chem. C* **125** (2021) 11310–11317.
19. *V. Aravindan, P. Vickraman*, A study on LiBOB-based nanocomposite gel polymer electrolytes (NCGPE) for Lithium-ion batteries, *Ionics* **13** (2007) 277–280.
20. *I.S. Noor, S.R. Majid, A.K. Arof*, Poly(vinyl alcohol)-LiBOB complexes for lithium-air cells, *Electrochim. Acta* **102** (2013) 149–160.