

Modifikacija poli(etilen-oksida) / montmorilonitnih kompozita u svrhu poboljšanja ionske provodnosti

Joskić, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:167:286585>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-06**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**MODIFIKACIJA POLI(ETILEN-OKSID)/MONTMORILONITNIH
KOMPOZITA U SVRHU POBOLJŠANJA IONSKE PROVODNOSTI**

ZAVRŠNI RAD

PETRA JOSKIĆ

Matični broj: 1280

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**MODIFIKACIJA POLI(ETILEN-OKSID)/MONTMORILONITNIH
KOMPOZITA U SVRHU POBOLJŠANJA IONSKE PROVODNOSTI**
ZAVRŠNI RAD

PETRA JOSKIĆ

Matični broj: 1280

Split, rujan 2023.

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

**MODIFICATION OF POLY (ETHYLENE OXIDE) /
MONTMORILLONITE COMPOSITES FOR THE PURPOSE OF
IMPROVING IONIC CONDUCTIVITY**

BACHELOR THESIS

PETRA JOSKIĆ

Parent number: 1280

Split, September 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Prijediplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: prof. dr. sc. Branka Andričić

Pomoć pri izradbi: dr. sc. Irena Krešić

MODIFIKACIJA POLI(ETILEN-OKSID)/MONTMORILONITNIH KOMPOZITA U SVRHU POBOLJŠANJA IONSKE PROVODNOSTI

Petra Joskić, 1280

Sažetak: U ovom radu ispitan je utjecaj dodatka soli litijevog bis(oksalato)borata (LiBOB) i litijevog montmorilonita (LiMMT) na staklišta, tališta i kristalnu strukturu poli(etilen-oksida) (PEO10). Tijekom ispitivanja primijenjene su metode diferencijalne pretražna kalorimetrije (DSC) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR). LiMMT pripremljen je metodom ionske izmjene iz prirodnog montmorilonita, a polimerni nanokompoziti PEO/LiMMT/LiBOB s molnim omjerima PEO/LiBOB 1/7, 1/9, 1/16, 1/32, 1/40 pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Molni udjeli uzoraka predstavljaju omjer litijevog kationa iz LiBOB i kisika iz PEO s ciljem ostvarivanja dovoljne koncentracije litijevih kationa u elektrolitu. U pripremljenim uzorcima maseni udio polimera i punila odnosno PEO i LiMMT je u omjeru 60/40. Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije utvrđeno je da dodatak LiBOB u potpunosti narušava kristalnost uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/7 i 1/9, a uzorci PEO/LiMMT/LiBOB 1/16, 1/32, 1/40 pokazuju toplinske prijelaze kristalizacije s talištem nižim od tališta čistog PEO. Metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom potvrđeno je da dodatak LiMMT-a narušava kristalnost PEO.

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

Rad sadrži: 43 stranice, 22 slika, 4 tablica, 24 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Zoran Grubač
2. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić
3. Prof. dr. sc. Branka Andričić

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Study: Undergraduate study of Chemical Technology, orientation Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Mentor: Branka Andričić, PhD, full professor

Technical assistance: Irena Krešić, PhD, assistant professor

MODIFICATION OF POLY (ETHYLENE OXIDE) / MONTMORILLONITE COMPOSITES FOR THE PURPOSE OF IMPROVING IONIC CONDUCTIVITY

Petra Joskić, 1280

Abstract: In this work the influence of the addition of lithium bis(oxalate)borate (LiBOB) salt and lithium montmorillonite (LiMMT) on the glass transition temperature, melting temperature and crystal structure of poly(ethylene oxide) (PEO10) was examined. Differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to study the material properties. LiMMT was prepared by ion exchange method from natural montmorillonite and polymer nanocomposites PEO/LiMMT/LiBOB, with mole ratios PEO LiBOB 1/7, 1/9, 1/16, 1/32, 1/40, were prepared by intercalation method from the melt. Molar ratios represent the ratio of lithium cation from LiBOB to oxygen from PEO in order to achieve sufficient concentration of lithium cations in the electrolyte. In the prepared samples, the mass ratio of PEO and LiMMT was 60/40. Differential scanning calorimetry show that the addition of LiBOB completely impairs the crystallinity of PEO/LiMMT/LiBOB 1/7 and 1/9 sample, while PEO/LiMMT/LiBOB 1/16, 1/32, 1/40 samples exhibit thermal crystallization transitions with melting temperature lower than pure PEO. The Fourier transform infrared spectroscopy confirm that the addition of LiMMT corroborate the crystallinity of PEO. **Keywords:** Poly(ethylene oxide), lithium montmorillonite, lithium bis(oxalate)borate

Thesis contains: 43 pages, 22 pictures, 4 tables, 24 references

Original language: Croatian

Defence committee:

1. Zoran Grubač, PhD, full professor
2. Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, full professor
3. Branka Andričić - PhD, full professor

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Branke Andričić, u razdoblju od lipnja 2022. do rujna 2023. godine.

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

Zahvaljujem se obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom mog studiranja.

ZADATAK

1. Pripremiti litijev montmorilonit (LiMMT) iz prirodnog natrijevog montmorilonita procesom ionske izmjene.
2. Pripremiti nanokompozite PEO/LiMMT/LiBOB s više različitih omjera litijev kation:kisik iz PEO
3. Analizirati nanokompozite pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije i odrediti utjecaj dodatka litijevog montmorilonita na toplinske prijelaze (staklište i talište) i kristalnost PEO.
4. Odrediti utjecaj dodatka litijevog montmorilonita na strukturu PEO pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.

SAŽETAK

U ovom radu ispitivan je utjecaj dodatka soli litijevog bis(oksalato)borata (LiBOB) i litijevog montmorilonita (LiMMT) na staklište, talište i kristalnu strukturu poli(etilen-oksida) (PEO). Tijekom ispitivanja primijenjene su metode diferencijalne pretražna kalorimetrije (DSC) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR).

LiMMT pripremljen je metodom ionske izmjene iz prirodnog montmorilonita, a polimerni nanokompoziti PEO/LiMMT/LiBOB s molnim omjerima PEO/LiBOB 1/7, 1/9, 1/16, 1/32, 1/40 pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Molni udjeli uzoraka predstavljaju omjer litijevog kationa iz LiBOB i kisika iz PEO s ciljem ostvarivanja dovoljne koncentracije litijevih kationa u elektrolitu. U pripremljenim uzorcima maseni udio polimera i punila odnosno PEO i LiMMT je u omjeru 60/40.

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije utvrđeno je da dodatak LiBOB u potpunosti narušava kristalnost uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/7 i 1/9, a uzorci PEO/LiMMT/LiBOB 1/16, 1/32, 1/40 pokazuju toplinske prijelaze kristalizacije s talištem nižim od tališta čistog PEO.

Metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom potvrđeno je da dodatak LiMMT-a narušava kristalnost PEO.

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

SUMMARY

In this work the influence of the addition of lithium bis(oxalate)borate (LiBOB) salt and lithium montmorillonite (LiMMT) on the glass transition temperature, melting temperature and crystal structure of poly(ethylene oxide) (PEO) was examined. Differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to study the material properties.

LiMMT was prepared by ion exchange method from natural montmorillonite and polymer nanocomposites PEO/LiMMT/LiBOB, with mole ratios PEO LiBOB 1/7, 1/9, 1/16, 1/32, 1/40, were prepared by intercalation method from the melt. Molar ratios represent the ratio of lithium cation from LiBOB to oxygen from PEO in order to achieve sufficient concentration of lithium cations in the electrolyte. In the prepared samples, the mass ratio of PEO and LiMMT was 60/40.

Differential scanning calorimetry show that the addition of LiBOB completely impairs the crystallinity of PEO/LiMMT/LiBOB 1/7 and 1/9 sample, while PEO/LiMMT/LiBOB 1/16, 1/32, 1/40 samples exhibit thermal crystallization transitions with melting temperature lower than pure PEO.

The Fourier transform infrared spectroscopy confirm that the addition of LiMMT corroborate the crystallinity of PEO

Keywords: Poly(ethylene oxide), lithium montmorillonite, lithium bis(oxalate)borate

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Nadmolekulska struktura polimera	2
1.2. Fizička stanja polimera.....	3
1.3. Polimerni nanokompoziti	3
1.3.1. Priprava nanokompozita sa slojevitim punilom.....	4
1.4. Poli (etilen - oksid).....	4
1.5. Polimerni elektroliti.....	6
1.5.1. Polimerni elektroliti na bazi poli(etilen-oksida)	7
1.6. Litij – ionske baterije.....	8
1.7. Osnovne metode karakterizacije polimernih materijala	9
1.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	9
1.7.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	10
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
2.1. Materijali	12
2.2. Priprema uzorka	12
2.3. Priprema PEO/LiMMT/LiBOB uzoraka	13
2.4. Metoda rada i aparatura.....	13
2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	13
2.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	14
3. REZULTATI.....	15
3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	15
3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	19
4. RASPRAVA	25
4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	25
4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	27
5. ZAKLJUČAK	29
6. LITERATURA.....	30

UVOD

Litij je najlakši metal u prirodi i ima visok redukcijski potencijal. Upravo zbog toga je najpoželjniji materijal za primjenu u baterijama te se danas uglavnom koriste litij-ionske baterije. Zbog porasta interesa za električnim uređajima, prijenosnim uređajima i električnim vozilima, pokrenut je razvoj sekundarnih punjivih baterija za pohranu električne energije. U odnosu na druge baterije, litij-ionske baterije imaju veću gustoću energije napajanja i duži vijek trajanja te se sporije prazne i lakše su.¹ Elektrolit je važna komponenta baterija jer mu je uloga da prenosi ione od anode do katode i obratno. Zbog toga vrsta elektrolita ima važnu ulogu u baterijama. Litij-ionske baterije koriste kapljevit elektrolit koji je zapravo otopina litijevih soli u nekom organskom otapalu. Nedostatak takvih elektrolita je zapaljivost te stoga predstavljaju opasnost za čovjeka i okoliš. Zbog toga je započeo razvoj sigurnijih elektrolita, odnosno polimernih elektrolitnih materijala na bazi PEO koji se pokazao kao dobra polimerna matrica u čvrstim elektrolitima koji provode Li^+ ione.² U posljednjih nekoliko desetljeća napredne tehnike modificiranja polimera omogućile su razvoj novih polimernih materijala specifičnih svojstava, Primjerice, miješanjem polimera s punilima različitih oblika i veličine čestica od mikro do nano razine.

U ovom radu ispitivan je utjecaj dodatka organski modificiranog montmotilonita (LiMMT) i soli litijevog bis(oksalato)borata (LiBOB) na toplinska svojstva i strukturu nanokompozita PEO/LiMMT/LiBOB s različitim omjerima Li^+ i kisika iz PEO.

1. OPĆI DIO

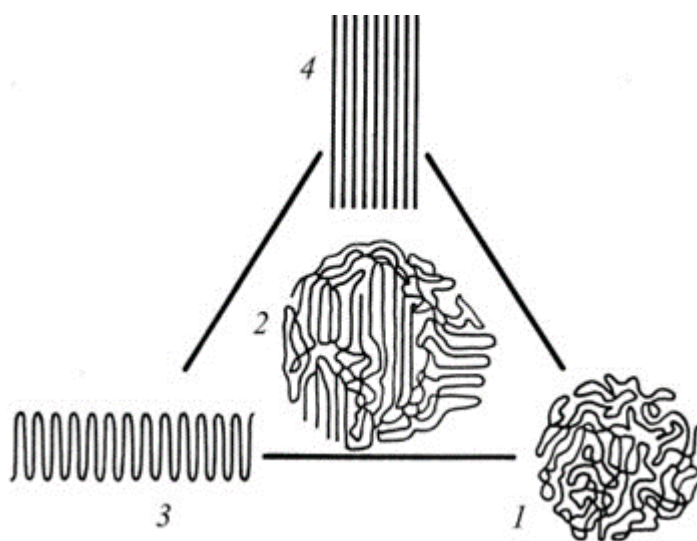
1.1. Nadmolekulska struktura polimera

Makromolekule u prostoru mogu biti različito raspoređene i povezane, pa se kao rezultat toga stvara nadmolekulska struktura polimera. Nadmolekulska struktura polimera je posljedica postojanja sekundarnih veza (Van der Waalsove, dipol-dipol i vodikove veze). S obzirom na nadmolekulsku strukturu polimera razlikujemo amorfne, kristalne i kristalaste polimere (slika 1).

Kod amorfne strukture polimera sustav je u stanju nereda što znači da nema geometrijske pravilnosti u slaganju lanaca. Za ovo stanje karakteristične su međusobno gusto isprepletene makromolekule.

Kod kristalne polimerne strukture postoji određena sredenost molekulskih lanaca u prostoru. Što su jače sekundarne veze između makromolekula to je veća mogućnost stvaranja uređenih kristalnih područja.

Većina polimernih sustava je kristalasta što znači da ima naizmjenično amorfnu i kristalnu nadmolekulsku strukturu odnosno ima područja s izduženim ili savijenim lancima i područja s isprepletenim lancima. Stupanj kristalnosti je udio kristalne faze u kristalastom polimeru. Veći udio kristalne faze povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, a veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradu.



Slika 1. Nadmolekulska struktura polimera: 1. amorfna, 2. kristalasta, 3. kristalna, savijena, 4. kristalna, izdužena³

1.2. Fizička stanja polimera

Fizička ili deformacijska stanja polimera posljedica su gibljivosti kinetičkih jedinica, segmenata i čitavih makromolekula, zbog djelovanja topline. Fizička stanja polimera ovise o naprežanju, vremenu, temperaturi i brzini kojom se vanjska sila mijenja. Ovisno o temperaturi polimeri mogu imati četiri fizička ili deformacijska stanja: kristalno, staklasto, gumasto (viskoelastično) i kapljasto (viskofluidno).

Prijelazi između deformacijskih stanja se ne odvijaju pri nekoj određenoj temperaturi, nego u temperaturnim područjima širine 20-30 °C. Temperature prijelaza ukazuju na strukturu te povezuju strukturu sa svojstvima polimera i temeljne su značajke polimera. Prijelazi iz jednog stanja u drugo karakterizirani su temperaturama prijelaza: staklištem, talištem i tecištem.

Staklište, T_g , je temperatura prijelaza iz staklastog u gumasto stanje. Talište, T_m , je temperatura taljenja kristalne faze gdje dolazi do prijelaza iz kristalnog u viskofluidno stanje. Tecište, T_t , je temperatura prijelaza iz gumastog u viskofluidno stanje.

1.3. Polimerni nanokompoziti

Naziv nanokompozit koristi se za opisivanje širokog spektra materijala u kojima bar jedna komponenta ima dimenzije manje od 100 nm. Polimerni nanokompoziti sastoje se od polimera ili kopolimera te nanočestica ili nanopunila dispergiranih u polimernoj matrici. Za ostvarenje dobrih svojstva polimernih nanokompozita potrebna je homogena disperzija punila u polimernoj matrici koja je termodinamički stabilna. Da bi se to ostvarilo potrebno je razdvojiti čestice punila i osigurati dovoljno jaka međudjelovanja na graničnoj površini polimer/punilo. Povoljni termodinamički uvjeti su ključni za nanočestice, što određuje hoće li se punilo dobro raspršiti u polimeru. Rezultat toga su pravi nanokompoziti pri relativno niskim koncentracijama punila. Prijelaz s mikro- na nanočestice dovodi do promjene njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava.⁴ Dva glavna čimbenika u tome su povećanje omjera površine, volumena i veličina čestice, što dovodi do sve veće dominacije ponašanja atoma na površini čestice nad onim u unutrašnjosti čestice. Polimerni nanokompoziti imaju znatno bolja svojstva u odnosu na isti polimer

ili klasični kompozit. Polimerni nanokompoziti zbog svojih svojstava imaju golem tržišni potencijal, ali njihova masovna proizvodnja i komercijalizacija i dalje je velik izazov. Moguće ih je primijeniti za izradu čvrstih polimernih elektrolita na bazi PEO i litijevih soli. Dodatkom punila čije dimenzije su na nanometarskoj razini dovodi do povećanja udjela amorfnе faze u PEO-u zbog čega se povećava ionska provodnost. Također, povećava se čvrstoća polimernog elektrolita i poboljšava se stabilnost dodirne površine između elektrode i elektrolita.⁵

1.3.1. Priprava nanokompozita sa slojevitim punilom

Postupci priprave polimernih nanokompozita su:

- 1) interkalacija iz otopine polimera
- 2) polimerizacija *in situ*
- 3) interkalacija iz taljevine polimera.

Preduvjet za interkalaciju polimera iz otopine je da polimer bude topljiv u otapalu, a punilo mora bubriti u tom istom otapalu. Termodinamički uvjet potreban za proces je negativna promjena Gibbsove energije. Ključan faktor za umetanje polimera između slojeva punila je priroda otapala, odnosno njegova polarnost. Postupak nije ekonomski isplativ jer je potrebno koristiti velike količine otapala.⁶

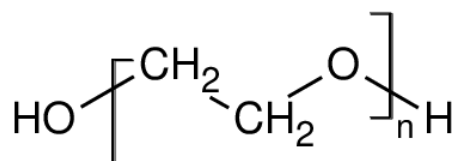
Polimerizacija *in situ* temelji se na bubrenju slojevitog punila u otopini monomera. Uvjet za bubrenje je da punilo u početku treba biti dobro raspršeno u monomeru. Zatim slijedi polimerizacija monomera koja se može pokrenuti pomoću inicijatora, topline ili radijacijom. Ovim postupkom se dobivaju duromerni nanokompoziti.

Kod interkalacije iz taljevine potrebno je mehaničko miješanje polimera i odgovarajućeg punila nakon čega slijedi temperiranje sustava (statički uvjeti). Prednost ovog postupka je što nije potrebno koristiti otapalo.

1.4. Poli (etilen - oksid)

Poli(etilen-oksidi) (PEO) je najjednostavniji polimer koji se sastoji od ponavljajućih jedinica etilen-oksida. Također je poznat kao poli(etilen-glikol) (PEG) ovisno o molekularnoj masi. Ime PEO najčešće se upotrebljava za polimere čija je molekularna

masa iznad 20000 g mol^{-1} , a ime PEG za polimere molekulske mase manje od 20000 g mol^{-1} . PEO i PEG se razlikuju po krajnjoj funkcionalnoj skupini. PEO sadrži $-\text{CH}_3$ skupinu dok PEG sadrži $-\text{OH}$ skupinu.



Slika 2. Strukturna formula PEO

Poli(etilen-oksida) se dobiva procesom polimerizacije etilen-oksida. Ovaj proces uključuje reakciju etilen oksida s inicijatorima, koji obično sadrže hidroksilne grupe, uz prisustvo katalizatora. U procesu polimerizacije nastaju lanci polimera koji sadrže ponavljajuću jedinicu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$. Kisikov atom u strukturi mu omogućava miješanje sa drugim polimerima s kojima se povezuje vodikovim vezama. Reakcija je egzotermna i provodi se pri povišenom tlaku kako bi se smanjilo reakcijsko vrijeme. Alkalni katalizatori, poput NaOH , KOH , Na_2CO_3 koriste se za dobivanje polimera manje molekulske mase, a za polimere s većom molekulskom masom koriste se organski spojevi magnezija, kalcija i aluminija.⁷

PEO je kristalasti polimer koji ima stupanj kristalnosti iznad 70 %, staklište mu iznosi $-55 \text{ }^\circ\text{C}$, a talište je između 57 i $76 \text{ }^\circ\text{C}$, ovisno o molekulskoj masi. Pri sobnoj temperaturi topljiv je u vodi u svim omjerima, također je topljiv u nekoliko organskih otapala poput kloroforma, dikloretana, benzena i toulena. Nije topljiv u dietil-eteru i heksanu. Na zraku dolazi do oksidacijske razgradnje koja se ubrzava povišenom temperaturom i izlaganjem UV zračenju.⁸ Molekule PEO-a mogu imati 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. Zbog svoje visoke kristalnosti ima nisku električnu provodnost pri sobnoj temperaturi, što je izraženije kod polimera velike molekulske mase zbog ograničenog segmentnog gibanja lanaca. Uvođenjem anorganskih nanočestica, odnosno pripremom PEO nanokompozita, smanjuje se njegova kristalnost, a električna provodnost poboljšava.⁵

Komercijalni PEO ima različite vrijednosti prosječne molekulske mase što omogućava kontrolu njegovih fizičkih svojstava zbog čega je koristan za razne primjene. PEO u vodi može formirati gelove (pri koncentracijama većim od 20 %) zbog čega je koristan u farmaceutskoj industriji i medicini. Koristi se u industriji hrane kao aditiv kako bi se

poboljšala tekstura i stabilnost hrane. Također, ima široku primjenu u kozmetičkoj industriji. Često se koristi u kremama i losionima zbog svoje sposobnosti zadržavanja vlage, u proizvodima za sunčanje, brijanje, šamponima, regenerativima i slično.⁹

1.5. Polimerni elektroliti

Elektrolit je medij koji je električki vodljiv ili to postaje u otopljenom stanju jer sadrži pokretljive ione koji mogu prenositi električni naboj. Polimerni elektroliti su polimerne strukture koje karakterizira ionska provodnost pri sobnoj temperaturi. Ti sustavi nastaju otapanjem soli u polimeru velike molekulske mase. Visoka ionska provodnost u polimernih elektrolitima temelji se na povezivanju glavnog polimernog lanca i ionskih grupa kemijskim vezama. Uspješnu primjenu polimernih elektrolita osiguravaju njihova svojstva poput toplinske, kemijske i mehaničke stabilnosti, visoka ionska provodnost, niska cijena i ekološka prihvatljivost.¹⁰ Da bi primjena polimernih elektrolita bila uspješna oni trebaju biti temperaturno stabilni zbog velikih temperaturnih raspona tijekom rada baterije. Također, trebaju imati visoku kemijsku stabilnost da bi se izbjegle neželjene kemijske reakcije. Nadalje, potrebna je i mehanička stabilnost u svrhu proizvodnje uređaja različitih veličina i oblika.

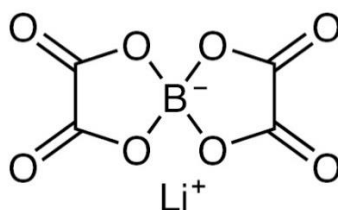
Polimerni elektroliti mogu se podijeliti na:

1. suhe čvrste polimerne elektrolite – nastaju interkalacijom anorganskih soli s polimernim strukturama koje se koriste kao čvrsta otapala. Najznačajniji primjer ovakvih elektrolita je poli(etilen-oksidi) s različitim solima litija.
2. gel polimerne elektrolite – nastaju ugrađivanjem velike količine tekućeg omekšavala ili organskog tekućeg otapala u polimernu strukturu. Zbog svoje jedinstvene mrežaste strukture imaju visoku ionsku provodnost pri sobnoj temperaturi.¹¹
3. kompozitne polimerne elektrolite – nastaju dispergiranjem anorganskih i organskih punila (malih dimenzija) u čvrste polimerne elektrolite. Dispergiranjem keramičkih nanočestica i mikročestica poboljšavaju se pokretljivost i provodnost iona te mehanička svojstva čvrstog polimernog elektrolita.¹²

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

Danas se kao polimerna komponenta za sustave bez kapljevitoz otapala najčešće koristi PEO. Ponavljajuće jedinice etilen-oksida sadržavaju atome koji omogućavaju stvaranje koordinacijske veze s kationima, također imaju visoku fleksibilnost lanaca koja pospešuje brzi transport iona. Rotacija veza je olakšana, što omogućava segmentno gibanje polimernog lanca. Nisko staklište i provodnost čine PEO pogodnim čvrstim elektrolitom za primjenu u baterijama. Elektroliti na bazi PEO omogućuju brzu izmjenu iona koja se odvija samo u amorfnoj fazi zahvaljujući fleksibilnim polimernim lancima. Broj soli koje se otapaju u PEO je vrlo velik, ali pažnja je usmjerena prvenstveno na mali dio litijevih i natrijevih soli. Razlog tome je što se polimerni lanac može se omotati oko litijevih kationa, stvarajući koordinacijsku vezu te potiče otapanje i ionizaciju litijeve soli.¹² Kombinacija litijeve soli i PEO-a omogućava stvaranje elektrolita koji provodi litijeve ione, a istovremeno je stabilan i siguran za uporabu.

Litijeva sol se dodaje da bi se dobio elektrolit koji provodi ione. Uloga litijevih soli je da osigura dovoljnu koncentraciju nositelja naboja u elektrolitima. Sol djeluje kao omekšavalo čineći polimerne lance elektrolita fleksibilnijim.¹² Prijenos iona se odvija interlančanim i intralančanim procesima gdje dolazi do kidanja i stvaranja veza između kisika i litija. Litijev ion ima nepopunjene orbitale, a kisik ima nepodijeljene elektronske parove zbog čega dolazi do stvaranja koordinacijskih veza. Temelj ovih procesa je polimerni lanac sa segmentnim gibanjem koje solvativira litijev ion. To je dokaz da se prijenos iona događa u amorfnoj fazi. Litijev bis(oksalato)borat (LiBOB) (slika 3) pogodan je zbog svoje visoke topljivosti i manje higroskopnosti. U odnosu na druge tradiciionalne litijeve soli, LiBOB ima visoku ionsku provodnost. LiBOB sadrži veliki anion koji onemogućava kristalizaciju PEO lanaca čime se povećava amorfnost praćena povećanjem ionske provodnosti elektrolita.¹¹



Slika 3. Strukturna formula litij bis(oksalato)borata

1.6. Litij – ionske baterije

Baterija je uređaj u kojem se odvija elektrokemijska reakcija pretvorbe kemijske u električnu energiju. Članak ili ćelija je osnovna elektrokemijska jedinica te služi kao izvor električne energije. Ćelija se sastoji od anode, katode i elektrolita. Litij je metal male gustoće, ima veliku ionsku provodnost i visoki elektrokemijski potencijal što znači da može pohraniti veliku količinu energije u malom volumenu što je ključno za baterije velikog kapaciteta. Zbog toga se litij počeo koristiti u baterijama krajem 1990-ih godina.

Litij-ionske baterije imaju nisku stopu samopražnjenja, što znači da gube malo energije dok nisu u upotrebi. Najčešće su korištene u prijenosnim uređajima poput mobilnih uređaja, prijenosnih računala, tableta i slušalica. Zbog visoke energetske gustoće primjenjuju se u električnim automobilima, hibridnim automobilima i električnim biciklima. Također se koriste za pohranu energije iz obnovljivih izvora poput solarnih panela i vjetroturbina. Litij-ionske baterije imaju ključnu ulogu u svijetu mobilnosti, pohrane energije i elektronike. Njihova upotreba i dalje raste kako se razvijaju nove tehnologije i potrebe tržišta.¹³

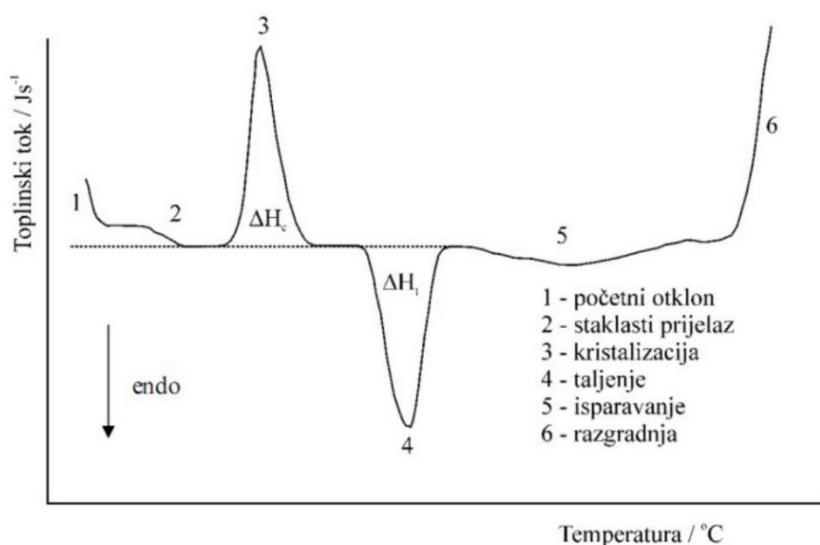
Anoda u litij-ionskim baterijama često je izrađena od grafita, a katoda sadrži litij-ionske materijale kao što su litijev kobaltov-oksidi (LiCoO_2) i litijev željezov-fosfat (LiFePO_4). Grafit djeluje kao „spremište“ litija tijekom procesa.¹⁴ Između dviju elektroda nalazi se separator, a sve zajedno nalazi se u elektrolitu koji služi za prijenos iona između anode i katode. Svrha elektrolita je da odvaja anodu i katodu, odnosno služi kao spremnik energije. U litij-ionskim baterijama elektrolit je najčešće neka organska tekućina koja omogućuje litijevim ionima brzo kretanje između elektroda. Tijekom procesa punjenja baterije litijevi ioni se oslobađaju s katode i putuju kroz elektrolit prema anodi. Ovim procesom se stvara električni potencijal koji se koristi za napajanje uređaja. Prilikom pražnjenja baterije litijevi ioni se oslobađaju s anode i putuju prema katodi prilikom čega se električna energija oslobađa. Kontinuirani ciklus punjenja i pražnjenja litij-ionskim baterijama omogućuje dug vijek trajanja i visoku učinkovitost. Prednost litij-ionske baterije u odnosu na druge baterije je ta što ju nije nužno održavati jer nije podložna štetnim utjecajima. Nedostatak ove baterije je što može stariti ako se ne upotrebljava, mogućnost pretjeranog zagrijavanja koje dovodi do eksplozije ili požara i nije pogodna za pražnjenje jakom strujom.¹⁵

1.7. Osnovne metode karakterizacije polimernih materijala

1.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. *Differential scanning calorimetry*, DSC) je brza metoda koja se temelji na određivanju količine apsorbirane ili oslobođene topline zbog fizikalnih ili kemijskih promjena materijala. Ovom metodom se također određuje temperatura pri kojoj je promjena nastala. To je metoda za procjenu svojstava materijala kao što su staklište, talište, kristalizacija, specifična toplina, čistoća, oksidacijska i toplinska stabilnost.

Uređaj radi na principu da se ćelije zagrijevaju prema zadanom programu. Jedna ćelija sadrži držač za ispitivani uzorak, a druga držač za referentni uzorak. Temperature ćelija se mjere pomoću odvojenih senzora. Mjerni instrument prepoznaje nastalu razliku temperatura i kontinuirano bilježi promjene snage. Kao rezultat dobije se DSC krivulja (slika 4). DSC krivulje prikazuju ovisnost toplinskog toka o temperaturi. Pomak krivulje od bazne linije prema gore ukazuje na egzotermnu reakciju, a pomak krivulje prema dolje ukazuje na endotermnu reakciju. Staklište se očitava iz krivulje drugog zagrijavanja kao temperatura u sjecištu produžetaka pravaca staklastog prijelaza i prijelaznog područja, a talište kao temperatura u maksimumu krivulje taljenja. Iz vrijednosti staklišta moguće je identificirati amorfni polimer, dok je iz tališta moguće identificirati kristalasti polimer.¹⁶



Slika 4. Zbirna DSC krivulja¹⁶

Staklište se izražava preko ekstrapolirane početne temperature prijelaza (T_{eig}), temperature pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti (T_{mg}) i ekstrapolirane konačne temperature prijelaza (T_{efg}).

Talište je izraženo 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 i ΔH_{cc} izračunat je i stupanj kristalnosti, X_c prema izrazu (1).¹⁷

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

gdje je:

ΔH_m – toplina taljenja PEO određena DSC analizom

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

ΔH_0 – toplina taljenja 100 % kristalnog PEO-a

w – maseni udio komponente kojoj se određuje postotak kristalnosti.

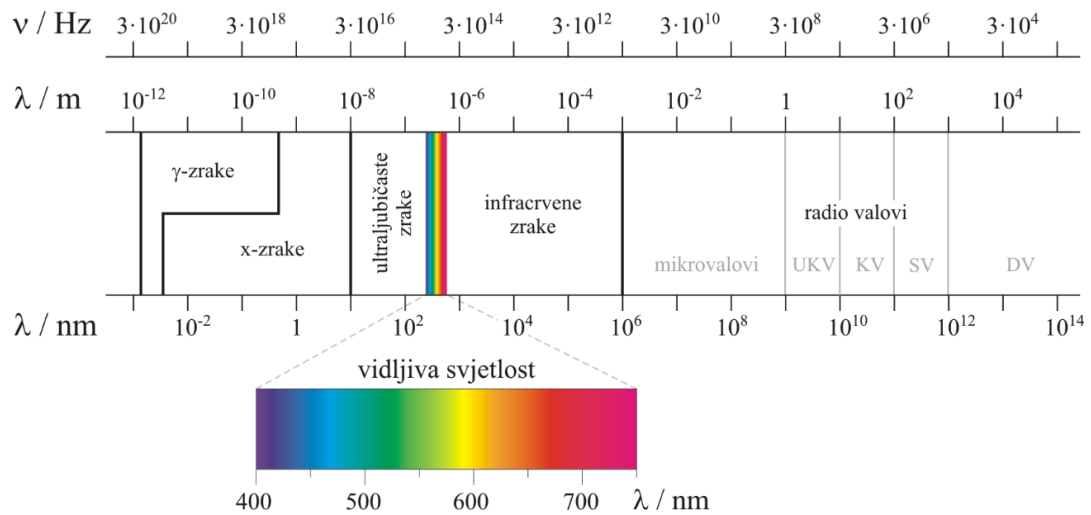
ΔH_0 za 100 % kristalni PEO iznosi 205 J g⁻¹.¹⁸

1.7.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Spektroskopija je metoda koja se bavi proučavanjem spektara kao odraza energijskih ili strukturnih promjena u atomima i molekulama tvari nakon njihova međudjelovanja s elektromagnetskim zračenjem (slika 5) ili sa subatomske i drugim česticama. Infracrvena spektroskopija se temelji na interakciji infracrvenog zračenja (IR) koje se može podijeliti u 3 područja: blisko (14285-4000 cm⁻¹), srednje (4000-400 cm⁻¹) i daleko (400-0 cm⁻¹).

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je spektroskopija koja se koristi za dobivanje infracrvenog spektra krutine, tekućine ili plina primjenom matematičkog modela poznatog kao Fourierova transformacija. Daje informacije o kemijskoj strukturi, te služi za identifikaciju i može pratiti tijek kemijskih reakcija, te utvrditi postojanje sekundarnih kemijskih veza. Prednosti FTIR-a su brzina, osjetljivost i mehanička jednostavnost. Ovom metodom sve frekvencije mjere u isto vrijeme, pa su

za mjerenja potrebne sekunde. Postoji nekoliko tehnika FTIR spektroskopije, a odabir ovisi o uzorku odnosno njegovom agregacijskom stanju i fizikalno-kemijskim svojstvima. Kod topljivih polimera upotrebljava se tehnika filma, a za praškaste uzorke najčešće se koristi KBr tehnika i Nujol tehnika. Također, za uzorke u obliku praha, pasti, gelova koristi se često tehnika vodoravne prigušene totalne refleksije.¹⁶



Slika 5. Elektromagnetski spektar¹⁹

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu uzorka korišteni su:

- poli(etilen-oksid) (Sigma-Aldrich, USA)
- natrijev montmorilonit, Cloisite®Na⁺ (NaMMT) (Southern Clay Products, Inc., SAD)
- litijev bis(oksalato)borat (Sigma-Aldrich, USA)
- litijev klorid, Kemika, Hrvatska
- destilirana voda (kao zajedničko otapalo PEOi montmorilonita).

Karakteristike navedenih materijala prikazane su u tablicama 1-3.

Tablica 1. Karakteristike poli(etilen-oksida)

Prosječna molekulska masa, $M_w / \text{g mol}^{-1}$	Talište, $T_t / ^\circ\text{C}$	Gustoća, $\rho / \text{g cm}^{-3}$
1 000 000	65	1,21

Tablica 2. Karakteristike natrijevog montmorilonita

Organski modifikator	Vlaga / %	Gubitak žarenjem / %	Gustoća / g cm^{-3}	Veličina čestica		
				< 2 μm	< 6 μm	< 13 μm
nema	4-9	7	2,86	10 %	50 %	90 %

Tablica 3. Karakteristike litijevog bis(oksalato)borata

Molekulska masa, $M_r / \text{g mol}^{-1}$	Talište, $T_t / ^\circ\text{C}$
193,79	>300

2.2. Priprema uzorka

Litijev montmorilonit pripremljen je miješanjem natrijevog montmorilonita i otopine litijevog klorida. Prvo je otopljeno 15,00 g NaMMT u 100 mL vode, nakon čega je uslijedilo miješanje pomoću magnetske miješalice u trajanju od jednog sata pri sobnoj temperaturi. Nakon toga je u 500 mL vode otopljeno 21,20 g LiCl-a, te dodana

suspenziji NaMMT-a. Pripremljena smjesa se pomoću magnetske miješalice miješala još 48 sati s brojem okretaja 750 u minuti pri sobnoj temperaturi. Pretpostavljeno je da se u miješanoj smjesi dogodila ionska izmjena (ioni natrija su se zamijenili sa ionima litija).

Nakon završetka miješanja, kapljevita faza uklonjena je dekantiranjem i centrifugiranjem. Centrifugiranje je vršeno pri 3000 – 3500 okretaja u minuti, sve dok nije došlo do odvajanja vidljivog sloja gline i bistre kapljevine. Glina je zatim isprana destiliranom vodom i ponovno centrifugirana, a bistra kapljevina dekantirana i titrirana srebrovim nitratom, dok pri titraciji nije prestao nastajati bijeli talog. Nastali talog LiMMT-a je prvo podvrgnut sušenju u sušioniku u periodu od 5 h pri temperaturi 120 °C, zatim u vakuum sušioniku u periodu od 2 h pri temperaturi 100 °C.

2.3. Priprema PEO/LiMMT/LiBOB uzoraka

Pripremljeno je 5 uzoraka nanokompozita i soli. U pripremljenim uzorcima maseni udio polimera i punila odnosno PEO i LiMMT je u omjeru 60/40. Litijeva sol (LiBOB) je dodana u različitim udjelima tako da molni omjer litijevog kationa i kisika iz PEO bude 1/7, 1/9, 1/16, 1/32, 1/40. Komponente su miješane u ahatnom tarioniku nakon čega je homogenizirani prah prešan u tablete pomoću preše pod pritiskom od 50000N kroz jednu minutu pri sobnoj temperaturi. Nakon toga tablete se zagrijavaju u vakuum sušioniku pri temperaturi 90°C u vremenu od 8 sati kako bi došlo do interkalacije iz taljevine.

2.4. Metoda rada i aparatura

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za snimanje uzoraka korišten je diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo 823^e (slika 6) s pripadajućim programom za obradu podataka (STAR^e software).



Slika 6. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo 823°

Uzorci su nakon vaganja stavljeni u aluminijske posudice s poklopčićem koji je prethodno probušen kako bi plinoviti produkti koji se stvore tijekom zagrijavanja mogli izaći. Poklopljena aluminijska posudica s uzorkom se stavlja u mjerno osjetilo koje je označen slovom S (sample), a prazna aluminijska posuda s poklopčićem se stavlja u mjerno osjetilo koje je označen slovom R (referent). Uzorci su prvo hlađeni do $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatim su zagrijani do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uzorci su ponovno ohlađeni i zagrijani istim postupkom. Sva zagrijavanja i hlađenja su provedena brzinom od $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, u atmosferi dušika, uz protok mL min^{-1}

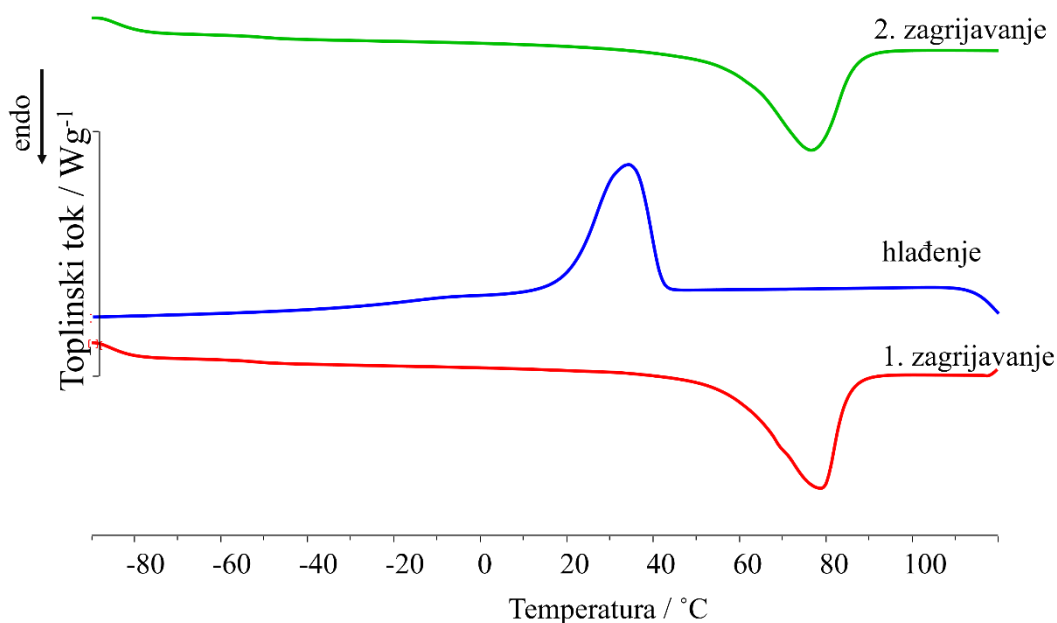
2.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Za analizu uzoraka infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom korišten je Perkin-Elmer Spectrum One spektrometar. Snimanje se provodi u području valnih brojeva $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$, a za analizu se koristi tehnika vodoravne prigušene totalne refleksije (eng. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR). Prvo je potrebno snimiti spektar pozadine (eng. *background*) kako bi se mogao oduzeti od spektra uzorka. Uzorci se zatim postavljaju na ravni kristal ZnSe (kut upadne zrake 45°). Potrebno je paziti na dobar međusobni kontakt uzorka i kristala, što se kontrolira pomoću poluge za primjenu sile, a zatim vrši snimanje.

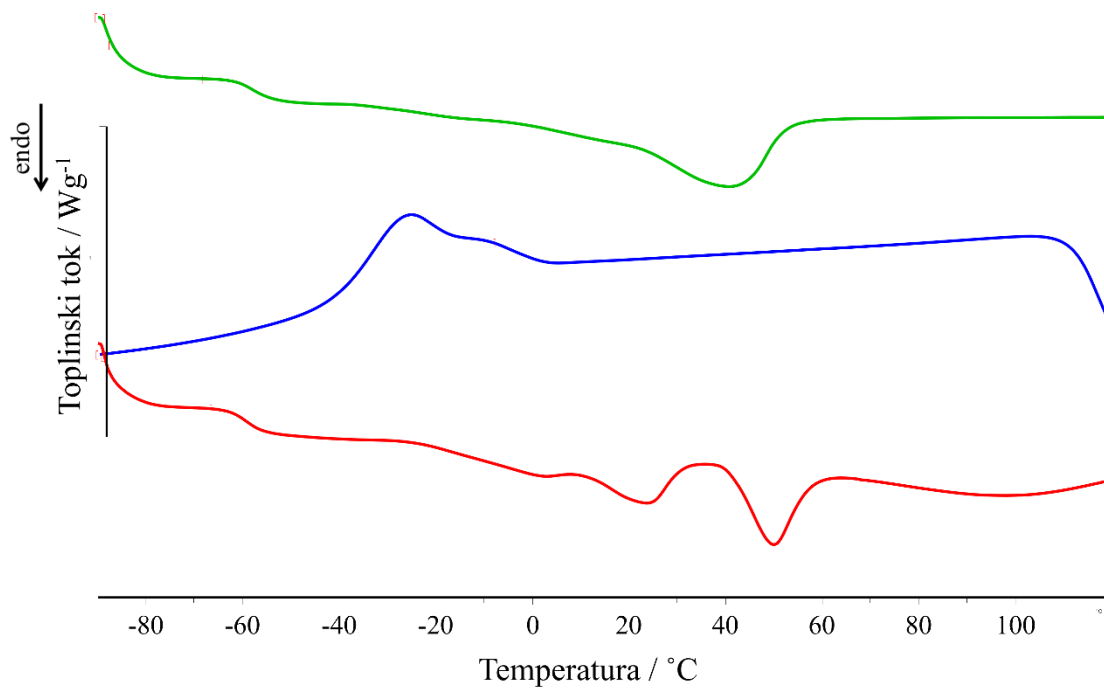
3. REZULTATI

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

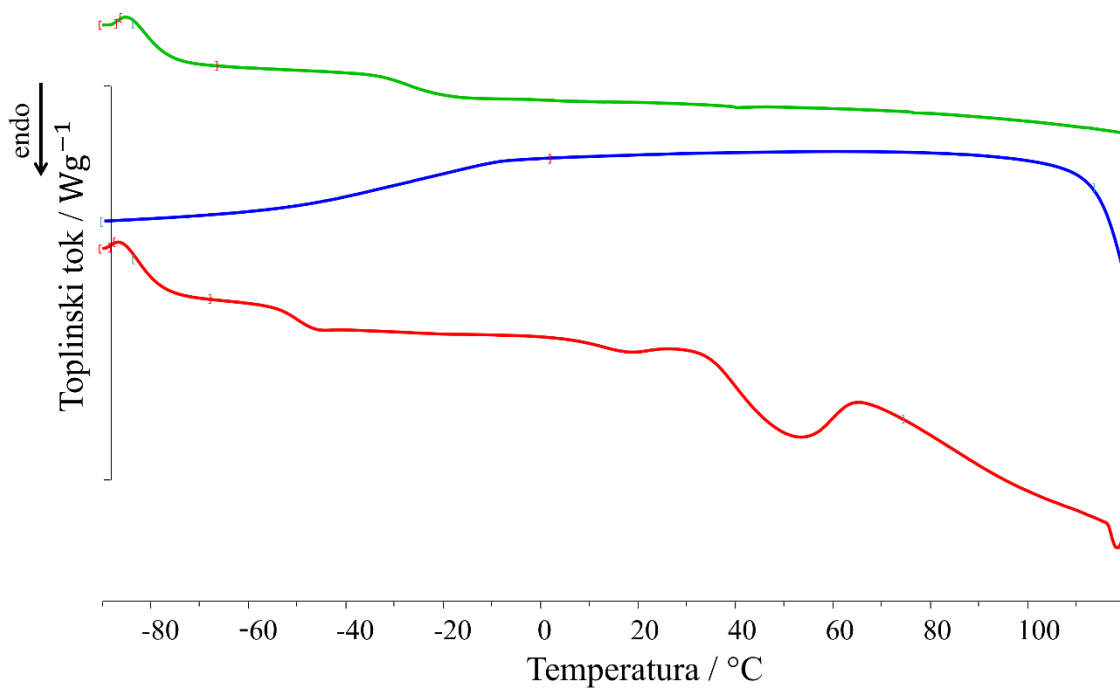
Normalizirane DSC krivulje uzoraka PEO/LiMMT/LiBOB prikazane su na slikama 7-13. Zbog uspoređivanja toplinskih efekata sve su krivulje svedene na masu od 1g. Krivulje prvog zagrijavanja prikazane su crvenom bojom, krivulje hlađenja plavom bojom, a krivulje drugog zagrijavanja zelenom bojom. Značajke DSC krivulja uzoraka kao što su staklište, talište, toplina taljenja, kristalište i toplina kristalizacije prikazane su u tablicama 4 i 5. Prvo zagrijavanje se provodi radi poništavanja toplinske povijesti uzorka.



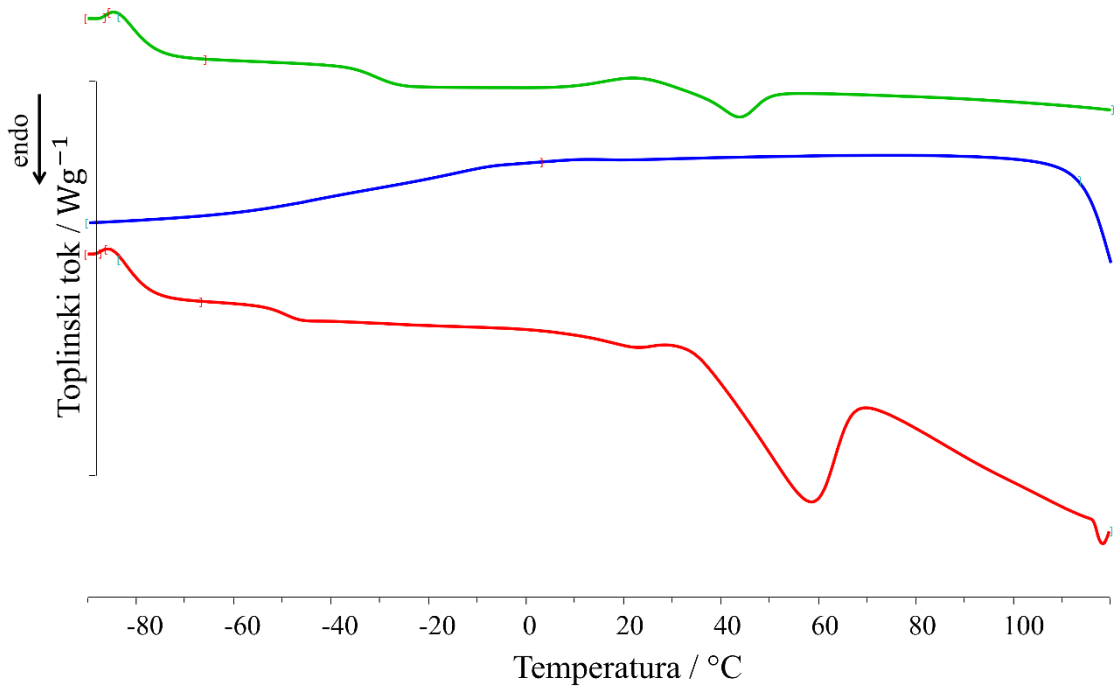
Slika 7. Normalizirane DSC krivulje čistog PEO



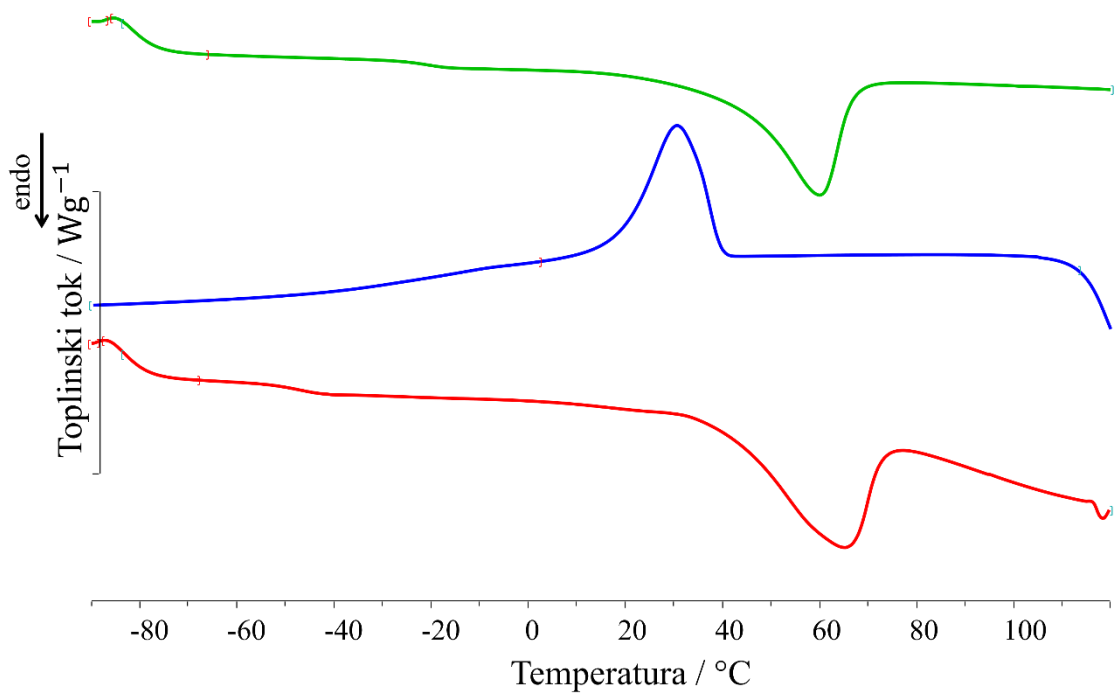
Slika 8. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/LiMMT



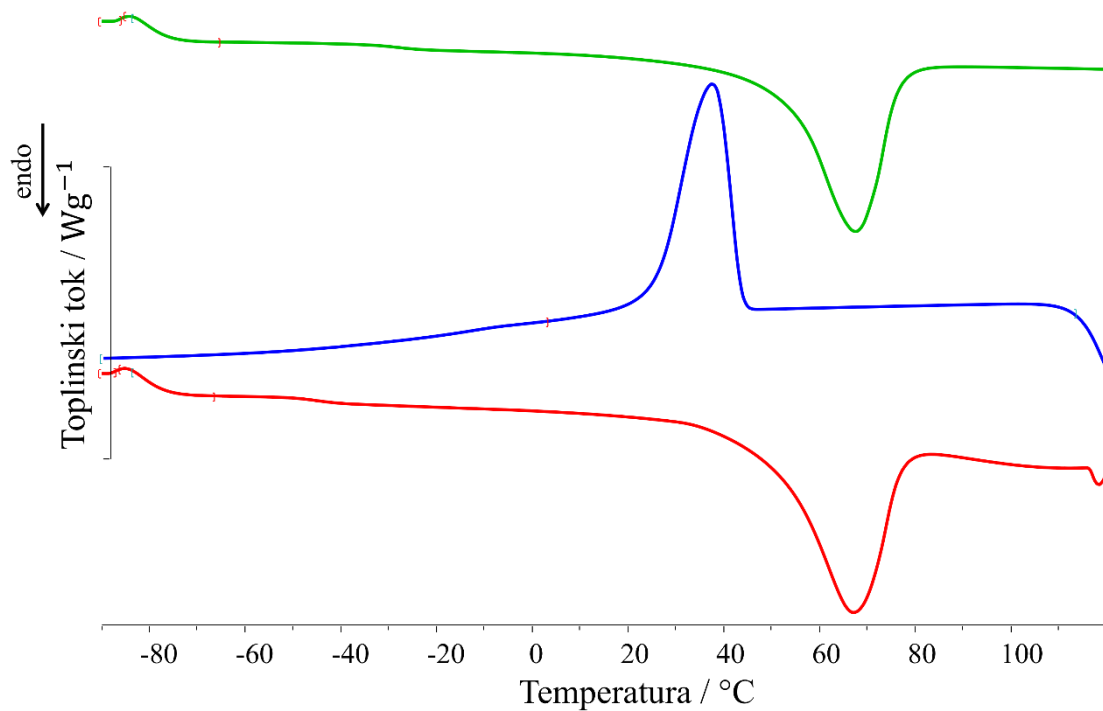
Slika 9. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/7



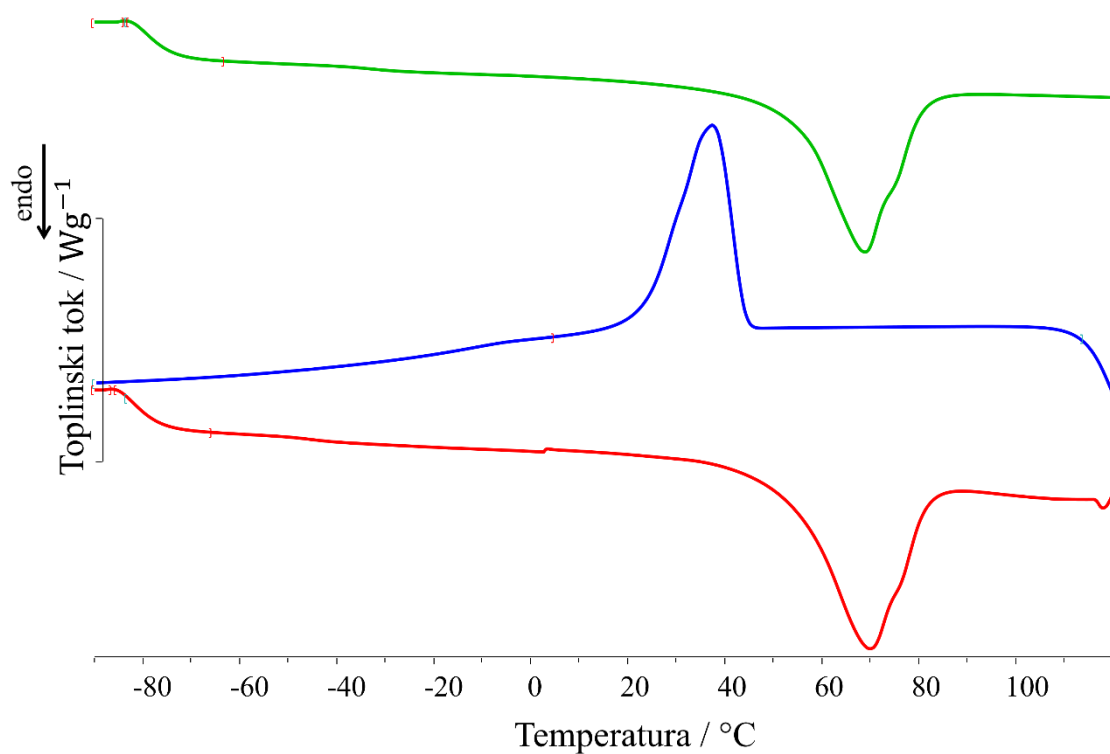
Slika 10. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/9



Slika 11. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/16



Slika 12. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/32



Slika 13. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/40

Tablica 3. Toplinske značajke hlađenja uzorka uzoraka PEO/LiMMT/LiBOB

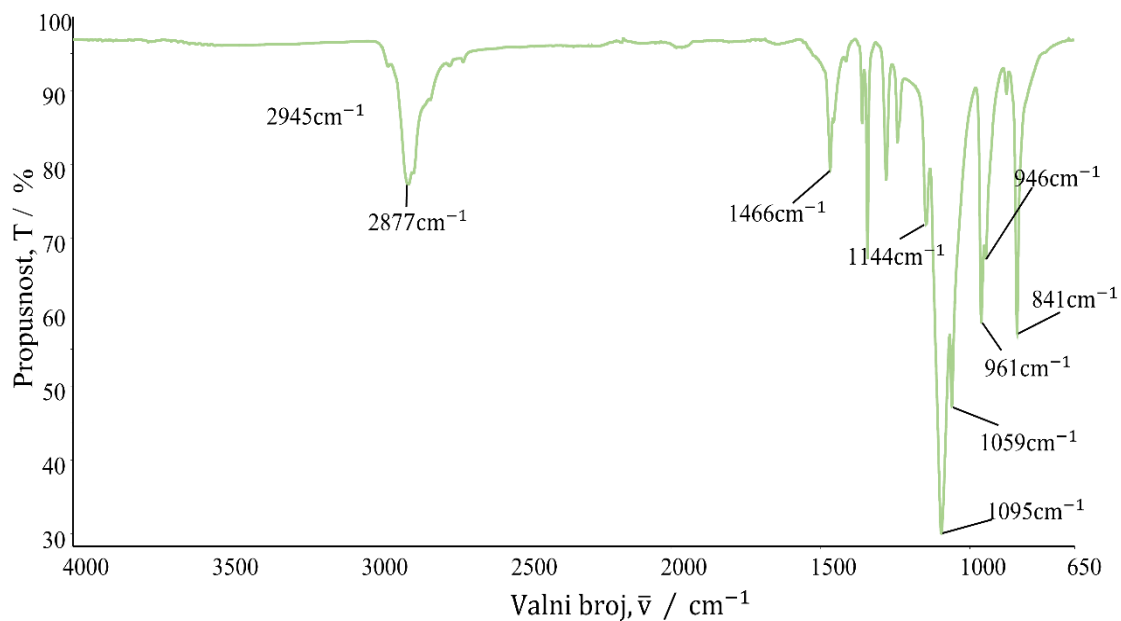
HLADENJE					
Uzorak	$T_{p,c}/\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{m,c}/\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{k,c}/\text{ }^\circ\text{C}$	$-\Delta H_c/\text{ J g}^{-1}$	$-\Delta H_{cc}/\text{ J g}^{-1}$
PEO/LiMMT/LiBOB 1/7	/	/	/	/	/
PEO/LiMMT/LiBOB 1/9	/	/	/	/	2,3
PEO/LiMMT/LiBOB 1/16	40	31	19	40	/
PEO/LiMMT/LiBOB 1/32	44	38	26	56	/
PEO/LiMMT/LiBOB 1/40	44	38	24	67	/
PEO/LiMMT	21	10	0	42	/
PEO	42	36	21	140	/

Tablica 4. Toplinske značajke drugog zagrijavanja uzorka uzoraka PEO/LiMMT/LiBOB

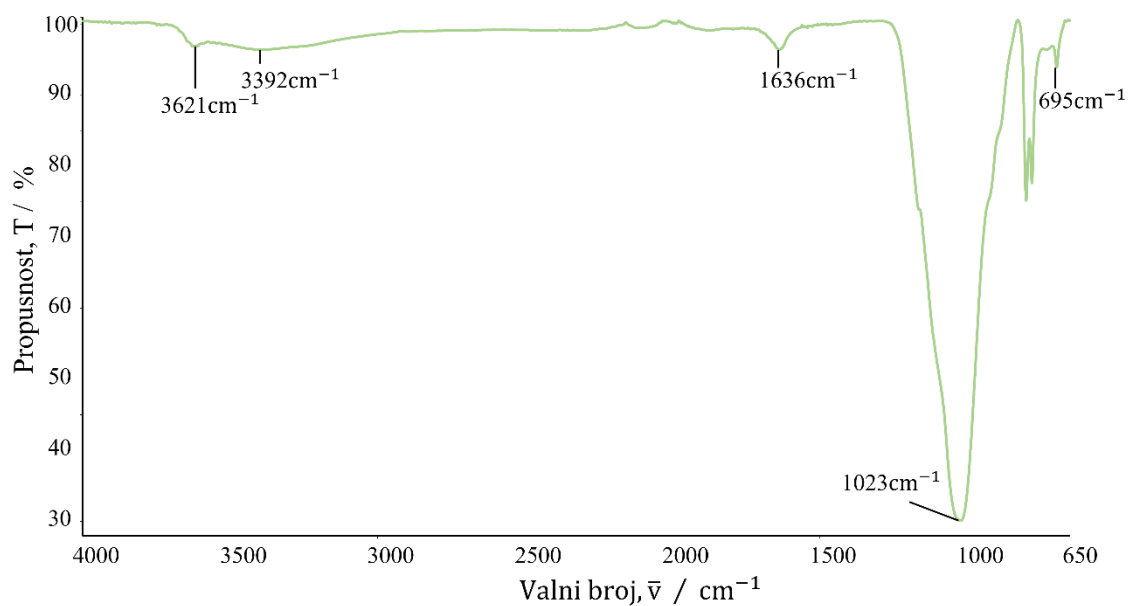
DRUGO ZAGRIJAVANJE								
Uzorak	$T_{p,t}/\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{m,t}/\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{k,t}/\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_t/\text{ J g}^{-1}$	$T_{ep,g}/\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{m,g}/\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{ek,g}/\text{ }^\circ\text{C}$	$X_c/\text{ }^\circ\text{C}$
PEO/LiMMT/LiBOB 1/7	/	/	/	/	-33	-26	-20	/
PEO/LiMMT/LiBOB 1/9	32	43	51	6	-36	-31	-27	6
PEO/LiMMT/LiBOB 1/16	43	59	67	42	-26	-21	-17	40
PEO/LiMMT/LiBOB 1/32	52	67	76	59	-34	-29	-23	52
PEO/LiMMT/LiBOB 1/40	53	68	81	71	-39	-32	-27	62
PEO/LiMMT	58	75	87	21	-60	-57	-50	42
PEO	58	75	87	146	-55	-50	-46	72

3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

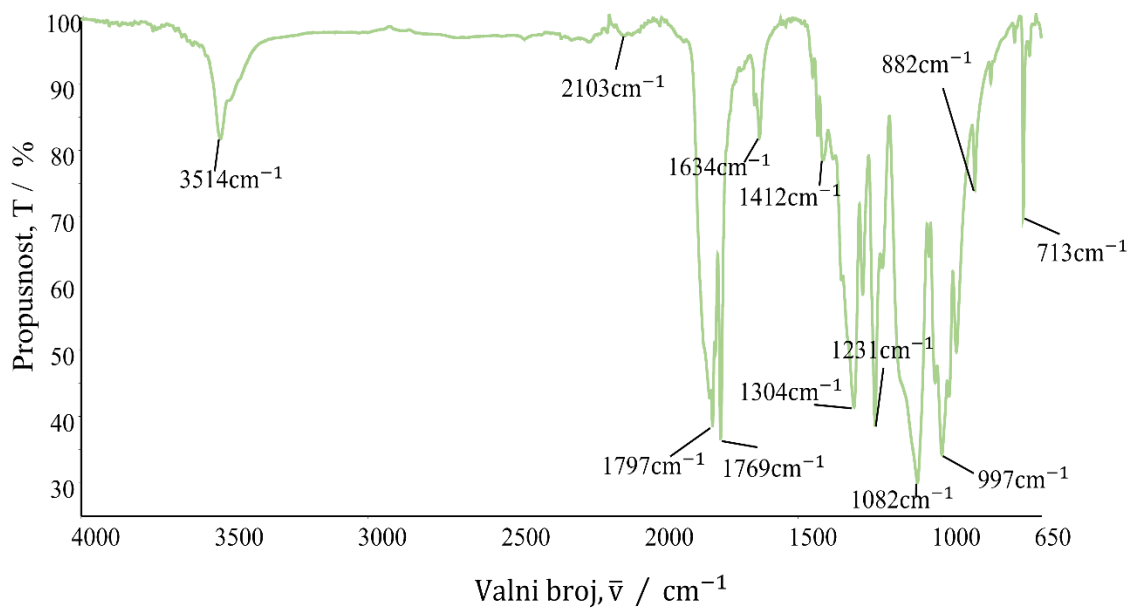
Normalizirani FT-IR spektri uzoraka PEO/LiMMT/LiBOB 1/7, 1/9, 1/16, 1/32, 1/40 dobiveni HATR tehnikom prikazani su na slikama 14-22.



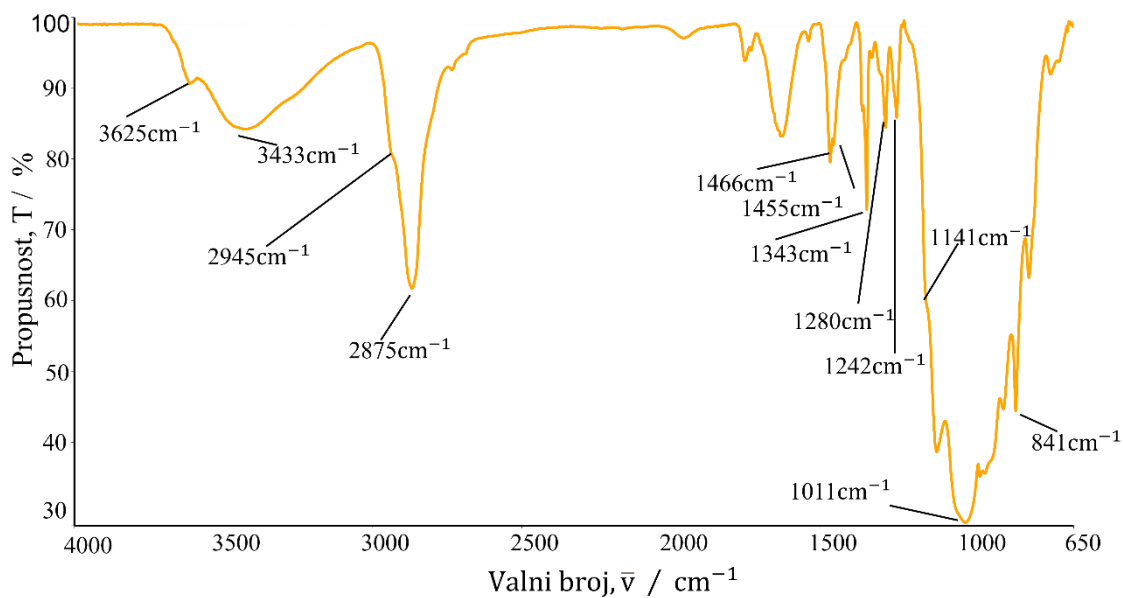
Slika 14. Normalizirana FTIR krivulja uzorka čistog PEO



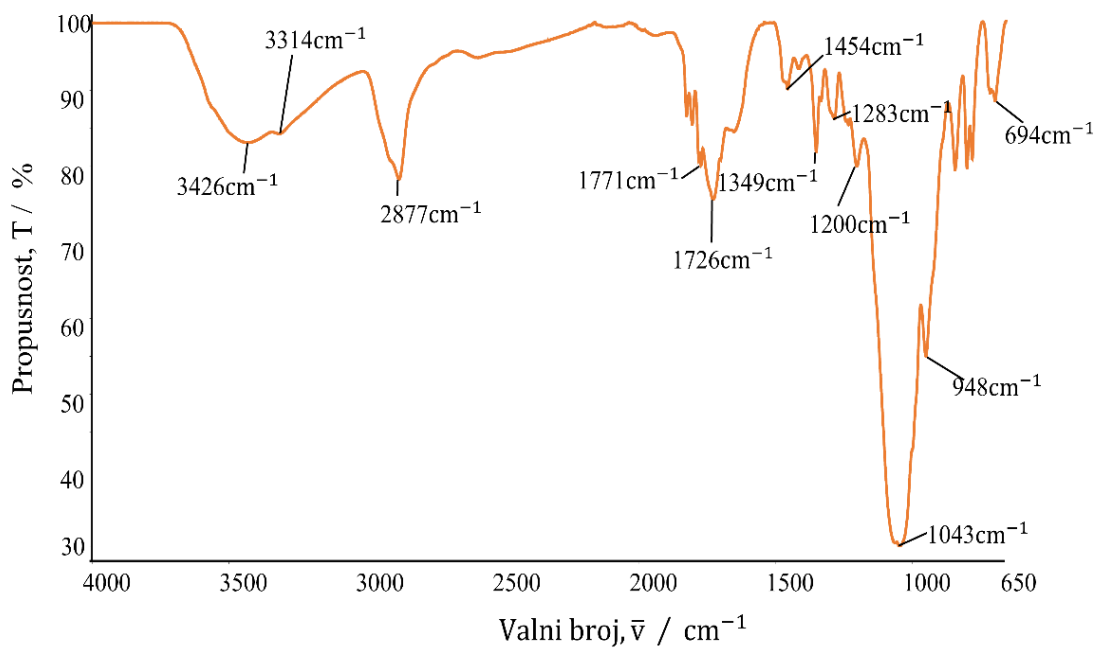
Slika 15. Normalizirana FTIR krivulja uzorka čistog LiMMT



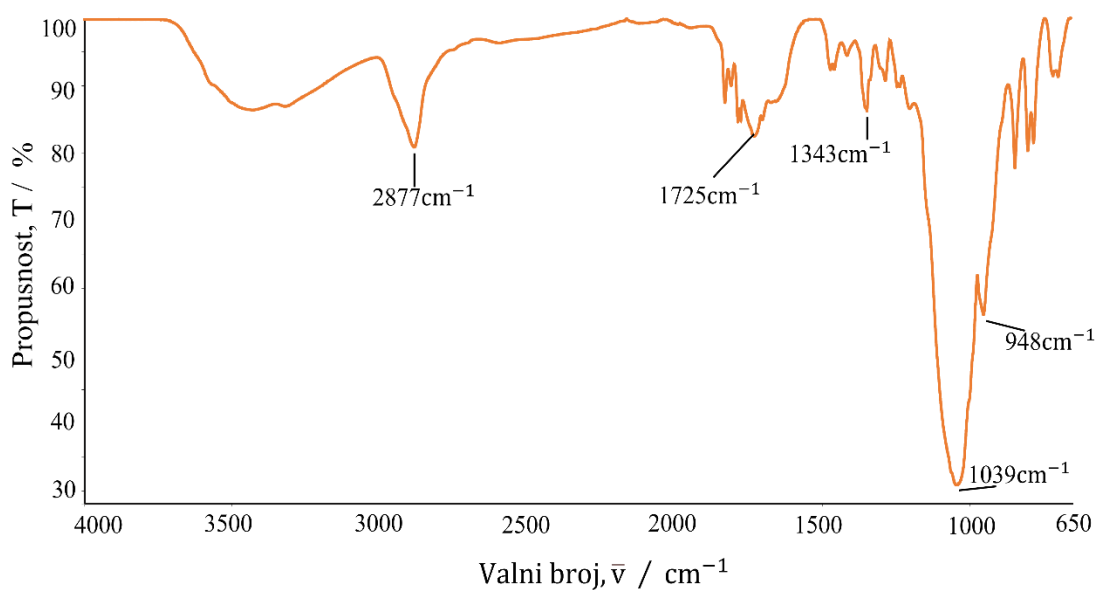
Slika 16. Normalizirana FTIR krivulja uzorka čistog LiBOB



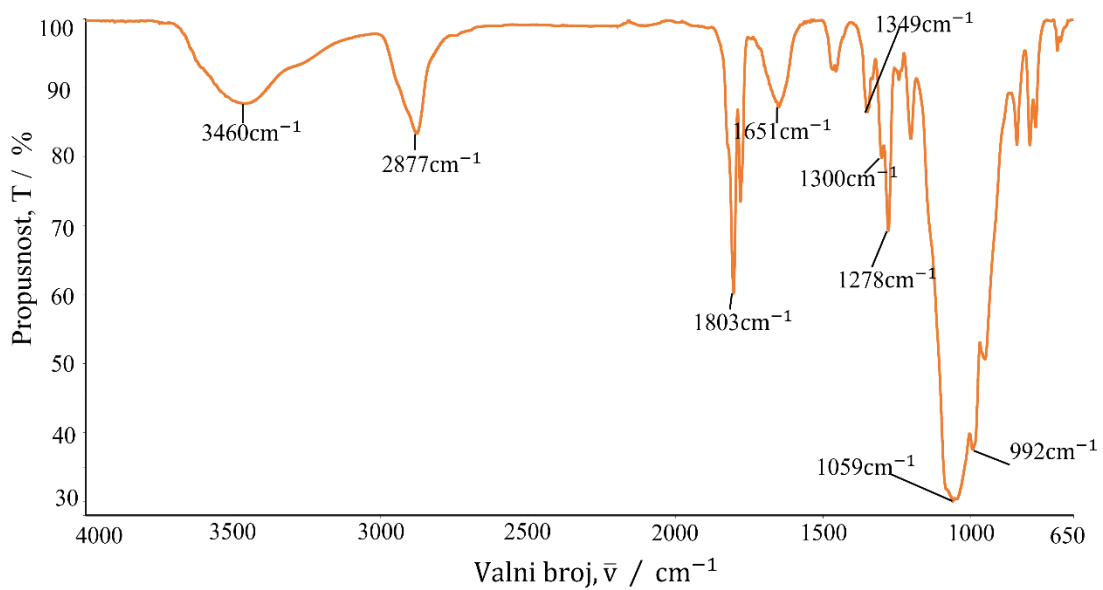
Slika 17. Normalizirana FTIR krivulja uzorka PEO/LiMMT



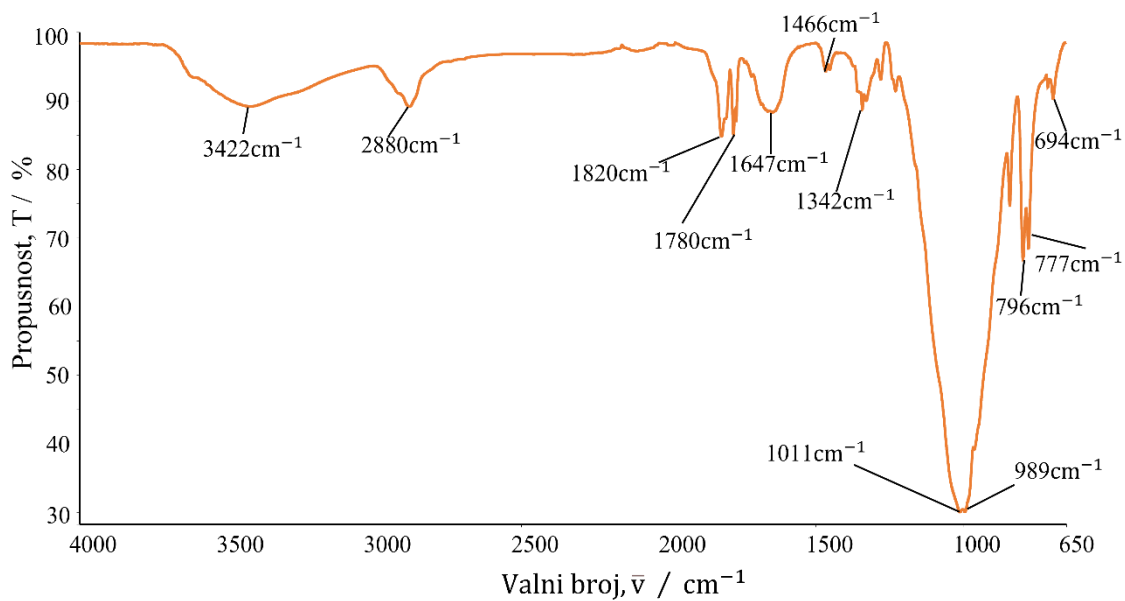
Slika 18. Normalizirane FTIR krivulje uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/7



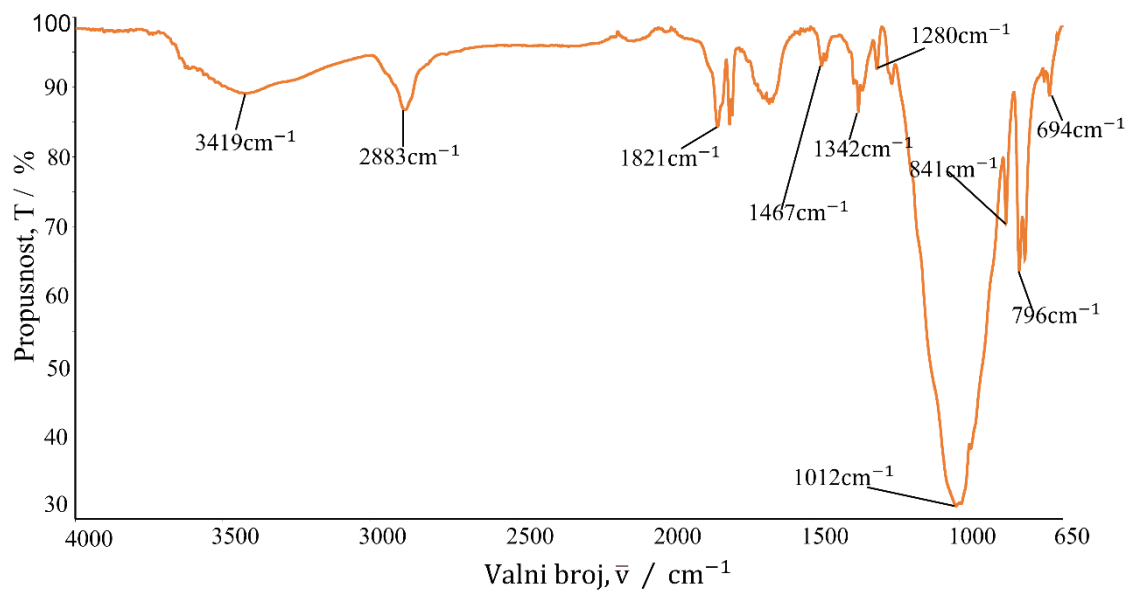
Slika 19. Normalizirane FTIR krivulje uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/9



Slika 20. Normalizirane FTIR krivulje uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/16



Slika 21. Normalizirane FTIR krivulje uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/32



Slika 22. Normalizirane FTIR krivulje uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/40

4. RASPRAVA

4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

DSC analiza provedena je u svrhu istraživanja utjecaja dodatka soli (LiBOB) na toplinska svojstva i kristalnost poli(etilen-oksida) u polimernom nanokompozitu. Prema preporuci HRN ISO 11357-3:2009 norme uklonjeni su faktori koji mogu značajno utjecati na rezultate DSC analize, kao što je toplinska prošlost i morfologija uzorka. U tom smislu provodi se preliminarno zagrijavanje uzoraka, a analiziraju se rezultati hlađenja (tablica 3) i drugog ciklusa zagrijavanja (tablica 4). Rezultat DSC analize je krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi.

Utjecaj dodatka punila LiMMT i soli LiBOB na proces kristalizacije PEO-a određen je iz karakteristika DSC krivulja hlađenja. Parametri kristališta izvornog PEO iznose $T_{p,c} = 42\text{ °C}$, $T_{m,c} = 36\text{ °C}$ i $T_{k,c} = 21\text{ °C}$, a odgovarajući parametri PEO/LiMMT iznose $T_{p,c} = 21\text{ °C}$, $T_{m,c} = 10\text{ °C}$ i $T_{k,c} = 0\text{ °C}$. Pomicanje navedenih temperatura prema nižim vrijednostima govori o potrebi dodatnog hlađenja za početak kristalizacije PEO-a. To znači da dodatak modificiranog montmorilonita smanjuje fleksibilnost lanaca PEO i odgađa kristalizaciju. Nanokompozitni polimerni elektroliti pokazuju efekt kristalizacije za uzorke u kojima je omjer niži od Li/EO 1/16. Izostanak kristalizacije tijekom hlađenja u uzrocima PEO/LiMMT/LiBOB 1/7 i PEO/LiMMT/LiBOB 1/9 ukazuje da je kristalna struktura potpuno narušena što može biti posljedica prevelike brzine hlađenja u odnosu na brzinu kristalizacije.¹⁸ Kao posljedica nastalih promjena u strukturi nanokompozitnih polimernih elektrolita može se očekivati povećana ionska provodnost dobivenog elektrolita prvenstveno kod uzoraka s omjerom Li/EO 1/7. Pokazatelji za to su potpuna odsutnost kristalne faze PEO-a na DSC krivuljama drugog ciklusa zagrijavanja koja je preduvjet za poboljšanje ionske provodnosti.

Parametri staklišta čistog PEO-a su $T_{\text{eig}} = -55\text{ °C}$, $T_{\text{mg}} = -50\text{ °C}$ i $T_{\text{efg}} = -46\text{ °C}$. Pripravljene nanokompozite PEO/LiMMT pokazuje vrijednosti $T_{\text{eig}} = -60\text{ °C}$, $T_{\text{mg}} = -57\text{ °C}$ i $T_{\text{efg}} = -50\text{ °C}$ što predstavlja snižavanje od 5 °C , 7 °C i 4 °C u odnosu na odgovarajuće vrijednosti čistog PEO-a. Navedena razlika staklišta vjerojatno je rezultat povećanja pokretljivost polimernih lanaca PEO-a. Međutim, specifične interakcije između Li^+

kationa LiMMT-a i kisika iz PEO-a potvrđene FTIR analizom ograničavaju gibanje segmenata polimernog lanca i uzrokuju pomak staklastog prijelaza prema višim vrijednostima. Očito je da u ovom slučaju prevladava utjecaj smanjenja udjela kristalne faze koje u konačnici snižava staklišta PEO-a. U sustavu nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO/LiMMT/LiBOB vrijednosti staklišta više su od odgovarajućih vrijednosti čistog PEO/LiMMT. Rezultat je to jakih interakcija između Li^+ iona iz LiBOB s polimernom matricom. Ovaj rezultat još jednom potvrđuje važnost izvora Li^+ iona, njegove koncentracije i okruženja u kojem se nalazi PEO.²⁰ Nadalje, uočava se da uzorak PEO/LiMMT/LiBOB 1/16 pokazuje nagli i neočekivani porast vrijednosti staklišta ($T_{\text{ig}} = -26 \text{ }^\circ\text{C}$). Za detaljnije obrazloženje nastalih promjena sustav ovog sastava potrebno je detaljnije istražiti.

Normalizirana DSC krivulja čistog PEO pokazuje jedno talište s vrijednostima $T_{\text{p,t}} = 58 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{m,t}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ i $T_{\text{k,t}} = 87 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 7). Slike 8-13 prikazuju DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja za uzorke PEO/LiMMT i PEO/LiMMT/LiBOB različitih omjera Li/EO. DSC krivulja drugog ciklusa zagrijavanja nanokompozita PEO/LiMMT pokazuje endotermu taljenja koja odgovara taljenju kristalne faze PEO-a. Sličan izgled DSC krivulja drugog ciklusa zagrijavanja imaju i nanokompozitni PEO/LiMMT/LiBOB 1/16, PEO/LiMMT/LiBOB 1/32 i PEO/LiMMT/LiBOB 1/40. Međutim, uzorak PEO/LiMMT/LiBOB 1/7 ne pokazuje endotermu taljenja, što znači da je pri omjeru Li/EO=1/7 kristalnost PEO-a potpuno narušena. S druge strane uzorak PEO/LiMMT/LiBOB 1/9 pokazuje proces hladne kristalizacije koja se događa neposredno prije endoterme taljenja kristalne faze PEO.

Vrijednosti početne temperature taljenja, $T_{\text{p,t}}$ nanokompozita PEO/LiMMT su blago snižene u odnosu na čisti PEO. Uočen utjecaj nanopunila na kristalnost polimerne matrice PEO-a u ovom slučaju odstupa od uobičajenog za kristalaste polimere gdje nanopunila djeluju kao centri heterogene nukleacije.²¹ U sustavu PEO/LiMMT nanopunilo inhibira kristalizaciju zbog velike specifične površini i prisutnosti Li^+ iona koji stvaraju koordinacijske veze s PEO-om. Posljedično, nastaju manji kristali koje karakteriziraju niže temperature taljenja.²²

U uzorcima PEO/LiMMT/LiBOB koji pokazuju endotermu taljenja uočava se da su $T_{\text{p,t}}$ niže u odnosu na PEO-a i PEO/LiMMT. Nadalje, smanjenjem omjera Li/EO dolazi do

porasta navedenih vrijednosti. Isti obrazac ponašanja je primijećen za vrijednosti T_{pm} i T_{efm} . Navedene promjene ukazuju na značajan utjecaj koncentracije soli na kristalizaciju PEO. Niže temperature tališta ukazuju na inhibiciju kristalizacije uz nastanak manjih kristala kao posljedica interakcije Li^+ iona s polimernom matricom. 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 prema izrazu 1.

Nanokompozitni polimerni elektrolit PEO/LiMMT/LiBOB 1/9 pokazuje vrijednosti $X_c=6\%$ što je značajni pad u odnosu na čisti PEO čiji stupanj kristalnosti iznosi 63%. Potom uzorak PEO/LiMMT/LiBOB 1/16 pokazuje nagli porast X_c na 40% da bi se daljnjim smanjivanjem omjera Li/EO nastavio kontinuirani porast X_c . Valja napomenuti da su uzorci PEO/LiMMT/LiBOB 1/7 i PEO/LiMMT/LiBOB 1/9 u odgovarajućim krivuljama prvog ciklusa zagrijavanja pokazivali dvije endoterme taljenja. Pretpostavlja se da odgovaraju dvjema kristalnim fazama PEO-a nastalim kao posljedica utjecaja veće količine LiBOB-a na proces kristalizacije polimerne matrice.

4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Kod uzorka čistog PEO (slika 14) nema vrpce u području od $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$, dok se kod PEO/LiMMT uzorka prisutne su vrpce pri 3625 cm^{-1} i 3432 cm^{-1} (slika 17) kao posljedica vlage koja nastaje zbog hidrofilne prirode LiMMT.²² U sustavu PEO/LiMMT/LiBOB također su prisutne vrpce zbog sadržaja vlage. Kako se smanjuje koncentracija LiBOB-a tako se vrpca pomiče prema manjim valnim brojevima.

PEO ima visoki stupanj kristalnosti, a njegove makromolekule zauzimaju spiralnu ili helikoidnu konformaciju u kristalnom stanju. Najmanji segment helikoidne konformacije je uzvojnica ili heliks. PEO ima sedam - CH_2-CH_2O - jedinica raspoređene u dva zavoja spirale.

Važne promjene kod čistog PEO (slika 14) događaju se u području valnih brojeva $3000 - 2750\text{ cm}^{-1}$. Dolazi do pojave vrpce asimetričnog CH_2 istezanja pri 2945 cm^{-1} i 2877 cm^{-1} . Kod PEO/LiMMT (slika 17) dolazi do spajanja pika u jedan pri 2877 cm^{-1} (zadržava se u svim uzorcima PEO/LiMMT/LiBOB, ali se smanjuje intenzitet kako se koncentracija smanjuje), a pri vrpci 2945 cm^{-1} smanjuje se intenzitet u odnosu na PEO, dok kod svih uzoraka PEO/LiMMT/LiBOB nestaje u potpunosti zbog interkaliranja

PEO-a u slojeve gline (slike 18-22). Vrpca pri 2780 cm^{-1} koja se nalazi kod čistog PEO ostaje kod svih uzoraka pri istom valnom broju, samo se intenzitet vrpce smanjuje kako se smanjuje koncentracija litijeve soli. Uzorak PEO/LiMMT/LiBOB 1/16 (slika 20) ima najveći intenzitet vrpce u ovom valnom području.

U području valnih brojeva $1500 - 1200\text{ cm}^{-1}$ smanjenje intenziteta karakterističnih vrpca CH_2 savijanja i CH_2 simetričnog savijanja izvan ravnine upućuje na interakcije Li^+ kationa iz međusloja i kisika iz PEO-a. U čistom PEO pojavljuju se vrpce pri 1466 cm^{-1} i 1455 cm^{-1} koji predstavljaju savijanja CH_2 skupine.²⁰ Nadalje, kod PEO/LiMMT također postoje te vrpce, ali se intenzitet vrpce pri 1455 cm^{-1} povećava.

Vrpce savijanja CH_2 skupine kod svih uzoraka PEO/LiMMT/LiBOB imaju smanjeni intenzitet u odnosu na PEO. Vrpce CH_2 simetričnog savijanja izvan ravnine pri 1415 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} i 1343 cm^{-1} te uvijanje CH_2 veze pri 1278 cm^{-1} kod PEO/LiMMT postaju šire i intenzitet im slabi u odnosu na čisti PEO zbog interakcija kisika iz PEO-a s Li^+ ionima.²⁰ Vrpca 1278 cm^{-1} kod svih uzoraka sustava PEO/LiMMT/LiBOB nestaje.

U spektru izvornog PEO-a pojavljuje se triplet od 3 intenzivne vrpce pri 1144 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} i 1059 cm^{-1} koje ukazuju na postojanje kristalne faze u PEO-u. Pikovi pri 1143 cm^{-1} i 1095 cm^{-1} ukazuju na vibracijsko istezanje C-O-C, a pik pri 1059 cm^{-1} na C-O istezanje.²³ Kod PEO/LiMMT nema vrpce pri 1095 cm^{-1} . U sustavu PEO/LiMMT/LiBOB kod svih uzoraka dolazi do širenja te do spajanja vrpca istezanja C-O-C i C-O.

U valnom području od $1150 - 700\text{ cm}^{-1}$ javljaju se vrpce koje predstavljaju CH_2 njihajne vibracije koje su posebno osjetljive na konformacijske promjene. Spektri poli(etilen-oksida) pokazuju prisutnost *gauche* konformacije CH_2 skupina koje su potrebne za nastanak spiralne strukture PEO-a. To potvrđuje postojanje vrpca kod čistog PEO-a pri 945 cm^{-1} i 841 cm^{-1} . Kod uzorka PEO/LiMMT također postoje vrpce pri 945 cm^{-1} i 841 cm^{-1} , ali njihov intenzitet se povećava i raširenije su u odnosu na čisti PEO. Dodatkom soli u svim omjerima intenzitet vrpce pri 841 cm^{-1} se znatno smanjuje i šira je u odnosu na čisti PEO.²⁴

5. ZAKLJUČAK

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije utvrđeno je da pripremljeni nanokompozit PEO/LiMMT ima nižu vrijednost staklišta, tališta i kristališta u odnosu na čisti PEO, a razlog tome je povećanje fleksibilnosti polimernih lanaca zbog dodatka montmorilonita. Dodatkom LiBOB-a utvrđeno je da vrijednost staklišta raste u odnosu na PEO/LiMMT zbog veće koncentracije litijevih kationa koji smanjuju fleksibilnost polimernih lanaca. Dodatak soli je u potpunosti narušio kristalnost kod uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/7 jer se ne pojavljuje endoterma taljenja. Uzorci PEO/LiMMT/LiBOB 1/16, 1/32, 1/40 su pokazali postojanje kristalne faze s talištem koje je niže od tališta čistog PEO. Kod uzorka PEO/LiMMT/LiBOB 1/9 dolazi do hladne kristalizacije što je posljedica izostanka kristalizacije tijekom hlađenja.

FTIR analizom je utvrđeno da između LiMMT-A, LiBOB-a i PEO-a postoje interakcije koje dovode do promjena u strukturi i narušavaju kristalnost PEO-a, što je u skladu s rezultatima DSC analize.

6. LITERATURA

1. URL:<https://www.strujnikrug.hr/kakve-su-litij-ionske-baterije-i-koja-je-njihova-buducnost/> (10.9.2023.)
2. *S. Kim, S. J. Park*, Preparation and ion-conducting behaviors of poly(ethylene oxide) composite electrolytes containing lithium montmorillonite, *Solid State Ionics* **178** (2007) 973-979
3. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb 1997. str. 55
4. *E. Manias, G. Polyzos, H. Nakajima, M. J. Heidecker*, Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology in Flame Retardant Polymer Nanocomposites, Vol.2, John Wiley & Sons, Inc., 2007, str 33-45.
5. *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, str. 357-382
6. *M. Ivanković*, Polimerni nanokompoziti, *Polimeri* **28** (2007) 156-168
7. *J. K. Fink*, Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Water Soluble Polymers, Vol. 2, Scrivener Publishing LLC, 2011, str. 1-37
8. *S. Kim*, Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and organo-clay materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **313-314** (2008) 216-219.
9. *J. F. Pinto, K. F. Wunder and A. Okoloekwe*, Evaluation of the Potential Use of Poly(ethylene oxide) as Tablet and Extrudate-Forming Material, *AAPS PharmSci*, 6 (2) Article 15 (2004)
10. *A. M. Stephan*, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Eur. Polym. J.* **42** (2006) 21-42
11. *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) 46-47
12. *R.C. Agrawal, G.P. Pandey*, Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview, *J. Phys. D. Appl. Phys* **41** (2008) 1-18
13. URL: https://en.m.wikipedia.org/wiki/Electric_battery (5.9.2023.)
14. *B. Scrosati, J. Garche*, Lithium batteries : Status, prospects and future, *J. Power Sources* **195** (2010) 2419-2430.

15. *D. Linden, T. B. Reddy*, Handbook of Batteries, 3rd Edition, The McGraw-Hill Professional Inc., New York, 2001., 40-54
16. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010., str. 189-209
17. *E. Lizundia, S. Petisco, J.R. Sarasua*, Phase-structure and mechanical properties of isothermally melt-and cold-crystallized poly (L-lactide), *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **17** (2013) 242–251
18. *S. Zheng, K. Nie, Q. Guo*, Miscibility and phase separation in blends of phenolphthalein poly(aryl ether ketone) and poly(ethylene oxide): a differential scanning calorimetric study, *Thermochim. Acta* **419** (2004) 267–274
19. URL:<https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektromagnetski+spektar> (29.8.2022.)
20. *I. Krešić*, Polimerni elektroliti na bazi poli (etilen - oksida), Doktorski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2020. str 160-210
21. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:427099>
22. *M.Y. Hikosaka, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, K. Dahmouche, A.F. Craievich*, Montmorillonite (MMT) effect on the structure of poly(oxyethylene) (PEO)-MMT nanocomposites and silica-PEO-MMT hybrid materials, *J. Non-Cryst. Solids* **352** (2006) 3705–3710
23. *E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis*, Computer Simulation Studies of PEO/Layer Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater.* **12** (2000) 2161–2167
24. *V. Aravindan, P. Vickraman*, A study on LiBOB-based nanocomposite gel polymer electrolytes (NCGPE) for Lithium-ion batteries, *Ionics* **13** (2007) 277–280.