Priprema i karakterizacija PEO10/Cloisite 15A i PEO10/Cloisite 15A/LiBoB nanokompozita

Čizmić, Bruno Jakša

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:167:831725

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PEO10/CLOISITE15A I PEO10/CLOISITE15A/LiBOB NANOKOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

Bruno Jakša Čizmić

Matični broj: 161

Split, 31. listopad 2017.

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

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PEO10/CLOISITE15A I PEO10/CLOISITE15A/LiBOB NANOKOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

Bruno Jakša Čizmić

Matični broj: 161

Split, 31. listopad 2017.

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

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PEO10/CLOISITE15A AND PEO10/CLOISITE15A/LIBOB NANOCOMPOSITES

DIPLOMA THESIS

Bruno Jakša Čizmić

Parent number: 161

Split, 31. october 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij Kemijska tehnologija: smjer Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta, 30. studenog 2016.
Mentor: Izv. prof. dr. sc. Matko Erceg
Pomoć pri izradi: Irena Krešić, dipl. ing.

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PEO10/CLOISITE15A I PEO10/CLOISITE15A/LiBOB NANOKOMPOZITA

Bruno Jakša Čizmić, 161

Sažetak: U ovom radu se ispitivao utjecaj punila Cloisite15A (15A) na kristalnost, toplinske prijelaze (staklište, talište i kristalište), toplinsku stabilnost, strukturu poli(etilen-oksida) (PEO) molekulske mase $\overline{M_v}$ = 1 000 000 (PEO10) i ionsku provodnost. Litijev bis(oksalato)borat (LiBOB) je dodan u omjeru 1:8 (Li : kisik etera) s ciljem ostvarivanja dovoljne koncentracije nositelja naboja.

Polimerni nanokompoziti su pripravljeni u dvije serije. Prva serija je dobivena miješanjem PEO10 s punilom 15A u odgovarajućim omjerima, metodom interkalacije iz taljevine. Pripravljeni su uzorci s masenim omjerima PEO10/15A: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 i 10/90. Druga serija je dobivena miješanjem PEO10 s punilom 15A u odgovarajućim omjerima uz dodatak LiBOB-a, metodom interkalacije iz taljevine. Pripravljeni su uzorci s masenim omjerima PEO10/15A/LiBOB: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 i 10/90.

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) je ispitivan utjecaj 15A na toplinske prijelaze (staklište, talište i kristalište) i kristalnost PEO10. Uočeno je da dodatak punila 15A smanjuje kristalište PEO10, ali značajnije ne utječe na staklište i talište PEO10. Dodatak 15A smanjuje topline taljenja i kristalizacije PEO10 što upućuje na smanjenje stupnja kristalnosti PEO10.

Pomoću termogravimetrijske analize (TGA) je ispitivan utjecaj 15A na toplinsku stabilnost PEO10. Utvrđeno je da se temperature početka razgradnje i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje smanjuju s povećanjem mas. % 15A. Iz toga se zaključilo da dodatak punila 15A smanjuje toplinsku postojanost PEO10.

Pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) je ispitivan utjecaj 15A na strukturu PEO10. Utvrđeno je da dodatak 15A utječe na konformaciju PEO10, tj. da dolazi do iskrivljenja spiralne konformacije PEO10. To je ukazalo na promjenu kristalnosti kod PEO10 te je to u skladu s rezultatima dobivenim metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije.

Pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) je ispitivan utjecaj 15A na ionsku provodnost PEO10. Utvrđeno je da ionska provodnost nanokompozita pokazuje maksimalnu vrijednost pri 10 mas % 15A, što upućuje na zaključak da stupanj kristalnosti PEO10 nije jedini faktor koji utječe na ionsku provodnost nanokompozita.

Ključne riječi: polimerni elektrolit, nanokompozit, poli(etilen-oksid), Cloisite15A
Rad sadrži: 61 stranicu, 68 slika, 5 tablica, 21 literaturnu referencu
Jezik izvornika: hrvatski
Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - predsjednik
2. Prof. dr. sc. Zoran Grubač - član
3. Izv. prof. dr. sc. Matko Erceg – član-mentor

Datum obrane: 31. listopada 2017.
Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD
DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical Technology: orientation Materials

Scientific area:	Technical science
Scientific field:	Chemical engineering
Thesis subject	was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 21, 30. november 2016.
Mentor:	Matko Erceg, PhD, associate prof.
Technical assistance:	Irena Krešić, assistant.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PEO10/CLOISITE15A AND PEO10/CLOISITE15A/LIBOB NANOCOMPOSITES

Bruno Jakša Čizmić, 161

Abstract: This paper examines the impact of Cloisite15A filler on crystallinity, thermal transition (glass transition temperature, melting and crystallization temperature), thermal stability, structure of poly(ethylene oxide) (PEO) (molecular mass, $\overline{M_v}$ =1 000 000) (PEO10) and ionic conductivity. 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.

Two series of polymer nanocomposites were prepared. The first one was obtained by mixing PEO10 with 15A filler at the appropriate ratios, using a melt intercalation method. Samples with mass ratios of PEO10/15A: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 and 10/90 were prepared. The second one was obtained by mixing PEO10 with 15A filler in the respective ratios with the addition of LiBOB by a melt intercalation method. Samples with mass ratios of PEO10/15A/LiBOB: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 and 10/90 were prepared.

Differential scanning calorimetry (DSC) investigated the influence of 15A on the thermal transitions (glass transition, melting and crystallization) and crystallinity of PEO10. It was noted that the addition of 15A reduces the temperature of crystallization, but does not significantly affect PEO10 glass transition temperature and melting point temperature. Melting and crystallization entalphy reduces with the addition of 15A which suggests the reduction of the degree of crystallity of PEO10.

Thermogravimetric analysis (TGA) investigated the influence of 15A on the thermal stability of PEO10. It was found that the starting temperatures of the decomposition (T^o) and the temperatures at the maximum decomposition rate (T_{max}) decrease with increasing mass. % of 15A. It was concluded that the addition of filler 15A reduces the thermal stability of PEO10.

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) investigated the influence of 15A on the PEO10 structure. It was found that the addition of 15A influences the conformation of PEO10, that there is a distortion of its helical conformation. This indicated a change in crystallinity in PEO10 and is consistent with results obtained by differential scanning calorimetry (DSC).

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) investigated the influence of 15A on ionic conductivity of PEO10. It was found that the sample with the addition of 10 wt. % shows maximum ionic conductivity, which suggest that the degree of crystallinity is not the only that affects the ionic conductivity of the nanocomposite.

Keywords: polymer electrolyte, nanocomposite, poly (ethylene oxide), Cloisite15A
Thesis contains: 61 pages, 68 figures, 5 tables, 21 references
Original in: Croatian
Defence committee:

1. Nataša Stipanelov Vrandečić - PhD, full prof. - chair person
2. Zoran Grubač – PhD, full prof. - member
3. Matko Erceg - PhD, associate prof. - supervisor

Defence date: 31. october 2017.
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju i Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Matka Ercega i neposrednim voditeljstvom Irene Krešić, dipl. ing. u vremenskom razdoblju od svibnja do listopada 2017. godine.

Zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Matku Ercegu, voditeljici rada Ireni Krešić, dipl. ing. te prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na stručnoj pomoći i strpljenju tijekom izrade diplomskog rada.

Ovom prigodom zahvaljujem i svojoj obitelji, kolegama i prijateljima koji su mi bili velika potpora tijekom studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti polimerne nanokompozite poli(etilen-oksida) (PEO) molekulske mase $\overline{M_v}$ = 1 000 000 (PEO10) s organski modificiranim montmorilonitom Cloisite15A (15A) metodom interkalacije iz taljevine (PEO10/15A).
2. Pripremiti polimerni nanokompozitni elektrolit s punilom 15A i litijevim bis(oksalato)boratom (LiBOB) u polimernoj matrici PEO10 (PEO10/15A/LiBOB).
3. Odrediti utjecaj punila 15A na kristalnost i toplinske prijelaze (staklište, talište, kristalište) PEO10 u PEO10/15 nanokompozitima primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije.
4. Odrediti utjecaj punila 15A na toplinsku stabilnost PEO10 u PEO10/15A nanokompozitima primjenom termogravimetrijske analize.
5. Odrediti utjecaj punila 15A na strukturu PEO10 u PEO10/15A nanokompozitima primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.
6. Odrediti ionsku provodnost polimernog nanokompozitnog elektrolita PEO10/15A/LiBOB primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.
7. Na temelju dobivenih rezultata zaključiti o potencijalu primjene nanokompozita PEO10/15A za pripravu polimernog elektrolita PEO10/15A/LiBOB.

SAŽETAK

U ovom radu se ispitivao utjecaj punila Cloisite15A (15A) na kristalnost, toplinske prijelaze (staklište, talište i kristalište), toplinsku stabilnost, strukturu poli(etilen-oksida) (PEO) molekulske mase $\overline{M_v}$ = 1 000 000 (PEO10) i ionsku provodnost. Litijev bis(oksalato)borat (LiBOB) je dodan u omjeru 1:8 (Li : kisik etera) s ciljem ostvarivanja dovoljne koncentracije nositelja naboja.

Polimerni nanokompoziti su pripravljeni u dvije serije. Prva serija je dobivena miješanjem PEO10 s punilom 15A u odgovarajućim omjerima, metodom interkalacije iz taljevine. Pripravljeni su uzorci s masenim omjerima PEO10/15A: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 i 10/90. Druga serija je dobivena miješanjem PEO10 s punilom 15A u odgovarajućim omjerima uz dodatak LiBOB-a, metodom interkalacije iz taljevine. Pripravljeni su uzorci s masenim omjerima PEO10/15A/LiBOB: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 i 10/90.

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) je ispitivan utjecaj 15A na toplinske prijelaze (staklište, talište i kristalište) i kristalnost PEO10. Uočeno je da dodatak punila 15A smanjuje kristalište PEO10, ali značajnije ne utječe na staklište i talište PEO10. Dodatak 15A smanjuje topline taljenja i kristalizacije PEO10 što upućuje na smanjenje stupnja kristalnosti PEO10.

Pomoću termogravimetrijske analize (TGA) je ispitivan utjecaj 15A na toplinsku stabilnost PEO10. Utvrđeno je da se temperature početka razgradnje i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje smanjuju s povećanjem mas. % 15A. Iz toga se zaključilo da dodatak punila 15A smanjuje toplinsku postojanost PEO10.

Pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) je ispitivan utjecaj 15A na strukturu PEO10. Utvrđeno je da dodatak 15A utječe na konformaciju PEO10, tj. da dolazi do iskrivljenja spiralne konformacije PEO10. To je ukazalo na promjenu kristalnosti kod PEO10 te je to u skladu s rezultatima dobivenim metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije.

Pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) je ispitivan utjecaj 15A na ionsku provodnost PEO10. Utvrđeno je da ionska provodnost nanokompozita pokazuje maksimalnu vrijednost pri 10 mas % 15A, što upućuje na zaključak da stupanj kristalnosti PEO10 nije jedini faktor koji utječe na ionsku provodnost nanokompozita.

Ključne riječi: polimerni elektrolit, nanokompozit, poli(etilen-oksid), Cloisite15A

SUMMARY

This paper examines the impact of Cloisite15A filler on crystallinity, thermal transition (glass transition temperature, melting and crystallization temperature), thermal stability, structure of poly(ethylene oxide) (PEO) (molecular mass, $\overline{M_v}$ =1 000 000) (PEO10) and ionic conductivity. 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.

Two series of polymer nanocomposites were prepared. The first one was obtained by mixing PEO10 with 15A filler at the appropriate ratios, using a melt intercalation method. Samples with mass ratios of PEO10/15A: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 and 10/90 were prepared. The second one was obtained by mixing PEO10 with 15A filler in the respective ratios with the addition of LiBOB by a melt intercalation method. Samples with mass ratios of PEO10/15A/LiBOB: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 and 10/90 were prepared.

Differential scanning calorimetry (DSC) investigated the influence of 15A on the thermal transitions (glass transition, melting and crystallization) and crystallinity of PEO10. It was noted that the addition of 15A reduces the temperature of crystallization, but does not significantly affect PEO10 glass transition temperature and melting point temperature. Melting and crystallization entalphy reduces with the addition of 15A which suggests the reduction of the degree of crystallity of PEO10.

Thermogravimetric analysis (TGA) investigated the influence of 15A on the thermal stability of PEO10. It was found that the starting temperatures of the decomposition (T^o) and the temperatures at the maximum decomposition rate (T_{max}) decrease with increasing mass. % of 15A. It was concluded that the addition of filler 15A reduces the thermal stability of PEO10.

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) investigated the influence of 15A on the PEO10 structure. It was found that the addition of 15A influences the conformation of PEO10, that there is a distortion of its helical conformation. This indicated a change in crystallinity in PEO10 and is consistent with results obtained by differential scanning calorimetry (DSC).

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) investigated the influence of 15A on ionic conductivity of PEO10. It was found that the sample with the addition of 10 wt. % shows maximum ionic conductivity, which suggest that the degree of crystallinity is not the only that affects the ionic conductivity of the nanocomposite.

Keywords: polymer electrolyte, nanocomposite, poly (ethylene oxide), Cloisite15A

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. Baterije 2

1.2. Litij-ionska baterija 3

1.3. Elektroliti 4

1.4. Polimerni elektroliti 5

1.4.1. Polimerni kompozitni elektroliti 6

1.5. Organski modificirani montmorilonit 7

1.6. Priprema nanokompozita 9

1.7. Poli(etilen-oksid) 9

1.8. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 10

1.8.1. Određivanje staklišta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom 12

1.8.2. Određivanje tališta i kristališta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom 13

1.9. Termogravimetrijska analiza 15

1.10. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 17

1.11. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 18

2. EKSPERIMENTALNI DIO 23

2.1. Materijali 23

2.2. Priprema PEO10/15A uzoraka 23

2.3. Priprema PEO/15A/LiBOB uzoraka 24

2.4. Metoda rada i aparatura 24

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 24

2.4.2. Termogravimetrijska analiza 25

2.4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 26

2.4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 27

3. REZULTATI 29

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 29
3.2. Termogravimetrijska analiza 36
3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 42
3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 48
4. RASPRAVA 54
4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 54
4.2. Dinamička termogravimetrijska razgradnja 55
4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 56
4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 57
5. ZAKLJUČAK 59
6. LITERATURA 60

UVOD

Baterije su postale važan aspekt modernog, mobilnog društva i užurbanoga načina života, jer napajaju prijenosne uređaje koje svakodnevno koristimo (prijenosna računala i mobitele). Kao uređaji za skladištenje energije čine dio održivog globalnog energetskog rješenja zbog smanjenja potrebe za fosilnim gorivima i drugim konvencionalnim izvorima energije.

Baterije se dijele na primarne i sekundarne baterije. Primarne baterije su nepunjive i kod njih se odvija ireverzibilna kemijska reakcija. Ove baterije sadrže fiksnu količinu reakcijskih tvari i mogu se samo jednom isprazniti. To su npr. alkalne manganove baterije, primarne litijeve baterije, primarne cink-zrak baterije itd.

Kod sekundarnih baterija se ćelija ili grupa ćelija za proizvodnju električne struje poslije pražnjenja može vratiti u prethodno napunjeno stanje reverzibilnom elektrokemijskom reakcijom. Pravilo je da se baterija smatra punjivom ako omogući 300 kompletnih ciklusa pražnjenja uz očuvanje najmanje 80 % izvornog kapaciteta.

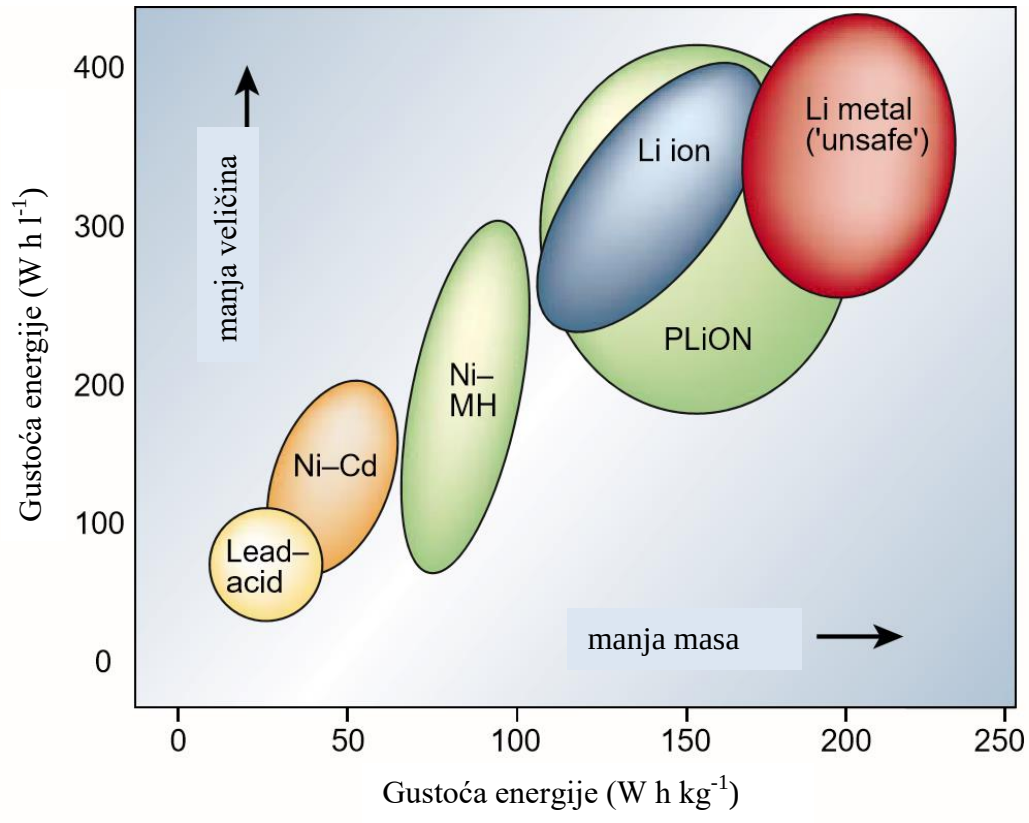
Nedavno su Li-ionske baterije svojom izvedbom nadmašile prethodne tipove baterija zbog čega zauzimaju 70 % svjetske prodaje. Različiti energetski zahtjevi su usmjerili napore istraživača na razvoj materijala za punjive baterije. Uočen je potencijal polimernih materijala i nanotehnologije za primjenu u elektrolitima baterija čime je otvoreno novo polje kemije polimera - polimerni elektroliti. Materijali na osnovu poli(etilen-oksida) (PEO) su obećavajući kandidati za polimerne matrice u čvrstim elektrolitima sekundarnih litijevih baterija visoke gustoće energije. Razlog tome su specifične prednosti kao visoka sigurnost, niska cijena, dobra elektrokemijska stabilnost i odlična kompatibilnost s litijevim solima. Međutim, komercijalnu proizvodnju čvrstih polimernih elektrolita sprječava nedovoljna ionska provodnost linearnog PEO-a pri sobnoj temperaturi. Visoka kristalnost PEO-a ograničava ionski prijenos pri niskim temperaturama. Pokazalo se da korištenje punila nanometarskih dimenzija igra važnu ulogu u dizajniranju elektrolita u smislu smanjenja kristalnosti PEO-a.

Ovaj diplomski rad ispituje utjecaj nanopunila Cloisite15A na smanjenje kristalnosti, strukturu i toplinsku postojanost polimernih nanokompozita na osnovi PEO-a i Cloisite15A i ionsku provodnost ionskog sustava u čvrstom stanju PEO/Cloisite15A/LiBOB.

1. OPĆI DIO

1.1. Baterije

Punjive Li-ionske baterije ključne su komponente prijenosne, računalne i telekomunikacijske opreme neophodne za funkcioniranje današnjeg informacijskog i mobilnog društva. Iako su znanstvenici koji se bave razvojem tehnologije proizvodnje baterija na udaru kritika za njihov spori napredak, imajući u vidu da mogućnosti skladištenja energije ne prati napredak u računalnoj industriji, posljednjih deset godina tehnologija proizvodnje Ni-MH i Li-ion baterija je kemijski i inženjerski napredovala. Uspjeh tih baterija dočarava slika 1 koja prikazuje različite vrste baterija s naznačenim volumetrijskim i gravimetrijskim gustoćama energije s njihovim relativnim veličinama i masama.



Slika 1. Usporedba različitih tehnologija proizvodnje baterija u smislu volumetrijske i gravimetrijske gustoće energije[1]

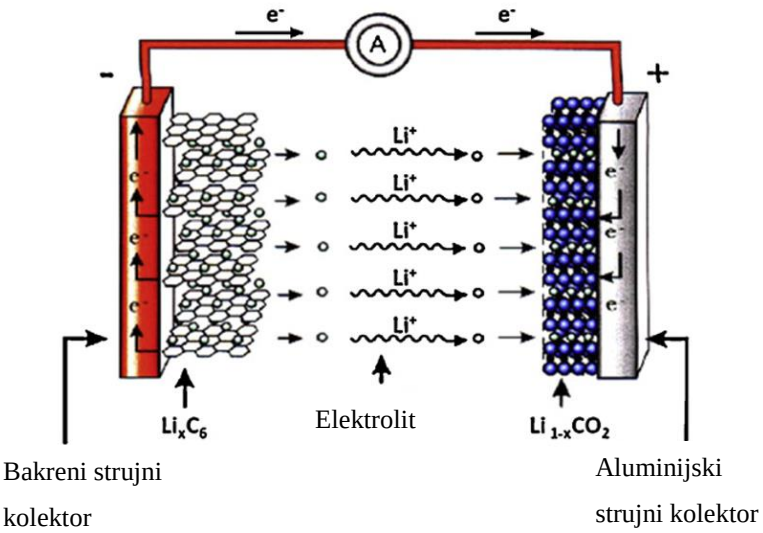
Litij-ionske baterije su lake, kompaktne, napona reda veličine 4 V, specifične energije koja je u rasponu između 100 i 150 W h kg^{-1}. Osnovna aktivna tvar ove baterije jest litij, metal niske gustoće, pa je mala masa, odnosno velika gustoća energije jedna od

najvećih prednosti ove baterije (dvostruko su lakše u odnosu na Ni-MH bateriju jednake veličine). Ostale prednosti su mala potreba za održavanjem jer nemaju kristalizacijskog efekta. Glavni nedostatak ove baterije je korištenje organskih otapala za suspenziju Li^+ iona koja predstavljaju ekološki problem, a uslijed pregrijavanja može doći i do zapaljenja baterije (sigurnosni problem).

1.2. Litij-ionska baterija

Baterija je jedna ili više elektrokemijskih ćelija povezanih u seriju i/ili paralelno dajući traženi napon i kapacitet. Zajedničko za sve baterije je da posjeduju sljedeće komponente: anodu, katodu, elektrolit, separator. Anoda je negativna elektroda povezana s ćelijom. Na njoj se odvija kemijska reakcija oksidacije koja oslobađa elektrone u strujni krug. Katoda je pozitivna elektroda ćelije na kojoj se odvija kemijska reakcija redukcije. Katoda prima elektrone iz strujnoga kruga koji su otpušteni s anode[2]. Anoda i katoda su odvojene elektrolitom koji sadrži disociranu sol, što omogućava transport iona između dvije elektrode. Kada su ove elektrode povezane izvana, dolazi do kemijske reakcije na njima što dovodi do oslobađanja elektrona i njihovog spontanog toka u smjeru u kojem će se poništiti elektrokemijska razlika potencijala. Separator je fizička barijera između pozitivne i negativne elektrode. Prisutan je u većini ćelija da spriječi kratki spoj. Separator može biti želatinozni elekrolit, mikroporozni plastični film ili drugi porozni inertni materijal ispunjen elektrolitom. Separatori moraju biti propusni za ione i kemijski inertni[2].

U svom konvencionalnom obliku litij-ionska baterija sadržava grafitnu anodu i katodu od litijevog metalnog oksida (npr. $LiCoO_2$) i elektrolita koji je otopina litijeve soli (npr. $LiPF_4$). u mješavini organskih otapala (etilen-karbonat-dimetil-karbonat, EC-DMC). Slika 2 prikazuje shematski prikaz konfiguracije litij-ionske baterije. U punjivoj litij-ionskoj bateriji (sekundarnoj bateriji) litijevi ioni se kreću od anode prema katodi tijekom procesa pražnjenja i od katode prema anodi tijekom procesa punjenja. Elektroni se kreću u vanjskome strujnome krugu u istome smjeru kao i litijevi ioni. [3]



Slika 2. Shema litij-ionske baterije[3]

Iako se elektrokemijski proces koji se odvija u litij-ionskoj bateriji čini kao jednostavna reverzibilna izmjena litijevih iona između dviju elektroda, u praksi je osiguravanje pravilnog rada ove baterije puno složenije. Uvećavanje procesa uobičajenih litijevih baterija u smislu njihove primjene u električnim vozilima i elektroničkim uređajima nailazi na barijere koje uključuju sigurnost, životni ciklus, trošak, široki radni temperaturni raspon i dostupnost materijala. Međutim, prednosti tehnologije litijevih baterija i njihova upotreba na važnim razvojnim tržištima postavlja izazov pred svjetske da se litij-ionske baterije postave na vodeće mjesto. Usuglašeno je da se svjetsko istraživanje i razvoj usmjeri prema zamjeni trenutnih baterijskih komponenata, prvenstveno elektrode i elektrolita, s materijalima koja imaju višu izvedbu u smislu energije, snage, cijene, trajnosti i sigurnosti. Ovaj rad se usredotočuje na ispitivanje sigurnijih elektrolita u obliku čvrstih elektrolitnih sustava na osnovi PEO-a. Iako pokazuju veliki potencijal za primjenu, elektrolitni sustavi na osnovi PEO-a nisu zaživjeli u očekivanom obliku zbog niskog prijenosnog broja litijevog iona i niske ionske provodnosti pri sobnoj temperaturi.

1.3. Elektroliti

Elektrolitni materijali odvajaju anodu i katodu te imaju značajnu ulogu u prijenosu elektrona i litijevih iona tijekom procesa punjenja i pražnjenja[1]. Također, elektrolit je jedna od ključnih komponenti koja definira izvedbu baterije: kapacitet punjenja/pražnjenja, sigurnost, izvedbu ciklusa i gustoću struje. Uvjete koje neki

elektrolitni materijal treba ispunjavati su: visoka ionska provodnost u širokom temperaturnom rasponu, toplinska stabilnost, široki elektrokemijski raspon, dobra mehanička svojstva, niska cijena, sigurnost i ekološka prihvatljivost[4].

Većina primarnih litij-ionskih baterija i neke sekundarne litij-ionske baterije dizajnirane su na osnovi kapljevitih elektrolita koji sadrže litijevu sol, kao što je $LiPF_6$, $LiBF_6$, $LiClO_4$, $LiBC_4O_8$ ili $Li[PF_3(C_2CF_5)_3]$, otopljenu u organskom alkil-karbonatnom otapalu. Kada se umjesto kapljevitog elektrolita koriste polimerni elektroliti nadilaze se ograničenja konfiguracije ćelije te se omogućuje izrada litij-ionskih polimernih baterija tankoga filma.

1.4. Polimerni elektroliti

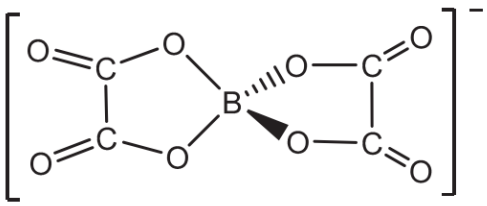
Razvoj polimernih elektrolita je prošao kroz tri stupnja:

1) suhi kruti polimerni elektroliti - ne sadrže organska otapala, već koriste polimernu matricu kao kruto otapalo
2) gel polimerni elektroliti - sustavi polimerne mreže nabubrene u otapalu
3) kompozitni polimerni elektroliti - sustavi polimernog elektrolita s anorganskim ili organskim punilima u polimernoj matrici.

Prvi polimerni elektroliti bez kapljevitog otapala temelje se na PEO-u velike molekulske mase [5]. PEO je danas najčešća polimerna matrica za sustave bez kapljevitog otapala. PEO je privukao značajnu pažnju zbog dobre ionske solvatacijske sposobnosti, slobodnog para elektrona na kisiku koji ima zadovoljavajuću donorsku moć za formiranje koordinativnih veza s kationima i dobre pokretljivosti segmenata polimernog lanca. Iako brojne makromolekule zadovoljavaju ove kriterije, niti jedna se nije pokazala boljom od PEO-a - linearnog polimera visokog stupnja kristalnosti (70-85 %).

Dodatak litijevih soli otapalu osigurava dovoljnu koncentraciju nositelja naboja u litij-ionskim vodljivim elektrolitima. Unatoč velikom rasponu soli koje se mogu otopiti u PEO-u, pronalazak optimalnog protuiona litijevom ionu nije jednostavan. Razlog tome su interakcije aniona s litijevim ionima, molekulama otapala i elektrodama. Trenutno, litijeve soli s visoko simetričnim anionima koji sadrže fluor, litijev trifluorometilsulfonat ($LiCF_3SO_3$) i litijev trifluorometilsulfonilimid (LiTFSI) te litijev bis(oksalato)borat (LiBOB) su u centru interesa znanstvenika u usporedbi s ostalim tradicionalnim litijevim solima[6]. Korištenjem u polimernim elektrolitima na osnovi

PEO-a pokazalo se da veliki anion direktno interferira s kristalizacijskim procesom lanaca PEO-a tako promovirajući povećanje amorfne regije koja pozitivno utječe na povećanje vodljivosti. U ovom radu je korišten litijev bis(oksalato)borat (LiBOB). (slika 3).



Slika 3. Bis(oksalato)borat anion

Ova netoksična toplinski stabilna sol kelatnog kompleksa borata može se upotrijebiti kao aditiv za poboljšanje performansi u standardnim elektrolitima na osnovi $LiPF_6$ ili kao osnovna provodna sol litij-ionskih baterija. LiBOB posjeduje jedinstveno svojstvo formiranja filmova koji prekrivaju i štite grafitne anode i stvaranja tankog, stabilnog pasivacijskog sloja koji inhibira koroziju na aluminijskom katodnom kolektoru struje. Oba načina poboljšavaju trajnost i sigurnost čitave baterije[7].

Ispitivanjem utjecaja koncentracije soli na ionsku provodnost uočen je trend smanjenja ionske provodnosti i ionskog prijenosnog broja Li^+ iona njenim povećanjem. Ova pojava se pripisuje otežanom gibanju polimernih lanaca koje inhibira transport iona i formiranju ionskih parova čime se smanjuje broj slobodnih litijevih iona. Također, primijećeno je i formiranje pozitivno i negativno nabijenih ionskih tripleta pri višim koncentracijama i temperaturama. U kompleksima PEO-a i soli sparivanje iona započinje prekoračenjem omjera kationa i kisika etera 1:8, dok pri omjeru 1:4 dolazi do formiranja ionskih agregata. Tako gornja dopuštena granična koncentracija soli u polimernoj matrici ograničava maksimalnu ionsku provodnost kompleksa PEO10 : sol[8].

1.4.1. Polimerni kompozitni elektroliti

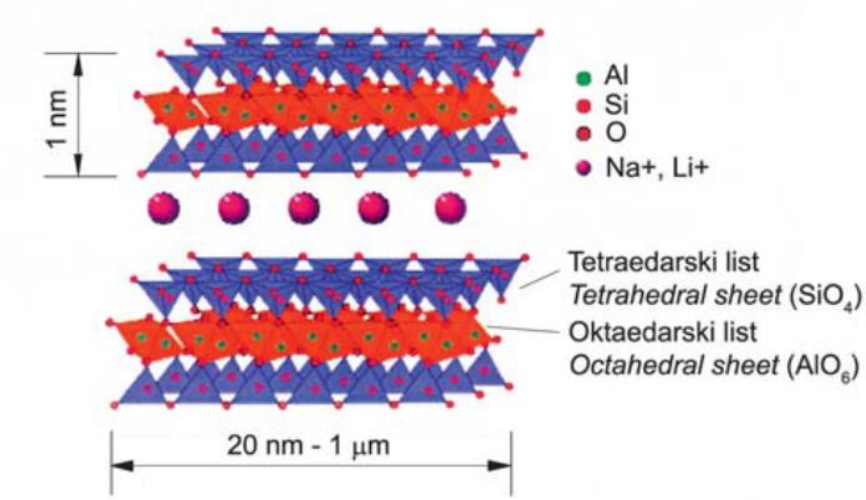
Nedavnim istraživanjima je utvrđeno da nedostatci litijevih baterija mogu biti uklonjeni korištenjem kompozitnih čvrstih polimernih elektrolita umjesto konvencionalnih/gel/omekšanih polimernih elektrolita. Kompozitni polimerni elektroliti su čvrsti polimerni elektroliti s dispergiranim česticama inertnog materijala

nanometarskih i mikrometarskih veličina. Otkrilo se da veličina i vrsta čestica punila utječu na svojstva polimernog elektrolita. Dispergiranje nanočestica značajnije utječe na mehanička, fizikalna i elektrokemijska svojstava polimernog elektrolita u odnosu na mikročestice. Ta nova klasa materijala nazvana je nanokompozitnim polimernim elektrolitima. Kao rezultat dispergiranja punila nanometarskih dimenzija u polimernim elektrolitima dolazi do povećanja ionske provodnosti za 1 do 2 reda veličine pri sobnoj temperaturi u odnosu na nekompozitne polimerne elektrolite. Naime, općeprihvaćeno je mišljenje da se kod elektrolita na osnovi PEO-a brzi transport iona odvija samo u amorfnoj fazi, u kojoj provodnost može biti dva do tri reda veličine veća nego u kristalnoj fazi. Stoga je napor istraživača usmjeren prema sintezi PEO-a s velikom i stabilnom amorfnom fazom i niskom temperaturom staklastog prijelaza kako bi se dobila dobra fleksibilnost polimernih lanaca za ionski transport[6]. Poznato je da u polimerima modificirani minerali gline raspršeni u obliku listova ili slojeva nanometarske debljine smanjuju kristalnost PEO-a.

1.5. Organski modificirani montmorilonit

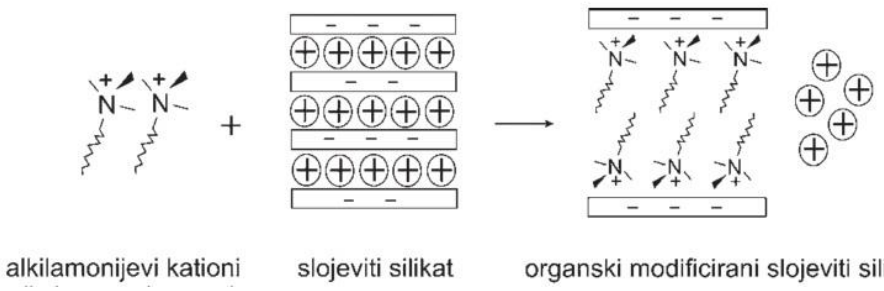
Montmorilonit (MMT) ($Na_x(Al_2\text{-}xMg_x)(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot mH_2O$) je najšire prihvaćen za upotrebu u polimerima zbog svoje velike specifične površine i površinske reaktivnosti. To je hidratizirani alumosilikatni glineni mineral koji spada u skupinu filosilikata s 2:1 ekspandirajućom slojevitom kristalnom strukturom gdje je aluminijski oktaedar umetnut između dva sloja silicijevih tetraedara. Slaganje slojeva slojevitih silikata dovodi do pravilnih van der Waalsovih praznina nazvanih međuslojevima ili galerijama. Izomerijska supstitucija (npr. tetraedarski Si^{4+} s Al^{3+} ili oktaedarski Al^{3+} s Mg^{2+} ili Fe^{2+}) unutar slojeva generira negativan naboj koji se kompenzira alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima (obično Na^+ ili Ca^{2+}) smještenim unutar galerije. Hidratizirani Na^+, K^+ i Ca^{2+} ioni su prisutni u izvornim slojevitim silikatim.

Kako bi učinili slojevite silikate mješljivim s drugim polimernim matricama, potrebno je pretvoriti uobičajeno hidrofilnu silikatnu površinu u organofilnu ionskom izmjenom anorganskih međuslojnih kationa s organskim kationima. Najčešće su to primarni, sekundarni, tercijarni i kvaterni alkilamonijevi i alkilfosfonijevi kationi. Općenito, organski modificirani silikatni nanoslojevi se nazivaju nanogline ili organosilikati. Detaljan prikaz strukture 2:1 tipa slojevitog silikata je prikazan na slici 4.



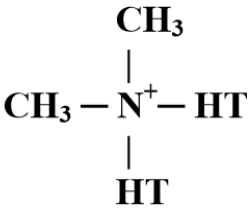
Slika 4. Struktura 2:1 filosilikata[9]

Organski kationi snižavaju površinsku energiju anorganskog punila, poboljšavaju kvašenje s polimernom matricom te povećavaju međuslojni razmak u slojevitim silikatima. Dodatno, oni mogu osigurati i funkcionalne skupine koje reagiraju s polimernom matricom ili iniciraju polimerizaciju monomera i tako povećavaju jakost veze na graničnoj površini između punila i polimerne matrice.



Slika 5. Shematski prikaz modifikacije slojevitog silikata ionskom izmjenom[9]

Cloisite15A je prirodni montmorilonit modificiran s dimetil dihidrogenirani loj kvarternim amonijevim kationom (2M2HT). Koristi se kao dodatak plastici i gumi jer im poboljšava brojna fizikalna svojstva među kojima su čvrstoća (koristi se kao ojačalo), koeficijent linearnog toplinskog istezanja, svojstvo odbijanja plamena i barijerna svojstva.



HT je hidrogenirani loj (~ 65 % C18; ~ 30 % C16; ~ 5 % C14; anion: klorid).

Slika 6. Kemijska struktura organskog modifikatora za Cloisite15A

1.6. Priprema nanokompozita

Uz *in situ* polimerizaciju, interkalaciju polimera ili pretpolimera iz otopine jedan od najvažnijih načina pripreme nanokompozita je interkalacija iz taljevine. Postupak uključuje mehaničko miješanje polimera s odgovarajućim modificiranim punilom te nakon toga slijedi temperiranje sustava u statičkim uvjetima ili uz mehaničko naprezanje (npr. u ekstruderu ili gnjetalici) iznad temperature mekšanja polimera. Mnogi polimerni nanokompoziti su pripremljeni ovim postupkom, a njegova prednost je što se ne rabe otapala i što je kompatibilan s postojećim tradicionalnim industrijskim postupcima prerade polimera.

U ovome radu, polimerni nanokompozit je pripravljen metodom interkalacije iz taljevine. Poli(etilen-oksid) je korišten kao polimer, a organski modificirani montmorilonit Cloisite15A (15A) kao punilo.

1.7. Poli(etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid) (PEO) se dobiva polimerizacijom etilen-oksida, polimerizacijom uz otvaranje prstena anionskim, anionskim koordiniranim ili kationskim procesima (slika 7).



Slika 7. Polimerizacija etilen-oksida

Upotrebom inicijatora koji sadrže metale rijetkih zemalja dobiva se PEO velikih molekulskih masa (nekoliko milijuna).

PEO je visoko kristalni polimer čija je spiralna konformacija, zbog intramolekulskih dipolnih interakcija, nestabilna zbog tališta (varira s molekulskom masom) od 65 °C. Amorfne zone pokazuju fenomen staklastog prijelaza s temperaturama ovisnim o molekulskoj masi i stupnju kristalnosti. Maksimalnu vrijednost staklišta (T_g) postiže pri 17 °C za $\overline{M_n}$ = 6 000 i maksimalni stupanj kristalnosti.

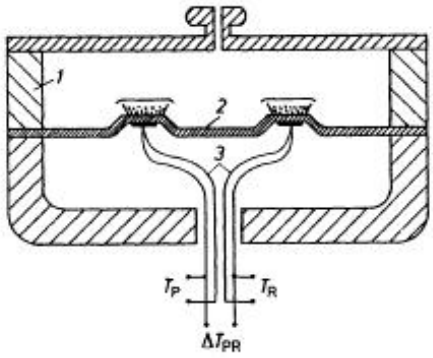
PEO je higroskopan i topljiv u vodi pri temperaturama višima od sobne. Općenito, PEO ima izrazitu sklonost prema polarnim otapalima.

Primjene PEO-a su u bliskoj vezi s njegovom vodotopljivosti, vrlo niskom toksičnošću, niskim talištem i njegovom sposobnošću interakcije s polarnim površinama. Ima široku primjenu u biomedicini te u industriji kao agens za podešavanje viskoznosti vodenih medija. Posljednjih godina ima sve važniju ulogu kao sredstvo otapanja litijevih soli u baterijama s ionskim vodljivim polimerima.[10]

1.8. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

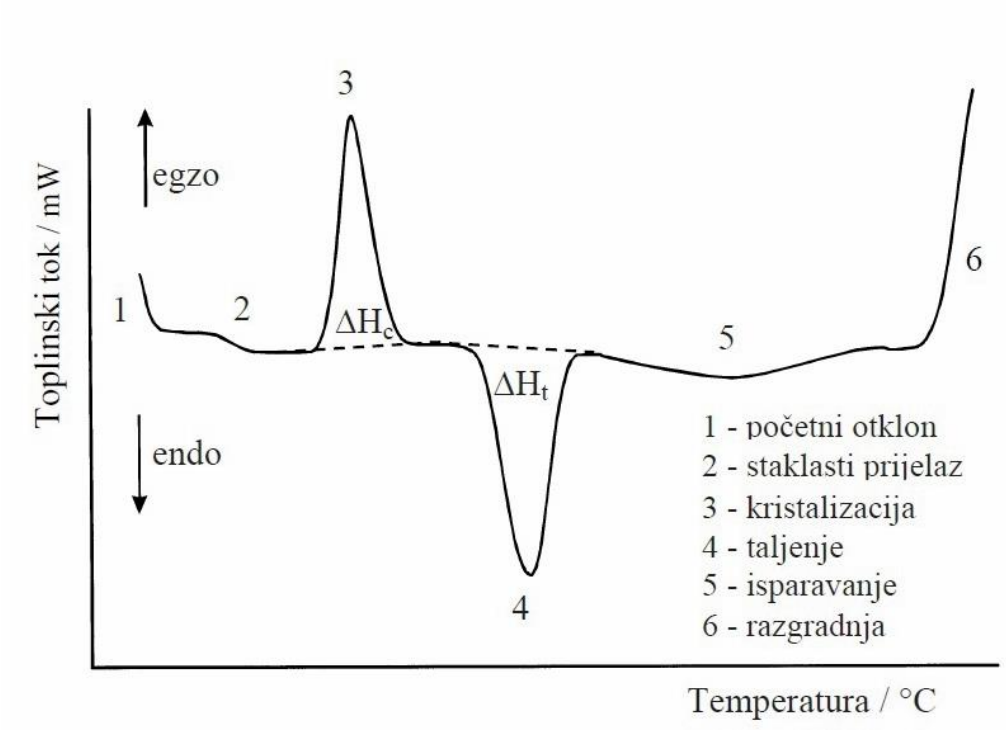
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) je instrumentna tehnika koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala.[11] Riječ je o brzoj metodi za čiji su rad potrebne vrlo male mase uzoraka, svega nekoliko miligrama.

Princip metode je da temperatura ispitka i temperatura referentnog materijala moraju biti jednake (u toplinskoj ravnoteži) tijekom procesa mjerenja. Zagrijavanjem ili hlađenjem materijala javljaju se toplinski prijelazi (taljenje, staklasti prijelaz, dehidratacija, kristalizacija) što rezultira egzotermnom ili endotermnom promjenom. Količina topline koja je potrebna za održavanje temperature ćelije uzorka jednakom temperaturi referentne ćelije tijekom prijelaza registrira se kao pik na ekranu ili pisaču (slika 8).



Slika 8. Shematski prikaz ćelije DSC instrumenta baziranog na principu toplinskog toka: 1-peć; 2-postolje za posudice s ispitivanim mjernim uzorkom; 3-termoparovi; T_P-temperatura ispitivanog uzorka; T_R-temperatura referentnog uzorka; ΔT_{PR}-razlika temperatura ispitivanog i referentnog uzorka[12]

DSC analizom dobiju se kalorimetrijski podaci koji se mogu prikazati općim termogramom (slika 9).



Slika 9. Opći DSC termogram

Iz dobivenih DSC krivulja mogu se odrediti:

a) staklište (T_g), talište (T_m) i kristalište (T_c) polimera,

b) toplina taljenja (ΔH_t) i toplina kristalizacije (ΔH_c),

c) stupanj kristalnosti (X_c) te kinetika kristalizacije,

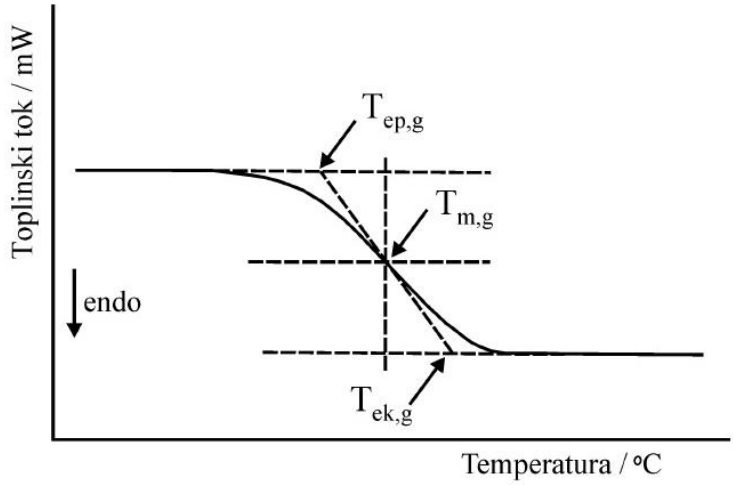
d) podaci za praćenje kemijskih procesa; poput polimerizacije, umrežavanja i razgradnje.

1.8.1. Određivanje stakliša diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Staklište (engl. *glass transition temperature,* T_g) se definira kao termodinamički prijelaz drugog reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta.[11]

Kod ovog faznog prijelaza polimer prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje. Prijelaz se javlja u amorfnim područjima plastomera i elastomera. Ispod T_g materijal je tvrd i krt, dok ga iznad stakliša brze rotacije segmenata u amorfnim područjima čine fleksibilnim.

Staklište (određeno metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije) se određuje iz sjecišta produžetaka pravaca s obje strane prijelaznog područja ili češće kao temperatura pri polovini visine skokovite promjene druge derivacije Gibbsove energije u prijelaznom području ($T_{m,g}$) [11], kao što je i prikazano (slika 10).



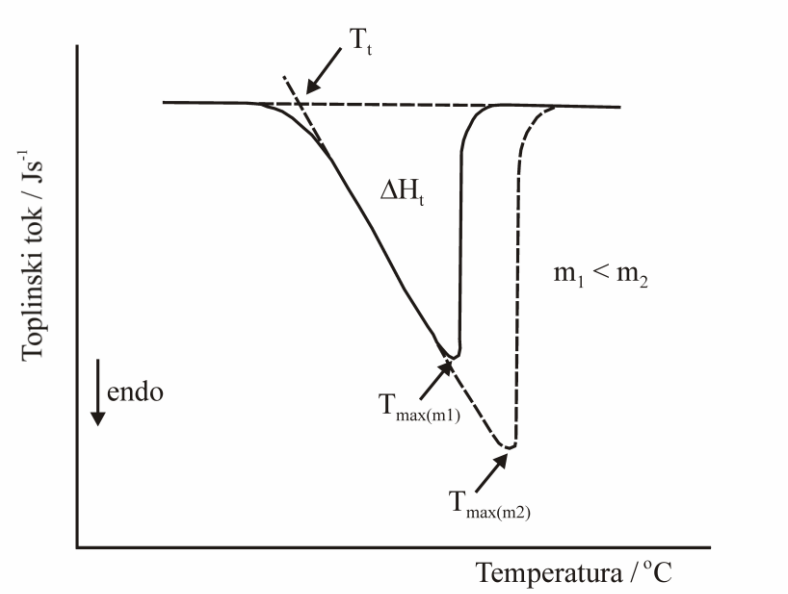
Slika 10. Određivanje stakliša iz DSC krivulje

$T_{ep,g}$ – ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza / ^oC, $T_{ek,g}$ – ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza / ^oC, a $T_{m,g}$ – temperatura na polovini ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza / ^oC.

1.8.2. Određivanje tališta i kristališta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

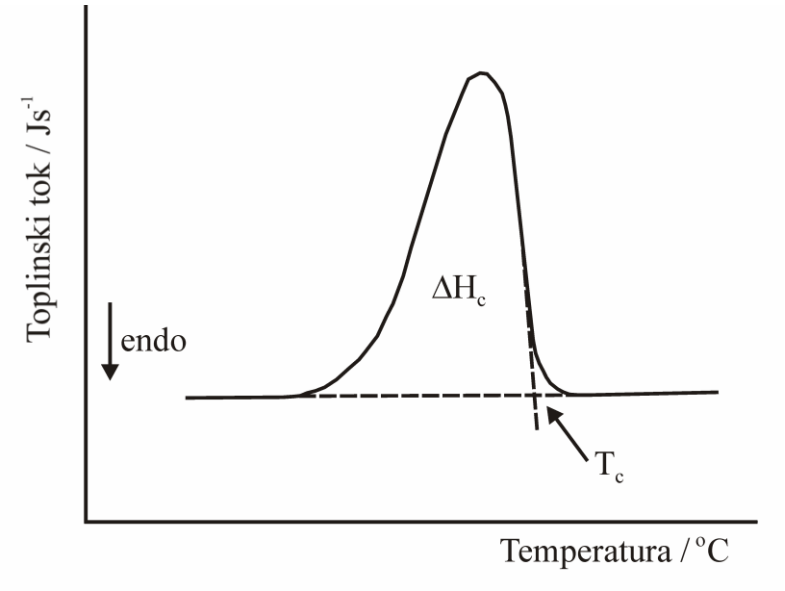
Talište (T_m) je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije) te je karakterističan za kristalaste polimere.[11]

Fazni prijelaz prvog reda je izotermno svojstvo, tj. temperatura tvari se ne mijenja tijekom faznog prijeza. T_m je ustvari prva detektirana promjena temperature pri faznom prijelazu, ali zbog nepreciznosti pri određivanju ove početne temperature talište se definira kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i silazni dio endoterme na DSC krivulji (slika 11). To je prva temperatura (onset) pri kojoj počinje naglo taljenje kristala.



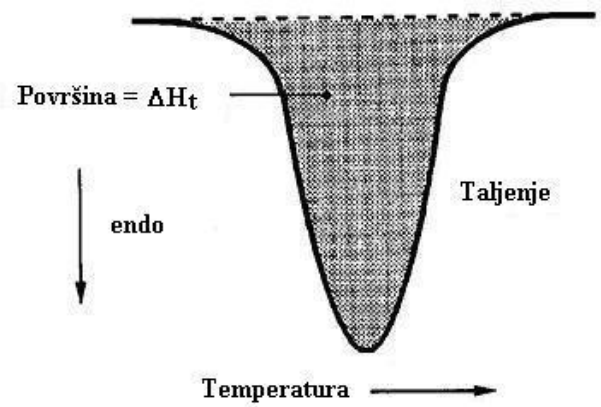
Slika 11. Određivanje tališta iz DSC krivulje

Iz DSC krivulje hlađenja analogno talištu se odredi i kristalište, kao što je i prikazano (slika 12).

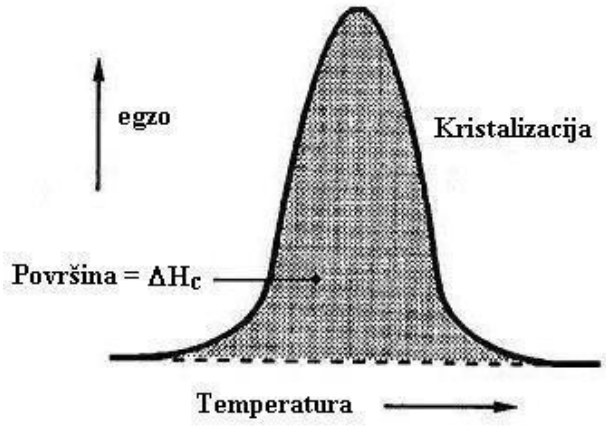


Slika 12. Određivanje kristališta iz DSC krivulje

Toplina taljenja (ΔH_t) je određena površinom ispod endoterme taljenja na DSC krivulji (slika 13), dok je toplina kristalizacije (ΔH_c) određena površinom ispod egzoterme kristalizacije (slika 14).



Slika 13. Određivanje topline taljenja iz DSC krivulje



Slika 14. Određivanje topline kristalizacije iz DSC krivulje

Masa uzorka ne utječe na početne vrijednosti tališta (T_m), ali utječe na temperaturu maksimuma i površinu endoterme koja predstavlja toplinu taljenja (ΔH_t). Temperatura maksimuma (T_{max}) se s povećanjem mase uzorka pomiče ka višim vrijednostima. Dakle, da bi mogli uspoređivati rezultate, dobivene DSC krivulje svode se na jediničnu masu (1 g) postupkom normalizacije. Time dobivamo normalizirane DSC krivulje. Iz topline taljenja uzorka može se izračunati stupanj kristalnosti uzorka (X_c) preko jednadžbe (1).

$$X_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0 \cdot \omega} \cdot 100 \qquad (1)$$

ΔH_t – toplina taljenja; ΔH_0 – toplina taljenja 100 %-tne kristalne komponente, za 100% kristalni PEO ΔH_0 = 205 J g^{-1}; ω – maseni udio komponente u uzorku kojoj se određuje stupanj kristalnosti.

1.9. Termogravimetrijska analiza

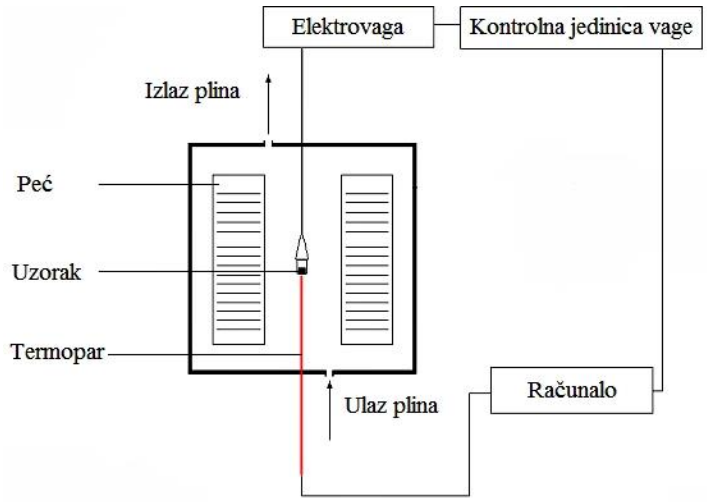
Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric Analysis*, TGA) je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera. Kod TGA se kontinuirano mjeri promjena mase uzorka u funkciji vremena ili temperature.

Termogravimetrijska metoda omogućava praćenje fizikalnih pojava (hlapljenje, sublimacija, sorpcija, itd.) te kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari. Termogravimetrijskom analizom se mogu karakterizirati polimeri-kvalitativna analiza polimera, mješavina polimera, polimernih smjesa i niskomolekulnih komponenata te praćenje i kinetička analiza kemijskih procesa (posebno toplinske i termooksidacijska razgradnje) [11].

Ako se prati promjena mase uzorka u funkciji vremena pri konstantnoj temperaturi riječ je o izotermnoj termogravimetriji, a ako se prati promjena mase uzorka u funkciji temperature riječ je o neizotermnoj (dinamičkoj) termogravimetriji.

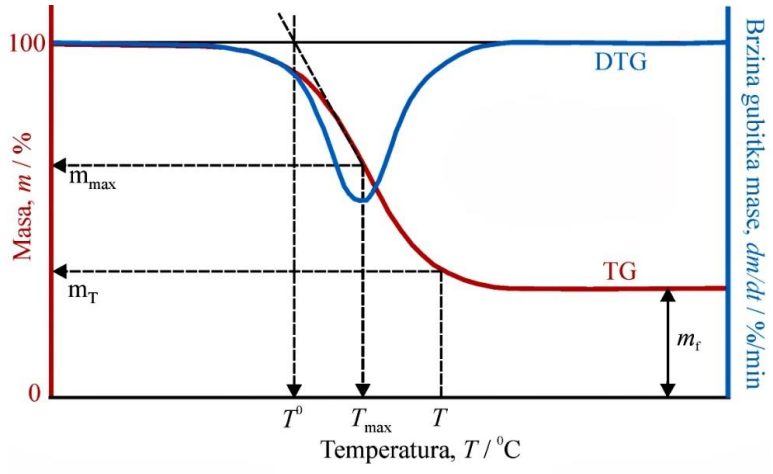
Kod definiranja toplinske stabilnosti polimernih materijala najčešće se koristi temperatura početka razgradnje. Također se mogu uzeti temperature 5 %-tnog ili 10 %-tnog gubitka mase.

Shema termogravimetrijskog uređaja prikazana je na slici 16.



Slika 15. Shema TG uređaja

TG krivulja se dobije neizotermnom termogravimetrijskom analizom (slika 16). Ona pokazuje niz različitih gubitaka mase uzorka u funkciji temperature. DTG krivulja se dobije deriviranjem TG krivulje, a predstavlja promjenu brzine gubitka mase uzorka u funkciji temperature.



Slika 16. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja

Podaci koji se mogu odrediti o neizotermnoj toplinskoj razgradnji iz termogravimetrijskih krivulja su sljedeći:

T^o – temperatura početka razgradnje materijala- određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma / ^oC,

T_{max} – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma DTG krivulje / ^oC,

α_{min} – konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje,

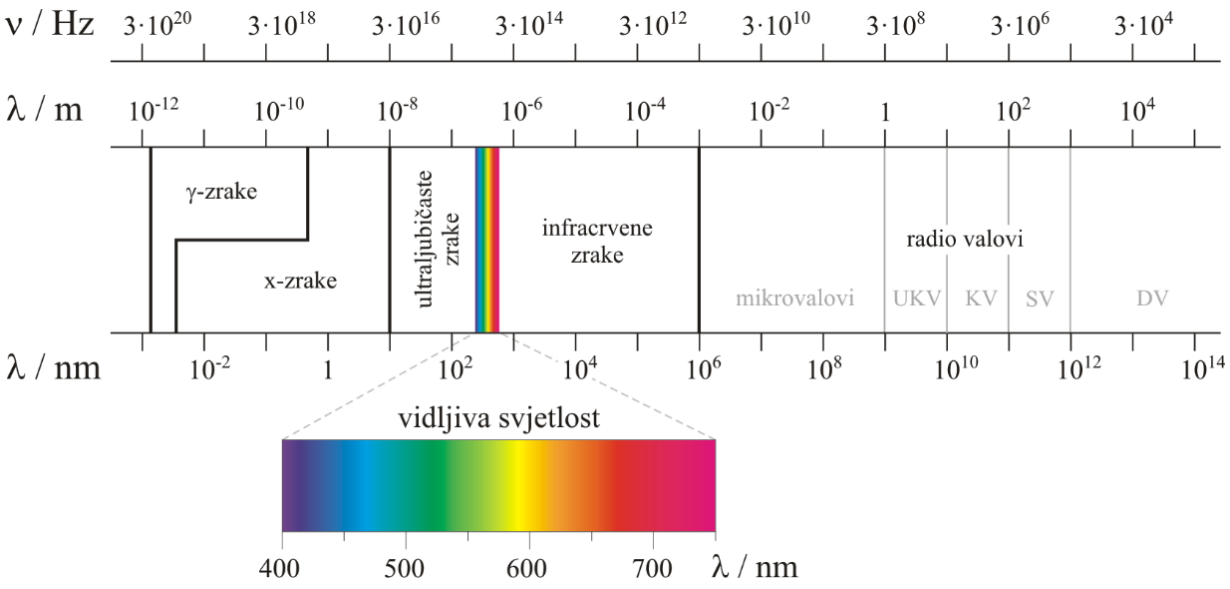
m_f – konačna masa uzorka / g,

R_{max} – maksimalna brzina razgradnje / g min^{-1},

Δm – gubitak mase uzorka / g.

1.10. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija (engl. *Infrared Spectroscopy*, IR) je najčešće korištena metoda za ispitivanje strukture polimera. Temelji se na interakciji infracrvenog zračenja (IR) s nekim tvarima. Infracrveno zračenje je dio elektromagnetskog zračenja. Elektromagnetski spektar prikazan je na slici 17.



Slika 17. Elektromagnetski spektar

Infracrveno zračenje se dijeli na tri područja:

a) daleko (400-0 cm^{-1}),
b) srednje (4000-400 cm^{-1}),
c) blisko (14285-4000 cm^{-1}).

U srednjem području se javljaju temeljne molekulske vibracije koje obuhvaćaju rastezanje veze, tj. promjenu duljine veze (engl. *streching*) i savijanje, tj. promjenu kuta između veza (engl. *bending*).

Prilikom nastajanja apsorpcijske vrpce u IR-spektru molekula apsorbira zračenje samo kada se ono podudara s frekvencijom jednog od osnovnih načina vibracije molekule te dolazi do promjene dipolnog momenta molekule koja utječe na intenzitet apsorpcijske vrpce.

Infracrveni spektar se može podijeliti na područje grupnih frekvencija, gdje se nalaze karakteristične vrpce funkcionalnih skupina na koje ne utječe ostatak molekule i područje „otiska prsta“, koje je karakteristično za pojedini organski spoj i služi za njegovu identifikaciju. Razvoj moderne instrumentacije omogućio je primjenu infracrvene spektroskopije u istraživanju osnovnih svojstava molekula kao i kinetike kemijskih reakcija.

Spektroskopija u infracrvenom području s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared spectroscopy,* FT-IR) omogućava snimanje spektra cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. Polikromatskim izvorom svjetlosti i mijenjanjem optičkog puta svjetlosti dolazi do interferencije za određene frekvencije. Dobiveni interferogram kao funkcija pomaka može se Fourierovom transformacijom preračunati u klasični infracrveni spektar koji je funkcija frekvencije, tj. valnog broja. Infracrvenom spektroskopijom se mogu analizirati čvrsti, kapljeviti i plinoviti uzorci. Za topljive polimere se najčešće upotrebljava tehnika filma, a za čvrste uzorke se primjenjuju KBr-tehnika i Nujol-tehnika. Za spektroskopiranje prahova, pasti, gelova, kapljevitih i krutih uzoraka koristi se tehnika vodoravne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR). Mjerenja se vrše pomoću kristala visokog stupnja refleksije (npr. cinkov selenid, ZnSe) na koji se stavi uzorak. Prije početka snimanja važno je ostvariti dobar kontakt između uzorka i kristala.

U ovome radu se koristila HATR tehnika.

1.11. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl. *Electrochemical Impedance Spectroscopy,* EIS) je moćna i nedestruktivna tehnika koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava.[13] Kod ove metode se djeluje na sustav signalom izmjeničnog napona ili izmjenične struje (AC signalom) vrlo male

amplitude u širokom području frekvencija. Odziv sustava predstavlja kompleksna veličina koja se naziva impedancija.

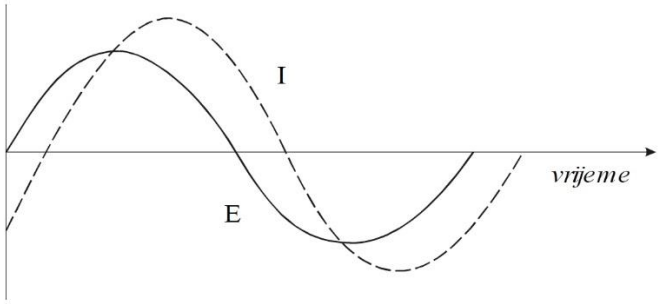
Prema teoriji istosmjernih struja Ohmovim zakonom je definiran otpor (R) jednadžbom (2).

$$R = \frac{E}{I} \tag{2}$$

Ako se radi o istosmjernim strujama frekvencija je jednaka nuli, dok je kod izmjeničnih različita od nule, pa je Faradayska impedancija (Z) (ekvivalent otporu) izražena analognom jednadžbom (3).

$$Z = \frac{E}{I} \tag{3}$$

Tipičan prikaz sinusoidalnog vala potencijala (E) primijenjenog kroz neki strujni krug i rezultirajući AC strujni val (I) su prikazani na slici 18. Dvije krivulje su različite u amplitudi. Također su različite u vremenu jedna prema drugoj što znači da su van faze.



Slika 18. Prikaz krivulja izmjenične struje i pratećeg potencijala

Strujni sinusoidalni val se opisuje jednadžbom (4).

$$I(t) = A \cdot \sin(\omega t + \phi) \tag{4}$$

I(t) - trenutna struja / A

A - maksimalna amplituda

ω - kružna frekvencija / rad s^{-1}

t - vrijeme / s

ϕ - fazni pomak / rad.

Vektorskom analizom se opisuje val pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Strujni vektor, definiran realnom (I') i imaginarnom (I'') osi, se grafički opisuje kao vektor definiran faznim kutom (ϕ) i veličinom struje (I). Vektori se uobičajeno prikazuju kompleksnim brojevima. U tom slučaju, komponenta vektora s x-osi predstavljena je realnim brojem, a komponenta vektora s y-osi množi se imaginarnom jedinicom: j.

Ukoliko se upotrijebi kompleksno označavanje, u složenijim jednadžbama realna i imaginarna komponenta mogu se predstavljati kao jedan broj. Tako se, uzimajući u obzir kompleksno označavanje, AC strujni vektor može definirati kao zbroj njegove realne i imaginarne komponente:

$$I_{uk} = I' + I'' \cdot j \tag{5}$$

gdje je $j = \sqrt{-1}$.

Realna i imaginarna komponenta potencijalnog ili strujnog vala definira se s obzirom na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je 90^o izvan faze. Referentni val dopušta da se potencijalni ili strujni val izrazi kao vektor s obzirom na iste koordinatne osi, što olakšava matematičko računanje s vektorima.

Pomoću jednadžbe (6) je moguće izračunati impedancijski vektor:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \tag{6}$$

$$Z_{uk} = Z' + Z''j \tag{7}$$

Apsolutna vrijednost impedancije (dužina vektora) je jednaka:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \tag{8}$$

Fazni kut se može definirati kao:

$$\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'} \tag{9}$$

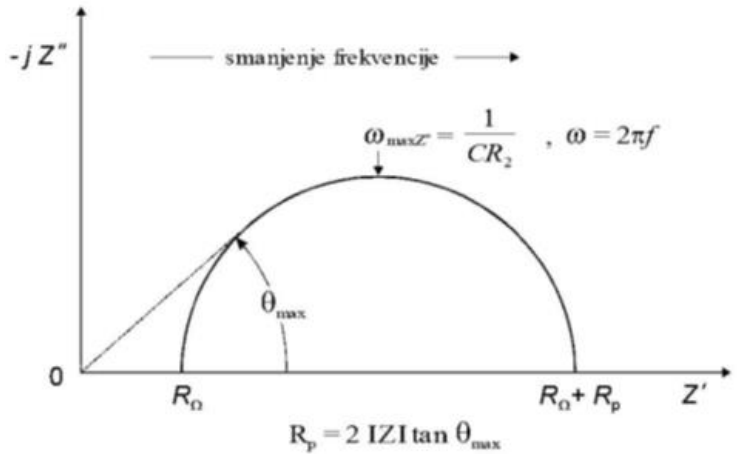
Složenije strujne krugove moguće je analizirati kombiniranjem impedancija pri čemu vrijede pravila da je za serijski spojene impedancije ukupna impedancija suma pojedinačnih impedancija, dok je za paralelno spojene impedancije recipročna vrijednost impedancije suma recipročnih vrijednosti pojedinih elemenata.

Dva su tipa kompleksnih ravnina u kojima se može prikazati kompleksna veličina impedancije po završetku eksperimenta, a to su Nyquistova i Bodeova kompleksna ravnina.

U ovom radu korištena je Nyquistova kompleksna ravnina.

Nyquistova kompleksna ravnina predstavlja jedan od popularnijih grafičkih prikaza za izračunavanje impedancijskih podataka. U Nyquistovom prikazu svaka točka odgovara točno određenoj frekvenciji. Skup točaka može biti predstavljen kao diskretan, ako se mjerenja izvode na diskretnim frekvencijama točku po točku, ili kontinuiran, ako se mjerena izvode uz kontinuirano mijenjanje frekvencija u nekom rasponu (tzv. skeniranje). Dobiveni dijagrami karakteristični su za određene konfiguracije električnih ekvivalentnih krugova i u idealnom slučaju su sastavljeni od polukrugova i pravaca. Vrijednosti pojedinih komponenata kruga očitavaju se izravno ili se računaju pomoću vrijednosti na sjecištima krivulje s realnom osi i iznosa frekvencije u ekstremnim točkama krivulje.

Kakvi će se procesi odvijati na elektrodi, a u vezi s time i izgled ekvivalentnog strujnog kruga kojim se može opisati promatrani sustav, ovisi o velikom broju čimbenika (vrsti elektrode, vrsti i sastavu elektrolita, potencijalu, temperaturi, pH itd.). Eksperimentalni impedancijski podaci (impedancijski frekvencijski spektar) podvrgavaju se analizi pri kojoj se koristi egzaktni, teorijski izveden matematički model koji daje teorijsku impedanciju ili ekvivalentni strujni krug, sastavljen od idealnih otpornika (*R*), kondenzatora (*C*) i zavojnica (*L*) te ukupne impedancije (*Z*). Svrha analize je dobivanje primjerenog modela s optimalnim vrijednostima elemenata što se postiže korištenjem kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata, odnosno usklađivanjem (fitovanjem) eksperimentalno dobivenih impedancijskih spektara teorijskim i empirijskim impedancijskim spektrima.



Slika 19. Nyquistov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav

Ovakav oblik prikaza omogućava dobro uočavanje efekta omskog otpora, ali mu je nedostatak što frekvencija nije dovoljno jasno istaknuta.

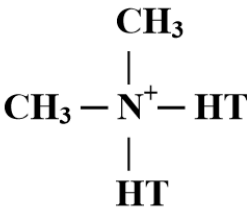
2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

- **PEO**

Polimer: prah poli(etilen-oksida) (Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD) molekulske mase $\overline{M_v}$ = 1 000 000.

- **Cloisite15A**



Slika 20. Kemijska struktura organskog modifikatora za Cloisite15A[14]

HT je hidrogenirani loj (~ 65 % C18; ~ 30 % C16; ~ 5 % C14; anion: klorid).

Tablica 1. Karakteristična fizička svojstva organski modificiranih montmorilonita.

Nanopunilo	Koncentracija modifikatora	Vlaga/ %	Gubitak žarenjem / %	Organski modifikator	Gustoća/ g cm^{-3}	Veličina čestica		
						<2 μm	<6 μm	<13 μm
Cloisite® 15A	125 meq/100 g gline	< 2 %	43 %	2M2HT	1,66	10%	50%	90%

- **LiBOB**

Dodatak: prah litijevog bis(oksalato)borata (Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD) molekulske mase M_v = 193,79 g mol^{-1}.

2.2. Priprema PEO10/15A uzoraka

Uzorci PEO10/15A nanokompozita, različitog masenog udjela polimera (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90), pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Sastav nanokompozita prikazan je kao maseni udio pojedine komponente u obliku *x / y* pri čemu se *x* odnosi na udio polimera (PEO10), a *y* na udio punila (15A). Uzorci su pripremljeni vaganjem PEO10 i 15A u odgovarajućem omjeru masa, kako bi dobili željeni maseni udio, te njihovim miješanjem u ahatnom tarioniku s tučkom u

vremenu od 5 min. Dobiveni homogenizirani prah je prešan jednu minutu pri sobnoj temperaturi uz pritisak od 5 t cm^{-2}. Dobiveni su cjeloviti uzorci u obliku pastila, promjera 1,3 cm i površine 1,33 cm^2. Zatim je slijedilo zagrijavanje u vakuum sušioniku kroz 8 h pri temperaturi od 90 °C, pri čemu dolazi do interkalacije iz taljevine. Tako dobiveni uzorci su ispitani metodama diferencijalne pretražne kalorimetrije, termogravimetrijske analize i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.

2.3. Priprema PEO/15A/LiBOB uzoraka

Uzorci PEO10/15A/LiBOB nanokompozita su pripremljeni na jednaki način kao i uzorci PEO10/15A nanokompozita, samo je uzorcima dodana sol u omjeru 1:8 (Li : kisik etera) uz 7 min. miješanja. Broj atoma kisika je izračunat iz poznate mase i molekulske mase PEO-a uzimajući u obzir broj ponavljajućih jedinica PEO-a.

Tako dobiveni uzorci su ispitani metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

2.4. Metoda rada i aparatura

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za snimanje uzoraka je korišten diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo 823^e (slika 21), a za obradu podataka je korišten STAR^e software.



Slika 21. Uređaj za DSC (Mettler Toledo 823^e)

Nakon uključivanja računala potrebno je termostatirati DSC uređaj uz protok plina (dušik, N_2) od 30 cm^3 min^{-1}. U međuvremenu se vrši vaganje uzoraka postavljenih u aluminijske posudice koje se poklope poklopcem i zatvore u preši. Aluminijske poklopčiće je potrebno prethodno probušiti iglicom kako bi mogli izaći plinoviti produkti ukoliko nastaju za vrijeme zagrijavanja.

Poklopljena aluminijska posudica s uzorkom stavi se na lijevi dio mjernog osjetila (S, sample) DSC uređaja, a prazna aluminijska posudica s poklopcem na desni dio mjernog osjetila (R, referent) DSC uređaja (slika 22).



Slika 22. Mjerno osjetilo (FRS 5) DSC uređaja

Analizirani uzorci su prvo ohlađeni sa 25 °C na – 90 °C te 10 min. držani pri toj temperaturi. Nakon toga su zagrijani na 120 °C te 5 min. zadržani pri toj temperaturi. Zatim su ohlađeni na temperaturu – 90 °C te 10 min. zadržani pri toj temperaturi. Na kraju su ponovo bili zagrijani na 120 °C. Brzina zagrijavanja i hlađenja uzoraka je bila konstantna i iznosila je 20 °C min^{-1}. Brzina protoka plina je također bila konstantna tijekom cijelog mjerenja (N_2, q = 30 cm^3 min^{-1}).

2.4.2. Termogravimetrijska analiza

Aparatura korištena za termogravimetrijsku analizu je Pyris 1 TGA (Perkin Elmer SAD) (slika 23).



Slika 23. Aparatura za termogravimetrijsku analizu, Pyris 1 TGA

Prije početka mjerenja na uređaju su kalibrirani masa i temperatura. Uzorci mase 5-10 mg su spremljeni u posudicu koja je postavljena unutar nosača od platinske žice na uređaju. U izborniku *Method Editor* su upisani podaci potrebni prije pokretanja metode, a nakon toga je izvršeno tariranje uređaja. Izvagani uzorci su podvrgnuti temperaturnom programu koji podrazumijeva zagrijavanje od početne temperature (50 ^{o}C) do konačne temperature (500 ^{o}C) uz brzinu zagrijavanja 10 ^{o}C min^{-1}.

2.4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Za provedbu infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom je korišten Perkin-Elmer Spectrum One spektrometar (slika 24).

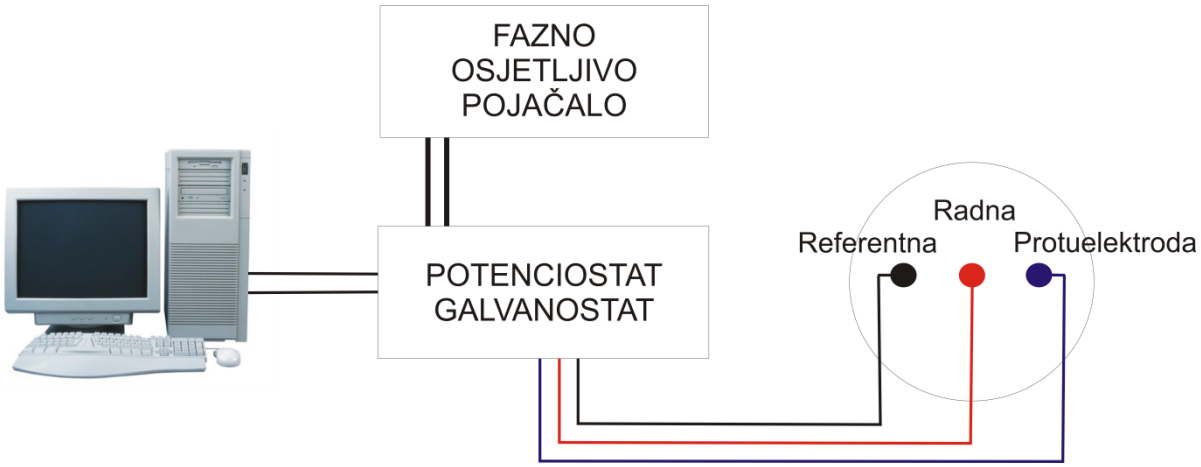


Slika 24. FT-IR spektrometar, Perkin-Elmer Spectrum One

Korištena je HATR tehnika te su uzorci PEO10/15A nanokompozita postavljani na ravni kristal od cinkovog selenida (ZnSe) s kutem upadne zrake od 45°. Pazeći na dobar međusobni kontakt uzorka i kristala, pomoću poluge za primjenu sile, izvršeno je snimanje u području 4000-650 cm^{-1} uz vrijednosti spektralne rezolucije 4 cm^{-1}. Snimanje svakog uzorka je ponovljeno 10 puta, a dobiveni spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.

2.4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Impedancijska mjerenja su provedena pomoću uređaja Potenciostat Solartron Electrochemical Interface SI 1287 zajedno s fazno osjetljivim pojačalom Solartron HF Frequency Response Analyzer SI 1255. Riječ je o računalno vođenom sustavu, a podaci su analizirani korištenjem Zview programa (Scribner Associates, Inc., SAD) (slika 25). Uzorak polimernog nanokompozita (PEO10/15A i PEO10/15A/LiBOB) je stavljan u specijalno izrađeni držač, a s bakrenim žicama je ostvaren kontakt s mjernim uređajem. Impedancijska mjerenja su provedena u frekvencijskom području od 1 MHz do 1 Hz s amplitudom pobude ± 20 mV.



Slika 25. Aparatura za EIS

Iz otpora R_b ,određenih iz Nyquistovog dijagrama, izračunate su vrijednosti ionske provodnosti (σ):

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{R_b A}{t} \tag{10}$$

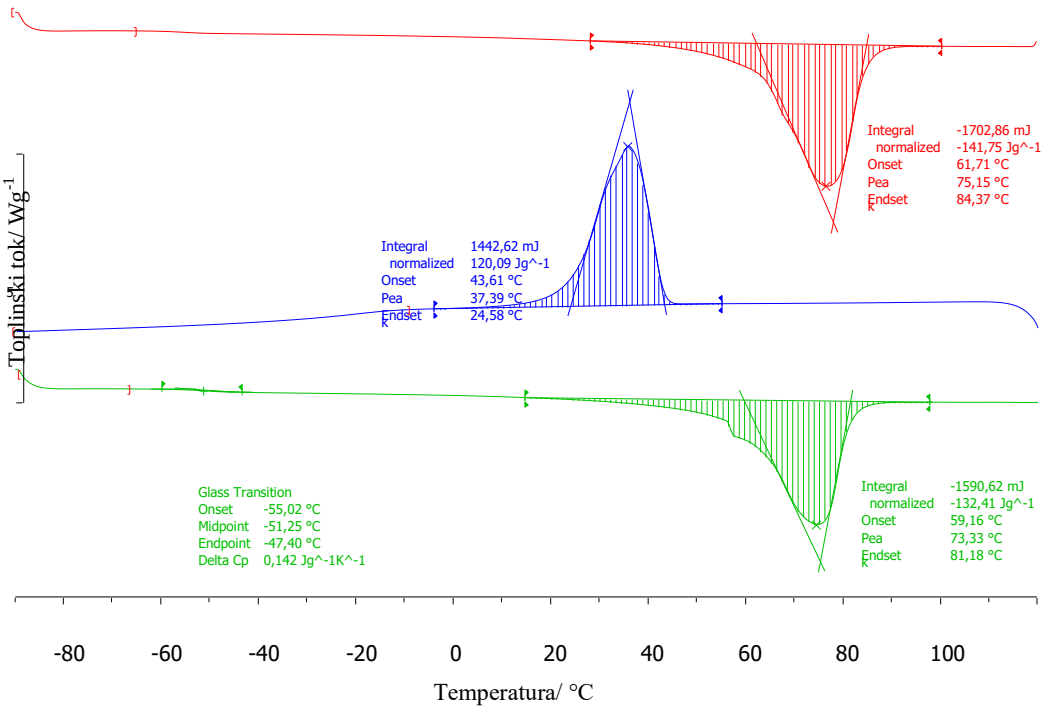
gdje je A površina uzoraka u cm^2, a t debljina uzoraka u cm.

3. REZULTATI

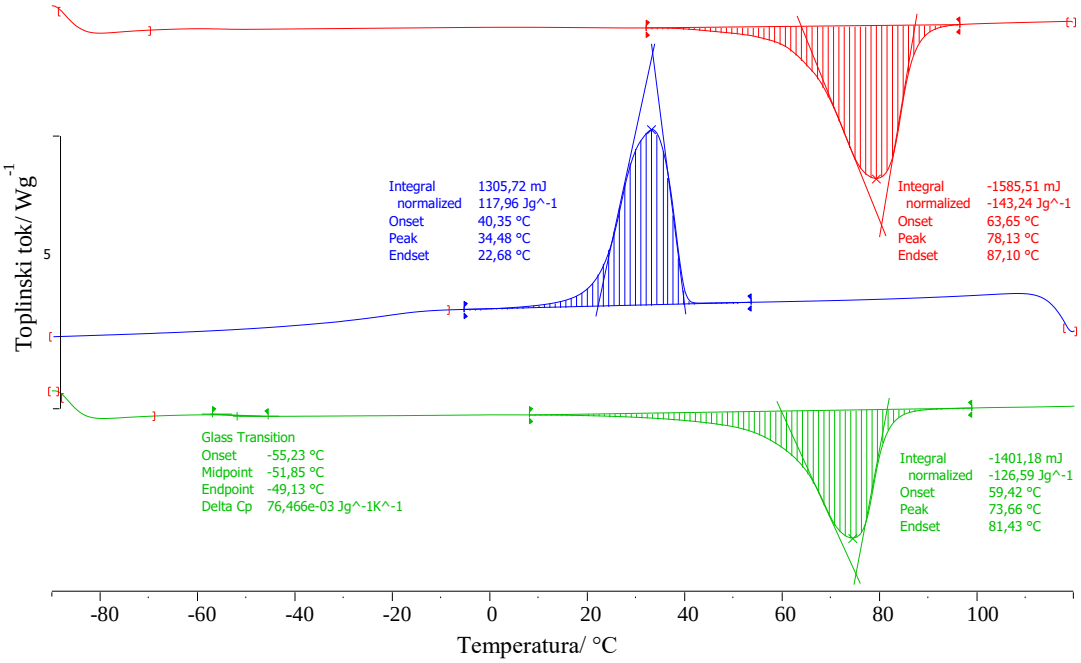
3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

DSC krivulje i njihove toplinske značajke prikazane su na slikama 26-36. Na slikama su, odozgo prema dolje, prikazane krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja te drugog zagrijavanja. Sve krivulje su normalizirane, tj. svedene na masu od 1 g kako bi se mogli uspoređivati toplinski efekti. Krivulje prvog zagrijavanja su prikazane crvenom bojom, krivulje hlađenja su prikazane plavom bojom, a krivulje drugog zagrijavanja su prikazane zelenom bojom.

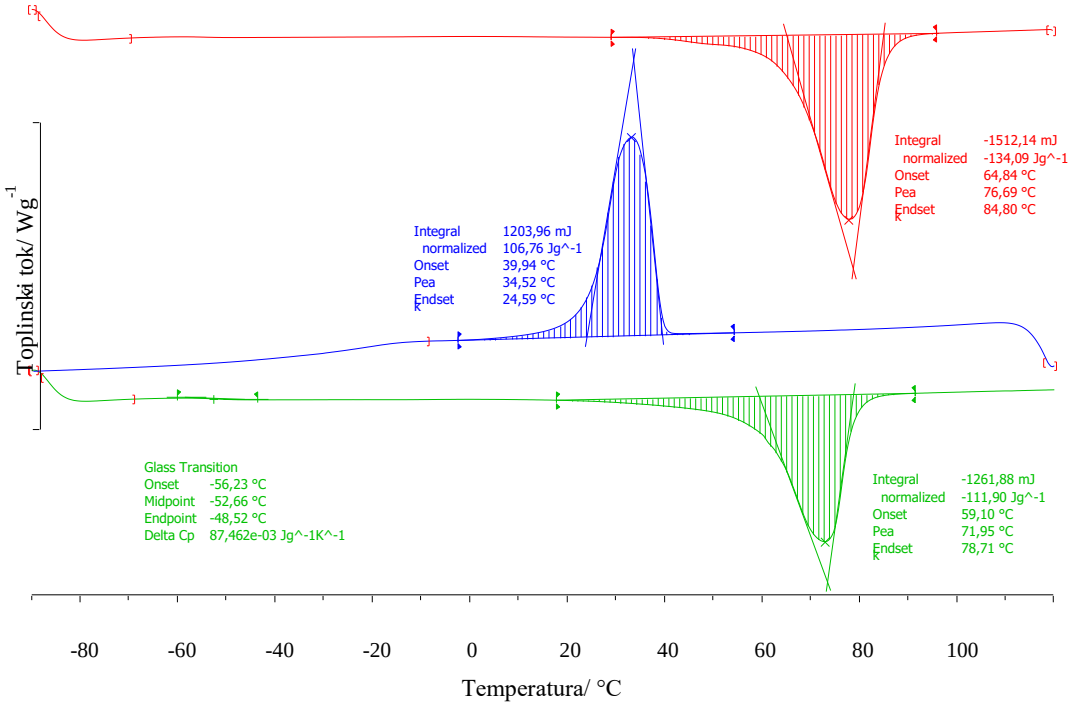
U tablicama 2 i 3 su prikazane značajke DSC krivulja drugog zagrijavanja i hlađenja ispitanih uzoraka: staklište (T_g), talište (T_t), toplina taljenja (ΔH_t), kristalište (T_c), toplina kristalizacije (ΔH_c) te udio kristalne faze izračunat prema izrazu (1).



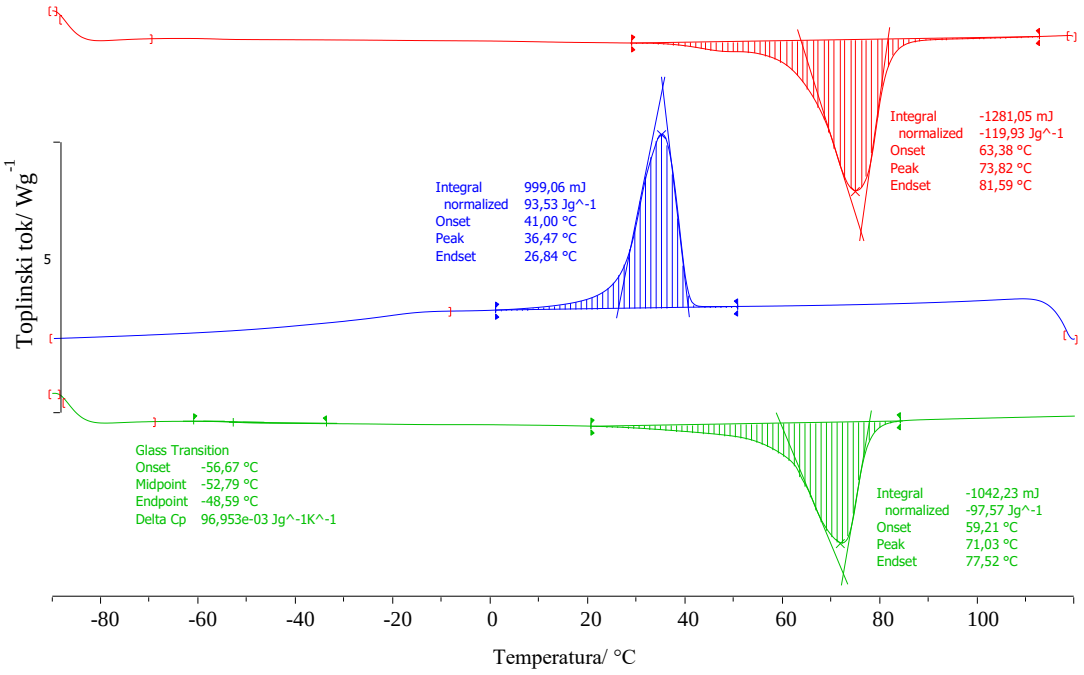
Slika 26. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10



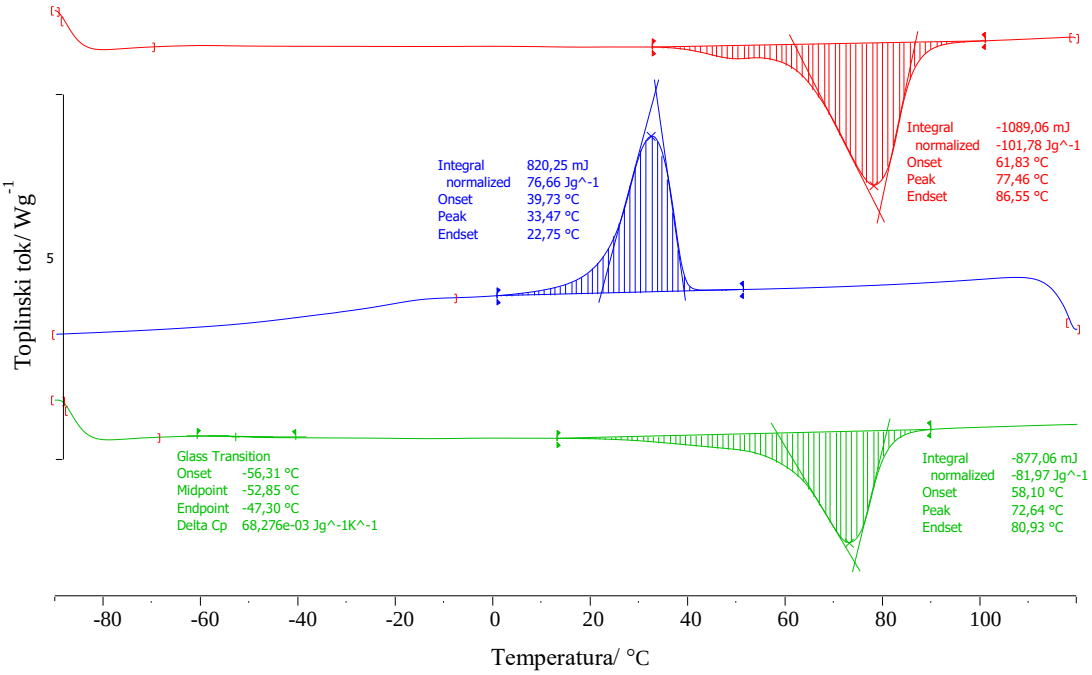
Slika 27. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/15A 90/10



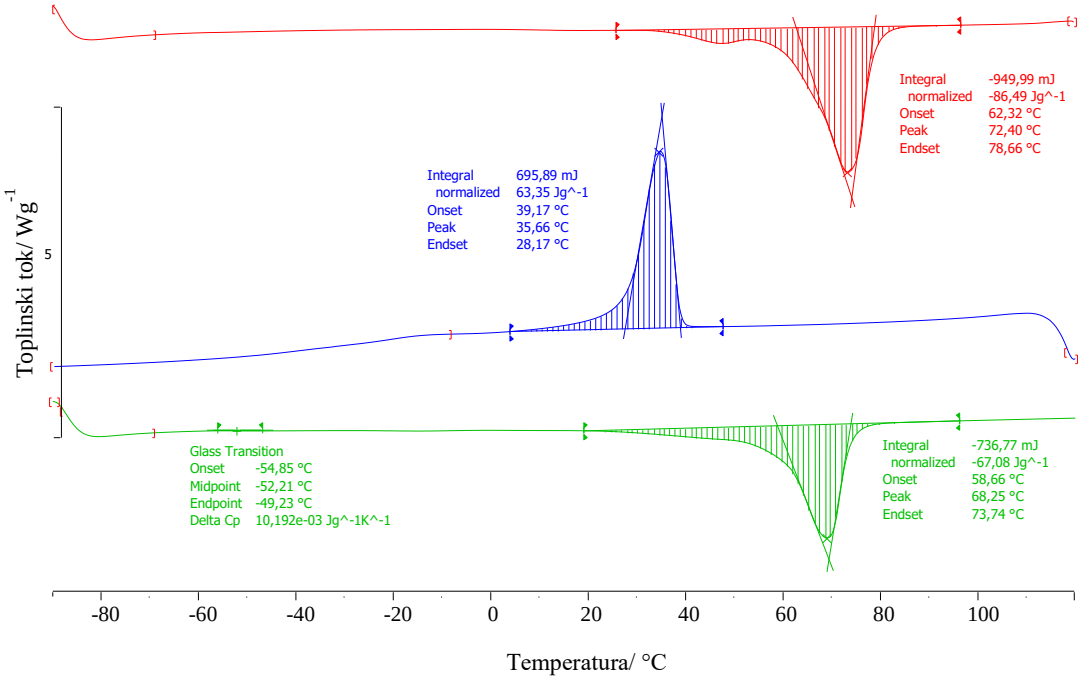
Slika 28. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/15A 80/20



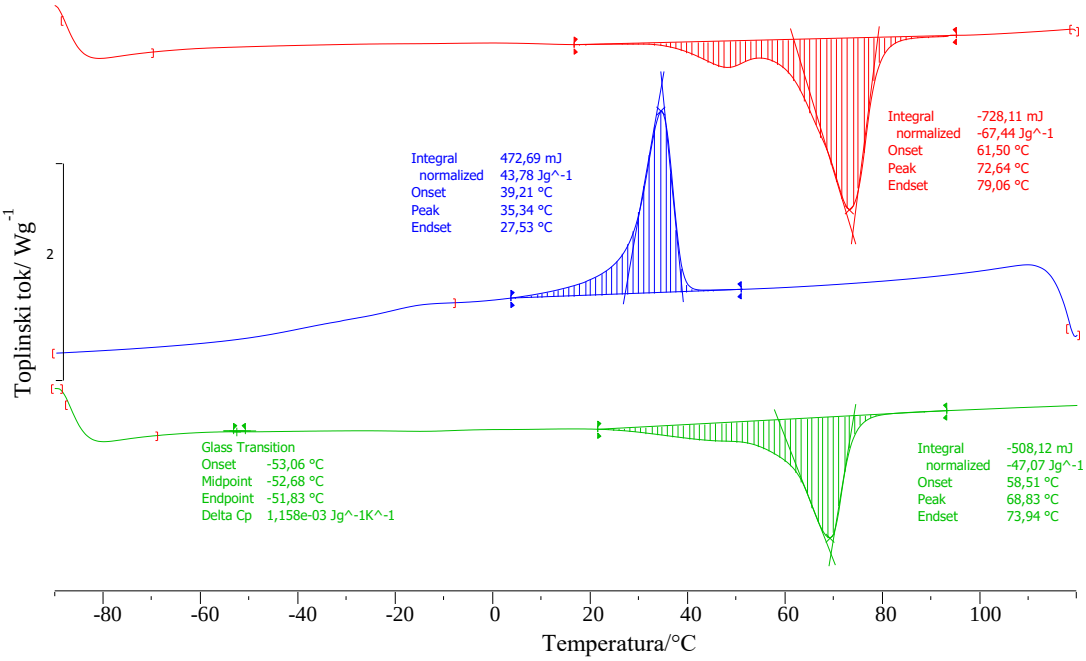
Slika 29. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/15A 70/30



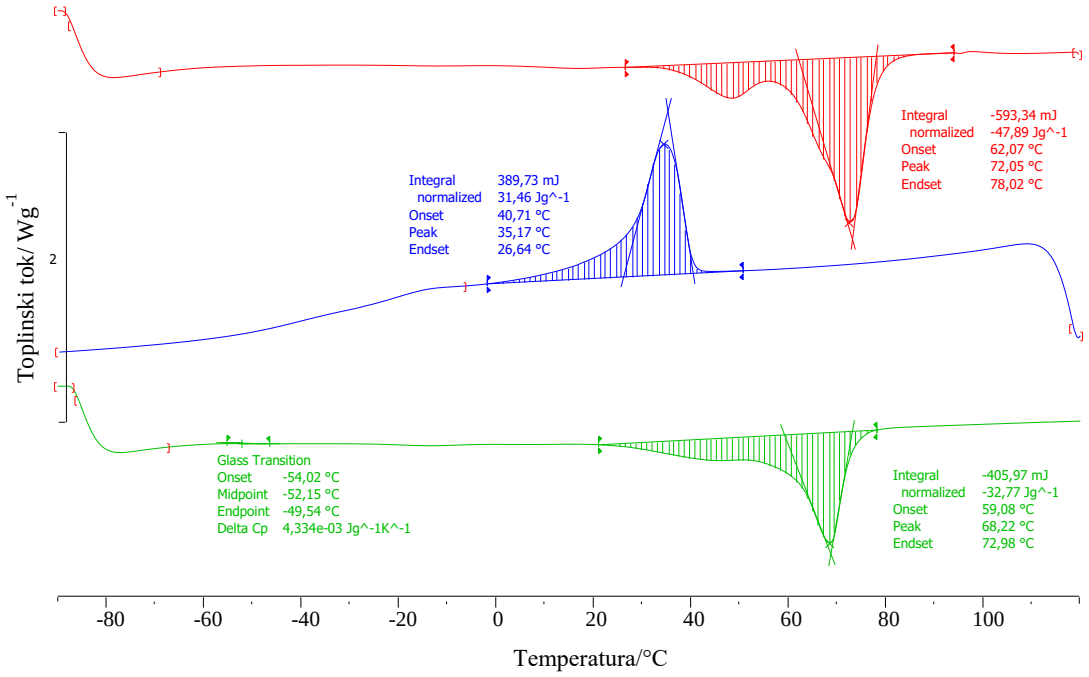
Slika 30. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/15A 60/40



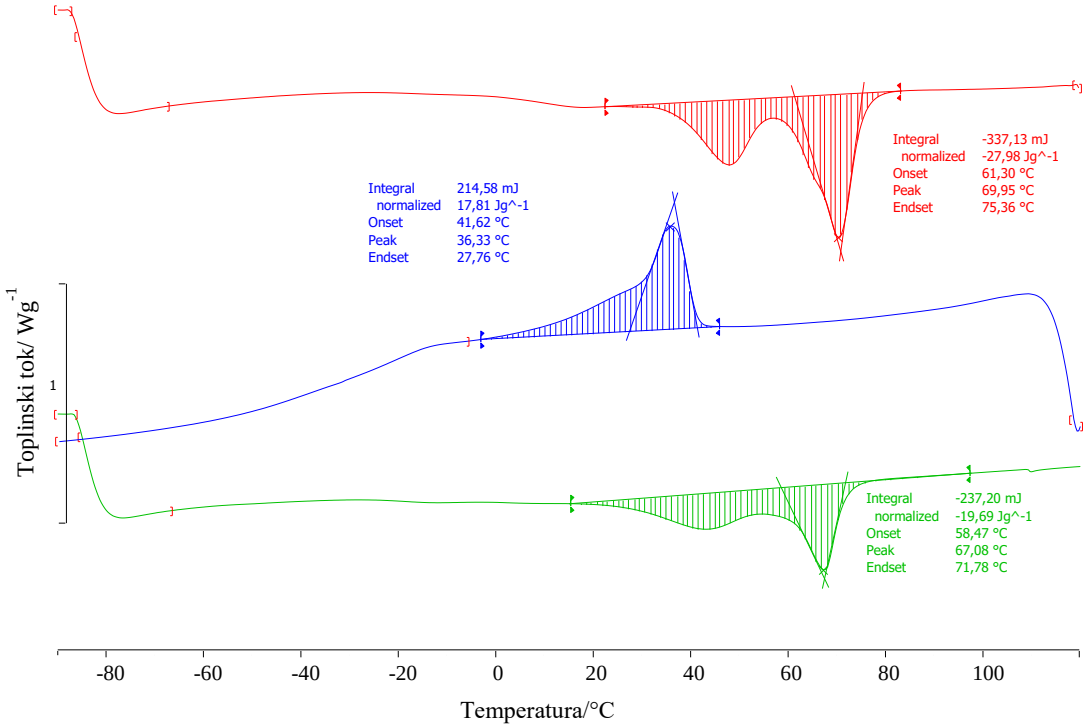
Slika 31. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/15A 50/50



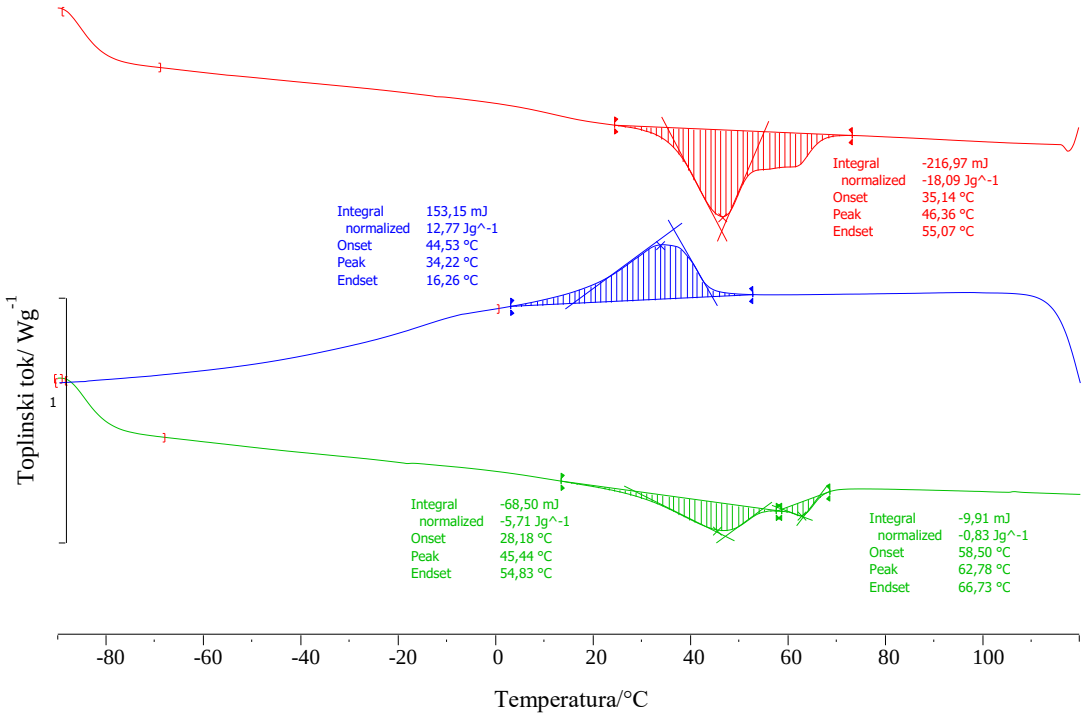
Slika 32. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/15A 40/60



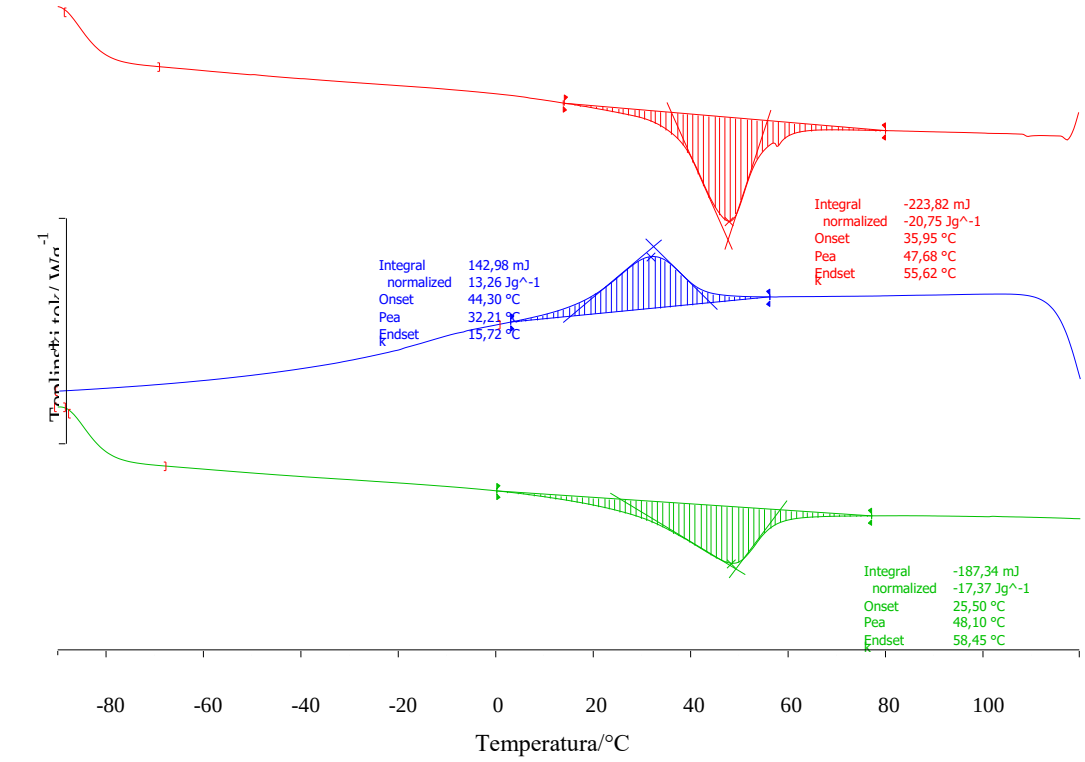
Slika 33. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/15A 30/70



Slika 34. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/15A 20/80



Slika 35. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/15A 10/90



Slika 36. Normalizirane DSC krivulje uzorka 15A

Tablica 2. Toplinske značajke 2. zagrijavanja PEO10/15A nanokompozita.

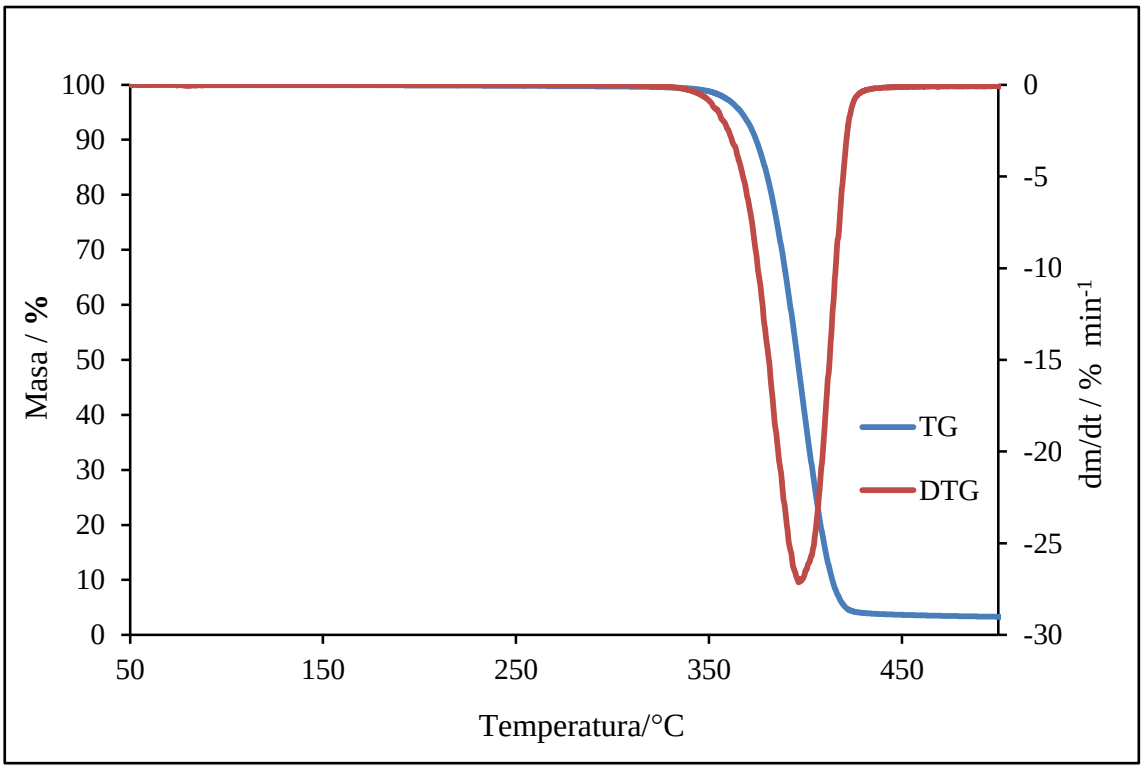
PEO10/15A	2. zagrijavanje							
	$T_{p,t}$ / °C	$T_{m,t}$ / °C	$T_{k,t}$ / °C	$-\Delta H_t$ / J g^{-1}	$T_{ep,g}$ / °C	$T_{m,g}$ / °C	$T_{ek,g}$ / °C	X_c / %
100/0	59	73	81	132,4	-55	-51	-47	64,6
90/10	59	74	81	126,6	-55	-52	-49	68,6
80/20	59	72	79	111,9	-56	-53	-49	68,2
70/30	59	71	78	97,6	-57	-53	-49	68,0
60/40	58	73	81	82,0	-56	-53	-47	66,6
50/50	59	68	74	67,1	-55	-52	-49	65,4
40/60	59	69	74	47,1	-53	-53	-52	57,4
30/70	59	68	73	32,8	-54	-52	-50	53,3
20/80	58	67	72	19,7	-	-	-	48,0
10/90	28,18/58,50	45,44/62,78	54,83/66,73	0,8	-	-	-	4,0
0/100	26	48	58	17,4	-	-	-	-

Tablica 3. Toplinske značajke PEO10/15A nanokompozita.

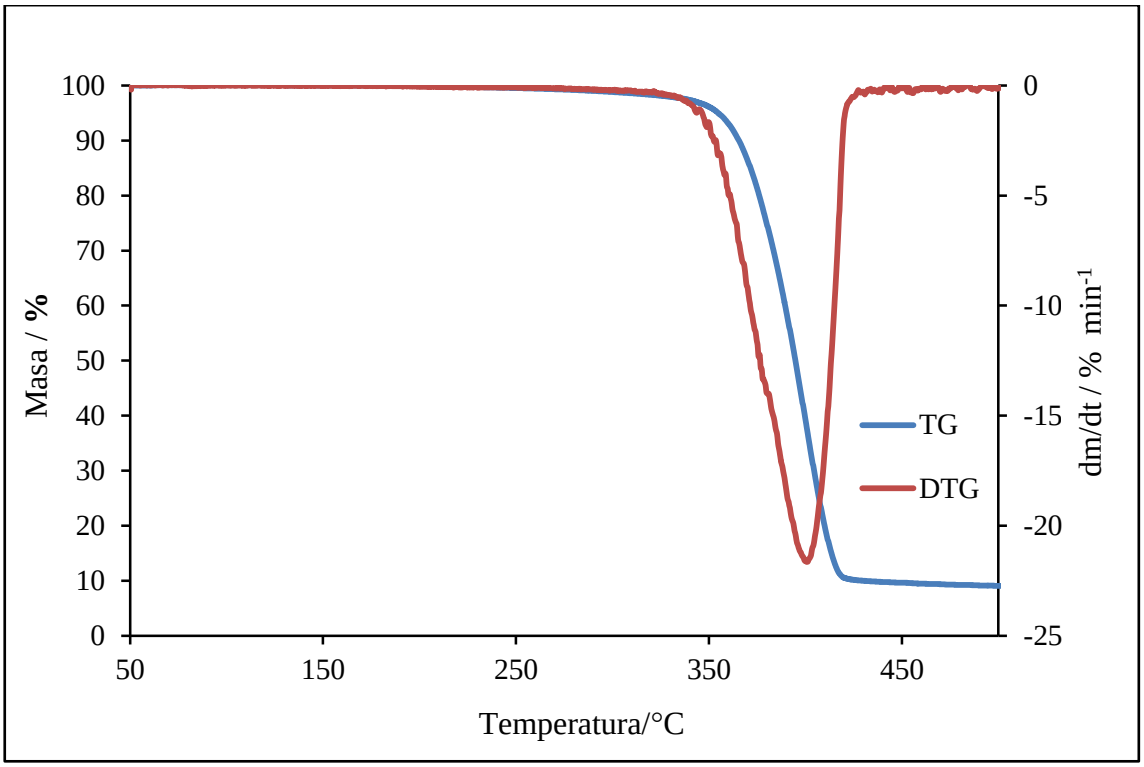
PEO10/15A	Hlađenje			
	$T_{p,c}$ / °C	$T_{m,c}$ / °C	$T_{k,c}$ / °C	ΔH_c / J g^{-1}
100/0	44	37	25	120
90/10	40	34	23	118
80/20	40	35	25	107
70/30	41	36	27	94
60/40	40	33	23	77
50/50	39	36	28	63
40/60	39	35	28	44
30/70	41	35	27	31
20/80	42	36	28	18
10/90	45	34	16	13
0/100	44	32	16	13

3.2. Termogravimetrijska analiza

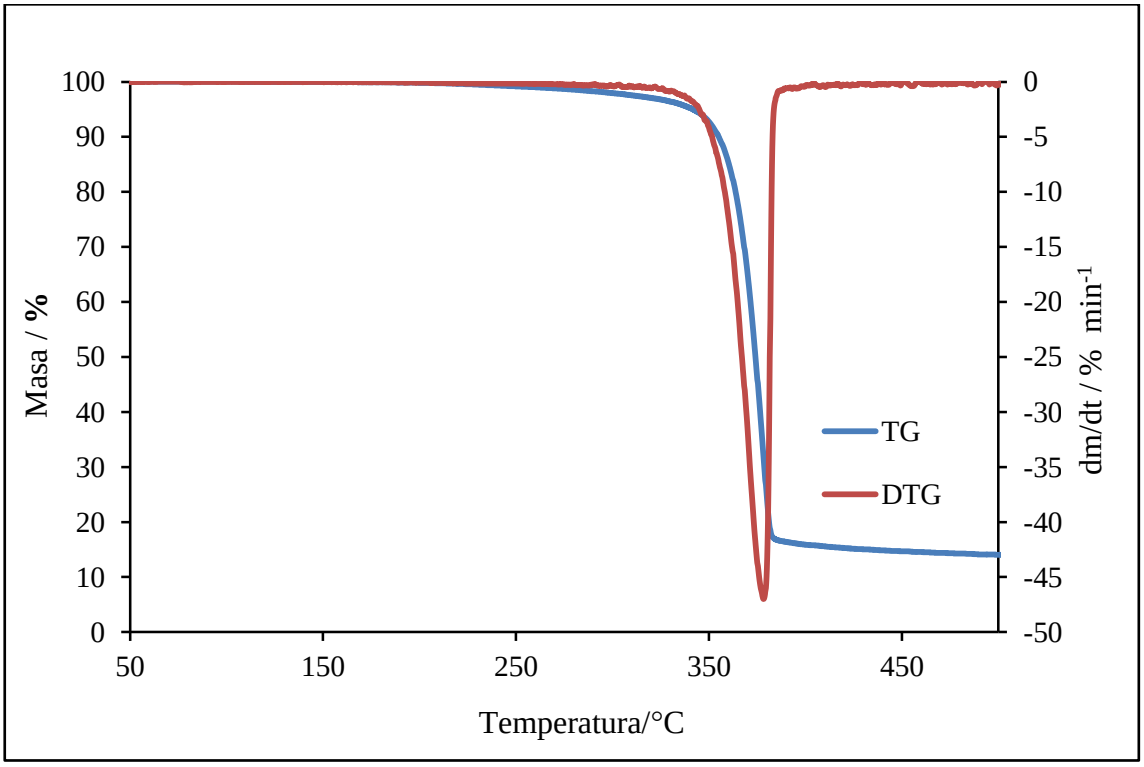
Na slikama 37-47 su prikazane snimljene TG (krivulja plave boje) i DTG (krivulja crvene boje) krivulje toplinske razgradnje uzoraka PEO10/15A. Značajke TG i DTG krivulja nalaze se u tablici 4.



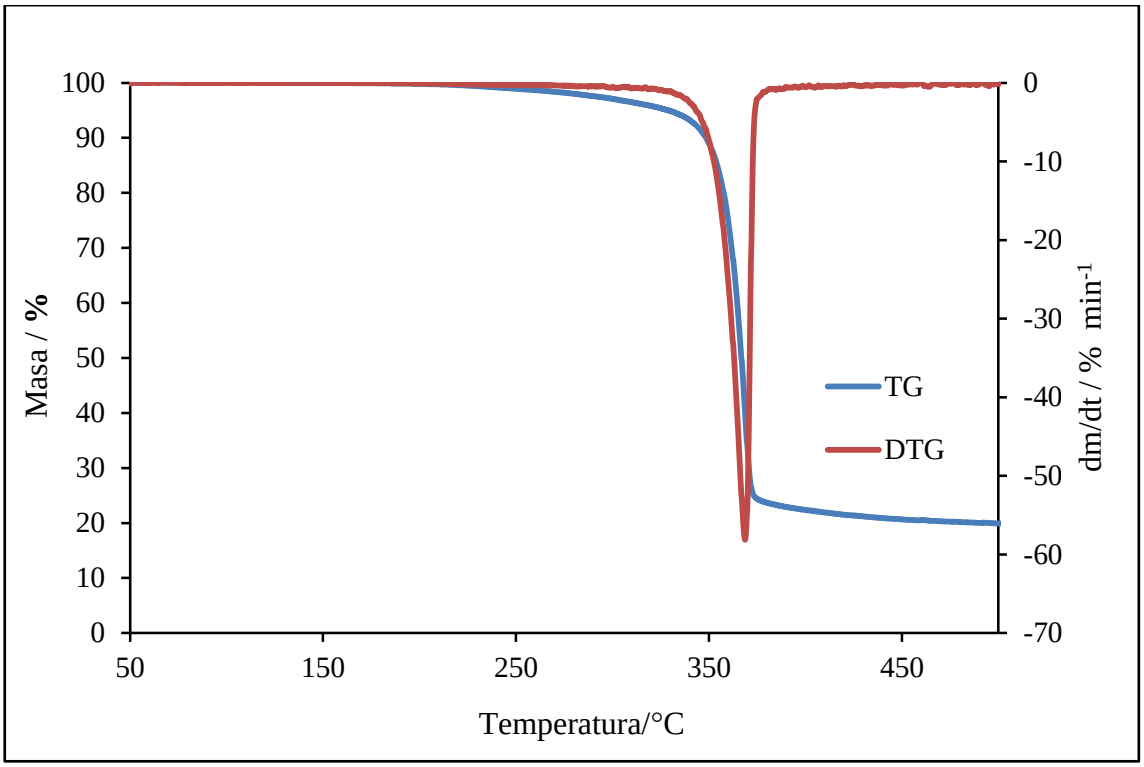
Slika 37. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10



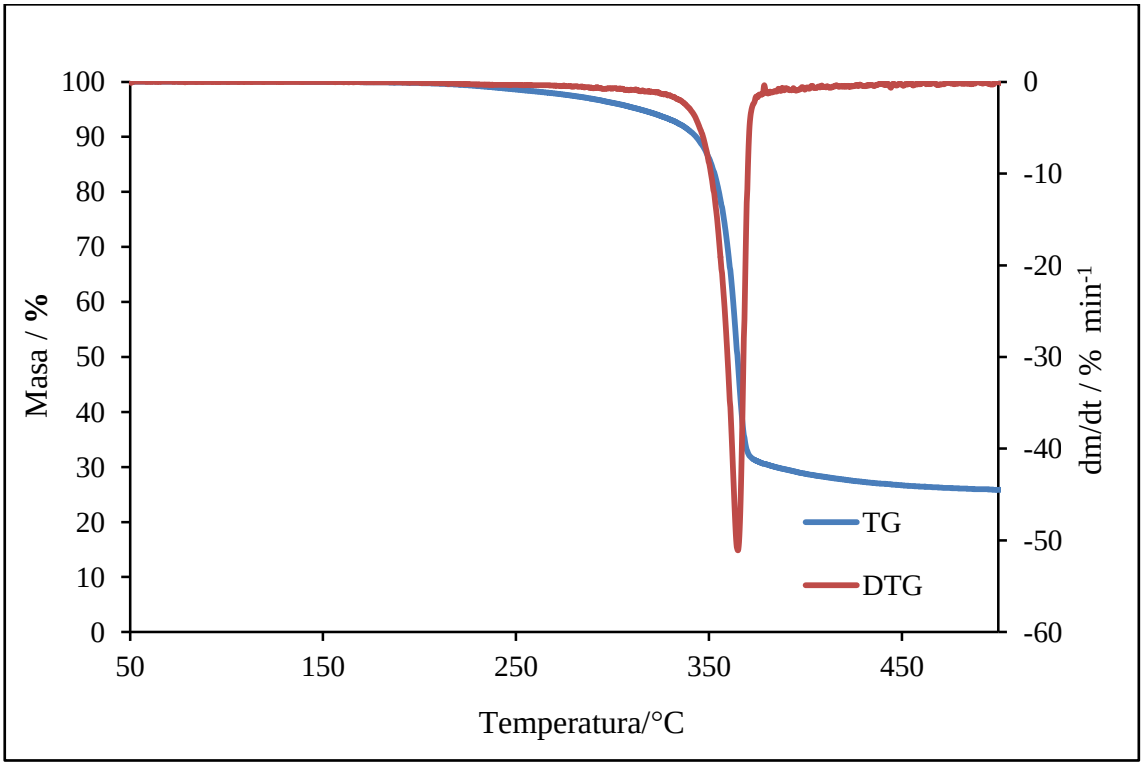
Slika 38. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/15A 90/10



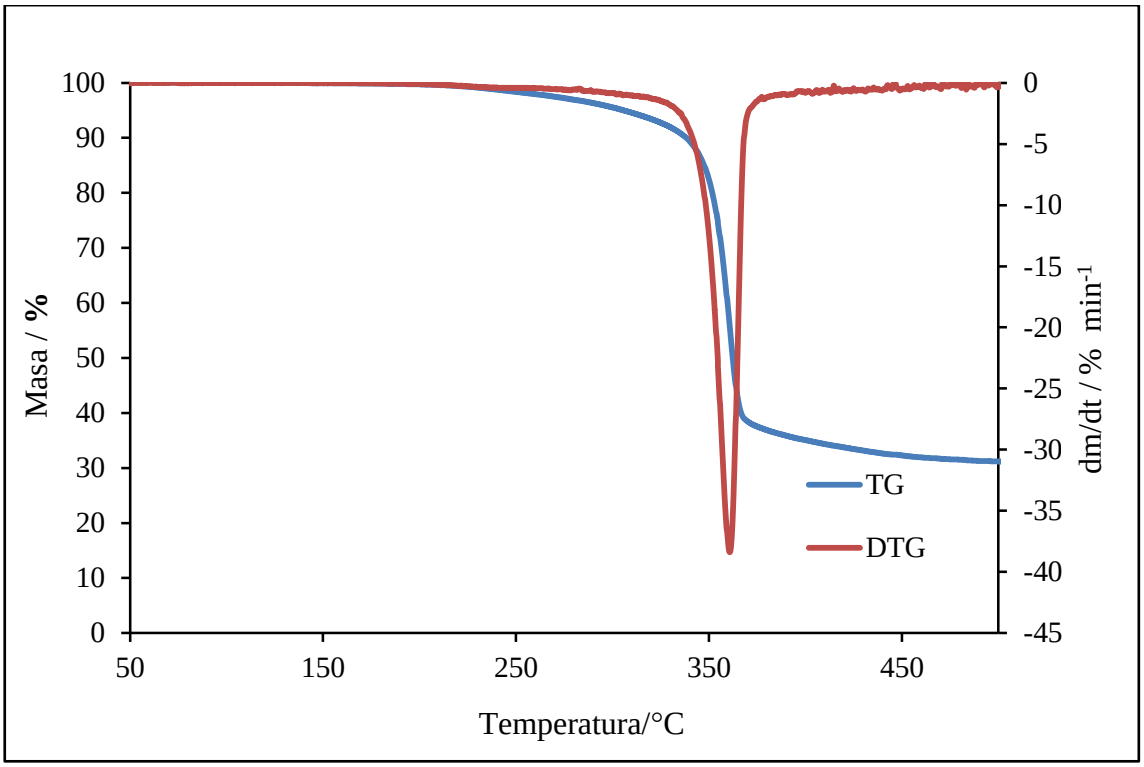
Slika 39. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/15A 80/20



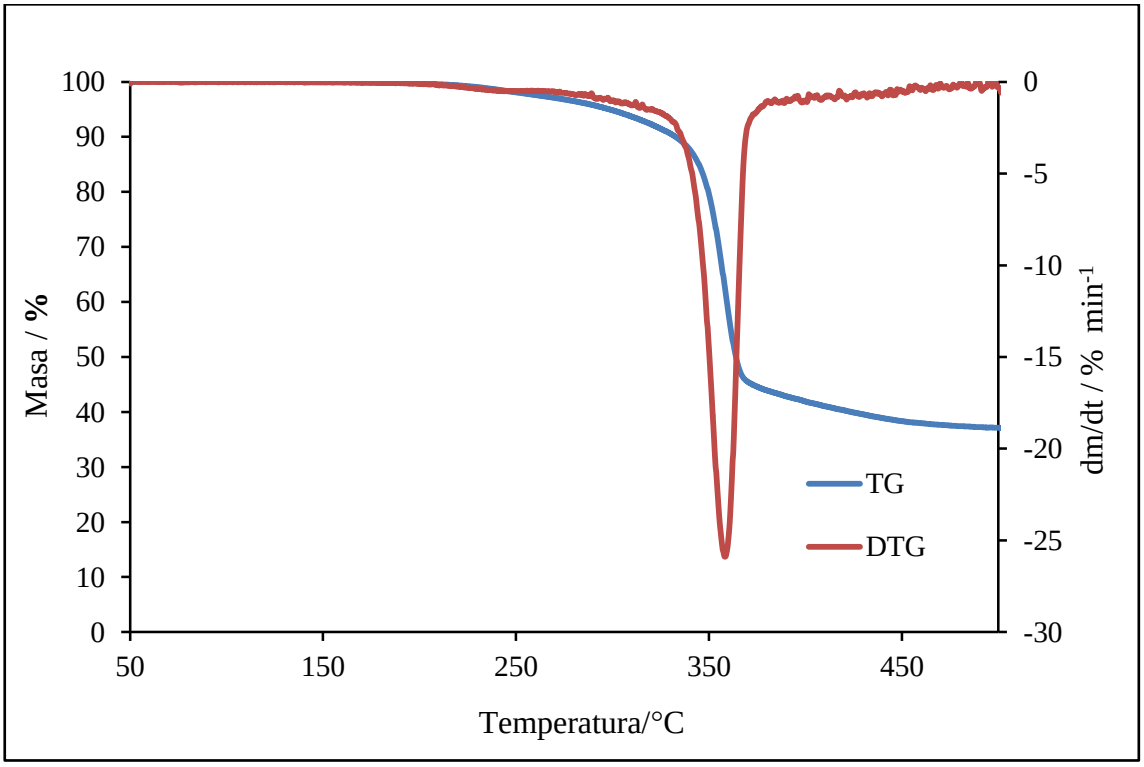
Slika 40. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/15A 70/30



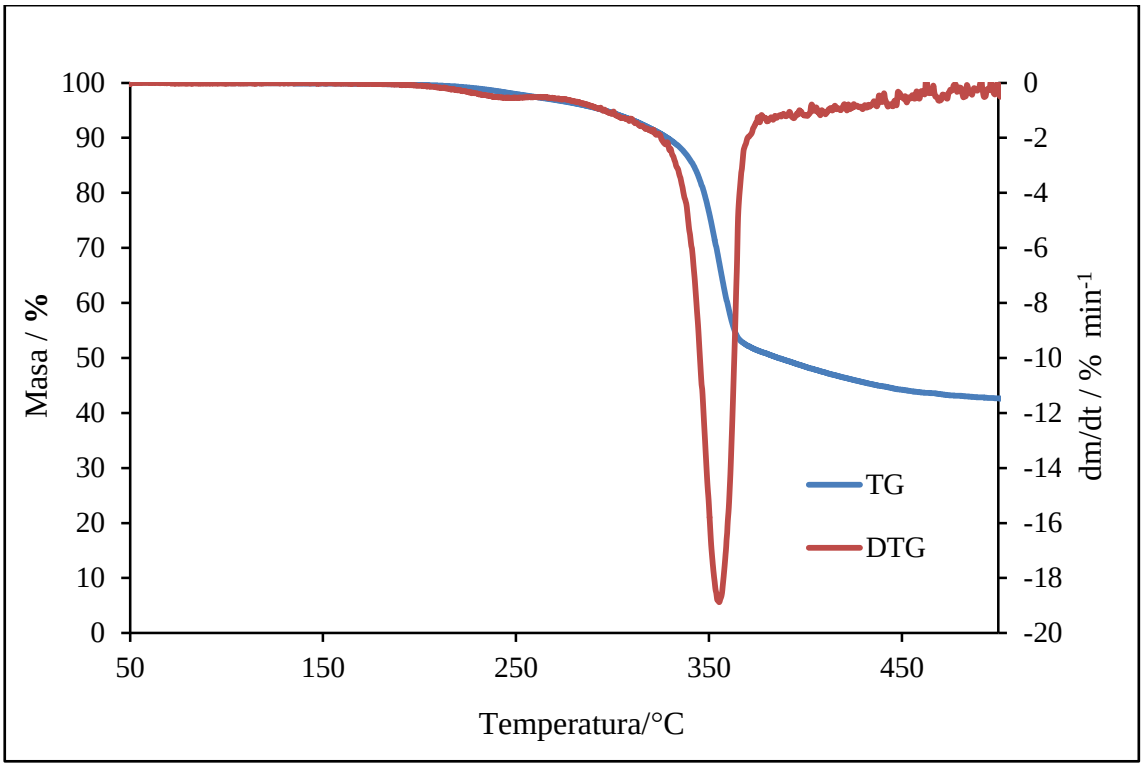
Slika 41. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/15A 60/40



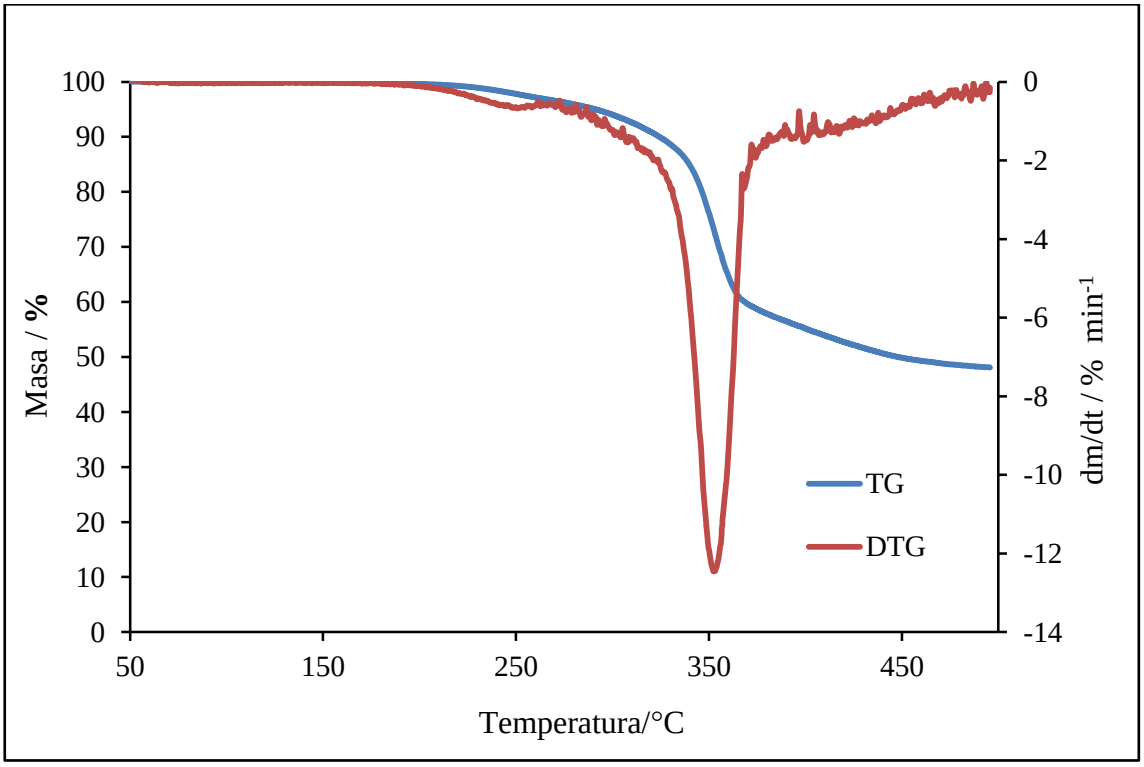
Slika 42. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/15A 50/50



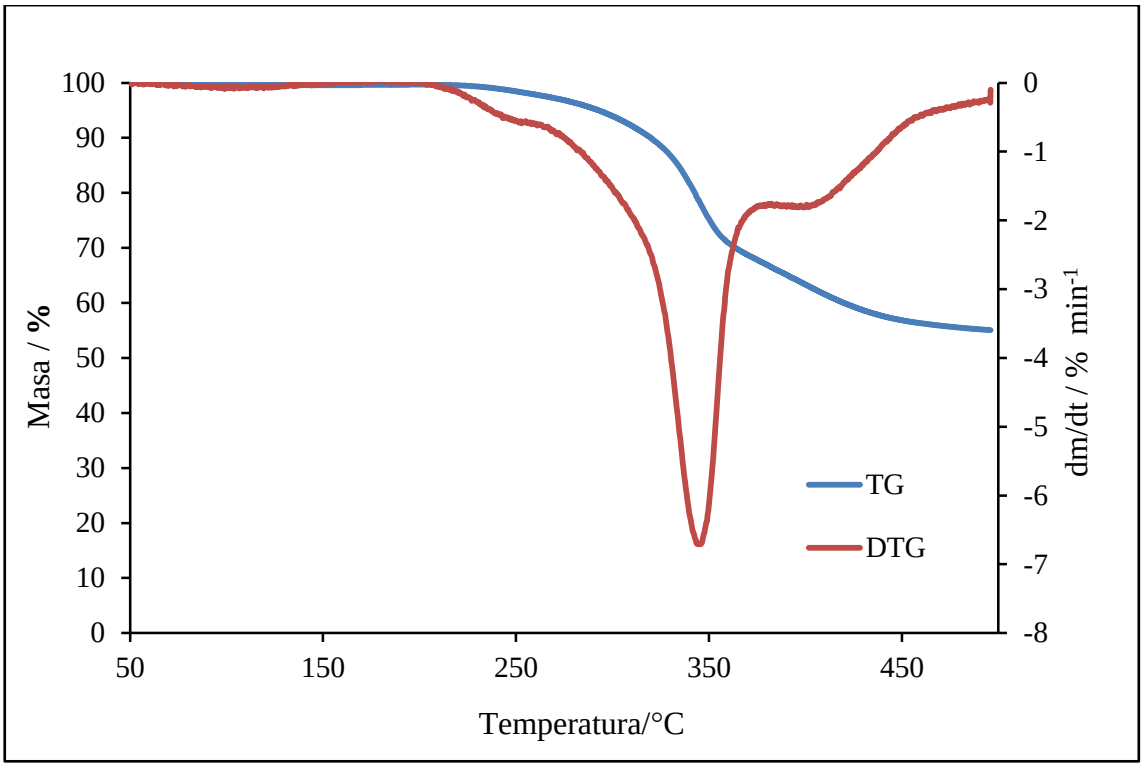
Slika 43. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/15A 40/60



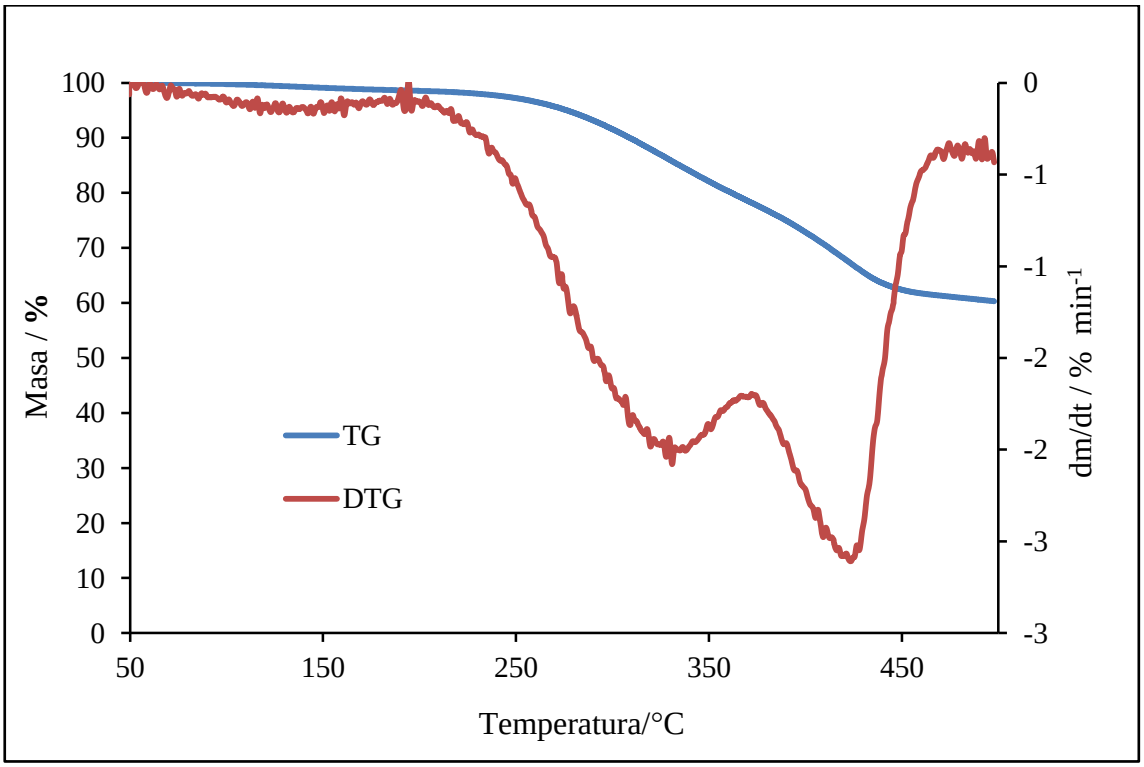
Slika 44. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/15A 30/70



Slika 45. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/15A 20/80



Slika 46. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO10/15A 10/90



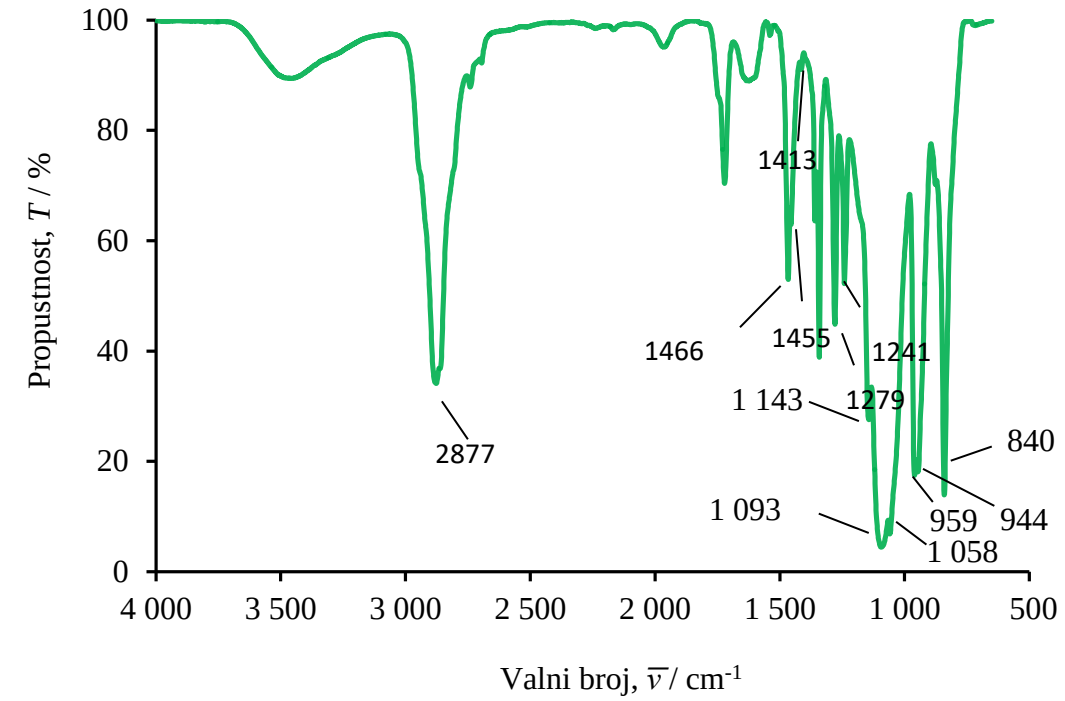
Slika 47. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka čistog 15A

Tablica 4. Značajke procesa neizotermne toplinske razgradnje PEO10/15A nanokompozita.

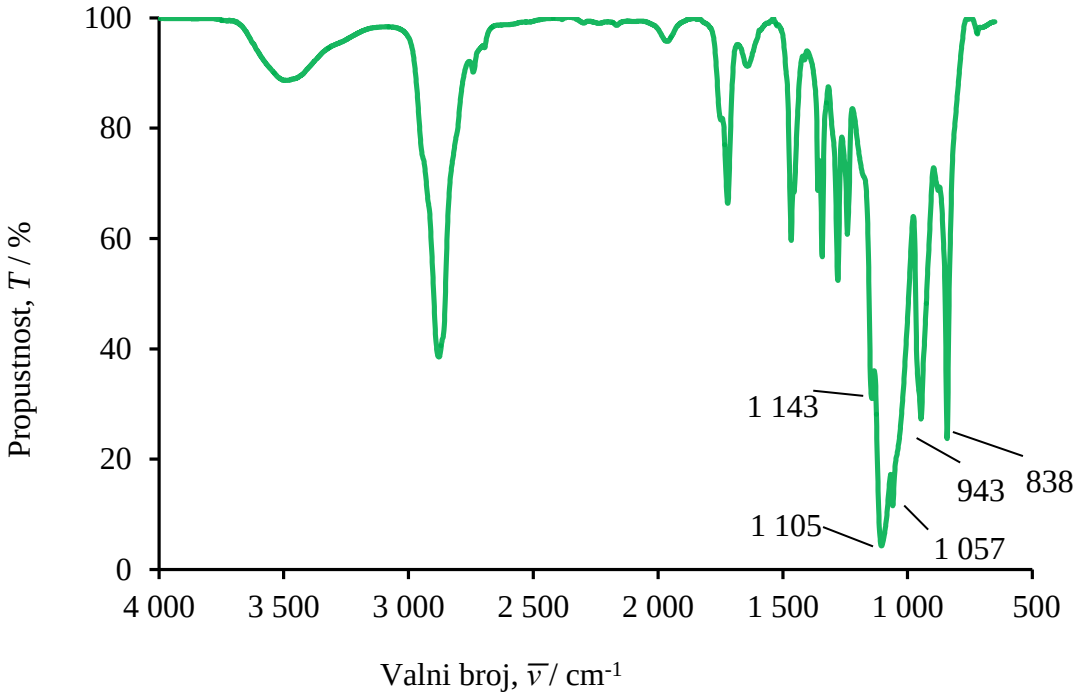
PEO10/15A	**10 °C min^{-1}**				
	T^o / °C	T_{max} / °C	R_{max} /% min^{-1}	m_{max}	m_f / %
100/0	380	403	25,7	42,05	3,2
90/10	369	401	21,6	36,97	9,0
80/20	362	378	47,0	31,43	14,0
70/30	356	369	58,2	39,86	19,9
60/40	354	365	51,1	49,50	25,8
50/50	345	361	32,8	55,64	30,7
40/60	341	358	25,0	61,41	35,6
30/70	221/337	240/358	0,52/16,8	98,5/69,3	97,2/42,7
20/80	218/328	248/353	0,59/12,5	98/73,2	97/48,1
10/90	222/314/379	246/345/400	0,5/6,6/1,8	98,5/75,1/63,1	98/68,69/55,1
0/100	261/79	329/424	1,98/2,59	86,2/67,1	77,9/60,3

3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

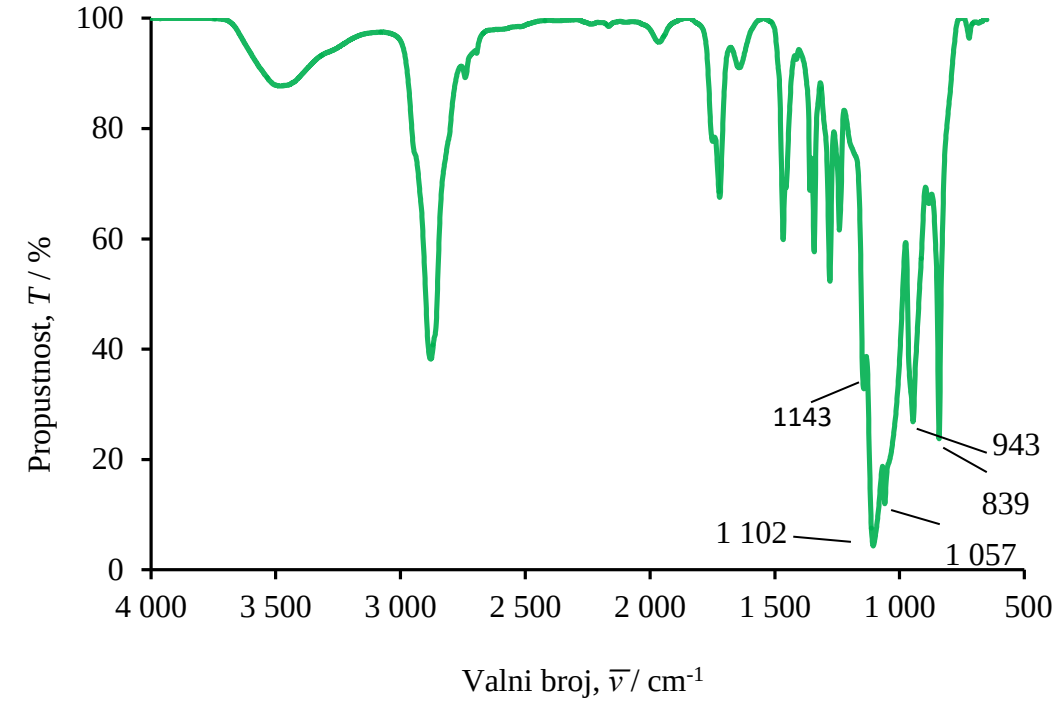
Na slikama 48-58 su prikazani spektri PEO10/15A nanokompozita dobiveni infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, korištenjem HATR tehnike. Uzorci nanokompozita su snimljeni 10 puta s rezolucijom od 4 cm^{-1}, a dobiveni spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.



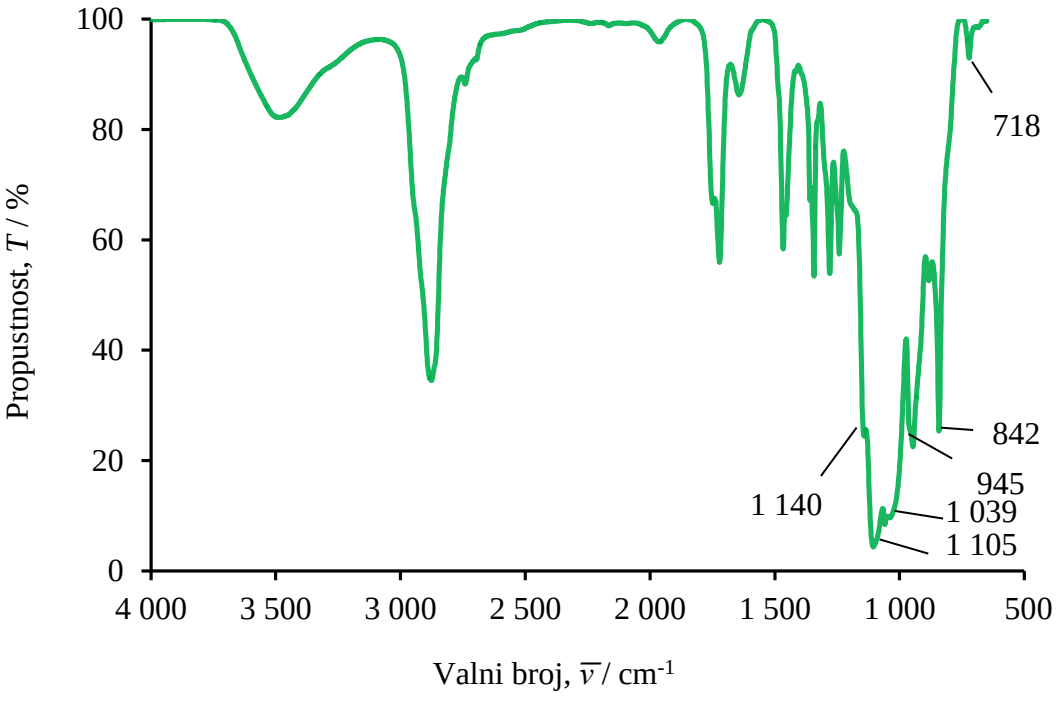
Slika 48. FT-IR spektar uzorka PEO10



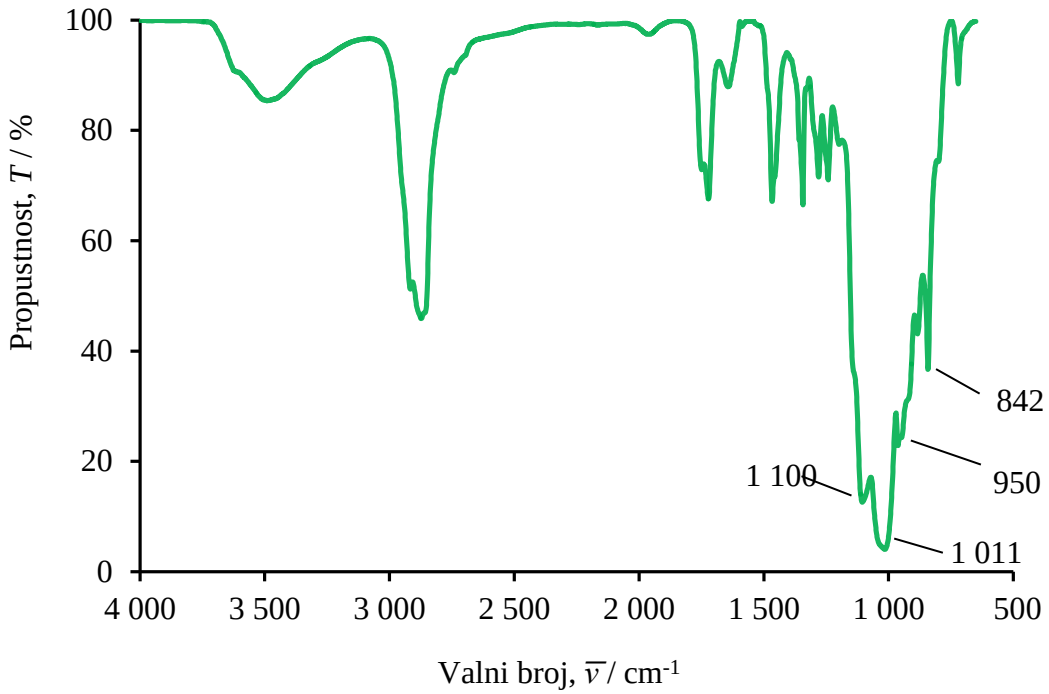
Slika 49. FT-IR spektar uzorka PEO10/15A 90/10



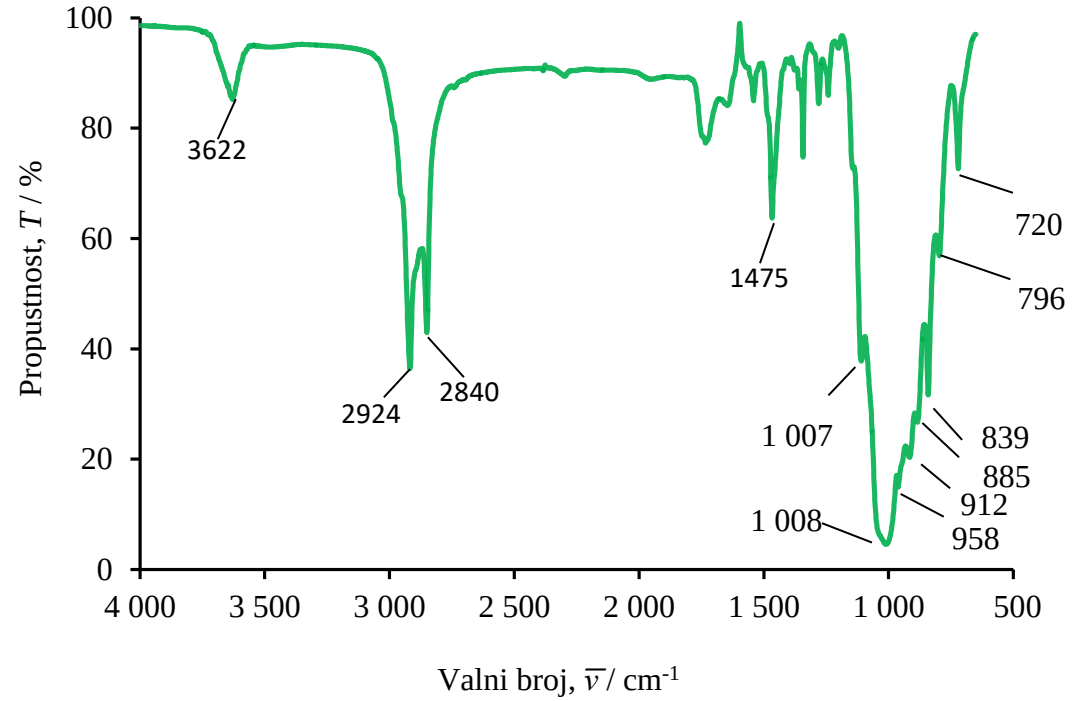
Slika 50. FT-IR spektar uzorka PEO10/15A 80/20



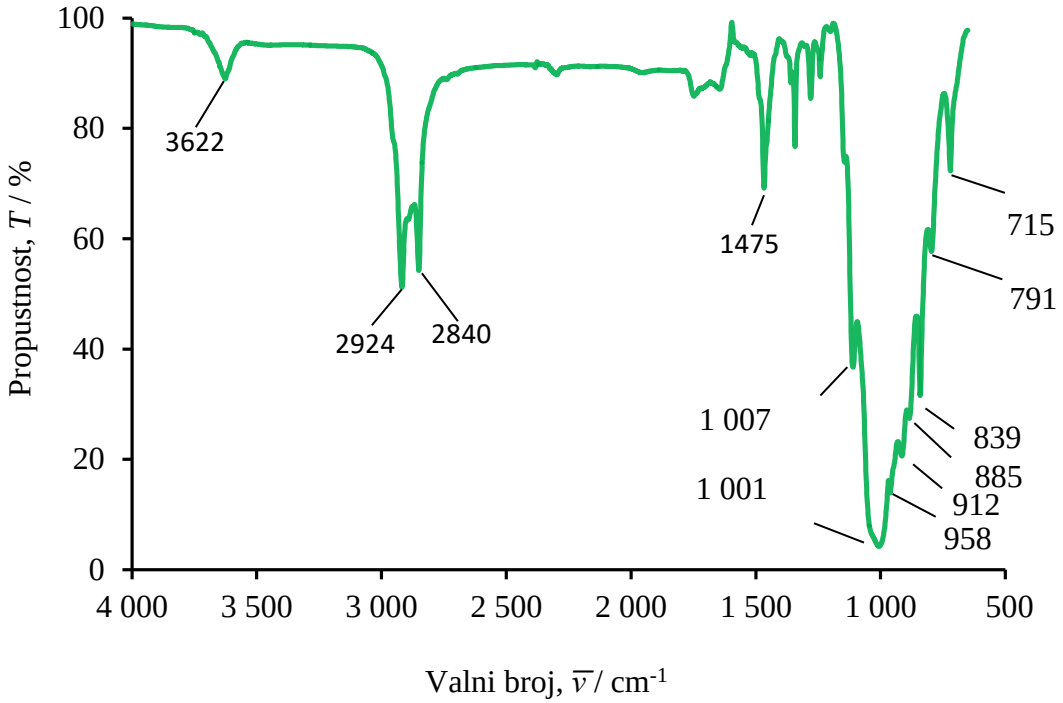
Slika 51. FT-IR spektar uzorka PEO10/15A 70/30



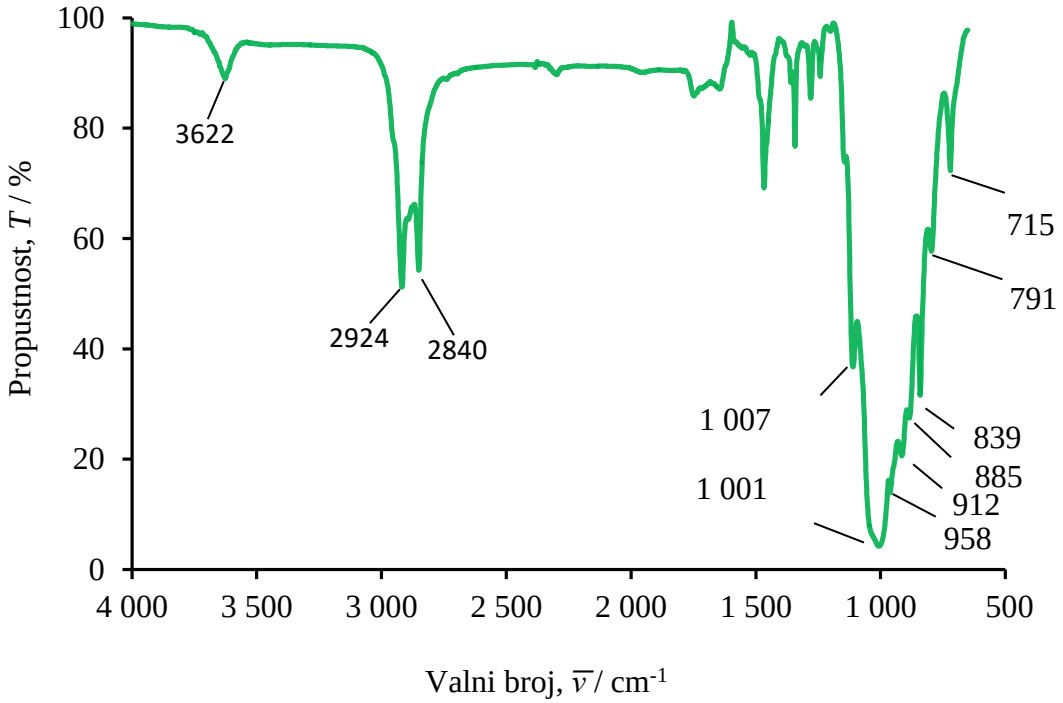
Slika 52. FT-IR spektar uzorka PEO10/15A 60/40



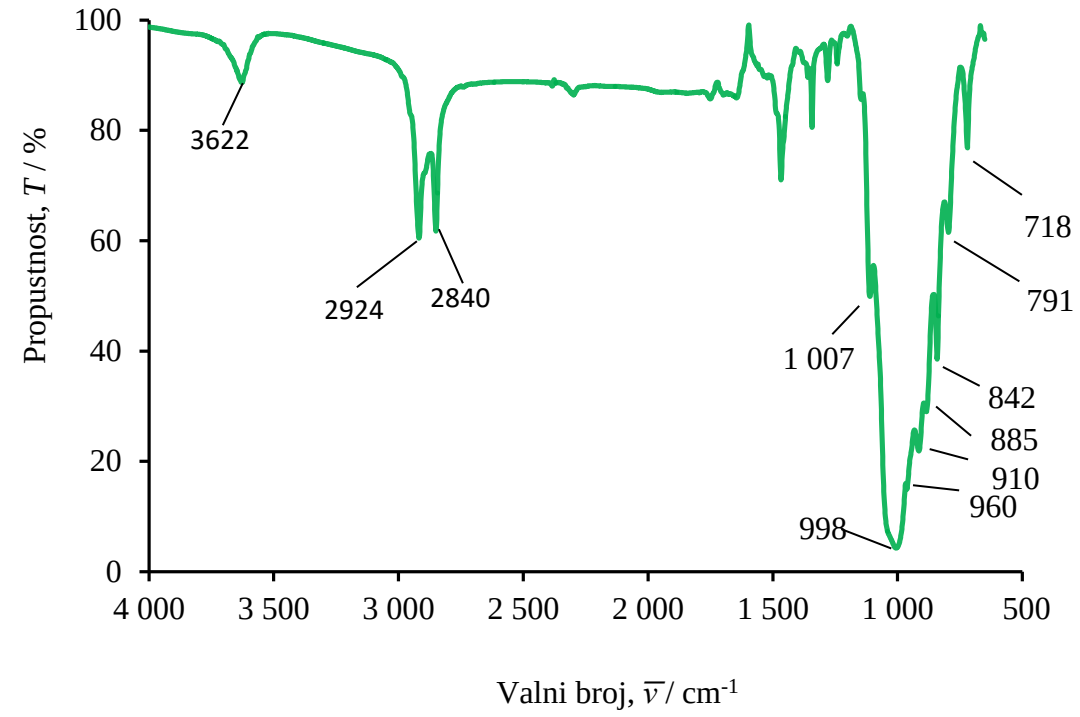
Slika 53. FT-IR spektar uzorka PEO10/15A 50/50



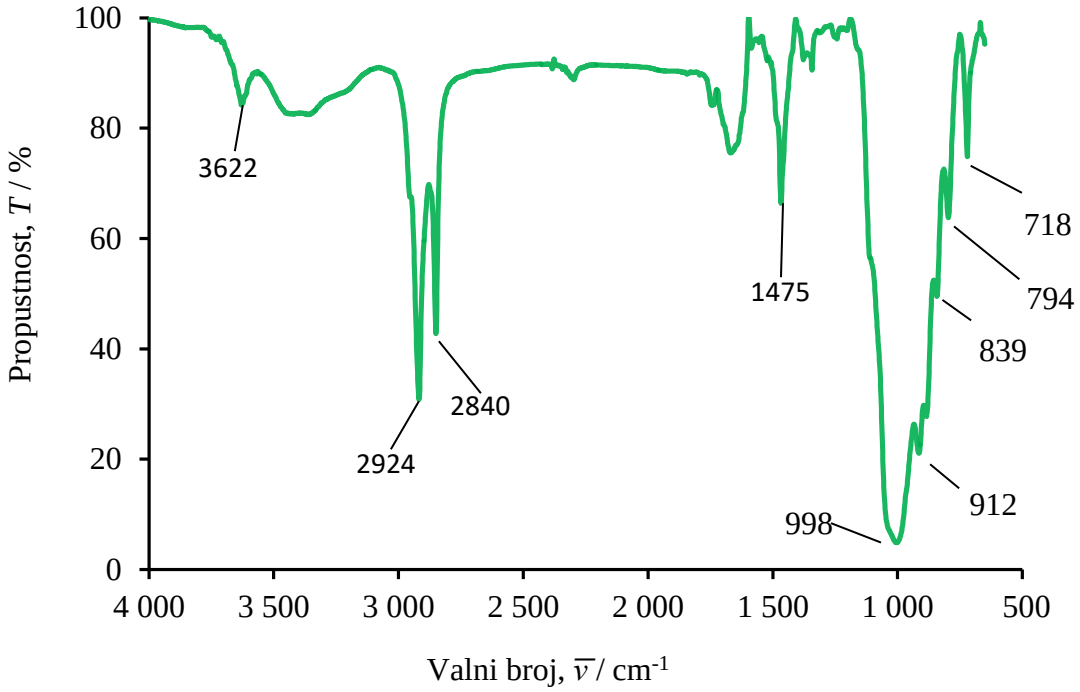
Slika 54. FT-IR spektar uzorka PEO10/15A 40/60



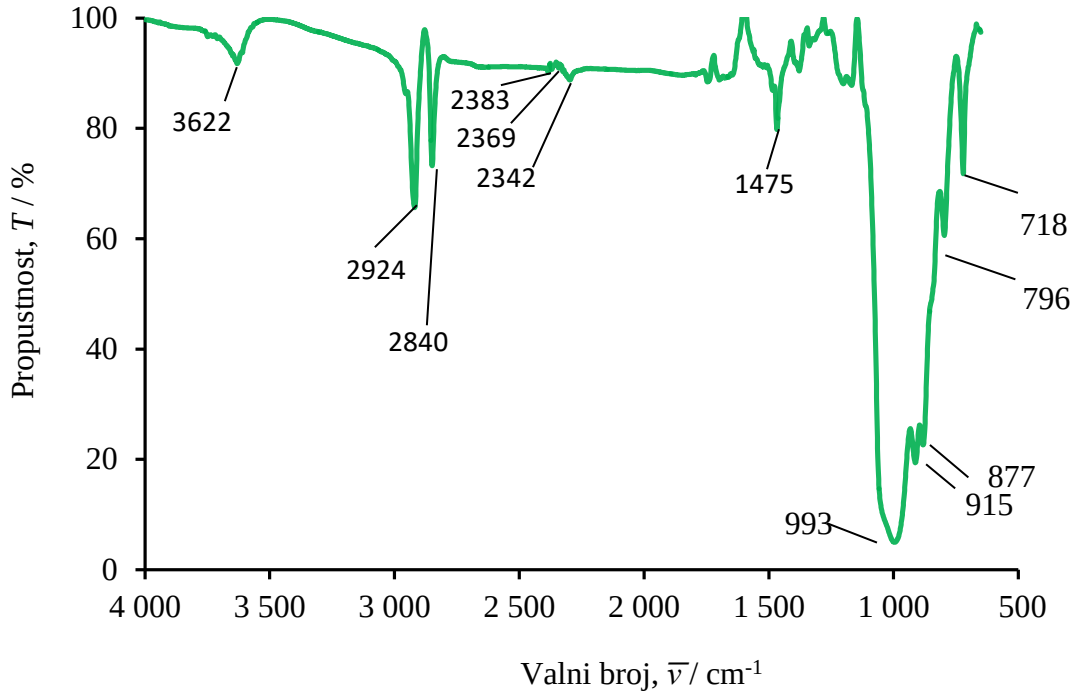
Slika 55. FT-IR spektar uzorka PEO10/15A 30/70



Slika 56. FT-IR spektar uzorka PEO10/15A 20/80



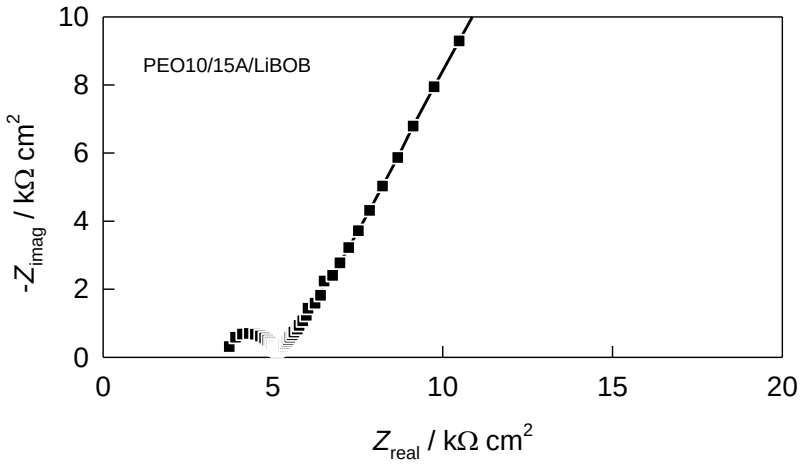
Slika 57. FT-IR spektar uzorka PEO10/15A 10/90



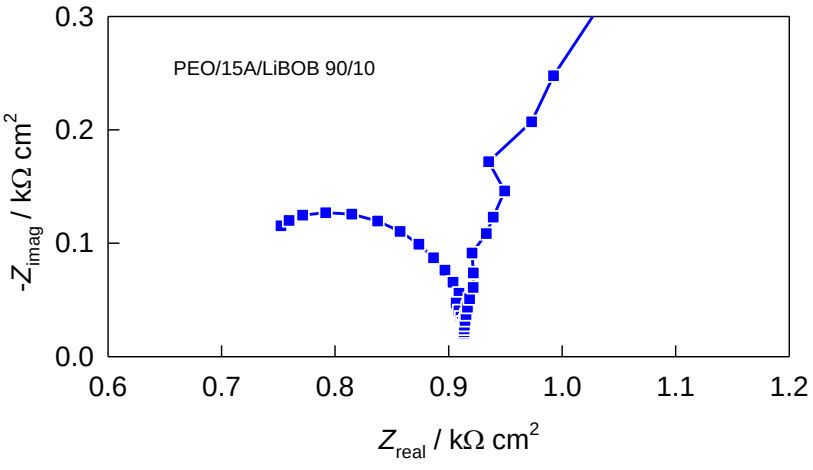
Slika 58. FT-IR spektar uzorka 15A

3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

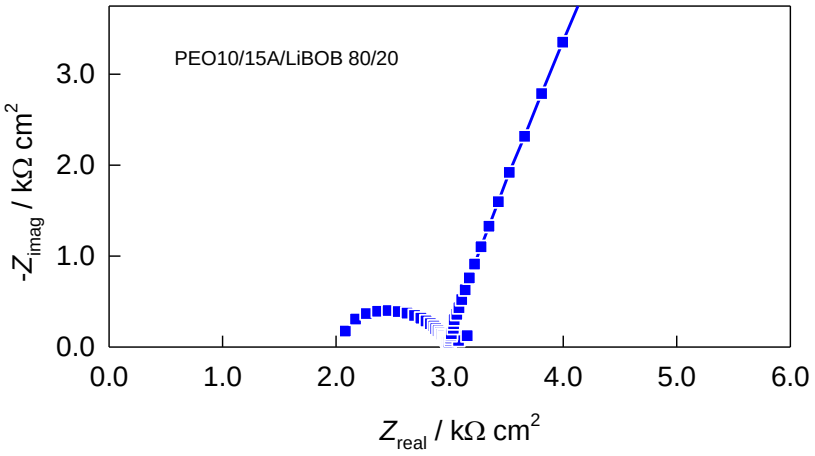
Na slikama 59-66 je prikazan Nyquistov prikaz elektrokemijski impedancijski spektara PEO10/15A nanokompozita. U tablici 5 su prikazane vrijednosti otpora i provodnosti uzoraka PEO10/15A/LiBOB. Na slici 67 je prikazana ovisnost ionske provodnosti uzoraka PEO10/15A/LiBOB o masenom udjelu punila 15A pri sobnoj temperaturi. Na slici 68 je prikazan ekvivalentni električni krug korišten za određivanje R_b.



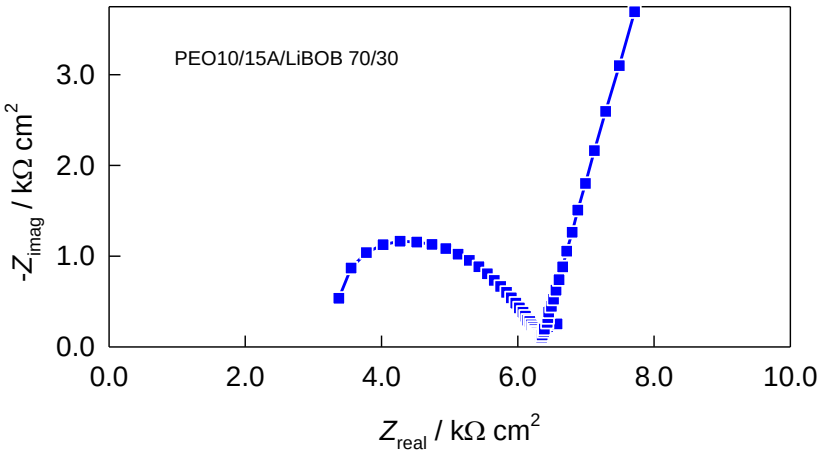
Slika 59. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO10/15A/LiBOB 100/0



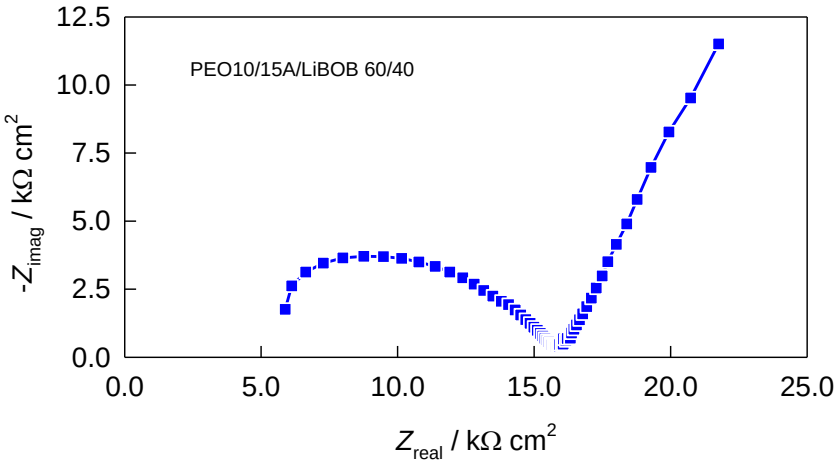
Slika 60. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO10/15A/LiBOB 90/10



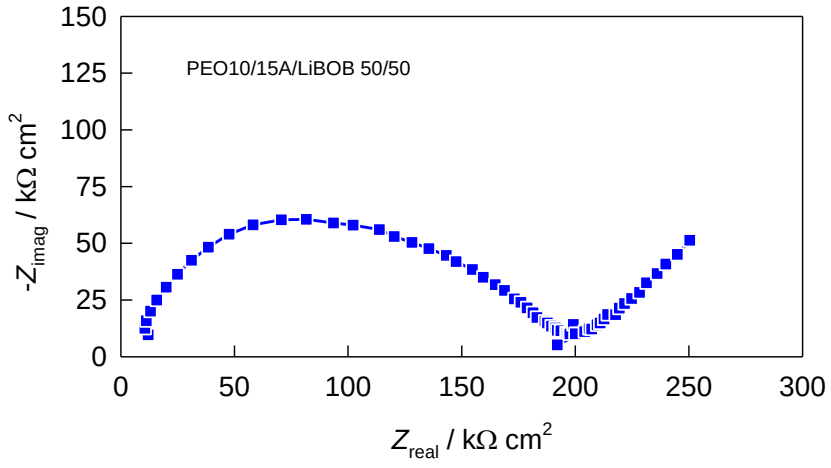
Slika 61. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO10/15A/LiBOB 80/20



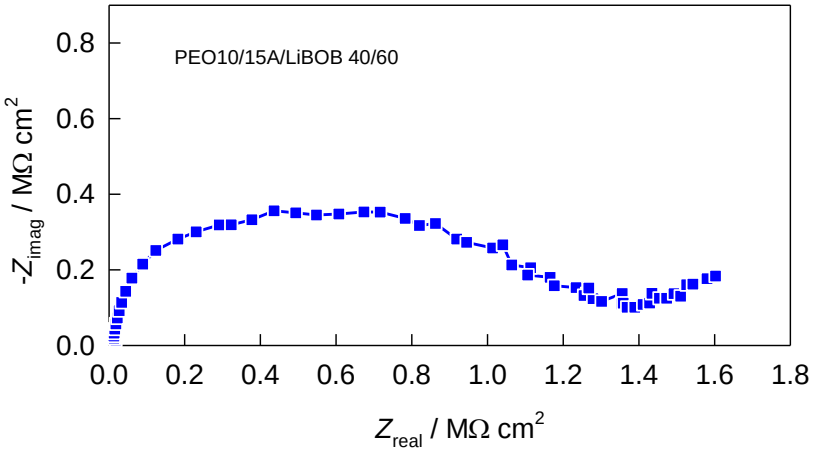
Slika 62. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO10/15A/LiBOB 70/30



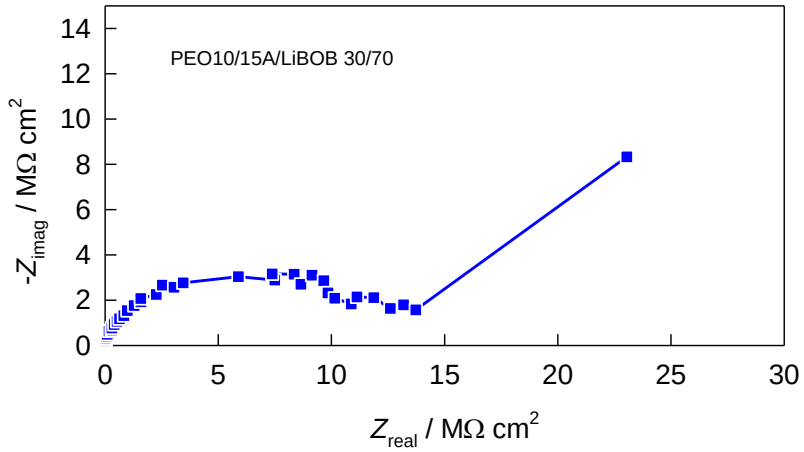
Slika 63. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO10/15A/LiBOB 60/40



Slika 64. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO10/15A/LiBOB 50/50



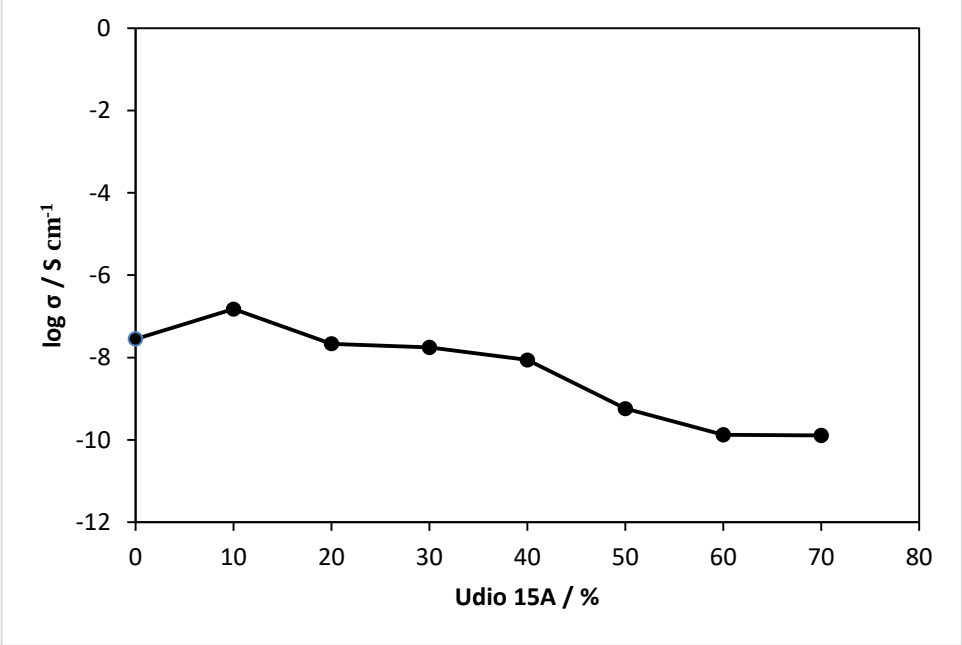
Slika 65 Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO10/15A/LiBOB 40/60



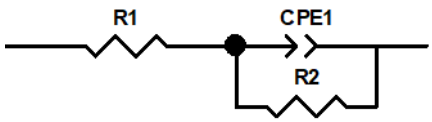
Slika 66. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara nanokompozita PEO10/15A/LiBOB 30/70

Tablica 5. Vrijednosti otpora i provodnosti uzoraka PEO10/15A/LiBOB.

w(15A) / %	R_1 / kΩ cm^2	R_2 / kΩ cm^2	R_b / kΩ cm^2	t / cm	σ / S cm^{-1}	log σ / S cm^{-1}
0	3655	1459	5114	0,144	$2{,}82\times10^{-8}$	-7,55
10	581	353	934	0,140	$1{,}5\times10^{-7}$	-6,82
20	2023	934	2957	0,064	$2{,}16\times10^{-8}$	-7,67
30	2923	3320	6243	0,110	$1{,}76\times10^{-8}$	-7,75
40	4034	11478	15512	0,135	$8{,}7\times10^{-9}$	-8,06
50	5964	177380	$1{,}83\times10^{5}$	0,105	$5{,}73\times10^{-10}$	-9,24
60	7855	1080000	$1{,}09\times10^{6}$	0,144	$1{,}32\times10^{-10}$	-9,89
70	0	1110000	$1{,}11\times10^{6}$	0,143	$1{,}29\times10^{-10}$	-9,89



Slika 67. Ionska provodnost uzoraka PEO10/15A/LiBOB polimernog nanokompozita s različitim masenim udjelima punila (15A) pri sobnoj temperaturi



Slika 68. Ekvivalentni električni krug

4. RASPRAVA

4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Mjerenja su provedena korištenjem Mettler Toledo 823^e kalorimetra i STAR^e softwarea. Rezultati DSC mjerenja su uzeti iz drugog zagrijavanja kako bi se eliminirala toplinska prošlost i morfologija uzorka koja znantno utječe na karakteristike DSC krivulja. Normalizirana DSC krivulja izvornog PEO10 pokazuje jednu endotermu (slika 26), odnosno jedno talište s vrijednostima: $T_{p,t}$= 59 °C, $T_{m,t}$= 73 °C i $T_{k,t}$= 81 °C (tablica 2). DSC krivulja čistog Cloisite15A (slika 36) pokazuje da se taljenje organskog modifikatora događa pri $T_{p,t}$= 26 °C, $T_{m,t}$= 48 °C i $T_{k,t}$= 58 °C.[15] DSC krivulje drugog zagrijavanja pokazuju da se kod nanokompozita PEO10/15A s udjelom do 60 mas. % 15A (slike 27-32) pojavljuje jedno talište što predstavlja taljenje kristalne faze PEO10. U slučaju PEO10/15A nanokompozita s udjelom ≥ 70 mas. % 15A uočavaju se dvije endoterme, tj. dva tališta (slike 33-35). Kao dodatni dokaz navedenom mogu poslužiti krivulje prvog zagrijavanja u kojem je preklapanje dvaju tališta očito, a naziru se već pri 40 mas % 15A (slika 30). Talište koje se javlja pri nižoj temperaturi je uzrok endotermnog ometanja glinom vezanih alkilamonijevih kationa.[16] Endoterme koje se javljaju pri višim temperaturama se odnose na taljenje kristalne faze PEO10 i prisutne su kroz cijelo područje masenih udjela PEO10 što znači da se i pri vrlo malim udjelima PEO10 nalazi izvan praznina slojevitih silikata, tj. nije se interkalirao[16]. Vrijednost $T_{p,t}$ kod svih uzoraka variraju između 59 i 58 °C što je u granicama nepouzdanosti mjerenja (tablica 2), dok su vrijednosti $T_{m,t}$ i $T_{k,t}$ niže kod svih PEO10/15A uzoraka u odnosu na izvorni PEO10 (izuzev uzoraka s 10 i 40 mas. % 15A) (tablica 2). Navedeno pokazuje da dodatak punila 15A značajnije ne utječe na talište PEO10.

Toplina taljenja (ΔH_t) izvornog PEO10 iznosi 132,4 J g^{-1}, a toplina taljenja nanokompozita se smanjuje s povećanjem udjela 15A (tablica 2). Primjenom jednadžbe (1), iz vrijednosti ΔH_t su izračunati stupnjevi kristalnosti (X_c) svih uzoraka (tablica 2).

Rezultati istraživanja nanokompozita DSC-om pokazuju da porastom količine Cloisite15 A dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti, ali da ipak ne dolazi do znatnijih promjena. Međutim, potrebno je uzeti u obzir da ≥ 70 mas. % 15A dolazi do spomenutog preklapanja dviju endotermi te izračunavanje stupnja kristalnosti prema jednadžbi (1) za nanokompozite s ≥ 70 mas. % 15A mogu dovesti do pogrešnog zaključka. Stoga, može se pretpostaviti da su vrijednosti za stupanj kristalnosti ≥ 70

mas. % 15A niže u odnosu na one izračunate. Stupanj kristalnosti PEO10 poprima najnižu vrijednost za uzorak s 90 mas. % 15A.

Vrijednosti stakliša, izražene kao: $T_{ep,g,}$ $T_{m,g,}$ $T_{ek,g}$; dodatkom 15A su blago snižene u odnosu na čisti PEO10 (tablica 2).Utjecaj punila 15A na proces kristalizacije PEO10 određen je nakon prvog zagrijavanja iz krivulja hlađenja (tablica 3). Dodatkom 15A kristalizacija počinje nešto kasnije (vrijednosti $T_{p,c}$ su do 5 °C niže u odnosu na čisti PEO10), ali i završava kasnije (vrijednosti $T_{m,c}$ i $T_{k,c}$ su do 5 odnosno 9 °C niže u odnosu na izvorni PEO10). Navedeno dokazuje da se punilo 15A vjerojatno aglomerira u matrici PEO10, što rezultira smanjenjem slobodne površine, sporije kristalizacije te ograničenjem gibanja polimernih lanaca uzrokovanih glinenim slojevima. Toplina kristalizacije (ΔH_c) pokazuje smanjenje s porastom udjela 15A (tablica 3) što upućuje da dolazi do smanjenja kristalnosti PEO10.[17]

4.2. Dinamička termogravimetrijska razgradnja

Analiza uzoraka provedena je dinamičkom termogravimetrijskom analizom s ciljem dobivanja podataka o utjecaju punila 15A na toplinsku razgradnju čistog PEO10. Mjerenja su se odvijala u temperaturnom području 50-500 ^oC brzinom zagrijavanja 10 $^oC\ min^{-1}$ u struji dušika. Dinamička toplinska razgradnja izvornog PEO10 se odvija u temperaturnom području 320-450 °C kroz jedan razgradni stupanj što se očituje pojavom jednoga pika na DTG krivulji (slika 37).

Razgradnja čistog 15A se odvija u tri stupnja što se očituje pojavom tri pika na DTG krivulji (slika 47). Uočeni gubitak mase u temperaturnom području 50-200 °C se može pripisati uklanjaju vode koja se nalazi između slojeva silikata, odnosno dehidrataciji. Gubitak mase u temperaturnom području 200-460 °C odgovara razgradnji organskih spojeva i očituje se kao dva pika koja se preklapaju upućujući da je mehanizam otpuštanja organskih komponenta različit (slika 36)[18,19]. Općenito, toplinska razgradnja organskih molekula se događa na mjestima s najmanjom energijom disocijacije veze.[20]

Neizotermna (dinamička) toplinska razgradnja PEO10/15A nanokompozita s udjelom Cloisite15A do 60 mas. % odvijaja se u jednom razgradnom stupnju što se očituje pojavom jednog pika na DTG krivuljama (slike 38-43). Daljnjim dodatkom Cloisite15A (≥70 mas.%) do izražaja dolaze dodatni pikovi razgradnje organskog modifikatora.

Tablica 4 prikazuje značajke procesa neizotermne toplinske razgradnje koje govore o utjecaju dodatka Cloisite15A na toplinsku postojanost PEO10. U odnosu na čisti PEO10

(T^o = 380 ^oC) temperatura početka razgradnje (T^o) nanokompozita se smanjuje s povećanjem mas. % 15A i poprima najnižu vrijednost (T^o = 314 ^oC) pri 90 mas. % 15A. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) smanjuje se povećanjem mas. % 15A i najnižu vrijednost poprima pri 90 mas. % 15A. Iz podataka se da zaključiti da dodatak punila smanjuje toplinsku postojanost PEO10. Navedeno upućuje da dodatkom punila je onemogućen nastanak dispergirane strukture, što rezultira pogoršanjem toplinske stabilnosti. Također, porastom količine nanopunila povećava se vjerojatnost stvaranja nakupina čestica nanopunila u aglomerate. Ova struktura unutar polimerne matrice može lokalno akumulirati toplinu iz vanjskog izvora i tako utjecati na raniji početak procesa toplinske razgradnje.

Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje, R_{max} (tablica 4) pokazuju smanjenje dodatkom 15A do 10 mas. %, a zatim ponovo počinju rasti, da bi se se pri dodatku 15A ≥ 40 mas. % ponovo počele smanjivati. Promjene u ponašanju R_{max} ukazuju na moguće promjene mehanizma toplinske razgradnje PEO10 u prisutnosti 15A.

Vrijednost ostatne mase (m_f) povećava se povećanjem mas. % 15A što se može pripisati toplinskoj stabilnosti ovog punila.[15]

4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Ponašanje PEO10 unutar silikatnih slojeva punila te interakcije između lanaca PEO10 i organskih kationa unutar galerije punila 15A mogu se odrediti primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom. Snimanje uzoraka je provedeno HATR tehnikom u području od 4000-650 cm^{-1} jer se u tom području odvijaju glavne molekulske vibracije pri kojima dolazi do istezanja i savijanja veza.

FTIR spektar organski modificirane gline Cloisite15A pokazuje vrpcu pri ~3622 cm^{-1} (istezanje nesmetane OH-skupine iz gline), 993 cm^{-1} (istezanje Si–O–Si) i 915 cm^{-1} (Al–OH–Al istezanje) (slika 58). Vrpca pri ~ 915 cm^{-1} je pomaknuta u odnosu na prirodni CloisiteNa^+ (911 cm^{-1}) što ukazuje da dolazi do interakcije modificiranih iona iz strukture gline s OH-skupinama unutar Cloisite15A. Vrpce pri 2924, 2840 i 1475cm^{-1} odgovaraju C–H vibracijama metilenskih grupa (asimetrično istezanje, simetrično istezanje i savijanje koje potječu iz kemijske strukture surfaktanta).[21] Vrpca pri ~ 3620 cm^{-1} gotovo ne postoji kod uzoraka s nižim masenim udjelima 15A što je vjerojatno posljedica interkalacije PEO10 između slojeva 15A, pa može doći do interakcije između kisika iz PEO10 i slobodnih OH-skupina. Vrpce pri 2924 i 2840 cm^{-1} se spajaju u jedan

pik pri udjelima 15A ispod 50 mas. %. U nanokompozitima s više od 40 mas. % Cloisite15A se ponovno uočavaju pikovi koji odgovaraju slobodnim OH-skupinama te pikovi pri ~ 2924 i ~ 2840 cm^{-1}.

PEO10 je polimer visokog stupnja kristalnosti, a njegove makromolekule zauzimaju spiralnu ili helikoidalnu konformaciju u kristalnom stanju. Sedam $–CH_2CH_2O-$ jednica je raspoređeno u dva zavoja spirale koji čine tzv. uzvojnicu ili heliks.

Izvorni PEO10 pokazuje vrpcu između 3700-3000 cm^{-1}, koja je posljedica vlage prisutne u PEO10 (slika 48). Vlaga je prisutna u uzorcima s dodatkom 15A do 40 mas. %.

Vrpce pri 2943 cm^{-1} ukazuju na CH_2 asimetrično rastezanje, vrpce pri 2877 cm^{-1} na CH_2 simetrično rastezanje. Na savijanje CH_2 veze ukazuju vrpce pri 1466 cm^{-1} i 1454 cm^{-1}. Vrpca pri 1413 cm^{-1} ukazuje na CH_2 simetrično savijanje izvan ravnine dok vrpce pri 1279 cm^{-1} i 1241 cm^{-1} ukazuju na uvijanje CH_2 veze. U području 1000-700 cm^{-1} se nalaze CH_2 njihajne vibracije koje su posebno osjetljive na konformacijske promjene. Prisutnost dviju vrpci, oko 945 i 840 cm^{-1}, kod čistog PEO10 se pripisuju njihajnim vibracijama CH_2 skupina u tzv. *gauche* konformaciji (slika 48). Intenzitet tih pikova smanjuje se dodatkom punila 15A. Vrpca pri 945 cm^{-1} pokazuje smanjenje intenziteta porastom masenog udjela 15A te ona potpuno isčezava kod uzoraka PEO10/15A s više od 40 mas. % 15A, dok je vrpca pri 840 cm^{-1} ipak prisutna u uzorku s 90 mas. % Cloisite15A. Iz navedenoga se zaključuje da dodatak 15A utječe na konformaciju PEO10, tj. da je došlo do iskrivljenja spiralne konformacije PEO10. Čisti PEO10 pokazuje tri intenzivna pika pri 1143 cm^{-1}, 1093 cm^{-1} i 1058 cm^{-1}. Prva dva pika odgovaraju C-O-C savijanju, dok treći pik odgovara C-O savijanju. Povećanjem mas.% 15A, u uzorcima dolazi do slabljenja intenziteta navedenih pikova te konačno do njihovog spajanja u jedan širi pik pri udjelima 15A $\geq$ 40 mas. %. Opisano ukazuje na promjenu kristalnosti kod PEO10 te je to u skladu s rezultatima dobivenim metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije.

4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Za ispitivanje utjecaja punila 15A na ionsku provodnost PEO10 korištena je metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Na slikama 59-66 je Nyquistov prikaz impedancijskih spektara PEO10/15A/LiBOB polimernih nanokompozita. Za polimerni nanokompozit, Nyquistov prikaz pokazuje polukrug s centrom ispod realne osi koji pri

niskim frekvencijama prelazi u pravac s nagibom od oko 45°. Radijus polukruga ovisi o sastavu nanokompozita, tj. mas. % 15A. Impedancijski spektri usklađeni su ekvivalentnim električnim krugom. Mjesto gdje kapacitivni polukrug siječe realnu os impedancije predstavlja otpor elektrolita R_b. Vrijednosti R_b određene su matematičkim usklađivanjem za sve uzorke (tablica 5) korištenjem ekvivalentnog električnog kruga sa slike 68. Iz rezultata je vidljivo da je maksimalna ionska provodnost postignuta kod 10 mas. % 15A ($1{,}5 \cdot 10^{-7}$ S cm^{-1}) te da daljnjim povećanjem mas. % 15A dolazi do smanjenja provodnosti. Provodnost uzoraka iznad 10 mas. % 15A niža je od provodnosti PEO10/LiBOB ($2{,}82 \cdot 10^{-8}$ S cm^{-1}) polimernog elektrolita, ali je veća od ionske provodnosti čistoga PEO-a ($1{,}4 \cdot 10^{-9}$ S cm^{-1}) do 40 mas. % 15A.

Ionska provodnost uzorka s maksimalnom vrijednošću provodnosti (10 mas. % 15A) je 107 puta veća od ionske provodnosti čistoga PEO-a ($1{,}4 \cdot 10^{-9}$ S cm^{-1}) i 5,32 puta je veća od ionske provodnosti PEO10/LiBOB polimernog elektrolita. Slika 67 prikazuje logaritam ionske provodnosti uzoraka u ovisnosti o masenom udjelu dodanog 15A.

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije kao i rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije pokazuju da ionska provodnost raste smanjenjem udjela kristalne faze polimera s obzirom da se provodnost odvija kroz amorfnu fazu. Ipak, nakon što je optimalni udio 15A postignut, ionska provodnost opada, što ukazuje na to da stupanj kristalnosti nije jedini faktor koji utječe na nju. Disperzija 15A također utječe na ionsku provodnost u sustavu što upućuje na zaključak da pri udjelu punila 15A većem od 10 mas. % dolazi do agregacije silikatnih slojeva i smanjenja mobilnosti Li^+ iona.

5. ZAKLJUČAK

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije je utvrđeno da dodatak punila 15A značajnije ne smanjuje staklište i talište PEO10. Dodatkom 15A topline taljenja i kristalizacije PEO10 se smanjuju što upućuje na smanjenje stupnja kristalnosti PEO10.

Primjenom termogravimetrijske analize je utvrđeno da se temperature početka razgradnje i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje smanjuju s povećanjem mas. % 15A. Iz toga se zaključuje da dodatak punila 15A smanjuje toplinsku postojanost PEO10.

Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom je utvrđeno da dodatak 15A utječe na konformaciju PEO10, tj. da je došlo do iskrivljenja spiralne konformacije PEO10. Opisano ukazuje na promjenu kristalnosti kod PEO10 te je to u skladu s rezultatima dobivenim metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije.

Primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije je utvrđeno da stupanj kristalnosti nije jedini faktor koji utječe na ionsku provodnost. Disperzija 15A također utječe na ionsku provodnost nanokompozita što dovodi do zaključka da pri udjelu 15A većem od 10 mas. % dolazi do agregacije silikatnih slojeva i smanjenja mobilnosti Li^+ iona.

Iz dobivenih rezultata se da zaključiti da nanokompozit PEO10/15A nije adekvatan za pripravu polimernog nanokompozitnog elektrolita PEO10/15A/LiBOB, jer je toplinska stabilnost PEO10 manja u nanokompozitu i jer je ionska provodnost nanokompozita s najvećom vrijednosti provodnosti (10 mas. % 15A; $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ S cm^{-1}) niža od najmanje potrebne ionske provodnosti za praktičnu primjenu ($1 \cdot 10^{-4}$ S cm^{-1}).

6. LITERATURA

1. *J.M. Tarascon, M. Armand*, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature **414** (2001) 359–367.
2. *M. Winter, R.J. Brodd*, What Are Batteries , Fuel Cells , and Supercapacitors ?, Chem. Rev. **104** (2004) 4245–4269.
3. *B. Scrosati, J. Garche*, Lithium batteries : Status, prospects and future, J. Power Sources **195** (2010) 2419–2430.
4. *A.M. Stephan*, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, Eur. Polym. J. **42** (2006) 21–42.
5. *M.B. Armand*, Polymer Electrolytes, Ann. Rev. Mater. Res. **43** (1986) 503–525.
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. URL: http://www.albemarle-lithium.com/products/battery-products/battery-market/ (26.9.2017.)
8. *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.
9. *M. Ivanković*, Polimerni nanokompoziti, Polimeri **28** (2007) 156–167.
10. *Y. Gnanou, M. Fontanille*, Organic and Physical Chemistry of Polymers, u Y. Gnanou and M. Fontanille (ur.), Organic and Physical Chemistry of Polymers, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008.
11. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
12. *W.F. Hemminger, H.K. Cammenga*, Methoden der Termischen Analyse, Springer, Berlin-Heidelberg, 1989.
13. *K. Magdić, V. Horvat-Radošević*, Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, Kem. u Ind. **62** (2013) 81–91.
14. Typical Physical Properties Bulletin, Cloisite®15A, Southern Clay Products, Inc., 2012.

15. *M.T. Tone-That, F. Perrin-Sarazin, K.C. Cole, M.N. Bureau, J. Denault*, Polyolefin Nanocomposites :, Polyolefin NanocompositesFormulatio Dev. **44** (2004) 1212–1219.
16. *Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng*, Saturation ratio of poly(ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites, Eur. Polym. J. **39** (2003) 1917–1924.
17. *C. Ding, D. Jia, H. He, B. Guo, H. Hong*, How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene, **24** (2005) 94–100.
18. *Z. Gao, W. Xie, J.M. Hwu, L. Wells, W.P. Pan*, The characterization of organic modified montmorillonite and its filled PMMA nanocomposite, J. Therm. Anal. Calorim. **64** (2001) 467–475.
19. *W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh*, Thermal characterization of organically modified montmorillonite, Thermochim. Acta **367**–**368** (2001) 339–350.
20. *G. Liu, S. Wu, M. Van van de Ven, A. Molenaar, J. Besamusca*, Characterization of Organic Surfactant on Montmorillonite Nanoclay to Be Used in Bitumen, J. Mater. Civ. Eng. **22** (2010) 794–799.
21. *J.M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodríguez, H. Vázquez-Torres, L.F. Garfias-Mesías, D.R. Paul*, Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR, Thermochim. Acta **457** (2007) 92–102.