Priprema i karakterizacija PEO10/Cloisite93A i PEO/Cloisite93A/LiBoB nanokompozita

Lešina, Ivana

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:167:784619

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/CLOISITE 93A I PEO10/CLOISITE 93A/LiBOB NANOKOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

IVANA LEŠINA

Matični broj: 162

Split, listopad 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA

MATERIJALI

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PEO10/CLOISITE 93A I PEO10/CLOISITE 93A/LiBOB NANOKOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

IVANA LEŠINA

Matični broj: 162

Split, listopad 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

MATERIALS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PEO10/CLOISITE 93A AND PEO10/CLOISITE 93A/LiBOB NANOCOMPOSITES

DIPLOMA THESIS

IVANA LEŠINA

Parent number: 162

Split, October 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada prihvaćena je na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta, 30.11.2016.

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Matko Erceg
Pomoć pri izradi: Irena Krešić, dipl. ing

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PEO10/CLOISITE 93A I PEO10/CLOISITE 93A/LiBOB NANOKOMPOZITA

Ivana Lešina, 162

Sažetak: U ovom radu ispitivan je utjecaj dodatka organski modificiranog montmorilonita Cloisite 93A na toplinske prijelaze (staklište, talište i kristalište), kristalnost, toplinsku postojanost i strukturu poli(etilen-oksida) prosječne molekulske mase $\overline{M}_v$ = 1 000 000 (PEO10) u PEO10/Cloisite 93A nanokompozitima te njegov utjecaj na ionsku provodnost PEO10 u PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanokompozitnim polimernim elektrolitima. Polimerni nanokompoziti pripravljeni su u dvije serije. U prvoj seriji uzoraka pripremljeni su nanokompoziti PEO10/Cloisite 93A različitog masenog udjela polimera i punila (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100) metodom interkalacije iz taljevine. U drugoj seriji uzoraka, također interkalacijom iz taljevine, pripremljeni su nanokompoziti PEO10/Cloisite 93A/LiBOB različitog masenog udjela polimera i punila (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100). Litijeva sol (LiBOB) dodaje se kako bi se osigurao elektrolit s dovoljnom koncentracijom nositelja naboja i to u količini koja zadovoljava molni omjer litijev kation:kisik iz PEO =1:8. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) uočeno je da dodatak punila snižava talište i kristalište PEO10, ali značajnije ne utječe na njegovo staklište. Dodatak punila smanjuje toplinu taljenja i kristalizacije poli(etilen-oksida) što upućuje na smanjenje njegovog stupnja kristalnosti. Primjenom termogravimetrijske analize (TGA) utvrđeno je da povećanjem udjela punila dolazi do smanjenja toplinske postojanosti poli(etilen-oksida). Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) uočeno je da se dodatakom punila narušava spiralna konformacija izvornog poli(etilen-oksida) što ukazuje na promjenu njegove kristalnosti. Primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) utvrđeno je da se ionska provodnost nanokompozita PEO10/Cloisite93A/LiBOB povećava dodatkom punila do određene optimalne vrijednosti nakon koje počinje opadati. To ukazuje da na provodnost, osim stupnja kristalnosti, utječe i disperzija punila u matricu.

Ključne riječi: polimerni elektrolit, nanokompozit, poli(etilen-oksid), Cloisite 93A

Rad sadrži: 65 stranica, 62 slike, 8 tablica, 24 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Zoran Grubač - predsjednik
2. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - 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 Tehnology: 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, November 30th, 2016.

Mentor: Matko Erceg, PhD, associate prof.
Technical assistance: Irena Krešić, assistant

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PEO10/CLOISITE 93A AND PEO10/CLOISITE 93A/LIBOB NANOCOMPOSITES

Ivana Lešina, 162

Abstract: This paper investigates the influence of the addition of organically modified montmorillonite Cloisite 93A on thermal transitions (glass transition temperature, melting and crystallization temperature), crystallinity, thermal stability and structure of poly (ethylene oxide) of average molecular mass $\overline{M_v}$ = 1 000 000 (PEO10) in PEO10/Cloisite 93A nanocomposites and its influence on the ionic conductivity of PEO10 in PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanocomposite polymer electrolytes. Polymer nanocomposites were prepared in two series. In the first one, PEO10/Cloisite 93A nanocomposites with different weight ratios (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100) were prepared by the melt intercalation method. In the second one, PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanocomposites with different polymers and fillers weight ratios (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100) were also prepared by melt intercalation method. Lithium salt (LiBOB) was added to provide a Li^+ ion conducting electrolyte with enough concentration of charge carriers in an amount that achives mole ratio of lithium cation: ether-oxygen = 1:8. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis indicates that the addition of filler reduces melting and crystallization temperatures of PEO, but does not significantly affect its glass transition temperatures. The addition of the filler reduces the melting and crystallization enthalpy of poly (ethylene oxide), suggesting a reduction of its degree of crystallinity. Thermogravimetric analysis (TGA) shows that the addition of filler reduces thermal stability of poly (ethylene oxide). Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FT-IR) observes that the addition of the filler causes distortion of the spiral conformation of the poly (ethylene oxide), which indicates a change in its crystallinity. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) shows that the ionic conductivity of the PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanocomposites increases by adding the filler to a certain optimum value after which it starts to decrease. This indicates that the conductivity, besides the degree of crystallinity, is also influenced by the dispersion of fillers in the matrix.

Keywords: polymer electrolyte, nanocomposite, poly (ethylene oxide), Cloisite 93A

Thesis contains: 65 pages, 62 figures, 8 tables, 24 references

Original: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: October 31st, 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 izrađen je 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. te prof. dr. sc. Zorana Grubača u razdoblju od svibnja do listopada 2017. godine.

Srdačno se zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Matku Ercegu, voditeljici rada Ireni Krešić, dipl. ing. te prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na izdvojenom vremenu, strpljenju i vodstvu pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji, prijateljima i kolegama na velikoj potpori koju su mi pružili tijekom studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti polimerne nanokompozite poli(etilen-oksida) (PEO) prosječne molekulske mase $\overline{M_v}$ = 1 000 000 (PEO10) s organski modificiranim montmorilonitom (Cloisite 93A) masenih udjela (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100), metodom interkalacije iz taljevine (PEO10/Cloisite 93A).
2. Pripremiti nanokompozitne polimerne elektrolite s Cloisite 93A i litijevim bis(oksalato)boratom (LiBOB) u polimernoj matrici PEO10 u omjerima polimera i punila (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100) te odgovarajućim udjelom litijeve soli (PEO10/Cloisite 93A/LiBOB).
3. Odrediti utjecaj dodatka punila Cloisite 93A na kristalnost i toplinske prijelaze (staklište, talište, kristalište) poli(etilen-oksida) u PEO10/Cloisite 93A nanokompozitima primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije.
4. Odrediti utjecaj dodatka punila Cloisite 93A na toplinsku postojanost poli(etilen-oksida) u PEO10/Cloisite 93A nanokompozitima primjenom termogravimetrijske analize.
5. Odrediti utjecaj punila Cloisite 93A na strukturu poli(etilen-oksida) u PEO10/Cloisite 93A nanokompozitima primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.
6. Odrediti ionsku provodnost nanokompozitnih polimernih elektrolita PEO10/Cloisite 93A/LiBOB primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.
7. Na temelju dobivenih rezultata zaključiti o potencijalu primjene nanokompozita PEO10/Cloisite 93A za pripravu polimernog elektrolita PEO10/Cloisite 93A/LiBOB.

SAŽETAK

U ovom radu ispitivan je utjecaj dodatka organski modificiranog montmorilonita Cloisite 93A na toplinske prijelaze (staklište, talište i kristalište), kristalnost, toplinsku postojanost i strukturu poli(etilen-oksida) prosječne molekulske mase $\overline{M_v}$ = 1 000 000 (PEO10) u PEO10/Cloisite 93A nanokompozitima te njegov utjecaj na ionsku provodnost PEO10 u PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanokompozitnim polimernim elektrolitima.

Polimerni nanokompoziti pripravljeni su u dvije serije. U prvoj seriji uzoraka pripremljeni su PEO10/Cloisite 93A nanokompoziti različitog masenog udjela polimera i punila (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100) metodom interkalacije iz taljevine. U drugoj seriji uzoraka, također interkalacijom iz taljevine, pripremljeni su PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanokompoziti različitog masenog udjela polimera i punila (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100). Litijeva sol (LiBOB) dodaje se kako bi se osigurao elektrolit s dovoljnom koncentracijom nositelja naboja i to u količini koja zadovoljava molni omjer litijev kation:kisik iz PEO =1:8.

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) uočeno je da dodatak punila snižava talište i kristalište PEO10, ali značajnije ne utječe na njegovo staklište. Dodatak punila smanjuje toplinu taljenja i kristalizacije poli(etilen-oksida) što upućuje na smanjenje njegovog stupnja kristalnosti.

Primjenom termogravimetrijske analize (TGA) utvrđeno je da povećanjem udjela punila dolazi do smanjenja toplinske postojanosti poli(etilen-oksida).

Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) uočeno je da se dodatkom punila narušava spiralna konformacija izvornog poli(etilen-oksida) što ukazuje na promjenu njegove kristalnosti.

Primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) utvrđeno je da se ionska provodnost nanokompozita PEO10/Cloisite 93A/LiBOB povećava dodatkom punila do određene optimalne vrijednosti nakon koje počinje opadati. To ukazuje da na provodnost, osim stupnja kristalnosti, utječe i disperzija punila u matricu.

Ključne riječi: polimerni elektrolit, nanokompozit, poli(etilen-oksid), Cloisite 93A

SUMMARY

This paper investigates the influence of the addition of organically modified montmorillonite Cloisite 93A on thermal transitions (glass transition temperature, melting and crystallization temperature), crystallinity, thermal stability and structure of poly (ethylene oxide) of average molecular mass $\overline{M_v}$ = 1 000 000 (PEO10) in PEO10/Cloisite 93A nanocomposites and its influence on the ionic conductivity of PEO10 in PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanocomposite polymer electrolytes.

Polymer nanocomposites were prepared in two series. In the first one, PEO10/Cloisite 93A nanocomposites with different weight ratios (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100) were prepared by the melt intercalation method. In the second one, PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanocomposites with different polymers and fillers weight ratios (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100) were also prepared by melt intercalation method. Lithium salt (LiBOB) was added to provide a Li^+ ion conducting electrolyte with enough concentration of charge carriers in an amount that achives mole ratio of lithium cation: ether-oxygen = 1:8.

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis indicates that the addition of filler reduces melting and crystallization temperatures of PEO, but does not significantly affect its glass transition temperatures. The addition of the filler reduces the melting and crystallization enthalpy of poly (ethylene oxide), suggesting a reduction of its degree of crystallinity.

Thermogravimetric analysis (TGA) shows that the addition of filler reduces thermal stability of poly (ethylene oxide).

Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FT-IR) observes that the addition of the filler causes distortion of the spiral conformation of the poly (ethylene oxide), which indicates a change in its crystallinity.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) shows that the ionic conductivity of the PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanocomposites increases by adding the filler to a certain optimum value after which it starts to decrease. This indicates that the conductivity, besides the degree of crystallinity, is also influenced by the dispersion of fillers in the matrix.

Keywords: polymer electrolyte, nanocomposite, poly (ethylene oxide), Cloisite 93A

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3

1.1. Vodljivi elektroliti 3

1.2. Polimerni elektroliti 4

1.2.1. Podjela polimernih elektrolita 5

1.3. Polimerni elektroliti na osnovi poli(etilen-oksida) 6

1.3.1. Uloga poli(etilen-oksida) u polimernim elektrolitima 6

1.3.2. Uloga litijevih soli u polimernim elektrolitima 7

1.4. Nanokompozitni polimerni elektroliti 8

1.4.1. Polimerni nanokompoziti na temelju slojevitih silikata i njihova priprema 10

1.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 13

1.6. Termogravimetrijska analiza 16

1.7. Infracrvena spektroskopija 18

1.8. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 21

2. EKSPERIMENTALNI DIO 25

2.1. Materijali 25

2.2. Priprema PEO10/Cloisite 93A nanokompozita 26

2.3. Priprema PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanokompozita 26

2.4. Metoda rada i aparatura 27

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 27

2.4.2. Dinamička termogravimetrijska analiza 28

2.4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 29

2.4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 30

3. REZULTATI RADA 31

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 31
3.2. Dinamička termogravimetrijska analiza 38
3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 45
3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 51
4. RASPRAVA 57
4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 57
4.2. Dinamička termogravimetrijska analiza 58
4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 60
4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 61
5. ZAKLJUČAK 63
6. LITERATURA 64

UVOD

Razvojem ljudske zajednice rastu i potrebe za različitim oblicima energije, posebice za električnom energijom koja je danas glavni pokretač modernog načina življenja. Energetska kriza, koja je posljedica prevelike potrošnje električne energije, stvara potrebu uvođenja ekološki prihvatljivijeg načina proizvodnje električne energije koji uključuje obnovljive i alternativne izvore energije te uvođenja metoda i naprava za njenu uštedu.[1] Baterije, kao najveći uređaji za pohranu energije, postale su sastavni dio globalnog održivog energetskog rješenja zbog iscrpljivanja fosilnih goriva kao i drugih konvencionalnih izvora energije.

Članak (ćelija) je osnovna baterijska jedinica koja se odlikuje svojim nazivnim naponom i kapacitetom te ovisno o namjeni članci mogu biti spojeni serijski, paralelno ili kombinirano.[1] Svaka ćelija sadrži katodu i anodu razdvojene elektrolitom koji sadrži disocirane soli, čime je omogućen prijenos iona između elektroda. Kada se elektrode spoje izvana, dolazi do odvijanja kemijske reakcije na elektrodama čime se oslobađaju elektroni i omogućuju korisniku da koristi struju. Dovođenjem u kontakt dva materijala različite vodljivosti od kojih su načinjene elektrode, elektroni spontano poteku u smjeru koji poništava elektrokemijsku razliku potencijala tih dvaju materijala ($\Delta\mu = E$).[2]

Članci se dijele na primarne i sekundarne. Kod primarnih članaka cilj je pretvorba energije kemijske reakcije direktno u električnu dok je kod sekundarnih cilj skladištenje električne energije.[1] Pravilo nalaže da članak mora isporučiti 300 kompletnih ciklusa pražnjenja uz očuvanje 80% svog izvornog kapaciteta da bi se svrstao u sustav punjive baterije. U njih se ubrajaju konvencionalni olovno kiselinski akumulatori, Ni-Cd baterije, alkalne akumulatorske baterije, Ni-metal hidrid baterije te litij-ion i litij-polimer baterije.[2]

Nagli razvoj informatičke i elektroničke opreme uzrokovao je veliku potražnju za litij-ionskim baterijama. Sekundarne litij-ionske punjive baterije (LIB) prvi put je tržištu predstavio Sony 1991. godine. 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) ugrađenoj u separator.[3] Prednosti Li-ionske baterije u odnosu na druge jest što imaju izuzetno visoku gustoću energije, postižu napon od 3,6 V po članku te ne pate od memorijskog efekta. Moguće ih je oblikovati prema veličini i nisu zahtjevne za održavanje. Li-ionski članci imaju relativno malu

masu i dobar omjer kapaciteta po jedinici mase, te nisku razinu samopražnjenja koja iznosi oko 5% mjesečno, što je u usporedbi s drugim člancima odličan rezultat.[1] Međutim, nedostatak ovih članaka jest što dolazi do značajnog gubitka kapaciteta pri povišenoj temperaturi. Također, starenjem članka povećava se njegov unutarnji otpor jer prilikom punjenja u elektrolitu nastaje talog koji otežava prijenos Li^+ iona što u konačnici smanjuje jakost struje. Drugi nedostaci, uobičajeni kod baterija s tekućim elektrolitima, koji mogu uzrokovati kratak životni vijek baterije su ograničena temperatura rada, korozija elektroda, problem hermetičkog brtvljenja, rast metalnih dendrita od anode do katode što dovodi do kratkog spoja unutar baterije. Kako bi se minimizirali i/ili eliminirali ti nedostaci tekućih elektrolita, krenulo se ka njihovoj zamjeni s odgovarajućim čvrstim elektrolitima.[4]

Zadnjih 25 godina zabilježen je veliki razvoj u području polimernih elektrolitnih materijala. Polimerni elektroliti omogućavaju veliki tehnološki potencijal za razvoj širokog spektra tankih, fleksibilnih, elektrokemijski sigurnih uređaja u čvrstom stanju. Materijali na osnovi poli(etilen-oksida) (PEO) obećavajući su kandidati za polimerne matrice u čvrstim elektrolitima sekundarnih litijevih baterija visoke gustoće energije. Razlog tome su specifične prednosti kao što su visoka sigurnost, niska cijena, dobra elektrokemijska stabilnost i odlična kompatibilnost s litijevim solima. Mehanizam vodljivosti litijevih iona reguliran je Li^+ ion polimernim interakcijama koje uključuju kation-eter oksidne koordinacijske veze. Međutim, komercijalnu proizvodnju čvrstih polimernih elektrolita spriječava nedovoljna ionska provodnost linearnog PEO-a pri sobnoj temperaturi. Visoka kristalnost PEO-a ograničava ionski prijenos pri niskim temperaturama. Pokazalo se da uporaba punila nanometarskih dimenzija igra važnu ulogu u dizajniranju elektrolita u smislu smanjenja kristalnosti PEO-a.

U ovom radu ispituje se utjecaj dodatka organski modificiranog montmorilonita Cloisite 93A na toplinska svojstva i strukturu poli(etilen-oksida) prosječne molekulske mase $\overline{M_v}$ = 1 000 000 (PEO10) u PEO10/Cloisite 93A nanokompozitima, te njegov utjecaj na ionsku provodnost poli(etilen-oksida) u PEO10/Cloisite 93A/LiBOB polimernim elektrolitima.

1. OPĆI DIO

1.1. Vodljivi elektroliti

Polimeri su loši vodiči elektriciteta zbog prisutnosti kovalentnih veza koje povezuju veliki broj niskomolekulnih spojeva, monomera, u dugačke polimerne lance. Zbog nemogućnosti vođenja elektriciteta, svrstavaju se u izolatore, jer su elektroni u njihovim kovalentnim vezama čvrsto vezani i ne mogu se slobodno kretati. Međutim, u novije vrijeme sintetizirani su polimeri koji su sposobni provoditi elektrone i ione. Vodljivi polimeri mogu se podijeliti u dva tipa: elektron vodljivi polimeri i ion vodljivi polimeri.

Elektron vodljivi polimeri su polimeri koji provode elektrone duž svog glavnog lanca. Taj fenomen može se pojaviti samo kod polimera koji imaju konjugirane dvostruke veze, a vodljivost potječe od konjugiranih π-elektrona raspoređenih uzduž polimernog lanca.[4] Međutim, konjugirani polimeri u čistom stanju su poluvodiči ili izolatori, jer nemaju slobodne nositelje naboja. Da bi se preveli u vodljivo stanje u njih se moraju uvesti slobodni nositelji naboja, koji putovanjem uzduž segmenata konjugiranog polimernog lanca ostvaruju električnu vodljivost.[5]

Ion vodljivi polimeri su čvrsti polimeri koji sadrže pokretljive anione ili katione koji se ponašaju kao vodljive vrste u mediju. Ionska vodljivost, σ, je proporcionalna produktu koncentracije iona i ionske pokretljivosti. Ionska vodljivost može se postići dodatkom aditiva u obliku anorganskih soli s ili bez otapala u polimernu matricu.

Tablica 1. Različiti načini ugradnje iona u polimernu matricu

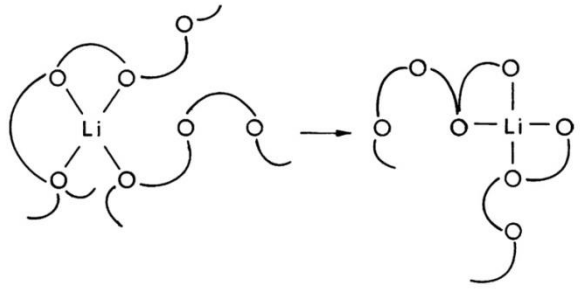
Vrsta	Sastav	Pokretljive vrste	Primjer
Gel polimerni elektrolit	Polimer, sol i otapalo	Kationi, anioni i otapalo	PVF_2, PC $+LiClO_4$
Ionomer ili polielektrolit	Polimerna sol	Nema bez otapala	Nafion
Otapajući polimer	Otapajući polimer/sol	Kationi i anioni	PEO+ $LiClO_4$

Gel polimerni elektrolit je jednostavno rečeno polimer nabubren otopinom soli u otapalu. Sol je otopljena u odgovarajućem otapalu, a sama otopina se nalazi u polimeru. U slučaju polielektrolita, polimer sadrži anione ili katione koji su vezani na njega i djeluju kao protuioni malim, nevezanim i potencijalno pokretljivim ionima. Ukoliko

nije prisutno otapalo, pokretljivost tih iona je ograničena snažnim kulonovim silama. Dodatkom otapala, nevezani ioni postaju pokretljivi. Međutim, najvažnija vrsta su polimeri koji imaju sposobnost otapanja određenih soli i omogućavaju ionsku pokretljivost. Ta sposobnost je nužan preduvjet za brzo vođenje iona u suhom polimeru. S obzirom da ne zahtijevaju dodatak tekućeg otapala mogu se nazvati čvrstim polimernim elektrolitima.

1.2. Polimerni elektroliti

Polimerni elektroliti (PE) definiraju se kao sustavi bez otapala pri čemu se ionska vodljivost ostvaruje otapanjem metalne soli niske energije rešetke u polarnoj polimernoj matrici. Mehanički se ponašaju kao krutine, ali njihova unutarnja struktura i vodljivost je približna onoj u kapljevitom stanju. Temelj ionske vodljivosti u polimernim elektrolitima leži u kovalentnom povezivanju polimernog glavnog lanca i ionskih grupa.[2] Elektron donorska grupa u polimeru uzrokuje solvataciju kationske komponente u soli i olakšava odvajanje iona što vodi ka ionskom „hopping“ mehanizmu (slika 1).[6]



Slika 1. Ionska gibanja litijevog iona u polimernoj matrici PEO-a[6]

Uspješnu primjenu polimernim elektrolitima osiguravaju sljedeće karakteristike:

a) Ionska vodljivost (σ) $\geq 10^{-4}$ S cm^{-1} pri sobnoj temperaturi. To omogućuje postizanje izvedbe na razini kapljevitog elektrolita.
b) Prijenosni broj iona, $t_i \sim 1$. Polimerni elektroliti imaju funkciju vodljivog medija iona i elektronskog separatora. Međutim, većina polimernih elektrolita neznatne elektronske provodnosti pokazuje prijenosni broj kationa $\leq 0,5$, što znači da pri maksimumu samo polovica potencijala prijenosa iona se seli u polimerni elektrolit. Što je kationski prijenosni broj bliže jedinici to je manja koncentracija polarizacijskog efekta u elektrolitima tijekom punjenja-pražnjenja i zbog toga veća gustoća snage u baterijama.

c) Velika kemijska, toplinska i elektrokemijska stabilnost. Kako bi se izbjegle moguće neželjene kemijske reakcije na dodirnoj površini elektroda/elektrolit, polimerni elektroliti moraju posjedovati visoku kemijsku stabilnost. Nadalje, zbog širokog temperaturnog raspona tijekom rada baterije, polimerni elektroliti moraju biti toplinski stabilni. Također, moraju imati dobru elektrokemijsku stabilnost u rasponu od 0 V do 4-5 V.
d) Velika mehanička čvrstoća. Polimerni elektroliti trebaju biti mehanički stabilni kako bi se mogli proizvoditi uređaji različitih veličina i oblika.
e) Kompatibilnost s elektrodnim materijalom. Polimerni elektroliti trebaju biti kompatibilni s različitim elektrodnim materijalima. Danas je veliki napor usmjeren prema istraživanju aktivnih elektrodnih materijala koji bi poboljšali razinu izvedbe elektrokemijskih uređaja.[4]

1.2.1. Podjela polimernih elektrolita

Polimerni elektroliti mogu se podijeliti u sljedeće kategorije:

a) Suhi čvrsti polimerni elektroliti. Pripremaju se kompleksiranjem/otapanjem ionske soli u koordinacijski polarnoj polimernoj matrici kao što je poli(etilen-oksid) (PEO). Dobivaju se lijevanjem iz otopine ili tehnikom vrućeg prešanja.
b) Omekšani polimer-sol kompleksi. Pripremaju se dodatkom tekućih omekšavala polimernom elektrolitu. Time se vodljivost pri sobnoj temperaturi povećava, ali uz pogoršanje mehaničke cjelovitosti filma i povećanje korozivne reaktivnosti polimernog elektrolita prema metalnoj elektrodi.
c) Gel polimerni elektroliti. Dobivaju se ugradnjom velike količine organskog tekućeg otapala ili tekućeg omekšavala u polimernu matricu. Pokazuju visoku vodljivost, ali i nedostatke slične omekšanim polimernim elektrolitima.
d) Gumasti elektroliti. Nastaju miješanjem velike količine soli s malom količinom polimera kao što je primjerice poli(etilen-oksid). To su „polimer u soli“ sustavi za razliku od prethodno spomenutih koji se svrstavaju u „sol u polimeru“ sustave. Karakterizira ih nisko staklište kako bi se zadržalo gumasto stanje pri sobnoj temperaturi i omogućila visoka provodnost. Međutim, prisutne otopljene soli sklone su kristalizaciji što otežava njihovu praktičnu primjenu u elektrokemijskim uređajima.

e) Kompozitni polimerni elektroliti. Kompozitni polimerni elektroliti analogni su uobičajenim dvofaznim kompozitnim krutim elektrolitnim sustavima. Oni se također pripremaju dispergiranjem malih količina anorganskih i organskih čestica mikrometarskih i nanometarskih dimenzija u konvencionalne krute polimerne elektrolite. Kruti polimerni elektrolit ponaša se kao faza 1, a čestice punila kao faza 2. Dispergiranjem se značajno poboljšavaju ionska provodnost, mehanička stabilnost i međufazna aktivnost čvrstih polimernih elektrolita. Veličina čestica punila, a samim time i njihova površina, imaju važnu ulogu u poboljšanju tih fizikalnih karakteristika.[4]

1.3. Polimerni elektroliti na osnovi poli(etilen-oksida)

1.3.1. Uloga poli(etilen-oksida) u polimernim elektrolitima

Poli(etilen-oksid) je termoplastični polimer koji nastaje polimerizacijom etilen-oksida otvaranjem prstena. Javlja se u velikom rasponu molekulskih masa i do 8×10^6. PEO je kristalasti polimer stupnja kristalizacije iznad 70%. Temperatura taljenja ili talište kristalne faze iznosi T_m= 65 °C dok temperatura staklastog prijelaza iznosi T_g= -55 °C. Pri sobnoj temperaturi, PEO se potpuno miješa s vodom u svim omjerima.[7] Osim u vodi, topljiv je i u organskim otapalima kao što su diklormetan, tetraklorugljik, acetonitril, tetrahidrofuran i benzen.[2] PEO ima široku primjenu u različitim područjima zbog svoje topljivosti u vodi, netoksičnosti, niske točke taljenja i sposobnosti interakcije s polarnim površinama. Široko se primjenjuje u biomedicini i farmaceutskoj te kozmetičkoj industriji. Zbog svoje električne vodljivosti koristi se i u prozvodnji litij-ionskih baterija kao čvrsti polimerni elektrolit koji omogućava izmjenu litijevih iona i zamjenjuje tradicionalne porozne separatore.[7]

Kako bi djelovala kao otapalo za soli, polimerna matrica mora pokazivati sljedeća obilježja:

a) mora sadržavati atome ili grupe atoma s dovoljnom elektron-donorskom snagom da formira koordinirane veze s kationima

b) mora imati nisku barijeru rotacije veza za odvijanje segmentnog gibanja polimernih lanaca

c) mora imati primjerenu udaljenost između koordinacijskih centara.

Iako određen broj polimera zadovoljava ove kriterije, ni jedan ne pokazuje prednosti nad poli(etilen-oksidom). Stoga se danas PEO najčešće koristi kao polimerna matrica za sustave bez otapala. PEO otapa veliki broj soli, ali pozornost je uglavnom usmjerena na malu skupinu natrijevih i litijevih soli s kojima formira polimerni elektrolit prikladan za komercijalnu uporabu.[8] Osnovna struktura membrana obuhvaća lance PEO-a omotane oko Li^+ iona koji ih razdvajaju od protuaniona (X). Slobodni par elektrona na kisiku u -(CH_2-CH_2O)- jedinici stvara koordinacijske veze s kationima soli.[4] To potpomaže otapanje LiX soli u PEO matrici što je popraćeno solvatacijskim mehanizmom sličnom onom kod tekućih elektrolita. Transport Li^+ iona, koji je posljedica lokalne relaksacije kao i gibanja segmenata polimernog lanca, povoljniji je u prisutnosti visokog stupnja amorfnosti u polimeru domaćinu. Stoga je praktična vrijednost vodljivosti koja iznosi $\geq 10^{-4}$ S cm^{-1} u PEO:LiX kompleksu lako ostvariva u temperaturnom području od 70-90°C (iznad temperature taljenja PEO-a) gdje PEO pretežno egzistira u amorfnom stanju. Vodljivost polimernih elektrolita na osnovi PEO-a pri sobnoj temperaturi je niska i kreće se u području od 10^{-6}-10^{-8} S cm^{-1}. Loša vodljivost poli(etilen-oksida) pri sobnoj temperaturi je posljedica njegove visoke kristalnosti i ograničenog segmentnog gibanja PEO-a, posebice onog velike molekulske mase. Vodljivost pri sobnoj temperaturi se može povećati i do 10^{-4} S cm^{-1} primjenom različitih metoda, ali i dalje ne zadovoljava osnovne zahtjeve za praktičnu uporabu u čvrstim baterijama. Intenzivni napori su uloženi kako bi se pri sobnoj temperaturi postigao veći stupanj amorfne faze u polimeru.[8]

1.3.2. Uloga litijevih soli u polimernim elektrolitima

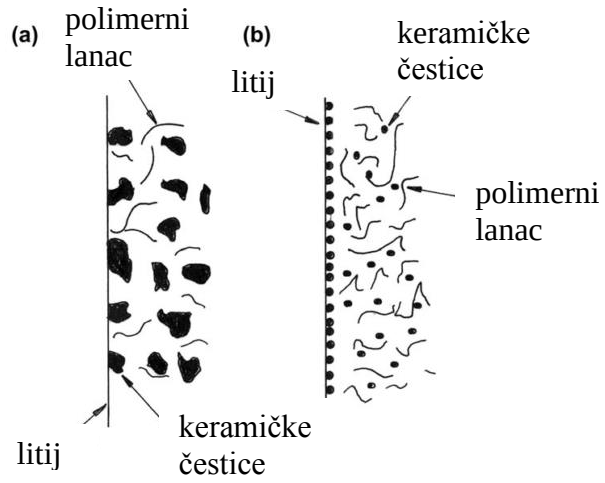
Litijeva sol s otapalom dodaje se PEO-u kako bi se osigurao elektrolit s dovoljnom koncentracijom nositelja naboja koji provodi Li^+ ione.[8] Mjerenjima je uočeno da vodljivost raste s porastom koncentracije dodane soli do određene vrijednosti gdje doseže svoj maksimum, a potom opada daljnim dodavanjem soli. Razlog takvog opadanja je zapreka gibanju polimernih lanaca koji inhibiraju transport iona, te stvaranje ionskih parova čime se smanjuje broj slobodnih litijevih iona. Formiranje pozitivnih i/ili negativnih tripleta također je uočeno pri višim koncentracijama i temperaturama. Pronađeno je da se ionsko uparivanje u PEO-sol kompleksima javlja kad omjer kation:kisik-etera prelazi 1:8, dok omjer 1:4 vodi ka stvaranju ionskih agregata. Uočeno je da se povećanjem koncentracije dodane soli povećava i temperatura

staklastog prijelaza (T_g). Također, promjenom koncentracije soli mijenja se i stupanj kristalnosti polimera ali njihova ovisnost nije proporcionalna. Poznato je da ionska vodljivost raste kako opada stupanj kristalnosti stoga je potrebno kontrolirati stupanj kristalnosti.[4]

Široki je izbor litijevih soli LiX (X= I, Cl, Br, ClO_4, CF_3SO_3, BF_4, AsF_6, itd.) koje mogu kompleksirati s PEO-om tvoreći čvrste polimerne elektrolitske membrane. Odabir prikladnog protuiona predstavlja jednake poteškoće kao i odabir odgovarajućeg otapala zbog interakcije aniona s litijevim ionima, molekulama otapala i elektrodama. Kako bi se izbjegla migracija aniona, za kompleksiranje s PEO-om koriste se soli koje sadrže velike organske anione. Elektroni u takvim anionima su visoko delokalizirani pa se sol ponaša kao omekšavalo što rezultira fleksibilnijim polimernim lancima. Polimerni elektroliti koji kompleksiraju s takvim solima imaju visoki stupanj amorfnosti koja podržava transport kationa i veću provodnost s minimalnom migracijom aniona. Sredinom 90-ih godina razvijeni su anioni na temelju četvero-koordiniranog borovog centra. Litijev bis(oksalato)borat (LiBOB) preferira se zbog svoje visoke solvatacijske sposobnosti, ali i manje higroskopne prirode. Također, pokazuje višu ionsku vodljivost u usporedbi s drugim tradicionalnim litijevim solima jer sadrži veće anione koji ometaju proces kristalizacije PEO lanca čime se povećava amorfnost, a samim time i ionska provodnost.[8]

1.4. Nanokompozitni polimerni elektroliti

Nedavna istraživanja pokazala su da se nedostatci litijevih baterija koje koriste konvencionalne čvrste, gel ili omekšane polimerne elektrolite mogu značajno umanjiti ili potpuno eliminirati uporabom kompozitnih čvrstih polimernih elektrolita. Kompozitni elektroliti su čvrsti polimerni elektroliti kod kojih su organska i anorganska punila mikrometarskih i nanometarskih dimenzija dispergirana u polimernoj matrici. Dispergiranjem čestica punila u polimernoj matrici značajno se poboljšavaju mehanička svojstva, ionska vodljivost pri sobnoj temperaturi i stabilnost na dodirnoj površini elektroda/elektrolit.[4] Uočeno je da veličina i fizikalna priroda dispergiranih čestica punila značajno utječu na fizikalna i elektrokemijska svojstva kompozitnih polimernih elektrolita. Pronađeno je da dispergiranjem čestica nanometarske veličine pokazuje veći napredak u vidu fizikalnih, mehaničkih i elektrokemijskih svojstava kompozitnih polimernih elektrolita.[9]



Slika 2. Prikaz polimerne matrice i čestica anorganskog punila (a) mikrometarskih i b) nanometarskih dimenzija)[10]

Svojstva polimernih nanokompozita potječu iz promjene prirode polimera u blizini punila. Povoljna termodinamika miješanja polimera i nanopunila je ključna za dobro raspršenje punila u polimeru zbog jakih privlačnih sila među nanočesticama. Bez dobrog miješanja, kompozit se ubraja u skupinu klasičnih kompozita unatoč nanometarskoj veličini čestica jer njihova nanometarska geometrija i velika površina ne dolaze do izražaja. Prema tome, najveći izazov pri dobivanju nanokompozita ojačanih slojevitim silikatima je razdvajanje i raspršenje slojeva u polimernoj matrici.[11]

Rezultati su pokazali da dodatak punila nanometarskih dimenzija dovodi do:

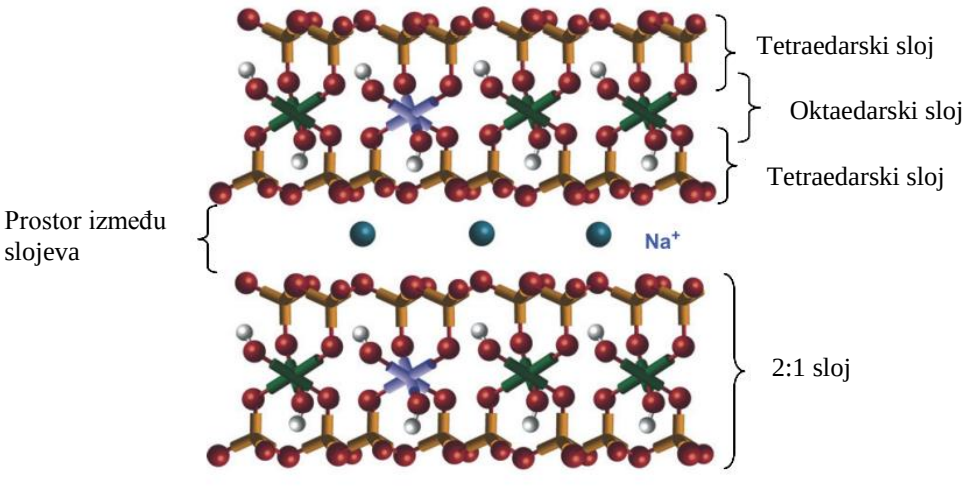
a) povećanja mehaničke čvrstoće polimernog elektrolita
b) povećanja udjela amorfne faze u PEO-u što vodi ka povećanju ionske vodljivosti
c) poboljšanja stabilnosti dodirne površine elektroda/elektrolit s vremenom
d) provodnosti Li^+ iona preko površine nanočestica, efekta povezanog s nanopunilima, polimernom matricom i litijevom soli koji povećava ionsku vodljivost
e) prijenosa iona pomicanjem polimernih lanaca i faza čestica
f) različitih mehanizama ionske vodljivosti pri temperaturama iznad ili ispod T_g. Ispod T_g, mehanizam vodljivosti se mijenja od normalnog povezivanja i kretanja polimernog lanca do razdvajanja iona i preskakanja toplinskim pobuđivanjem.[12]

Iako su istraživanja pokazala značajno povećanje vodljivosti pri sobnoj temperaturi kao rezultat dodatka keramičkih čestica punila, još uvijek je potrebno razjasniti kakvu ulogu čestice punila imaju u promicanju transporta iona. Pronađeno je da dodatak Al_2O_3

nanočestica u PEO-LiI polimerni elektrolit potiskuje formiranje kristalne faze u elektrolitu što rezultira povećanjem njegove vodljivosti. Također je uočeno da dodatkom inertnih čestica SiO_2 i TiO_2 submikronske veličine elektrolitu PEO-$LiClO_4$ povećava mehanički integritet i vodljivost polimernog elektrolita pri sobnoj temperaturi. Smatra se da se čestice punila ponašaju kao čvrsto omekšavalo koje kinetički sprječava kristalizaciju lanaca PEO-a i stoga utječu na povećanje amorfne faze.[2]

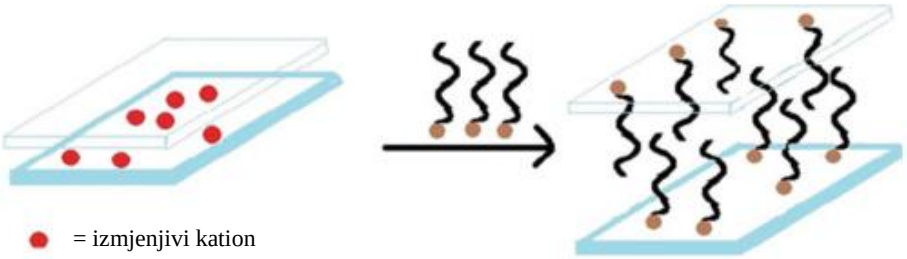
1.4.1. Polimerni nanokompoziti na temelju slojevitih silikata i njihova priprema

Polimerni nanokompoziti na temelju slojevitih silikata su kompoziti kod kojih su minerali gline u obliku slojeva ili listova nanometarske debljine raspršeni u polimerima. Kao punila najčešće se upotrebljavaju minerali prirodne gline iz skupine smektita: montmorilonit, saponit i hektorit. Ubrajaju se u skupinu 2:1 slojevitih silikata ili filosilikata, jer njihovu kristalnu strukturu čine dva sloja silicijevih tetraedara između kojih se nalazi sloj aluminijevih ili magnezijevih oktaedara. Kod montmorilonita jedan dio tetraedarskog Si^{4+} kationa zamijenjen je s Al^{3+}, a oktaedarski Al^{3+} s Fe^{2+} ili Mg^{2+} kationom, što stvara negativne naboje u tetraedar-oktaedar-tetraedar sloju. Negativni naboji kompenziraju se Ca^{2+}, Na^+ ili K^+ kationima smještenima u prostoru između dva sloja (slika 3).[11] Čestice Na-montmorilonita sastoje se od nekoliko stotina slojeva debljine oko 1 nm koje se drže zajedno elektrostatičkim silama.



Slika 3. Struktura 2:1 filosilikata[11]

Budući da je njihova površina hidrofilna, oni su mješljivi samo s hidrofilnim polimerima kao što su npr. poli(etilen-oksid) i poli(vinil-alkohol). Da bi slojeviti silikat učinili mješljivim s organofilnim polimernim matricama, pristupa se njegovoj modifikaciji koja uključuje ionsku izmjenu anorganskih međuslojnih kationa organskim kationima (slika 4). Najčešće su to primarni, sekundarni, tercijarni i kvaterni alkilamonijevi ili alkilfosfonijevi kationi.



Slika 4. Organofilizacija montmorilonita[13]

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 povećavajući tako jakost veze na graničnoj površini između punila i polimerne matrice. [11]

Ovisno o jakosti međupovršinskih interakcija mogu nastati tri vrste nanokompozita: interkalirani, flokulirani ili raslojeni nanokompoziti (slika 5). Kod interkaliranih nanokompozita polimerna matrica umetnuta je na kristalografski pravilan i ponavljajući način u strukturu slojevitog silikata bez obzira na omjer punila i matrice. Kad se interkalirani slojeviti silikati međusobno privuku zbog privlačnih sila između hidroksilnih bridova nastaju flokulirani nanokompoziti. Raslojeni nanokompoziti odlikuju se potpuno odvojenim slojevima silikata unutar polimerne matrice gdje je sadržaj punila mnogo manji u usporedbi s interkaliranim nanokompozitima. Raslojena morfologija je i najpoželjnija jer omogućava najveću dodirnu površinu između polimera i punila te optimalna svojstva materijala.[11]



Slika 5. Prikaz različitih stupnjeva disperzije organogline u polimernoj matrici [14]

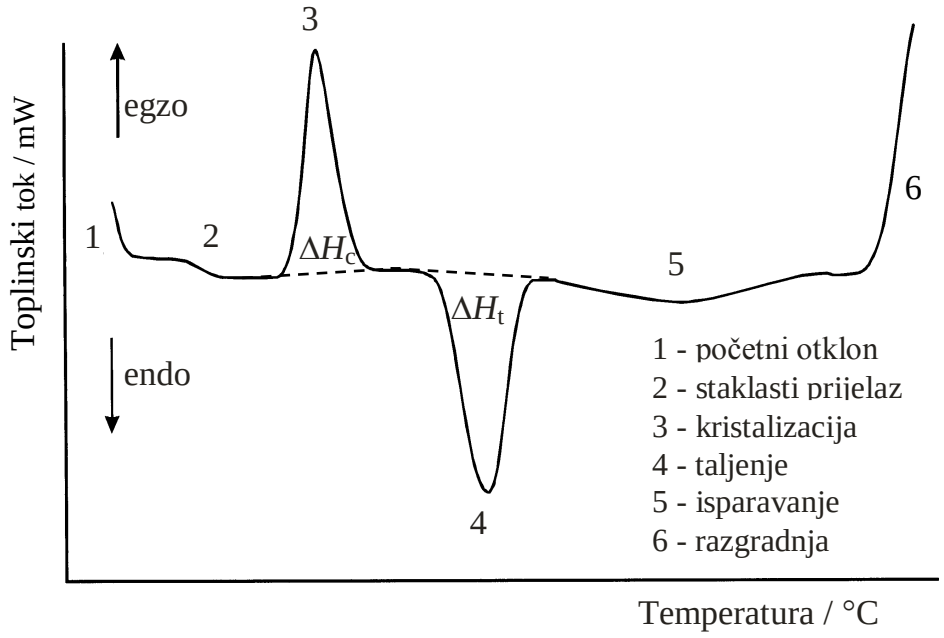
Stupanj raslojavanja kod slojevitih silikata ovisi o nizu faktora kao što su struktura silikata, broj i veličina molekula modifikatora, uvjeti očvršćivanja i sl. Termodinamički uvjet za odvijanje procesa raslojavanja jest da je promjena slobodne energije ΔG manja od nule. Punilo će težiti raslojavanju samo ako se procesom polimerizacije oslobodi više topline nego što je potrebno za endotermni proces prevladavanja privlačnih sila između silikatnih slojeva. U protivnom, neće doći do raslojavanja i ostat će u interkaliranom stanju.

Polimerni nanokompoziti na temelju slojevitih silikata mogu se pripremati postupcima koji se razvrstavaju u tri skupine ovisno o polaznim materijalima i postupcima prerade, a to su: interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine, „in situ“ polimerizacija i interkalacija iz taljevine.

Postupak pripreme nanokompozita interkalacijom iz taljevine obuhvaća mehaničko miješanje polimera s odgovarajuće modificiranim punilom. Nakon miješanja slijedi temperiranje sustava odnosno izlaganje sustava temperaturama iznad temperature mekšanja polimera pri statičkim uvjetima ili uz mehaničko naprezanje. Najveća je prednost ovog postupka što se ne koriste otapala i što odgovara postojećim industrijskim postupcima prerade polimera poput ekstrudiranja, injekcijskog prešanja i slično. Veliki broj polimernih nanokompozita priređuje se postupkom interkalacije iz taljevine.[11]

1.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC) je termoanalitička metoda koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava polimera. Toplinska analiza DSC-om temelji se na zagrijavanju i/ili hlađenju ispitka i referentnog materijala, programiranom brzinom u termostatiranom bloku pri čemu se javljaju toplinski prijelazi poput kristalizacije, taljenja, isparavanja i sl. To rezultira egzotermnom ili endotermnom promjenom u ispitku. Količina topline odnosno snage potrebne za održavanje temperature ćelije ispitka jednake temperaturi ćelije referentnog materijala tijekom toplinskih prijelaza bilježi se kao odmak od bazne linije na DSC krivulji. Kalorimetrijski podaci prikazuju se DSC termogramom na kojem su zabilježene sve toplinske promjene u ispitku.[15]

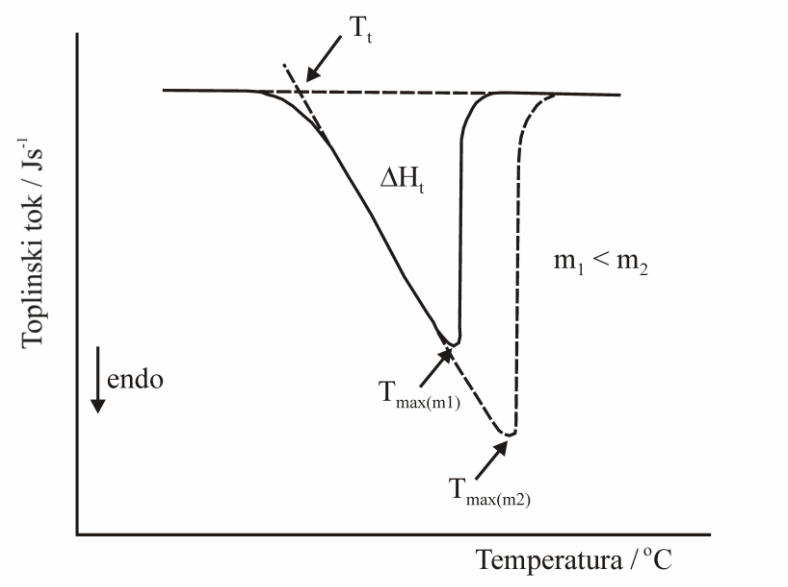


Slika 6. Opći DSC termogram

Na slici 6 prikazan je opći DSC termogram iz kojeg se mogu izravno očitati temperatura ispitka, toplinski tok (dH/dt) te djelomična ili ukupna entalpija (ΔH). Odstupanje od bazne linije predstavlja diskontinuiranu promjenu druge derivacije Gibbsove energije (G), entalpije (E) i entropije (S) odnosno specifični toplinski kapacitet (c_p). Egzotermni prijelazi očituju se kao pomak ordinate od bazne linije prema gore, a endotermni prijelazi i promjena toplinskog kapaciteta očituju se kao pomak ordinate prema dolje.[5]

Talište (T_t) je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina pa dolazi do porasta entalpije što je karakteristika kristalastih polimera. Talište čistih tvari je

izotermno svojstvo, tj. temperatura tvari se ne mijenja tijekom faznog prijelaza pa se talište definira kao prva temperatura pri kojoj se javlja prijelaz. Budući da je teško precizno odrediti prvu temperaturu pri kojoj se javlja prijelaz, određuje se tzv. ekstrapolirana početna temperatura taljenja ($T_{ep,t}$) na koju masa ispitka nema utjecaja. O masi ispitka ovise površina ispod krivulje odnosno toplina taljenja (ΔH_t), temperatura u vršku endoterme ($T_{m,t}$) te ekstrapolirana konačna temperatura taljenja ($T_{ek,t}$). Budući da kristalasti polimeri sadrže i amorfne strukture njihova krivulja taljenja je široka, a temperatura maksimuma krivulje raste povećanjem mase ispitka što je prikazano na slici 7.[15]



Slika 7. Određivanje tališta

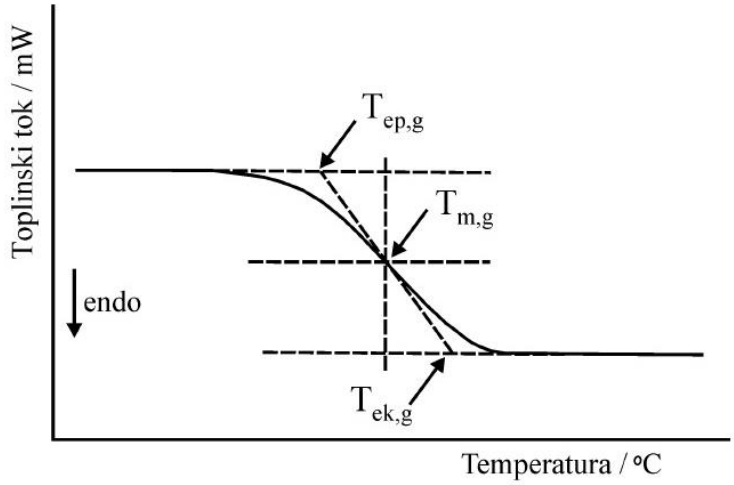
Površina ispod pika taljenja izravna je mjera topline taljenja (ΔH_t). Toplina taljenja je ekvivalentna stupnju, tj. postotku kristalnosti (X_c) što omogućava određivanje udjela pojedinih kristalnih komponenti u mješavini prema izrazu:

$$X_c\,(\%) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0 \cdot w} \times 100$$

gdje je ΔH_t toplina taljenja ispitka, ΔH_0 toplina taljenja 100 % kristalne komponente, a w udio komponente od interesa u mješavini.[15] Tvar koja se zagrijavanjem tali, hlađenjem se kristalizira što se očituje kroz oštri egzotermni pik na termogramu. Toplina kristalizacije (ΔH_c) određena je površinom ispod egzoterme kristalizacije. Brzina kristalizacije uvijek je veća od brzine taljenja pa je temperatura kristalizacije niža od temperature taljenja. Međutim, ako je kristalizacija potpuna, površine ispod pika kristalizacije i pika taljenja bit će jednake. Na temelju vrijednosti tališta može se

identificirati kristalasti polimer, kvalitativno analizirati mješavina kristalastih polimera te odrediti je li mješavina mješljiva ili nemješljiva.[5]

Staklište (T_g) je termodinamički prijelaz drugog reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta. Promatra se kao postupno odstupanje od bazne linije a definira se kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti ($T_{m,g}$) što je prikazano na slici 8. Rezultati moraju sadržavati i ekstrapoliranu početnu ($T_{ep,g}$) i ekstrapoliranu konačnu temperaturu staklastog prijelaza ($T_{ek,g}$). Iako masa ispitka nema utjecaj na navedene temperature, preporuča se uzimanje veće mase ispitka kako bi efekt pri staklastom prijelazu bio izraženiji.[15]



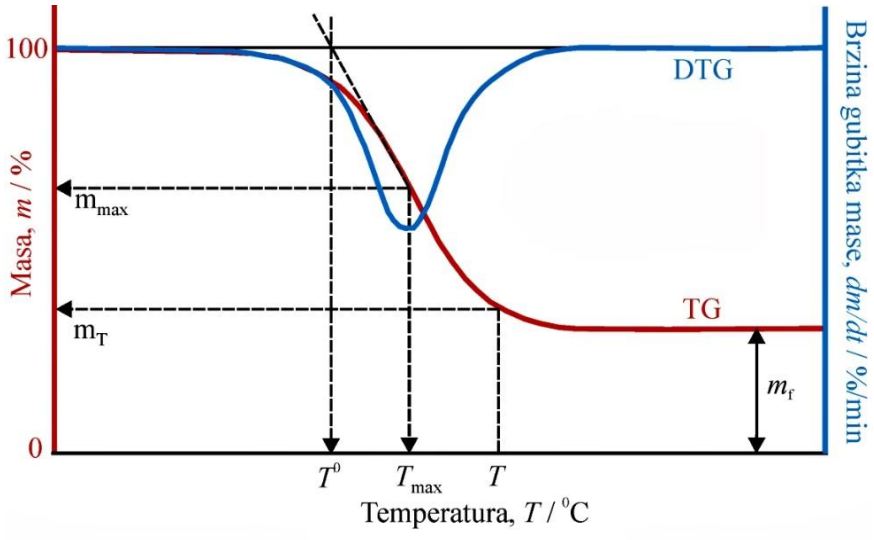
Slika 8. Određivanje staklišta

Na temelju vrijednosti staklišta može se identificirati amorfni polimer, napraviti kvalitativna analiza mješavine amorfnih polimera te se može odrediti učinkovitost omekšavala.[5]

DSC analizom moguće je pratiti svaku reakciju koja je popraćena entalpijskim promjenama pa se osim za određivanje faznih prijelaza koristi i za određivanje topline kemijskih reakcija kao što su reakcije razgradnje, oksidacije, polimerizacije ili umrežavanja te za određivanje niza termodinamičkih veličina.[15]

1.6. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA) je metoda koja mjeri promjenu mase ispitka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu u određenoj atmosferi dok je temperatura uzorka programirana. Ukoliko se mjeri promjena mase ispitka u ovisnosti o temperaturi radi se o neizotermnoj ili dinamičkoj termogravimetriji. Ukoliko se mjeri promjena mase u ovisnost o vremenu pri konstantnoj temperaturi riječ je o izotermnoj termogravimetriji. Termogravimetrija je metoda koja je pogodna za brzu procjenu toplinske postojanosti polimernog materijala na uzorku reda veličine miligrama odnosno za procjenu brzine razgradnje. Razgradna atmosfera u termopeći može biti oksidacijska (zrak, kisik) ili inertna (dušik, argon). Krivulja dobivena dinamičkom ili neizotermnom termogravimetrijskom analizom pokazuje seriju manje ili više oštrih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase (integralna TG krivulja).[15] Oblik krivulje ovisi o uvjetima provedbe analize kao što su brzina zagrijavanja, vrsta plina koji protječe te masa i oblik ispitka. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao zagrijavanjem, primjerice sadržaj pojedine komponente u ispitku ili udio toplinski razgrađene tvari, kao i područje temperatura unutar kojeg se odvija toplinska promjena.[5] Ovisnost brzine promjene mase o temperaturi pokazuje diferencijalna krivulja koja daje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje odnosno gubitka mase tvari (derivativna ili DTG krivulja). Također se mjerenjem relativnih površina ispod pikova može procjeniti relativan gubitak mase pojedinih komponenti.[5] Tipične TG i DTG krivulje prikazane su na slici 9.



Slika 9. Određivanje značajki krivulje dinamičke termogravimetrije

Podatci o toplinskoj razgradnji koji se mogu odrediti iz TG i DTG krivulja su sljedeći:
T^o – temperature početka pojedinog stupnja razgradnje; 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
R_{max} – maksimalna brzina razgradnje / g min^{-1}
α_{max} – konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje
m_{max} – masa pri maksimalnoj brzini razgradnje / %
Δm – gubitak mase ispitka u pojedinom stupnju razgradnje / %
m_T – masa ispitka pri odabranoj temperaturi T / %
m_f – ostatna masa ispitka na kraju procesa razgradnje / g.

Termogravimetrijska metoda omogućava praćenje fizikalnih pojava kao što su hlapljenje, sorpcija, sublimacija te kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari. Karakterizacija polimera TG analizom uključuje kvalitativnu analizu polimera, mješavina polimera i polimernih smjesa te praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa u prvom redu toplinske i termooksidacijske razgradnje.[15]

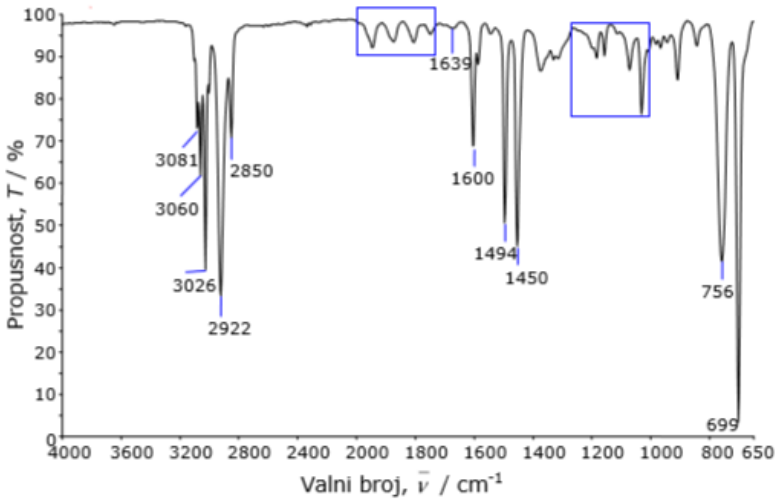
1.7. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (engl. *Infrared spectroscopy*, IR) je jedna od najčešće korištenih metoda za ispitivanje strukture polimera. Prednost IR spektroskopije je u mogućnosti ispitivanja raznovrsnih uzoraka u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju te u visokoj informacijskoj vrijednosti dobivenog spektra. Infracrveni spektar je moguće koristiti za identifikaciju tvari jer intenzitet i položaj apsorpcijskih vrpci na spektru su vrlo specifične odlike te tvari. Elektromagnetsko infracrveno zračenje može se podijeliti u tri područja: daleko (400-0 cm^{-1}), srednje (4000-400 cm^{-1}) i blisko (14285-4000 cm^{-1}) IR područje. Za IR spektroskopiju najvažnije je srednje područje od 4000 do 400 cm^{-1} jer se u tom području zbog apsorpcije energije zračenja javljaju temeljne molekulne vibracije koje obuhvaćaju rastezanje veze (promjenu duljine veze) i savijanje veze (promjenu kuta između veza).

Apsorpcija energije zračenja, kod mjerenja u IR području, je karakteristično, frekvencijski ovisno svojstvo svake tvari. Molekula može apsorbirati zračenje samo ako je frekvencija ulaznog IR zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule te ako je s pobuđenom vibracijom povezana promjena dipolnog momenta dotične molekule. Apsorbirano zračenje bit će zabilježeno u infracrvenom spektru kao apsorpcijska vrpca. Intenzitet apsorpcijske vrpce bit će veći što je veća promjena dipolnog momenta. Tijekom mjerenja uspoređuje se propusnost IR spektroskopa s količinom zračenja propuštenog kroz uzorak. Rezultat je infracrveni spektar koji se prikazuje kao propusnost ili transmitancija (T):

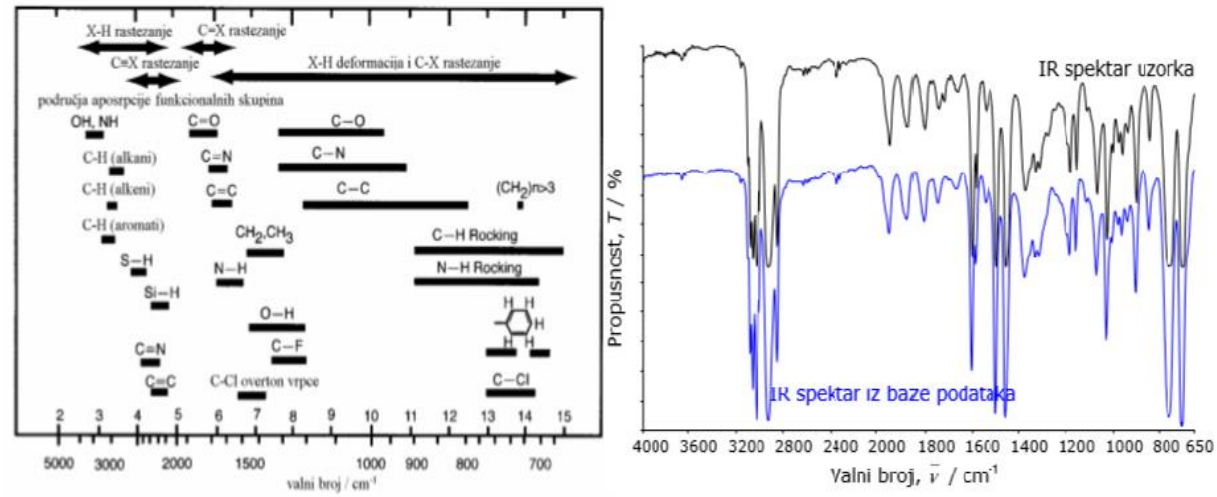
$$T = \frac{I}{I_0}$$

gdje je I intenzitet propuštenog zračenja a I_0 intenzitet zračenja koje pada na uzorak pri određenom valnom broju (slika 10).[15]



Slika 10. Transmitancijski IR spektar

U analizi infracrvenih spektara koriste se tablice područja apsorpcije pojedinih funkcionalnih skupina i spojeva. Na osnovu apsorpcijskih vrpci koje se pojavljuju na spektru ali i onih koje izostaju može se ugrubo zaključiti o kojem je spoju ili funkcionalnoj skupini riječ. Kada se dođe do približnog zaključka o strukturi uporabom korelacijskih tablica, pristupa se korištenju opsežne zbirke IR spektara tzv. IR atlasa ili sve više korištene računalne spektroskopske baze podataka. Spektralna pretraga zasniva se na sličnosti spektara, odnosno usporedbi položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpci ispitka sa spektrima iz baze podataka uz određene kriterije sličnosti čime se potvrđuje ili negira prethodno donesen zaključak (slika 11).[15]

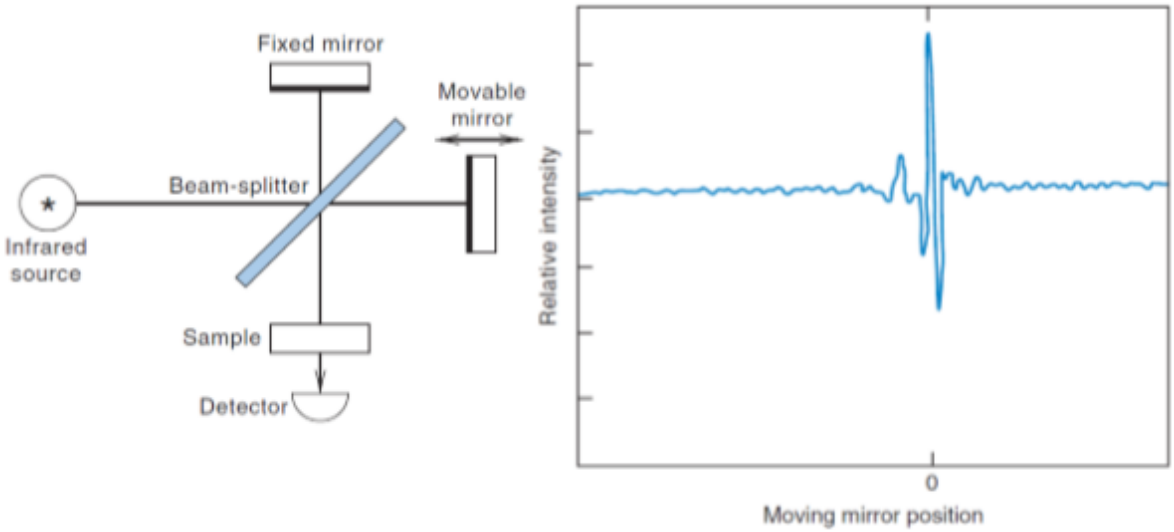


Slika 11. Uporaba korelacijskih tablica i računalne spektroskopske baze podataka

Polimerni se ispitak za IR spektroskopijsko ispitivanje mora pripremiti prikladnom tehnikom kako bi se dobio kvalitetan IR spektar. U ovom radu korištena je

tehnika vodoravne prigušene totalne refleksije (HATR) koja omogućava spektroskopiranje prahova, gelova, kapljevina i čvrstih uzoraka. Kod te tehnike IR zraka se reflektira izravno s ispitka pa materijal mora imati sposobnost refleksije ili se mora postaviti na reflektivnu podlogu kao što je cinkov selenid ili germanij.[15]

Jedna od najčešće korištenih IR spektroskopskih tehnika je spektroskopija u infracrvenom području s Fourierovom tranformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR) koja omogućava istovremeno snimanje spektra cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. Korištenjem računala i primjenom matematičkog algoritma Fourierove transformacije interpretiraju se dobiveni rezultati i iscrtava spektar.[16] Dobiveni interferogram kao funkcija pomaka može se Fourierovom transformacijom preračunati u klasični infracrveni spektar koji je funkcija frekvencije.



Slika 12. Shema FT-IR spektrometra i interferograma[16]

Prednosti FT-IR instrumenta su mnogo veća osjetljivost, podaci za cijeli spektar mogu se dobiti u vrlo kratkom vremenu (manje od 1 sekunde) te što se spektar poznatih nečistoća ili otapala može odvojiti od osnovnog spektra, tj. računalo može oduzeti jedan spektar od drugoga.[16]

1.8. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je pouzdana i nedestruktivna „in situ“ tehnika koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Ispitivanje se temelji na odzivu elektrode na izmjenične naponske ili strujne signale male amplitude i različite frekvencije. Područja primjene EIS obuhvaćaju ispitivanja korozije i pasivizacije metala i legura, ionski i elektronski vodljivih materijala, zatim karakterizacija materijala uključujući i kemijski modificirane materijale za elektrode u elektrokemijskim uređajima kao i kontrola njihova rada.[17] Elektrokemijska impedancijska spektroskopija koristi se za određivanje površinski parametara kao što su brzina reakcije, konstante brzine reakcije, kapacitet, konstante brzine adsorpcije te veličina kao što su vodljivost, dielektrična konstanta, pokretljivost naboja, ravnotežna koncentracija nabijenih čestica, debljina sloja, prisutnost pora i sl.

Električna impedancija je mjera suprostavljanja prolasku izmjenične struje kroz strujni krug, kao što je električni otpor mjera suprostavljanja prolasku istosmjerne električne struje. Otpor nekog elementa u istosmjernom strujnom krugu prema Ohmovom zakonu definira se omjerom pada napona (U) na njemu i struje (I) koja prolazi kroz njega i uzrokuje pad napona:

$$R = \frac{U}{I}$$

Ukoliko strujni krug sadrži elemente koji imaju reaktivan otpor, tj. električnu reaktanciju kao što su zavojnice i kondenzatori, Ohmov zakon se mora posredstvom Laplaceove transformacije za s = jω izraziti u području kružne frekvencije jω:

$$Z(j\omega) = \frac{U(j\omega)}{I(j\omega)}$$

gdje je Z električna impedancija, a U i I vektori napona odnosno struje u kompleksnoj ravnini. Impedancija se prikazuje kao vektor određene dužine i argumenta, tj. faznog kuta u kompleksnoj ravnini. Pri tome se otpor kao realni dio impedancije smješta na realnu os kompleksne ravnine, a reaktancija koja predstavlja imaginarni dio impedancije na imaginarnu os kompleksne ravnine. U proračunu impedancija idealnog otpora jednaka je otporu za istosmjernu struju: $ZR = R$, a kondenzatorima i zavojnicama dodjeljuje se imaginarni reaktivni otpor ili električna reaktancija: $ZC = XC = \frac{1}{j\omega C}$ i $ZL = XL = j\omega L$. Osim u kartezijanskim koordinatama gdje je $Z = R + j\omega L$, impedancija se kao i svaki kompleksni broj može prikazati i u trigonometrijskom obliku

gdje je $Z = |Z|(\cos\varphi + j\sin\varphi)$. Trigonometrijski oblik prikazuje apsolutnu veličinu impedancije te predznak njezina argumenta iz kojeg se može zaključiti da li je impedancija kapacitivnog ($\sin\varphi < 0$) ili induktivnog tipa ($\sin\varphi > 0$). Ukoliko je potrebno pomnožiti ili podijeliti kompleksne veličine, tad se primjenjuje eksponencijalni prikaz u polarnim koordinatama koji također neposredno prikazuje apsolutnu veličinu impedancije ali i njezin argument: $Z = |Z|e^{j\varphi}$.

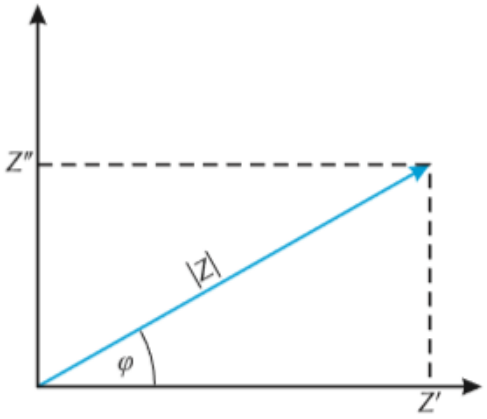
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija temelji se na konceptu prijenosne funkcije, koja je omjer vremenske funkcije „odgovora“ i vremenske funkcije „pobude“ nekog linearnog, vremenski nepromjenjivog, deterministčkog sustava:

$$H(s) = \frac{L\big(u(t)\big)}{L\big(x(t)\big)} = \frac{U(s)}{X(s)}$$

U slučaju „pobude“ sinusnim strujnim signalom male amplitude i kutne frekvencije $\omega = 2\pi f$, „odgovor“ sustava je sinusna strujna funkcija s manjom amplitudom i faznim pomakom φ. Prijenosna funkcija, u ovom slučaju, je impedancija (Z(iω)), dok u slučaju „pobude“ sinusnim naponskim signalom je admitancija (Y(iω)):

$$Z(i\omega) = \frac{1}{Y(i\omega)} = |Z|\frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} = |Z|exp(i\varphi)$$

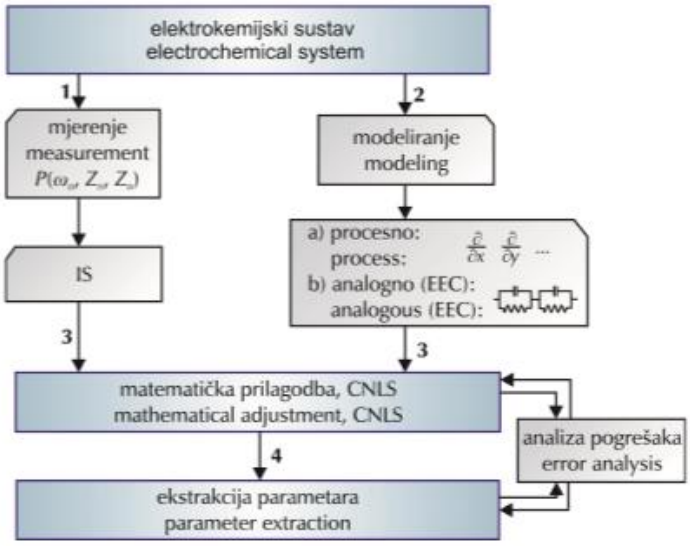
Impedancija je vektorska veličina koja se analizira u terminima Kartezijevih (Z´, Z˝) ili polarnih koordinata (|Z|, φ) (slika 13). Skup vrijednosti impedancija izmjerenih kod različitih frekvencija (ω) čini impedancijski spektar (IS).[17]



Slika 13. Impedancija kao vektor i kompleksna veličina

Primjena EIS sastoji se od četiri stupnja: 1) mjerenje, 2) modeliranje, 3) matematičko prilagođavanje, 4) ekstrakcija parametara (slika 14). Dobiveni impedancijski spektri (IS) analiziraju se kao modeli koji mogu biti procesni ili analogni. Procesni modeli opisuju mehanizme procesa kao egzaktne fizičko-elektrokemijske

koncepte, dok analogni modeli reproduciraju dobivene IS-e u obliku električnih ekvivalentnih krugova (EEC). EEC je kombinacija izvjesnog broja različitih električnih elemenata koji aproksimira mjereni IS i gdje pretpostavlja da svaki element ima fizičko značenje. Zatim slijedi matematičko prilagođavanje modela na izmjereni IS kompleksnom nelinearnom metodom najmanjih kvadrata (CNLS). Metodom se dobije matematički prilagođeni IS iz kojeg se ekstrahiraju vrijednosti pojedinačnih, frekvencijski neovisnih parametara koji opisuju sustav. Potom se pristupa analizi pogrešaka matematičke prilagodbe kao i pogrešaka u vrijednostima ekstrahiranih parametara.[17]

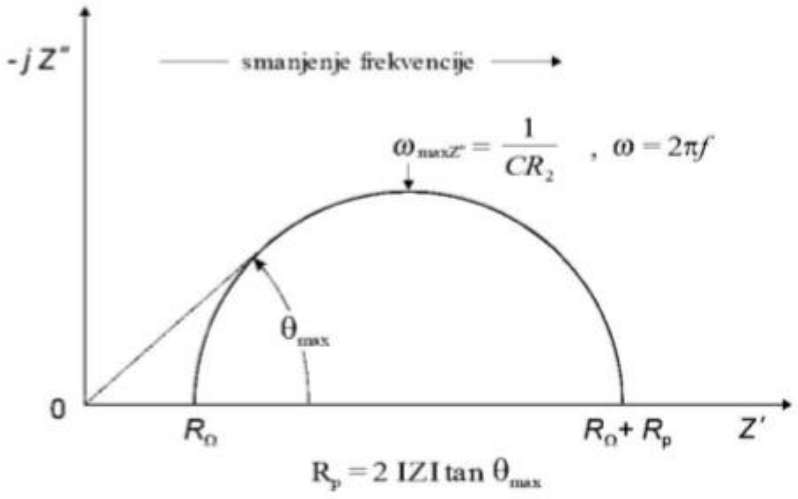


Slika 14. Blok-shema primjene EIS[17]

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija temelji se na mjerenju odgovora sustava na pobudni signal te koristi nisko-amplitudni sinusni pobudni (strujni ili potencijalni) signal, a prati se odzivni sinusni (strujni ili potencijalni) signal. Mjerenje impedancije mora zadovoljiti tri nužna uvjeta a to su linearnost, stabilnost i kauzalnost. Da bi se zadovoljili nužni uvjeti koristi se nisko-amplitudni pobudni signal koji osigurava male pomake sustava iz početnog, vremenski neovisnog stanja i omogućava dobivanje linearnog odgovora, pa se sustav u svakoj točki svog početnog stanja može prikazati linearnim jednadžbama.[18]

Rezultati mjerenja impedancije prikazuju se u kompleksnoj impedancijskoj ravnini i nazivaju se impedancijskim spektrima. Dva su načina prikazivanja impedancijskih spektara: Nyquistov prikaz i Bodeov prikaz. Dijagram je niz točaka pri različitim vrijednostima frekvencije odnosno kutne brzine (ω). Vrijednost imaginarne impedancije (Z″) se približava nuli pri beskonačnoj vrijednosti frekvencije. Prikazivanje

impedancijskih podataka kao ovisnost imaginarne komponente impedancije (Z″) o realnoj komponenti (Z´) za svaku pojedinu frekvenciju naziva se Nyquistov prikaz, Cole-Cole prikaz ili kompleksni prostorni prikaz (slika 15). Prednosti Nyquistovog prikaza su: jednostavno određivanje vrijednosti otpora elektrolita i otpora prijenosu naboja, format prikaza omogućuje da se jednostavno vidi efekt ohmskog otpora, moguće je uspoređivanje rezultata dvaju odvojenih eksperimenata te ovakav prikaz naglašava komponente kruga koje su spojene u seriju. Nedostaci ovog prikaza su što se vrijednosti frekvencije ne mogu očitati iz prikaza te krivulja na dijagramu izgleda isto za bilo koju vrijednost kapaciteta pa se on može izračunati samo ako su dostupni podaci o frekvencijama.



Slika 15. Nyquistov prikaz

Impedancijski podaci prikazani u dijagramu ovisnosti log |Z| o log ω predstavljaju Bodeov prikaz. Bodeov prikaz također povezuje fazni kut (φ) s logaritmom frekvencije (log ω). Pri visokim i niskim frekvencijama fazni kut se povećava kao i imaginarna komponenta impedancije kod Nyquistovog prikaza. Prednost Bodeovog prikaza je što je omogućeno lako određivanje vrijednosti R_s, R_{ct} i C_{dl} te je ovisnost impedancije o frekvenciji jasno vidljiva. Također, prednost je u logaritamskom prikazu osi kako bi se mogao obuhvatiti široki raspon frekvencija i impedancija. Nedostatak ovakvog prikaza je u promjeni veličine krivulje ukoliko se mijenjaju vrijednosti ekvivalentnog kruga.[19] Eksperimentalno dobiveni IS nisu dovoljni za točnu i preciznu analizu. Na temelju grafičkih podataka moguće je dobiti tek grubu procjenu parametara, zato je neophodno koristiti model i matematičke tehnike prilagođavanja modela na eksperimentalne rezultate.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Materijali korišteni za pripremu uzoraka su:

- prah poli(etilen-oksida) prosječne molekulske mase $\overline{M_V}$= 1 000 000 (Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD)
- organski modificiran montmorilonit, trgovačkog imena Cloisite 93A (Southern Clay Products, Inc., SAD)
- litijev bis(oksalato)borat (Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, SAD)

Karakteristike navedenih materijala prikazane su u tablicama 2-4.

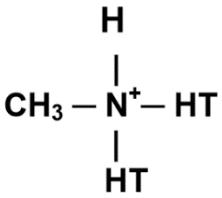
Tablica 2. Karakteristike praha polimera

Polimer	Prosječna molekulska masa ($\overline{M_v}$)	Talište (T_t) / °C	Gustoća (ρ) / g cm^{-3}
Poli(etilen-oksid) (PEO10)	1 000 000	65	1,21

Tablica 3. Karakteristike punila

Punilo	Organski modifikator	Koncentracija modifikatora	Vlaga / %	Gubitak žarenjem / %	Gustoća / g cm^{-3}	Veličina čestica / μm		
						< 10%	< 50%	< 90%
Cloisite 93A	M2HT	95 meq/100g gline	< 2 %	39,5	1,88	2	6	13

M2HT- metil dihidrogenirani loj kvarterni amonijev kation



HT je hidrogenirani loj (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14; anion:hidrogensulfat)[20]

Tablica 4. Karakteristike litijeve soli

Sol	Molekulska masa (M_r) / g mol^{-1}	Talište (T_t) / °C
Litijev bis(oksalato)borat ($LiB(C_2O_4)_2$)	193,79	> 300

2.2. Priprema PEO10/Cloisite 93A nanokompozita

Metodom interkalacije iz taljevine pripremljeni su uzorci nanokompozita PEO10/Cloisite 93A (PEO10/93A) različitog masenog udjela polimera i punila (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100). Uzorci su pripremljeni vaganjem odgovarajućih omjera PEO10 i Cloisite 93A na analitičkoj vagi te njihovim miješanjem u ahatnom tarioniku kroz 5 minuta. Dobiveni homogenizirani prah prešan je u tabletice promjera 13 mm u presi pod pritiskom od 5 tona kroz jednu minutu pri sobnoj temperaturi. Dobiveno je 11 tableta uzoraka koje su izložene zagrijavanju u vakuum sušioniku pri temperaturi od 90 °C kroz 8 sati. Izlaganjem uzoraka temperaturi višoj od temperature taljenja poli(etilen-oksida) pri statičkim uvjetima dolazi do interkalacije iz taljevine.

2.3. Priprema PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanokompozita

Metodom interkalacije iz taljevine pripremljeni su uzorci nanokompozita PEO10/Cloisite 93A/LiBOB (PEO10/93A/LiBOB) različitog masenog udjela polimera i punila (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100). Uzorci su pripremljeni vaganjem odgovarajućih omjera PEO10 i Cloisite 93A te LiBOB na analitičkoj vagi. Litijeva sol (LiBOB) dodana je u količini koja zadovoljava molni omjer litijevog kationa i kisika iz PEO 1:8. Broj atoma kisika izračunat je iz poznate mase i molekulske mase poli(etilen-oksida) uzimajući u obzir broj ponavljajućih jedinica PEO-a. Komponente su miješane u ahatnom tarioniku 7 minuta. Dobiveni homogenizirani prah prešan je u tabletice promjera 13 mm u presi pod pritiskom od 5 tona kroz jednu minutu pri sobnoj temperaturi. Dobiveno je 11 tableta uzoraka koje su izložene zagrijavanju u vakuum sušioniku pri temperaturi od 90 °C kroz 8 sati. Izlaganjem uzoraka temperaturi višoj od temperature taljenja poli(etilen-oksida) pri statičkim uvjetima dolazi do interkalacije iz taljevine.

2.4. Metoda rada i aparatura

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Analiza uzoraka izvršena je na Mettler Toledo 823^e diferencijalnom pretražnom kalorimetru i pomoću STAR^e računalna programa. Vrši se vaganje uzoraka u aluminijskim posudicama pomoću Perkin-Elmer AD-4 Autobalance vage. Posudice se zatvore pomoću prese s odgovarajućim aluminijskim poklopcem koji je prethodno probušen iglicom kako bi eventualno nastali plinovi tijekom zagrijavanja mogli slobodno izaći. Prije mjerenja, uređaj je termostatiran na sobnu temperaturu uz protok plina dušika 30 mL min^{-1}. Uzorak u poklopljenoj aluminijskoj posudici postavi se na lijevi dio mjernog osjetila (S), a prazna aluminijska posudica koja služi kao referentni materijal na desni dio osjetila (R) DSC uređaja (slika 16).



Slika 16. DSC 823^e Mettler Toledo kalorimetar i pripadajuće mjerno osjetilo

Uzorci su prvotno termostatirani 5 min na 25 °C nakon čega su ohlađeni s 25 na -90 °C brzinom od -20 °C min^{-1}. Na temperaturi -90 °C zadržani su 10 minuta. Potom su zagrijavani na 120 °C brzinom 20 °C min^{-1} gdje su zadržani 5 min. Uzorci su ponovo izloženi hlađenju istom brzinom do temperature od -90 °C na kojoj su također zadržani 10 minuta. Uslijedilo je ponovno zagrijavanje na 120 °C istom brzinom 20 °C min^{-1}.

2.4.2. Dinamička termogravimetrijska analiza

Analiza uzoraka provedena je dinamičkom (neizotermnom) termogravimetrijom na Pyris 1 TGA uređaju uz pripadajući Pyris Manager računalni program. Prije početka mjerenja na uređaju su kalibriririrane masa i temperatura za zadano područje analize i brzinu zagrijavanja (slika 17).



Slika 17. Pyris 1 TGA termogravimetar

Prije postavljanja uzorka termovaga se tarira s praznom platinskom posudicom. Uzorci mase 5-12 mg postave se u platinsku posudicu koja se objesi o nosač od platinske žice u uređaju. U računalni program upisuju se svi potrebni podaci prije pokretanja mjerenja. Peć se postavi u radni položaj te se nakon stabilizacije temperature i mase pokreće mjerenje. Izvagani uzorci podvrgnuti su temperaturnom programu koji podrazumijeva zagrijavanje uzoraka od 50 °C do 500 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min^{-1} u struji dušika brzine 20 mL min^{-1}. Nakon mjerenja, platinska posudica s uzorkom mora se spaliti u plamenu kako bi se uklonile eventualne zaostale tvari i pripremila za sljedeće mjerenje.

2.4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Analiza uzoraka provedena je Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometrom i Spectrum računalnim programom. Za analizu je korištena tehnika vodoravne prigušene totalne refleksije ili HATR tehnika (slika 18).



Slika 18. HATR tehnika na Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometru

Nakon pokretanja programa snimi se spektar pozadine koji instrument automatski oduzima od spektra uzorka. Uzorci se postave na ravni kristal od ZnSe kojem je kut upadne zrake 45°. Uzorci se poklope te se pomoću poluge za primjenu sile osigura dobar kontakt između površine kristala i uzorka. Potom slijedi snimanje u valnom području od 4000-650 cm^{-1} uz spektralnu rezoluciju od 4 cm^{-1}. Svaki uzorak sniman je 5 puta, a dobiveni spektar predstavlja njihovu srednju vrijednost.

2.4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Analiza uzoraka elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provedena je pomoću Potenciostat Solartron Electrochemical Interface SI 1287 uređaja zajedno s fazno osjetljivim pojačalom Solartron HF Frequency Response Analyzer SI 1255. Radi se o računalom vođenom sustavu, a podaci su analizirani korištenjem ZView programa. Dobivene tabletice uzoraka postavljene su u specijalno izrađeni držač tako da promjer držača odgovara promjeru tablete, a bakrenim žicama je ostvaren kontakt s mjernim uređajem. Impedancijska mjerenja provedena su u frekvencijskom području od 1MHz do 1 Hz s amplitudom pobude od ± 20 mV.



Slika 19. Uređaj za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju

Ionska provodnost (σ) računa se iz vrijednosti otpora (R_b), koje su određene iz Nyquistovih dijagrama, preko izraza:

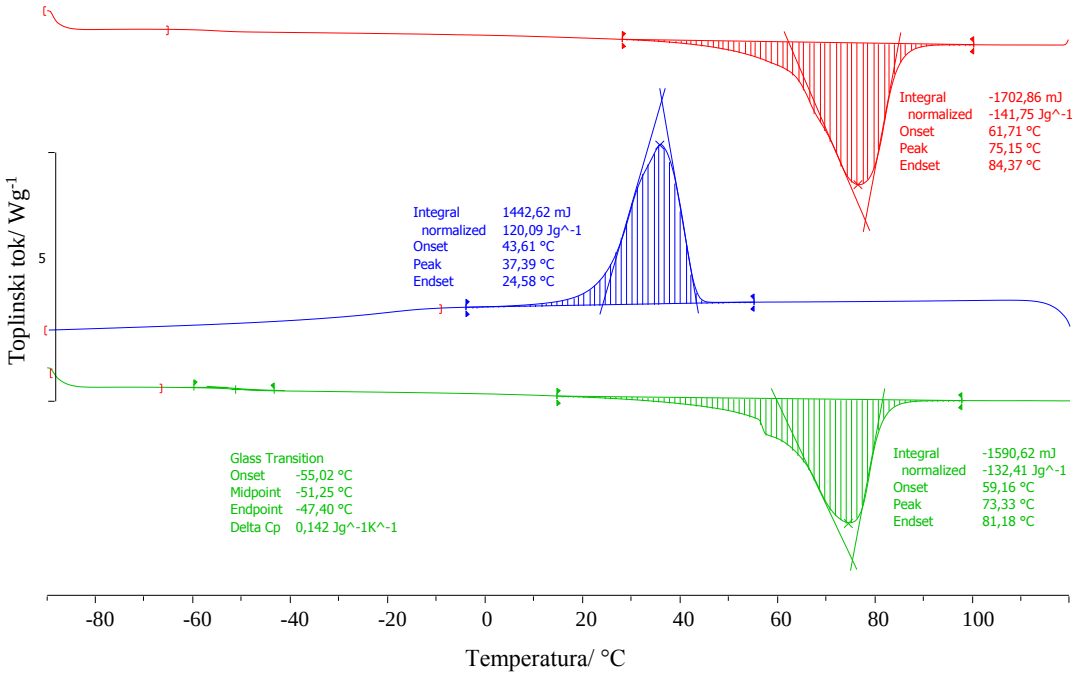
$$\frac{1}{\sigma} = \frac{R_b A}{t}$$

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

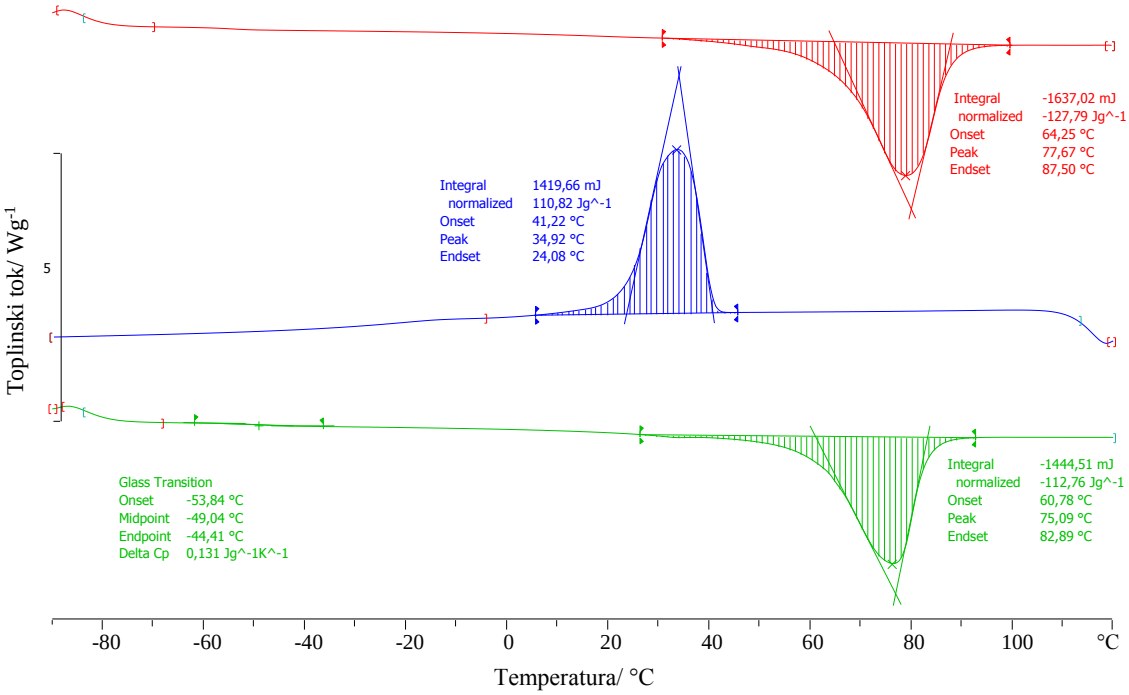
3. REZULTATI RADA

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

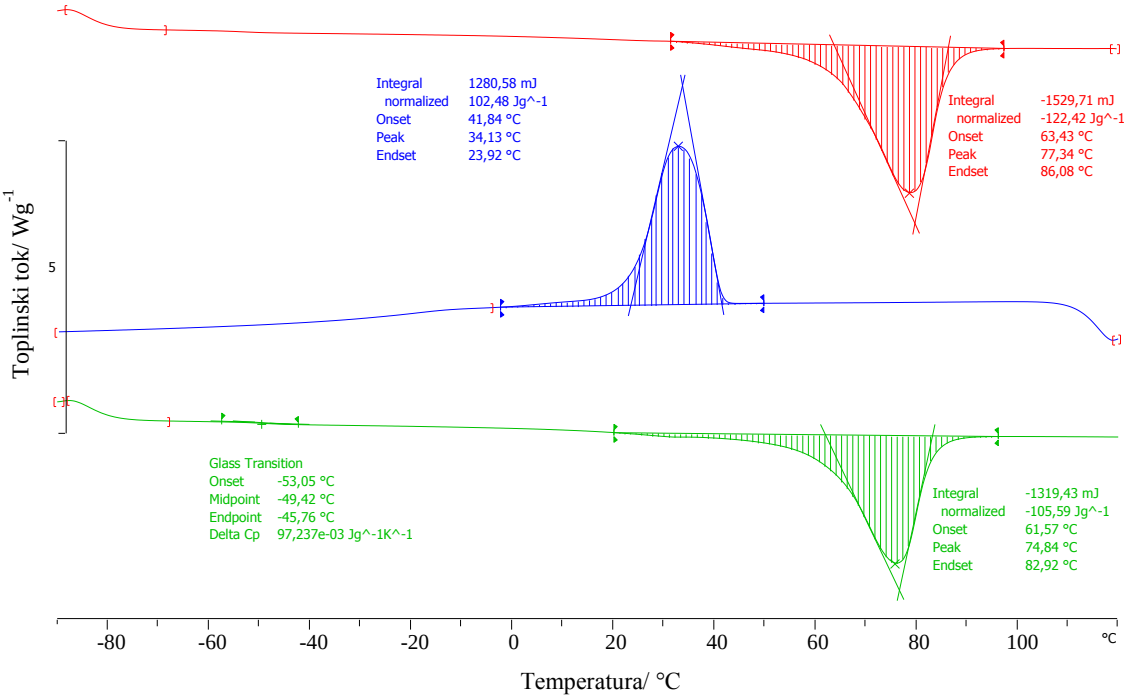
Normalizirane DSC krivulje uzoraka PEO10/93A i njihove toplinske značajke prikazane su na slikama 20-30. Radi uspoređivanja toplinskih efekta sve su krivulje svedene na masu od 1g. Krivulje prvog zagrijavanja prikazane su crvenom bojom, krivulje hlađenja plavom, a krivulje drugog zagrijavanja zelenom bojom. Značajke DSC krivulja uzoraka kao što su staklište, talište, toplina taljenja, kristalište i toplina kristalizacije nalaze se u tablici 5 i tablici 6.



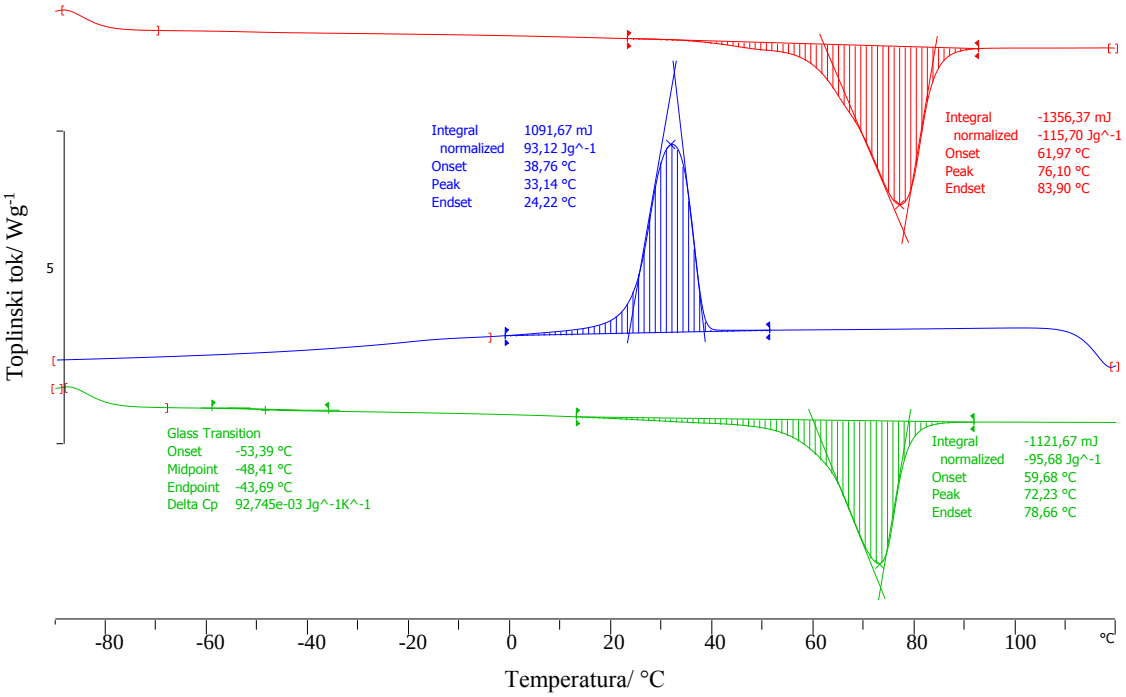
Slika 20. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/93A 100/0



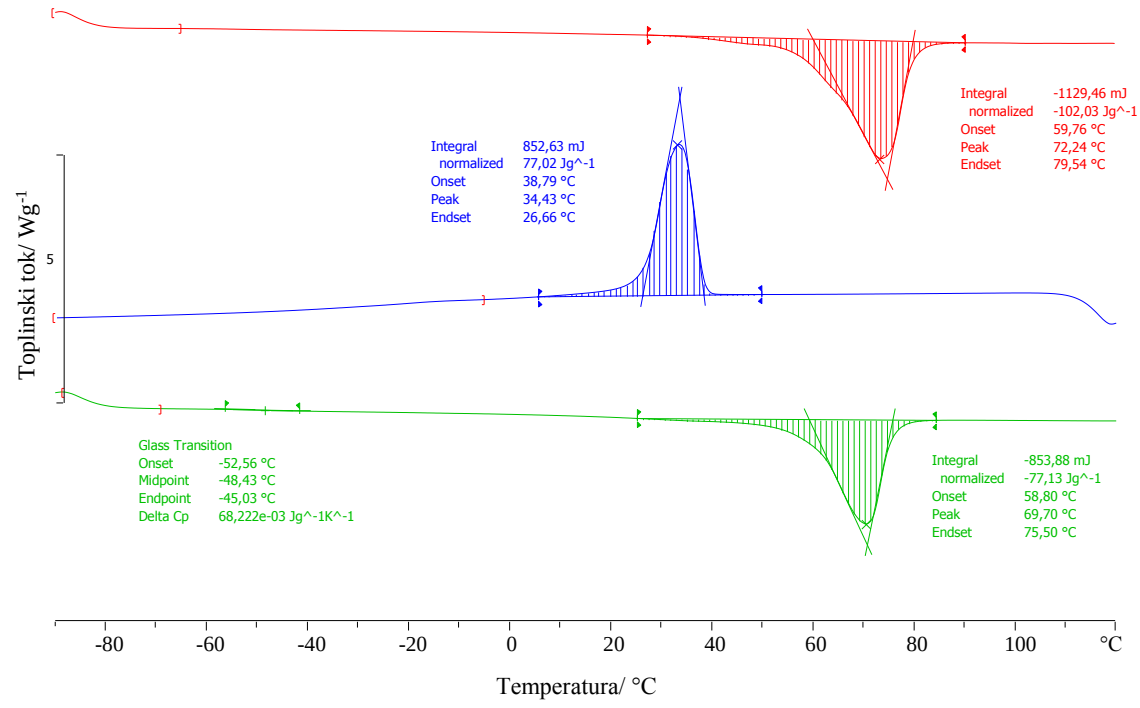
Slika 21. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/93A 90/10



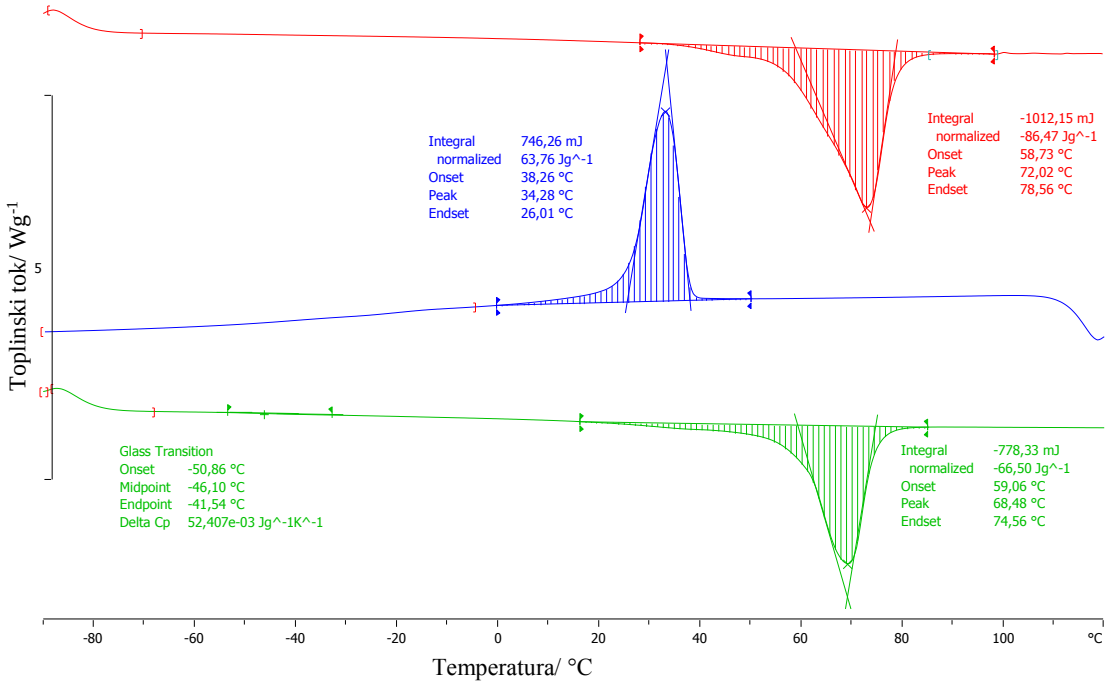
Slika 22. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/93A 80/20



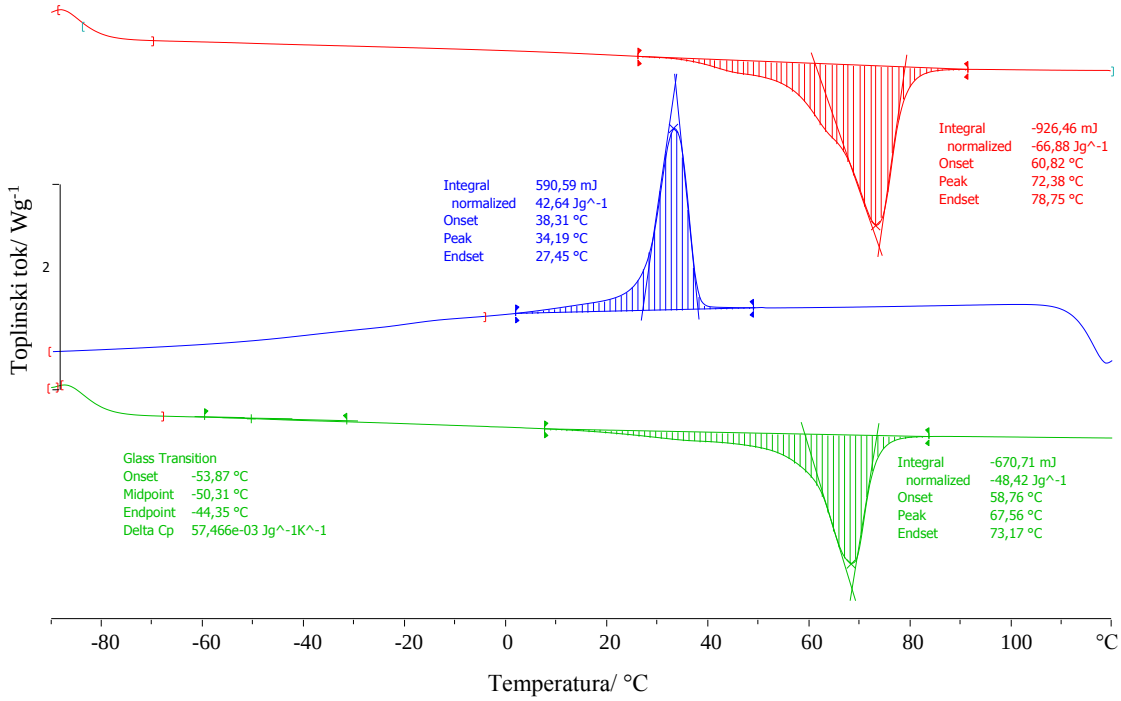
Slika 23. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/93A 70/30



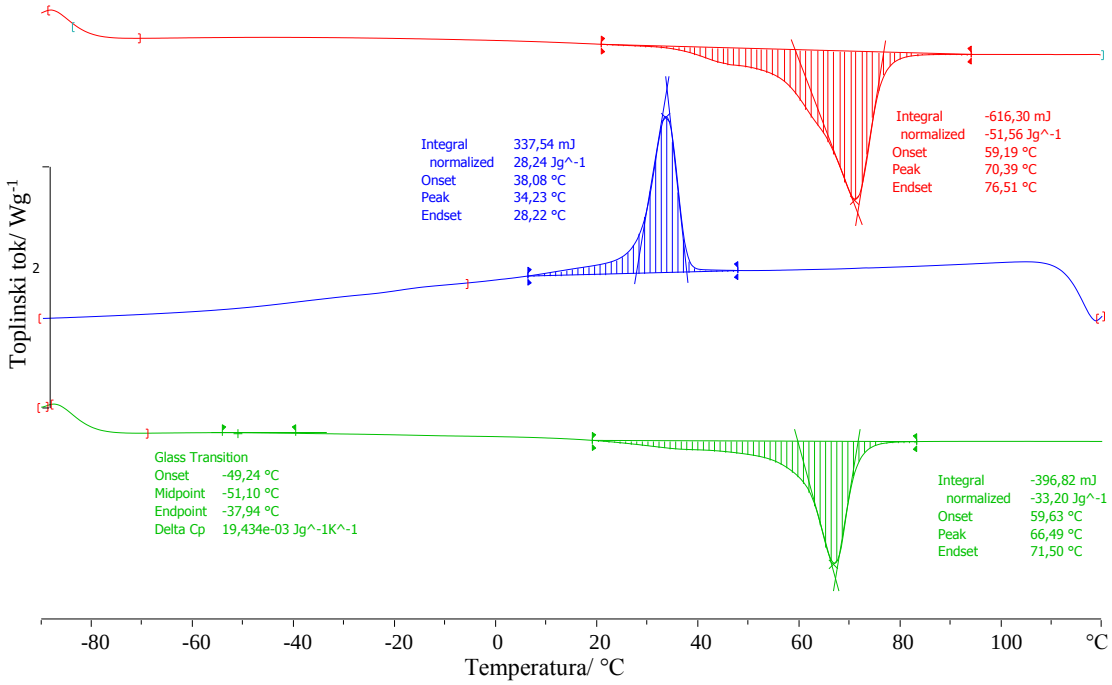
Slika 24. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/93A 60/40



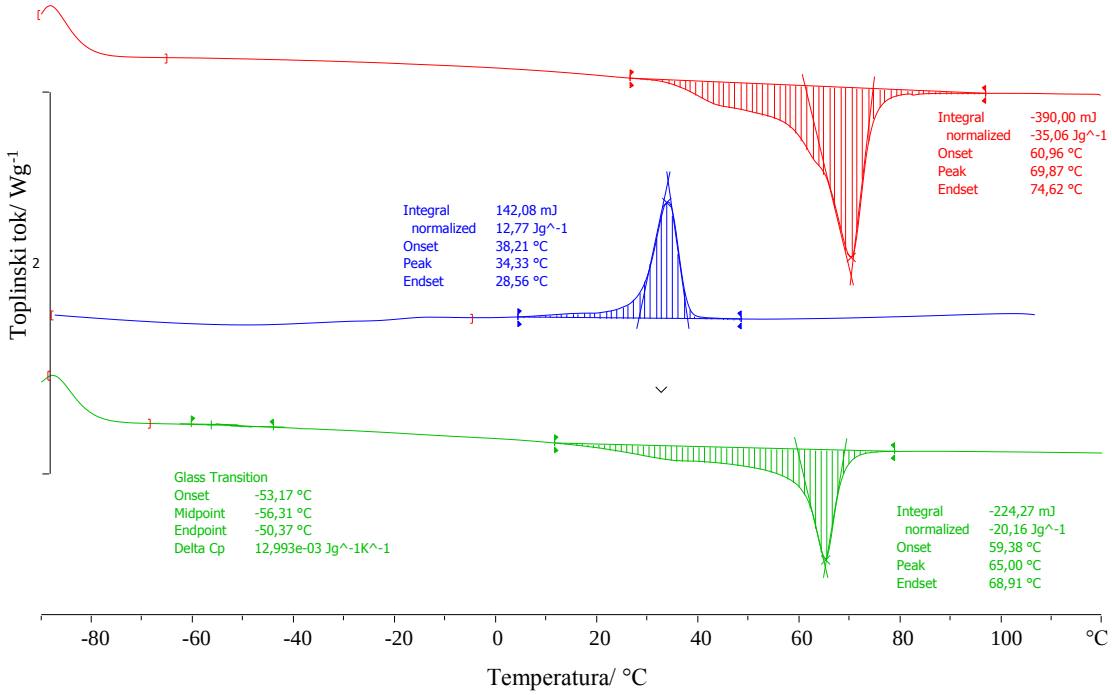
Slika 25. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/93A 50/50



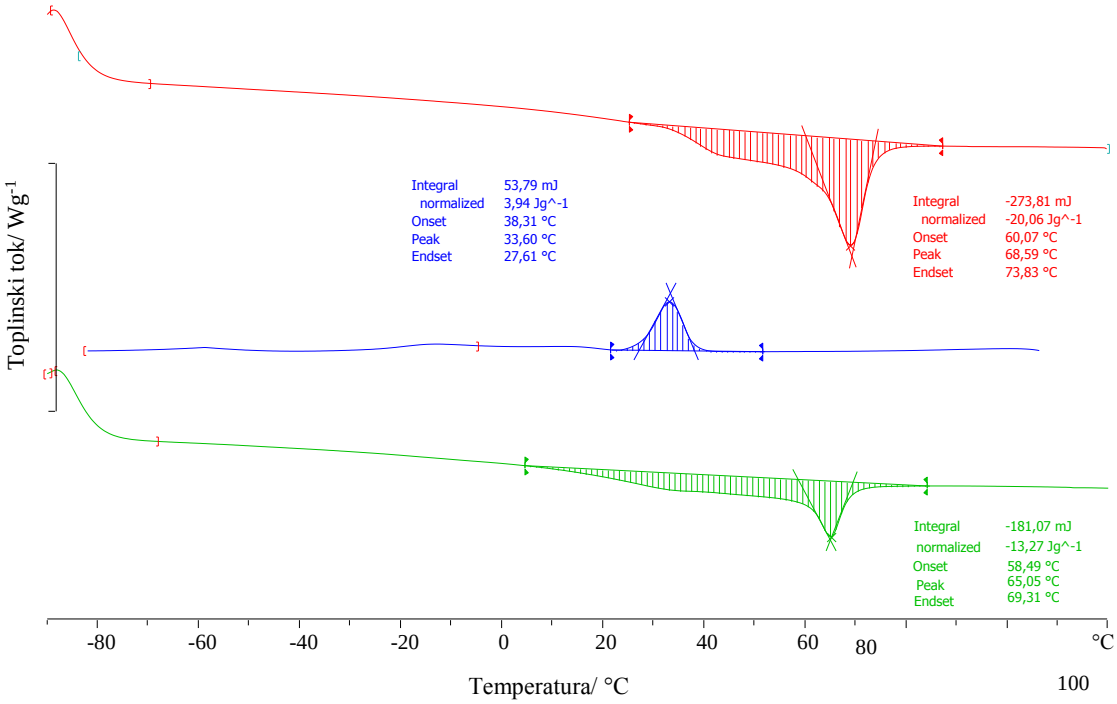
Slika 26. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/93A 40/60



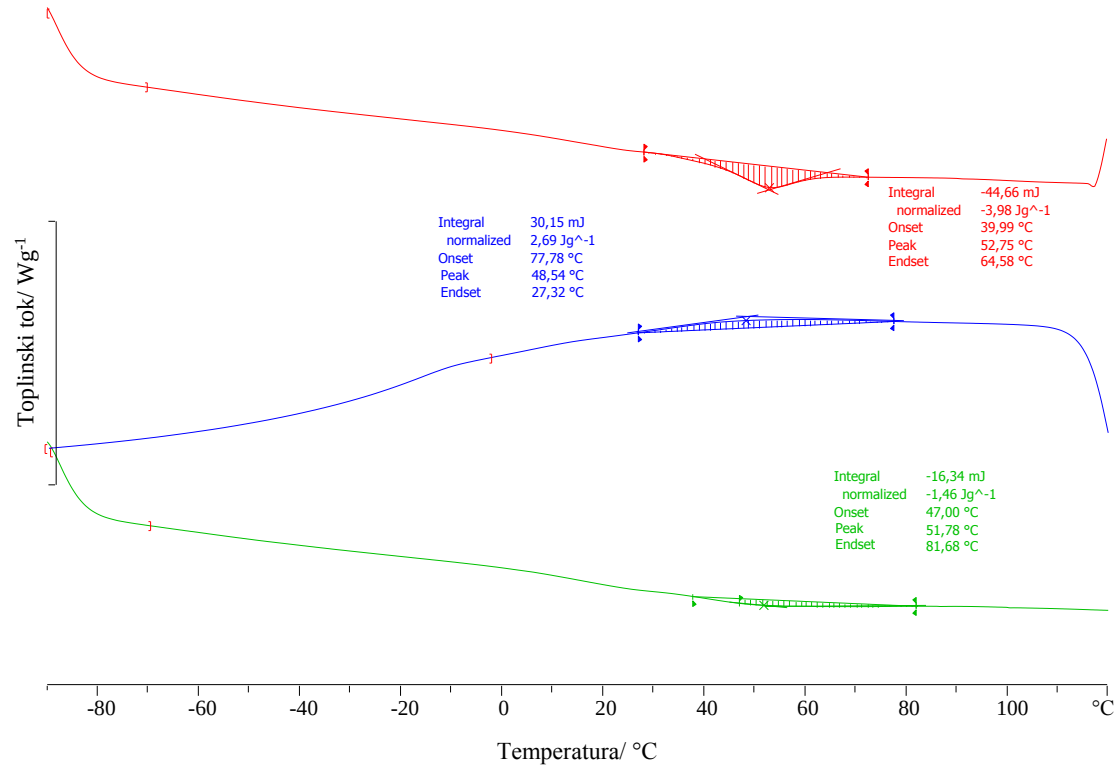
Slika 27. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/93A 30/70



Slika 28. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/93A 20/80



Slika 29. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/93A 10/90



Slika 30. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO10/93A 0/100

Tablica 5. Toplinske značajke hlađenja uzoraka PEO10/93A.

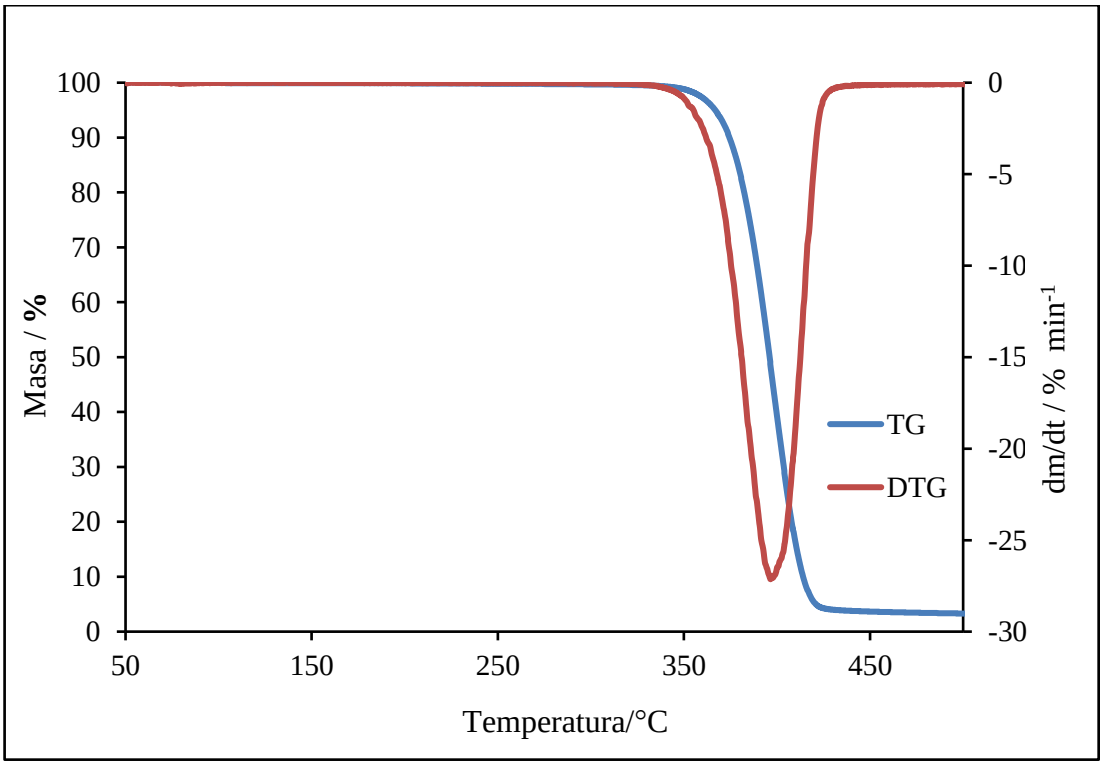
PEO10/93A	**HLAĐENJE**			
	$T_{p,c}$ / °C	$T_{m,c}$ / °C	$T_{k,c}$ / °C	ΔH_c / J g^{-1}
100/0	44	37	25	120,1
90/10	41	35	24	110,8
80/20	42	34	24	102,5
70/30	39	33	24	93,1
60/40	39	34	27	77,0
50/50	38	34	26	63,8
40/60	38	34	27	42,6
30/70	38	34	28	28,2
20/80	38	34	29	12,8
10/90	38	34	28	3,9
0/100	78	49	27	2,7

Tablica 6. Toplinske značajke drugog zagrijavanja uzoraka PEO10/93A.

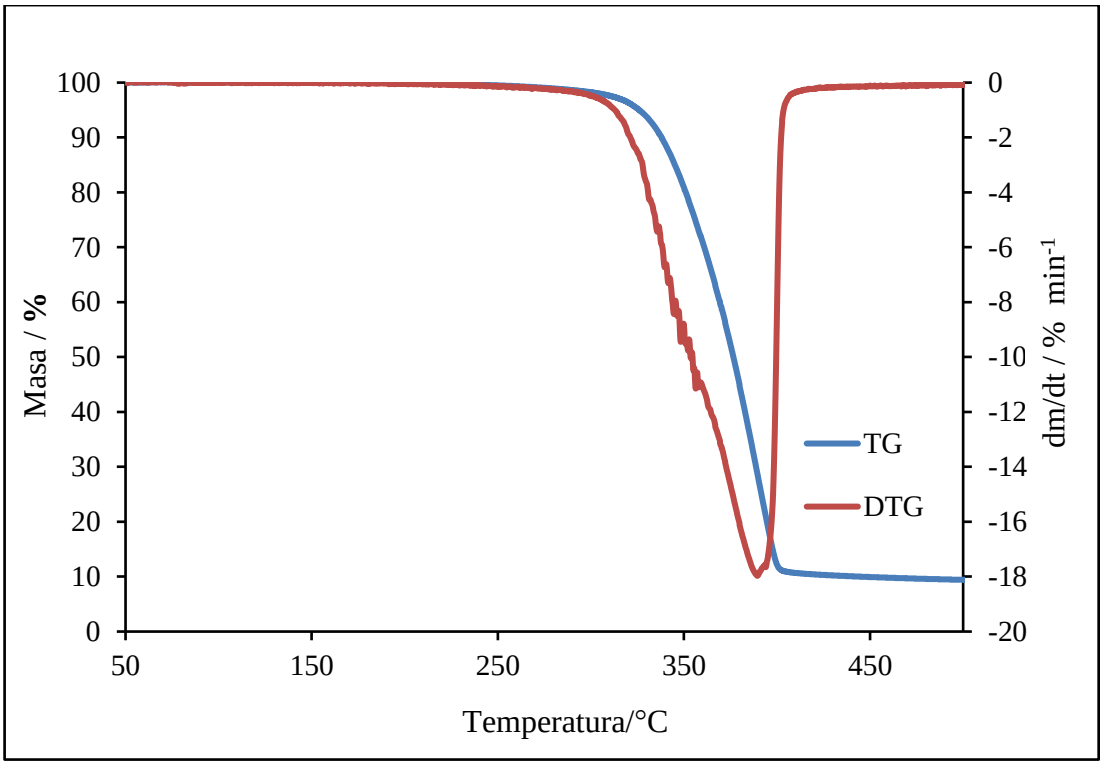
PEO10/93A	**DRUGO ZAGRIJAVANJE**							
	$T_{p,t}$ / °C	$T_{m,t}$ / °C	$T_{k,t}$ / °C	$-\Delta H_t$ /J g^{-1}	$T_{ep,g}$ / °C	$T_{m,g}$ /°C	$T_{ek,g}$ /°C	X_c / %
100/0	59	73	81	132,4	-55	-51	-47	64,6
90/10	61	75	83	112,8	-54	-49	-44	61,1
80/20	62	75	83	105,6	-53	-49	-46	64,4
70/30	60	72	79	95,7	-53	-48	-44	66,7
60/40	59	70	76	77,1	-53	-48	-45	62,7
50/50	59	68	75	66,5	-51	-46	-42	64,9
40/60	59	68	73	48,4	-54	-50	-44	59,0
30/70	60	66	72	33,2	-47	-48	-32	54,0
20/80	59	65	69	20,2	-53	-56	-50	49,2
10/90	58	65	69	13,3	-	-	-	64,7
0/100	47	52	82	1,5	-	-	-	-

3.2. Dinamička termogravimetrijska analiza

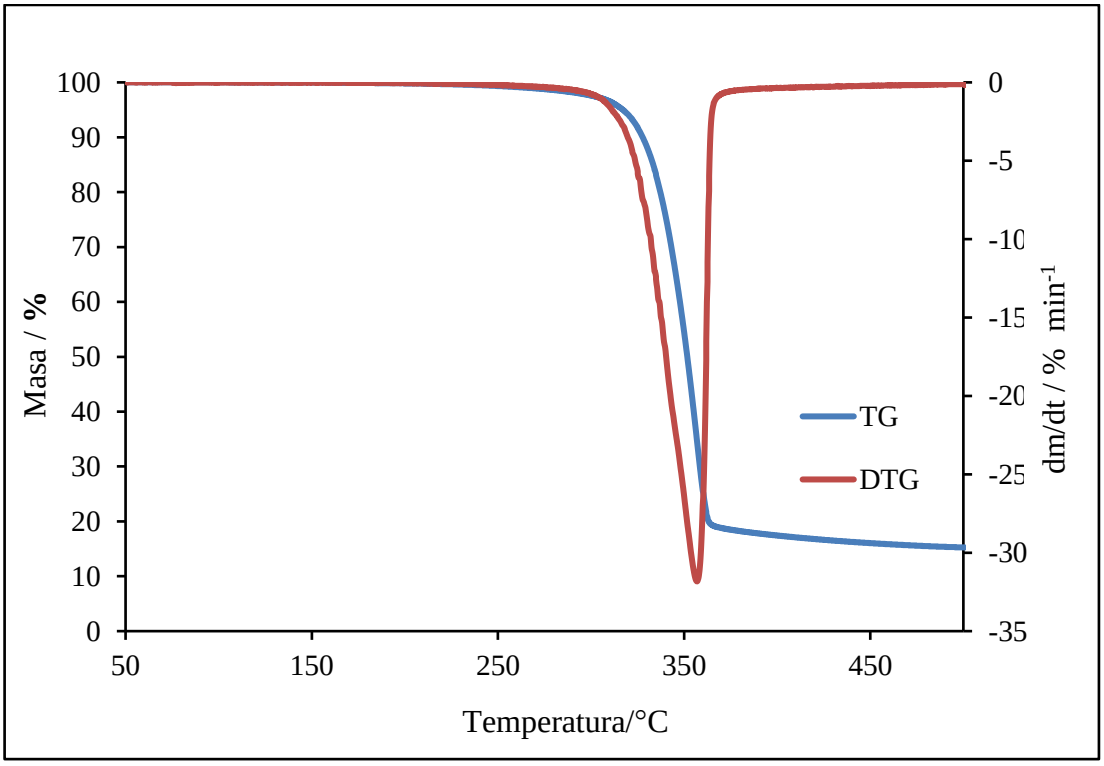
Integralne (TG) i derivativne (DTG) krivulje dinamičke (neizotermne) toplinske razgradnje uzoraka PEO10/93A prikazane su na slikama 31-41. Značajke TG i DTG krivulja toplinske razgradnje nalaze se u tablici 7.



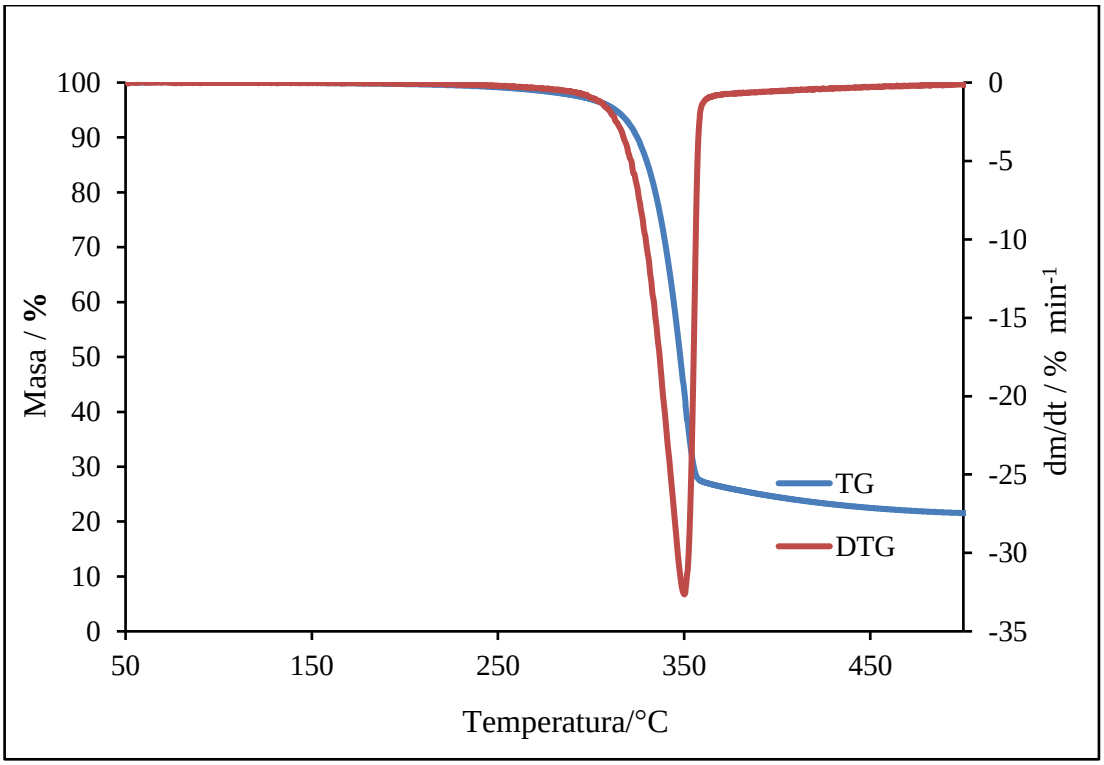
Slika 31. TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzorka PEO10/93A 100/0



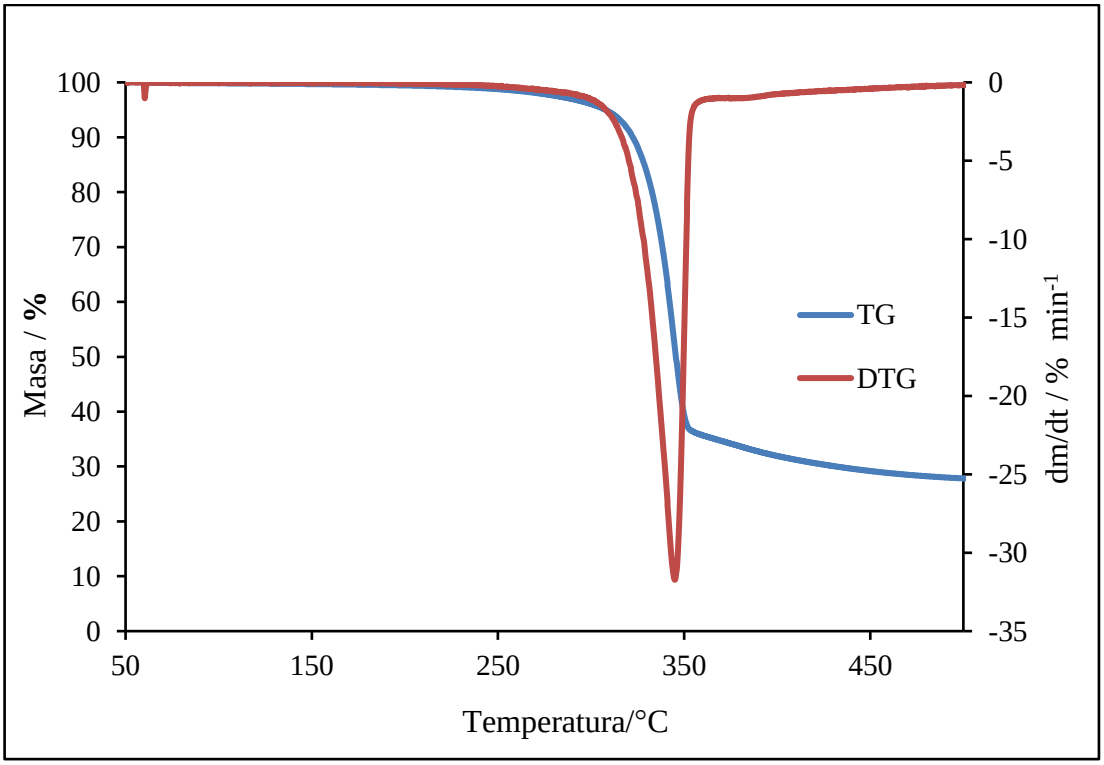
Slika 32. TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzorka PEO10/93A 90/10



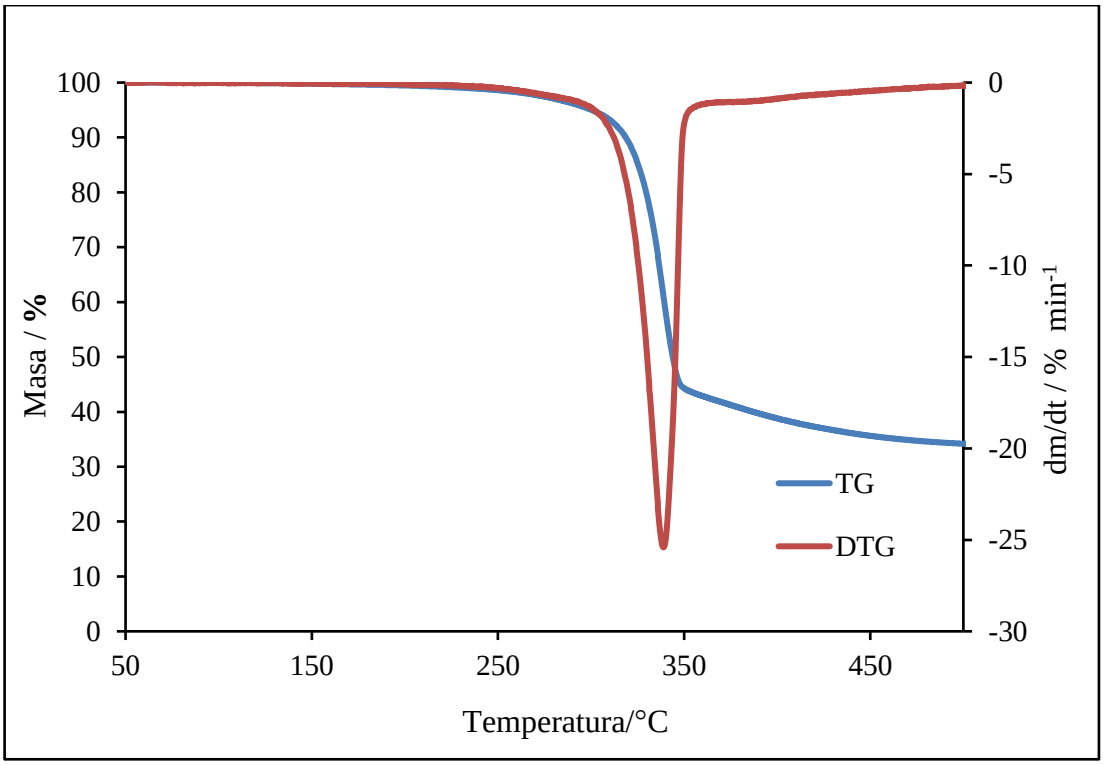
Slika 33. TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzorka PEO10/93A 80/20



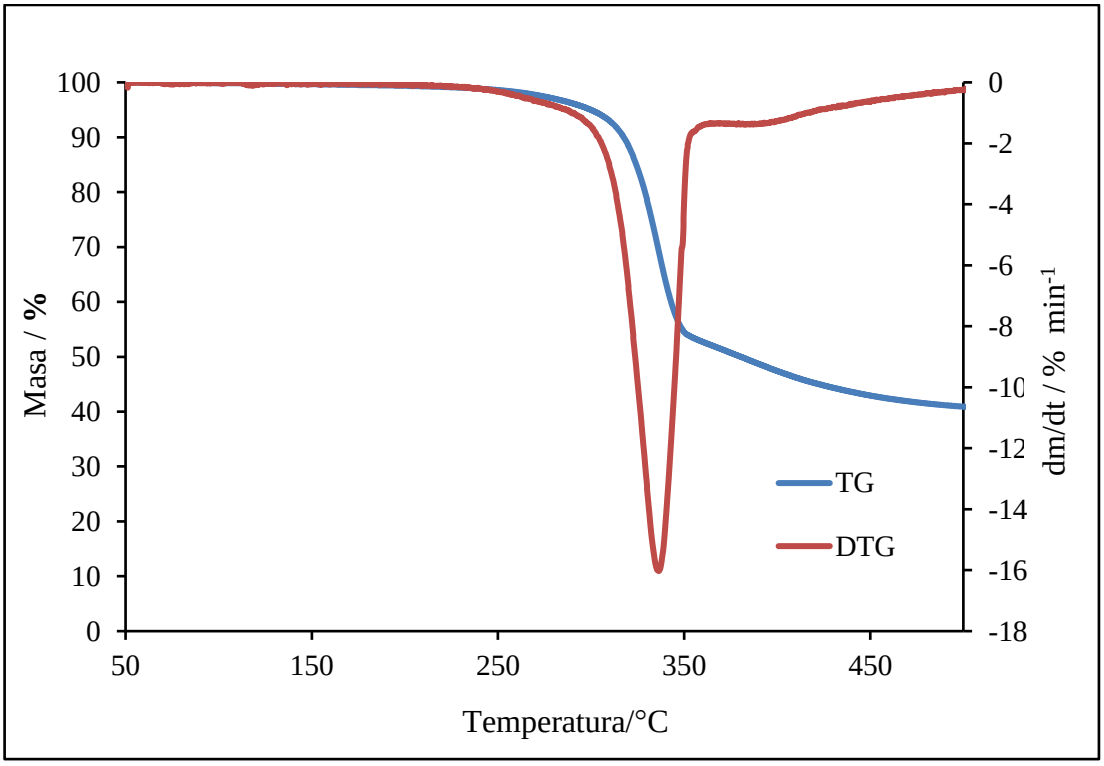
Slika 34. TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzorka PEO10/93A 70/30



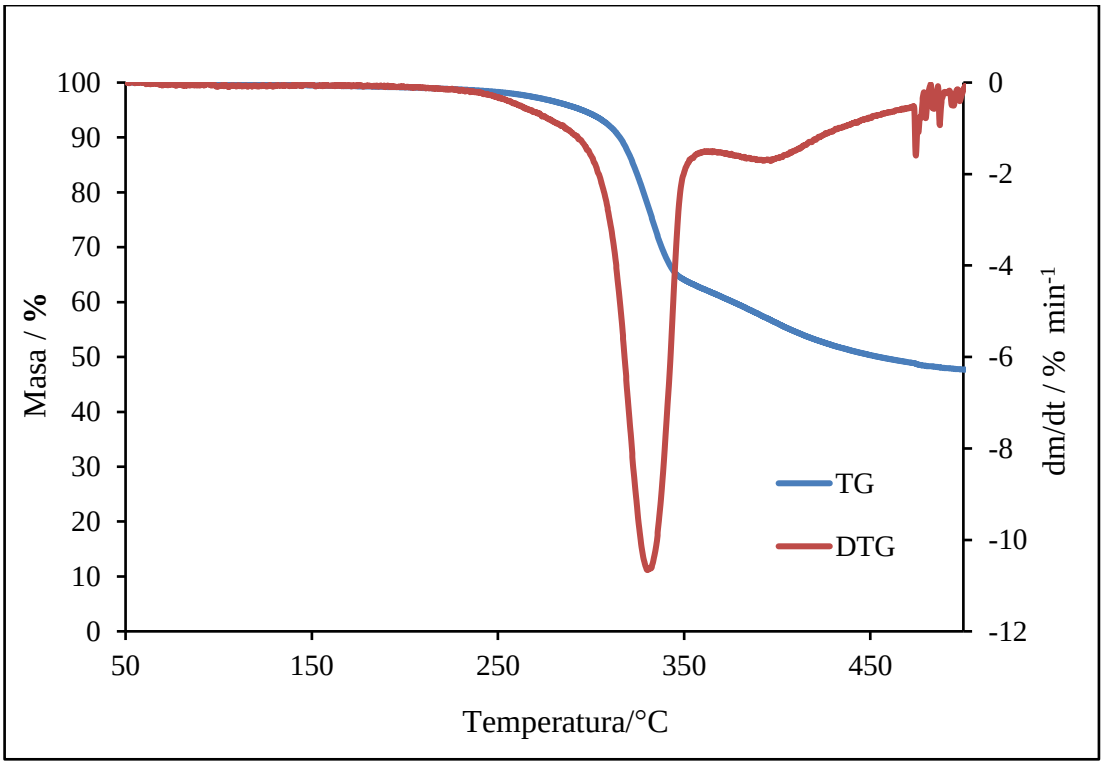
Slika 35. TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzorka PEO10/93A 60/40



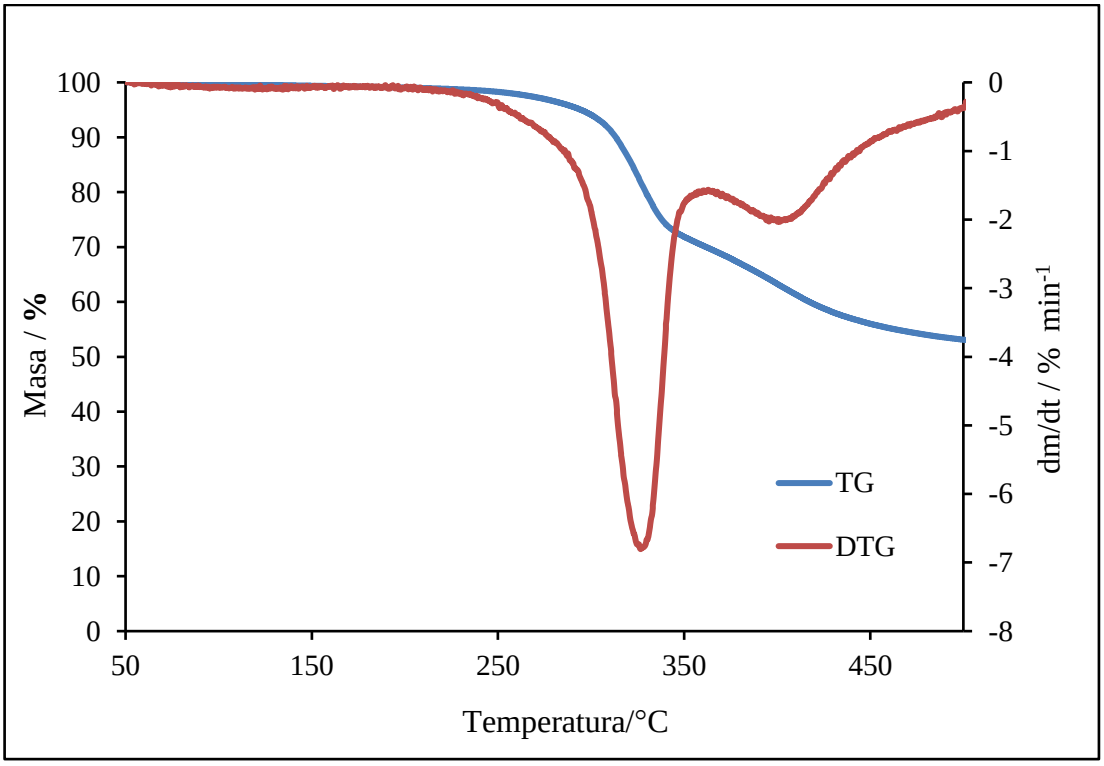
Slika 36. TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzorka PEO10/93A 50/50



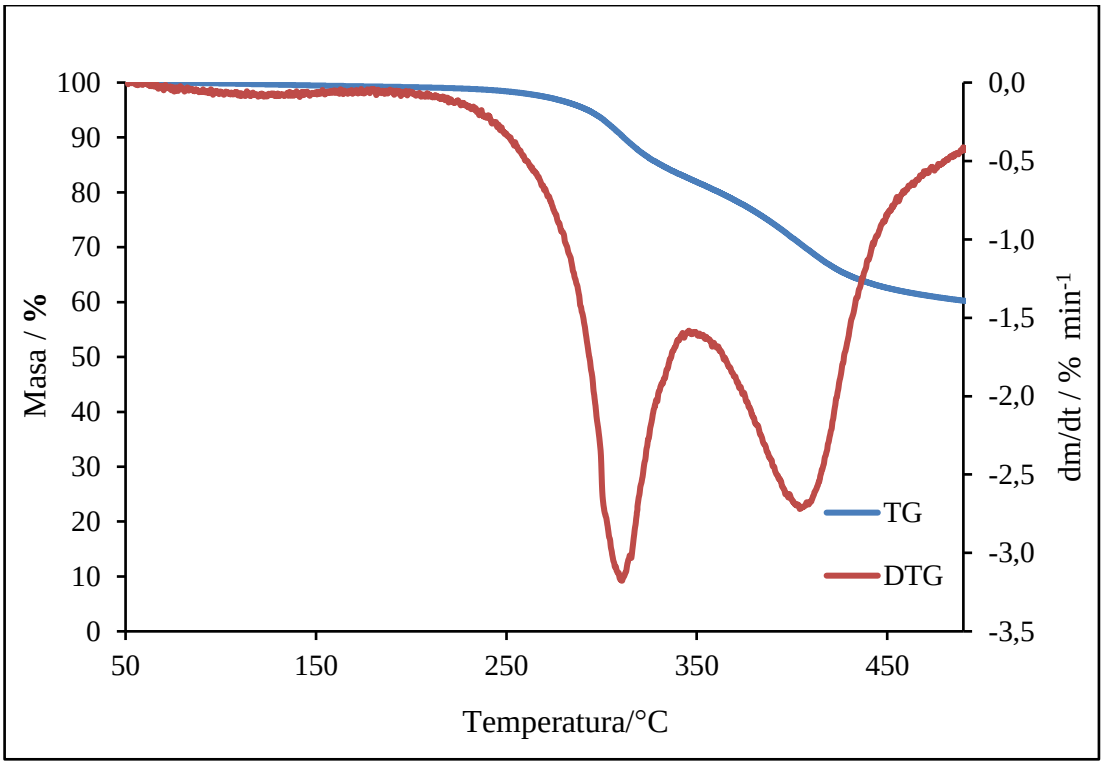
Slika 37. TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzorka PEO10/93A 40/60



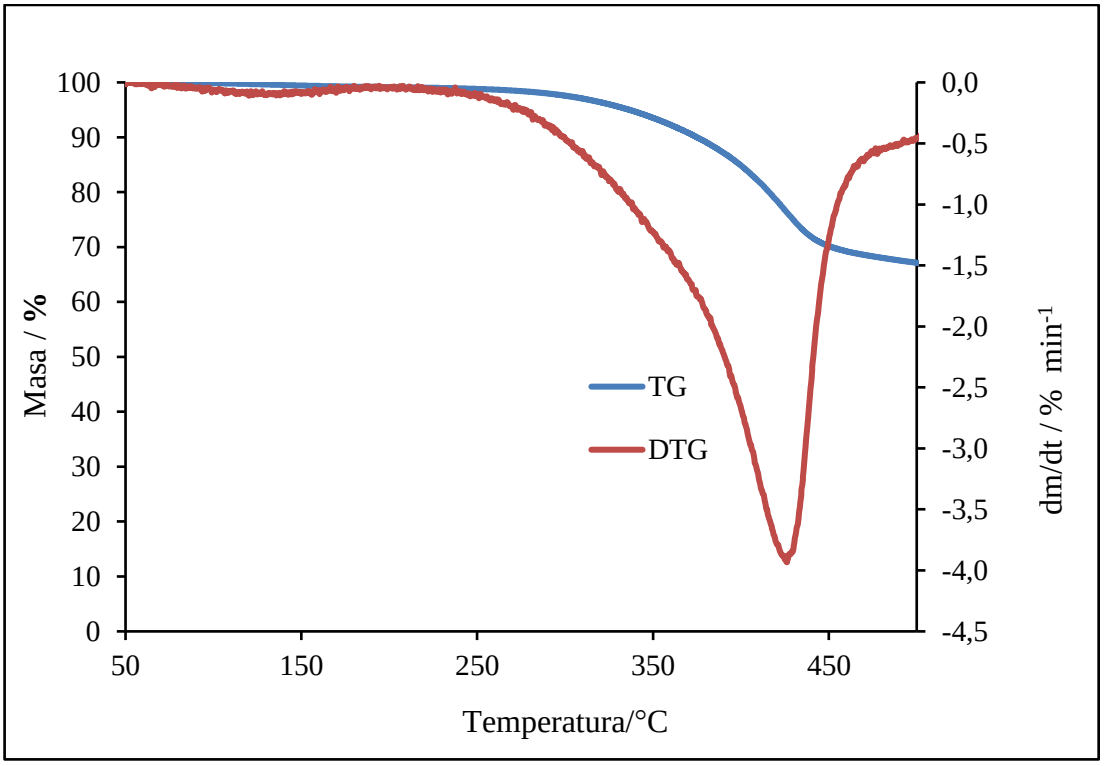
Slika 38. TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzorka PEO10/93A 30/70



Slika 39. TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzorka PEO10/93A 20/80



Slika 40.TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzorka PEO10/93A 10/90



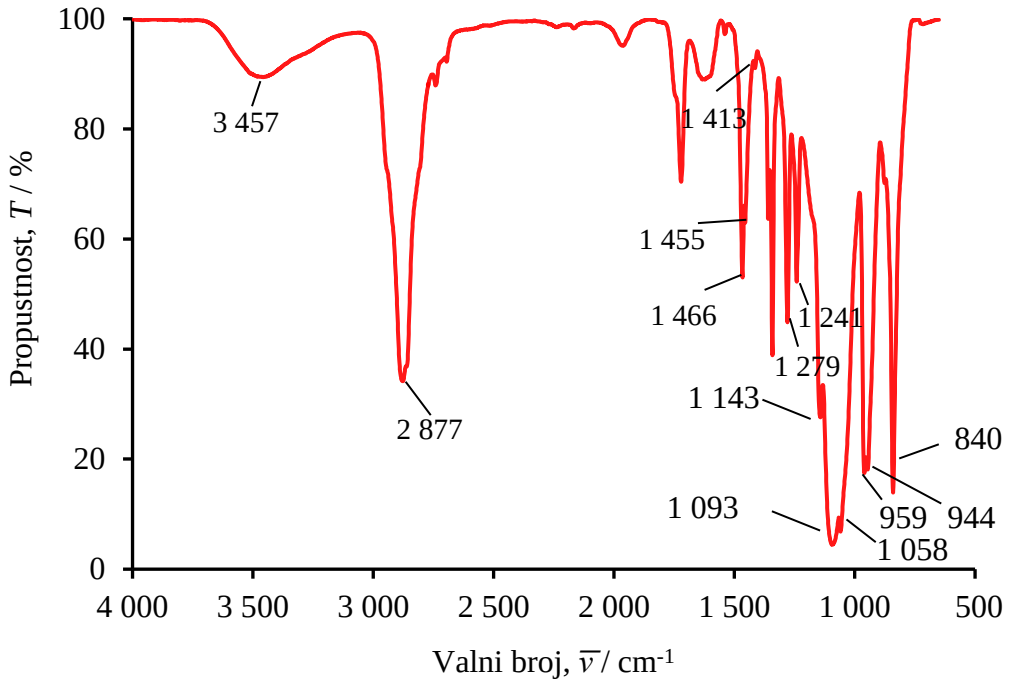
Slika 41. TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje uzorka PEO10/93A 0/100

Tablica 7. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje uzoraka PEO10/93A.

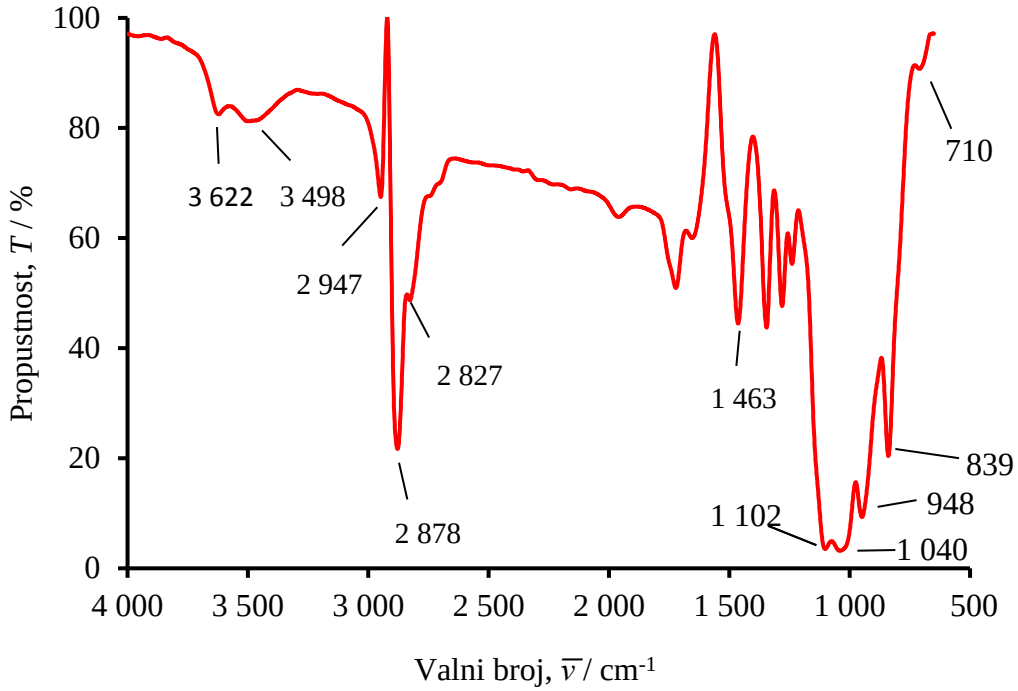
PEO10/93A	**10 ºC min^{-1}**				
	T^o / ºC	T_{max} / ºC	R_{max} /%min^{-1}	m_{max}	m_f / %
100/0	375	397	27,1	48,3	3,2
90/10	347	389	18	28,7	9,4
80/20	334	357	31,8	34,7	15,2
70/30	329	350	32,6	44	21,5
60/40	327	345	31,7	51,5	27,8
50/50	322	339	25,4	61,2	34,2
40/60	314/365	336/386	16/1,4	69,2/49,3	53,2/40,9
30/70	307/361	330/395	10,7/1,7	78,1/57	63/47,7
20/80	300/371	327/401	6,8/2	81,8/63,1	70/53,1
10/90	279/361	310/404	3,2/2,7	90,6/70,7	82,3/59,6
0/100	362	426	3,9	76,3	66,9

3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

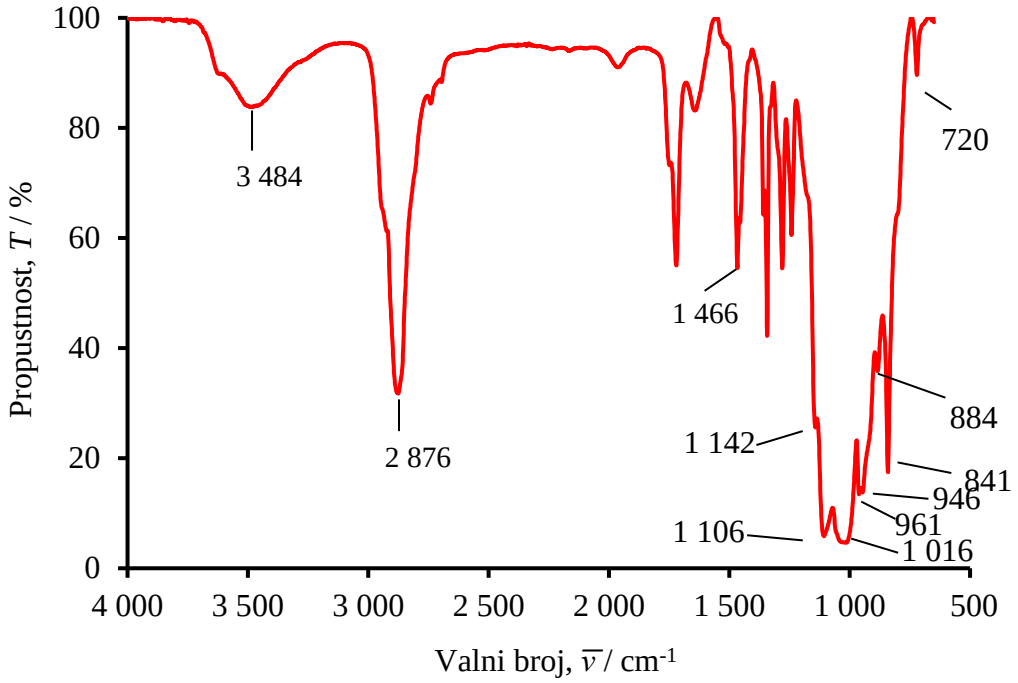
FT-IR spektri uzoraka PEO10/93A dobiveni primjenom HATR tehnike prikazani su na slikama 42-52. Svaki uzorak snimljen je 5 puta, a prikazani spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.



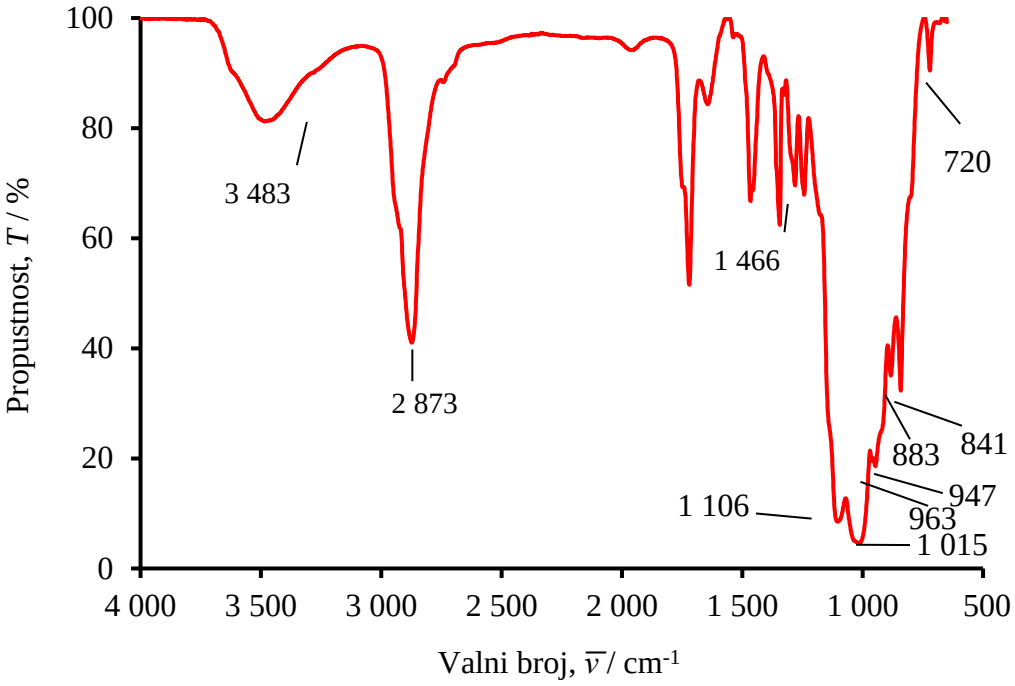
Slika 42. FT-IR spektar uzorka PEO10/93A 100/0



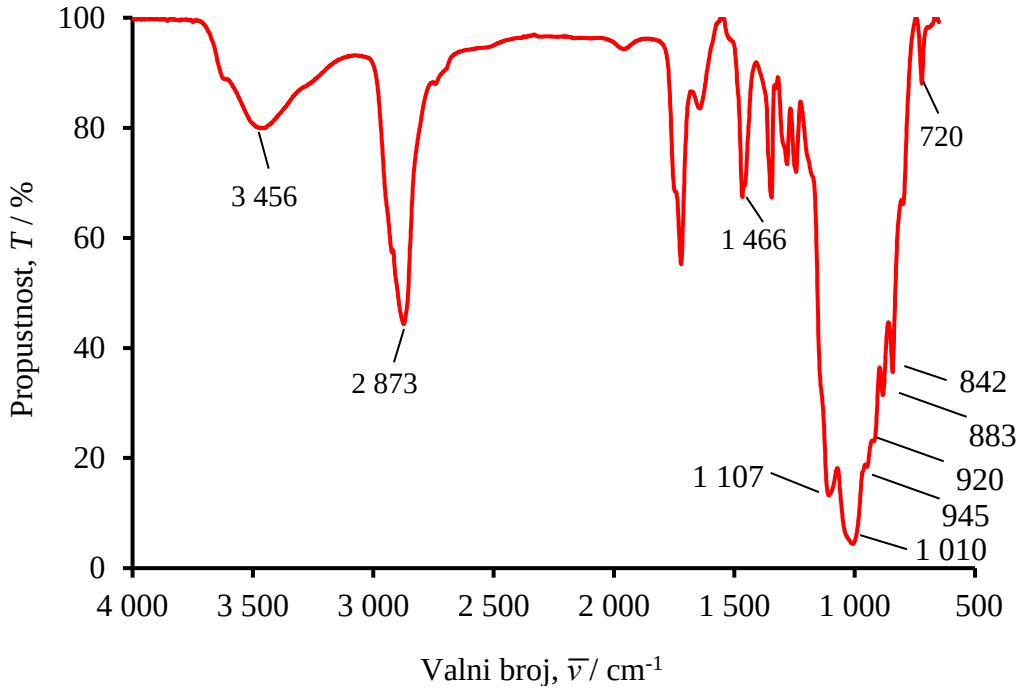
Slika 43. FT-IR spektar uzorka PEO10/93A 90/10



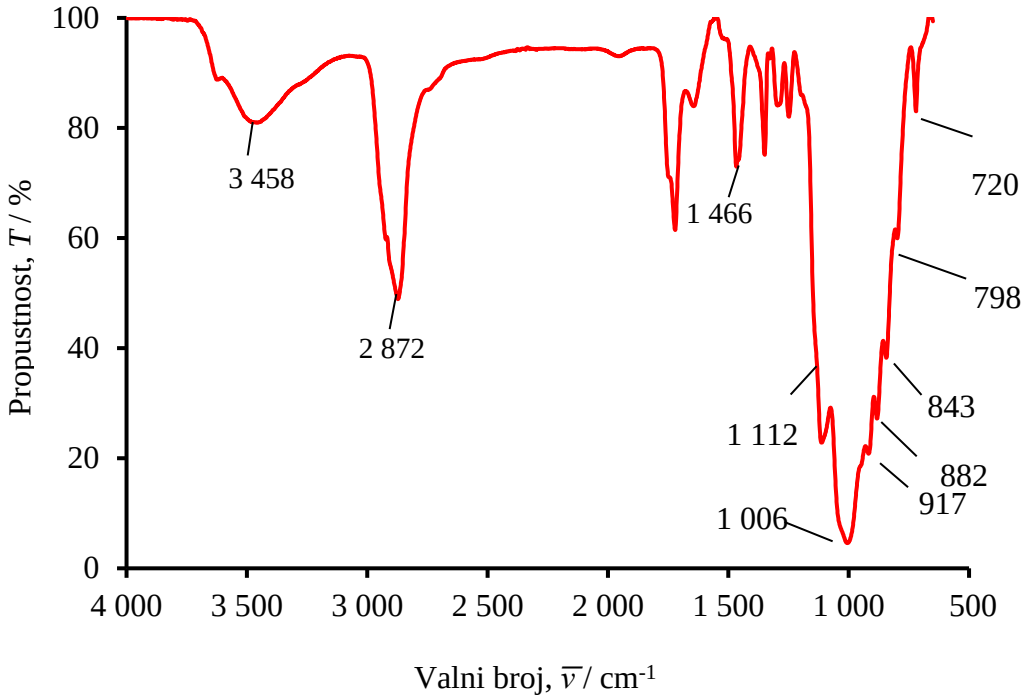
Slika 44. FT-IR spektar uzorka PEO10/93A 80/20



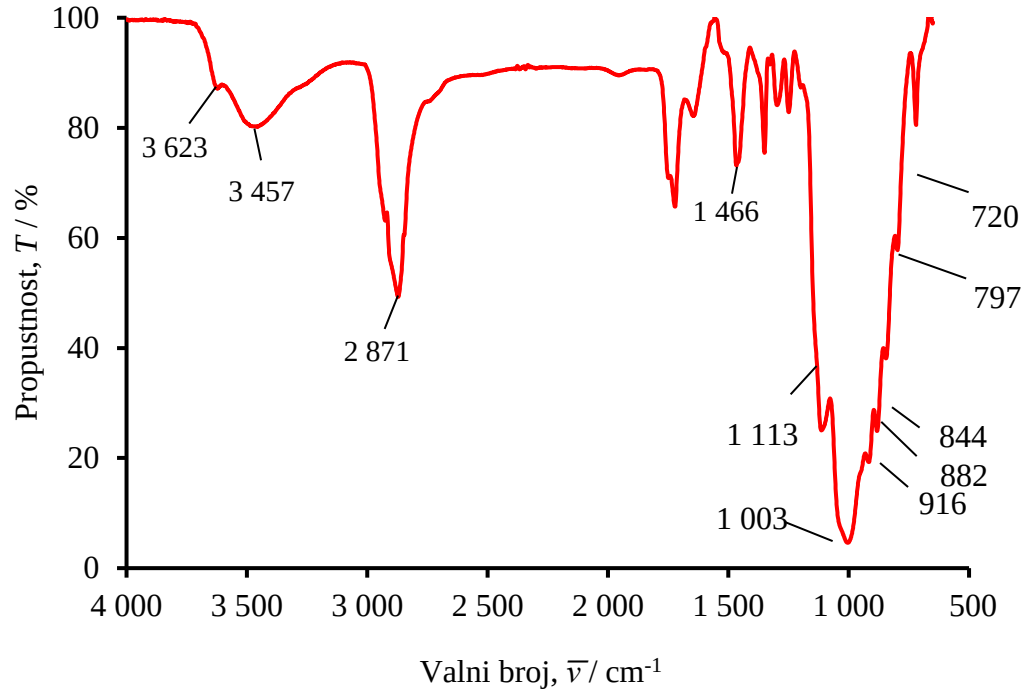
Slika 45. FT-IR spektar uzorka PEO10/93A 70/30



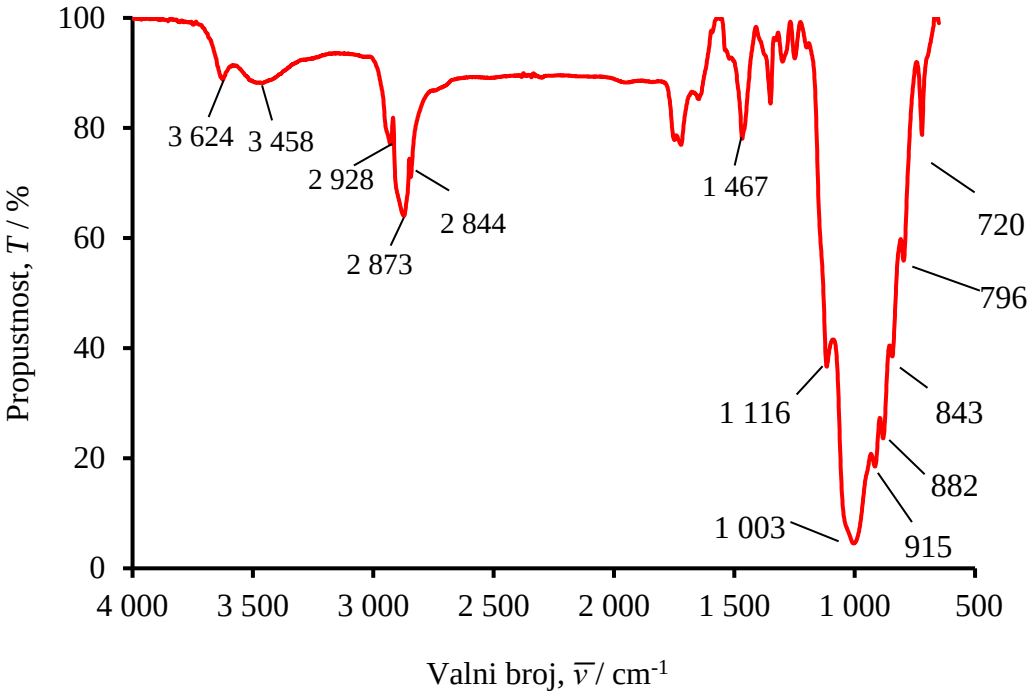
Slika 46.FT-IR spektar uzorka PEO10/93A 60/40



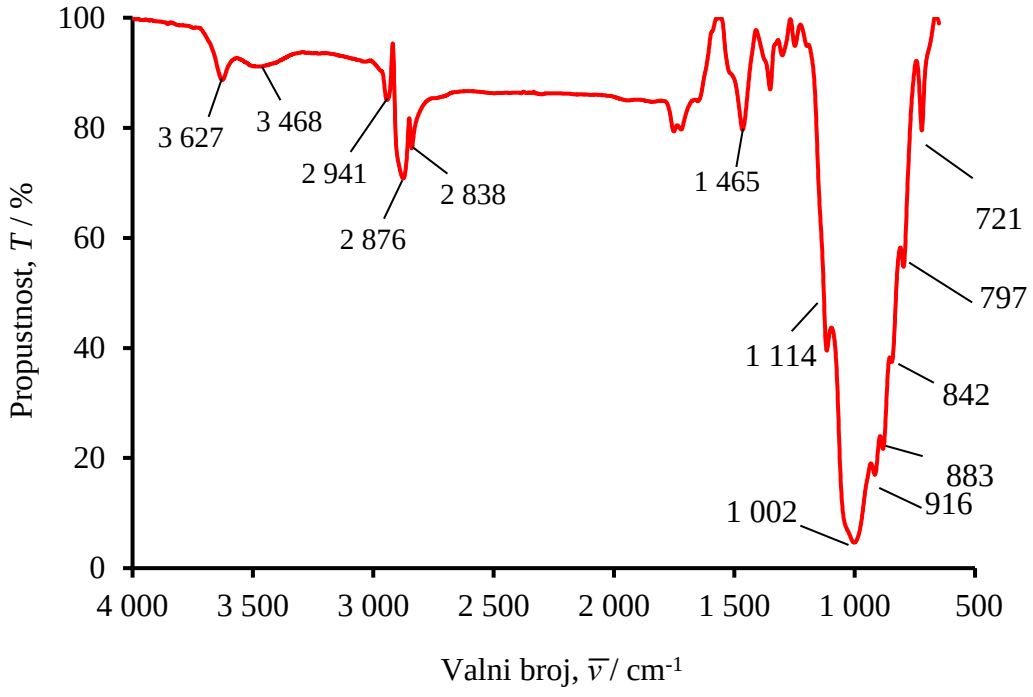
Slika 47. FT-IR spektar uzorka PEO10/93A 50/50



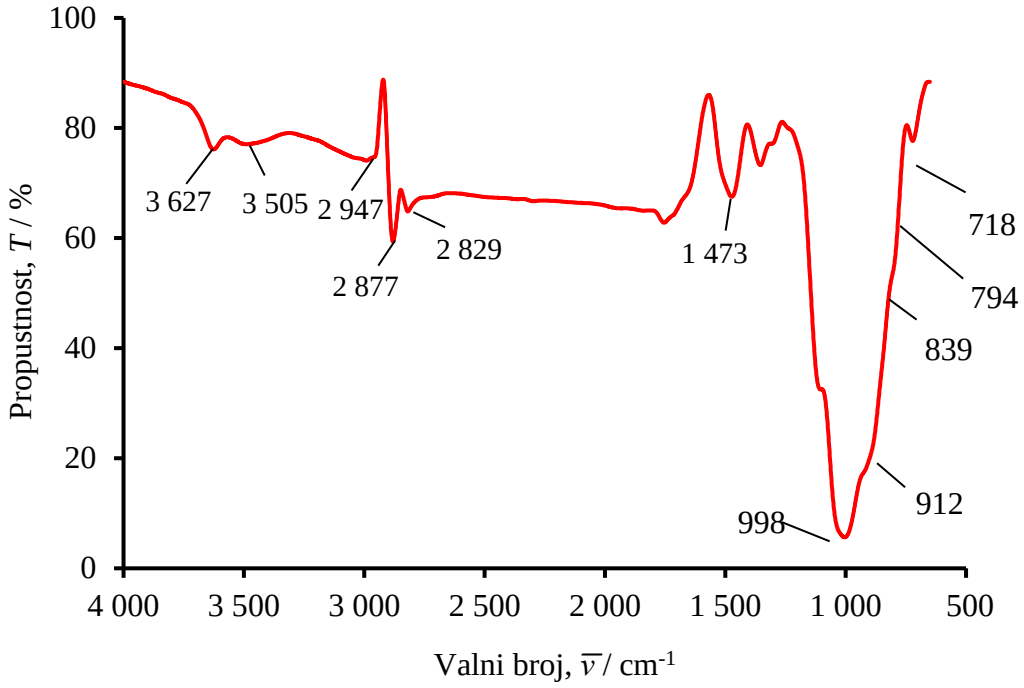
Slika 48. FT-IR spektar uzorka PEO10/93A 40/60



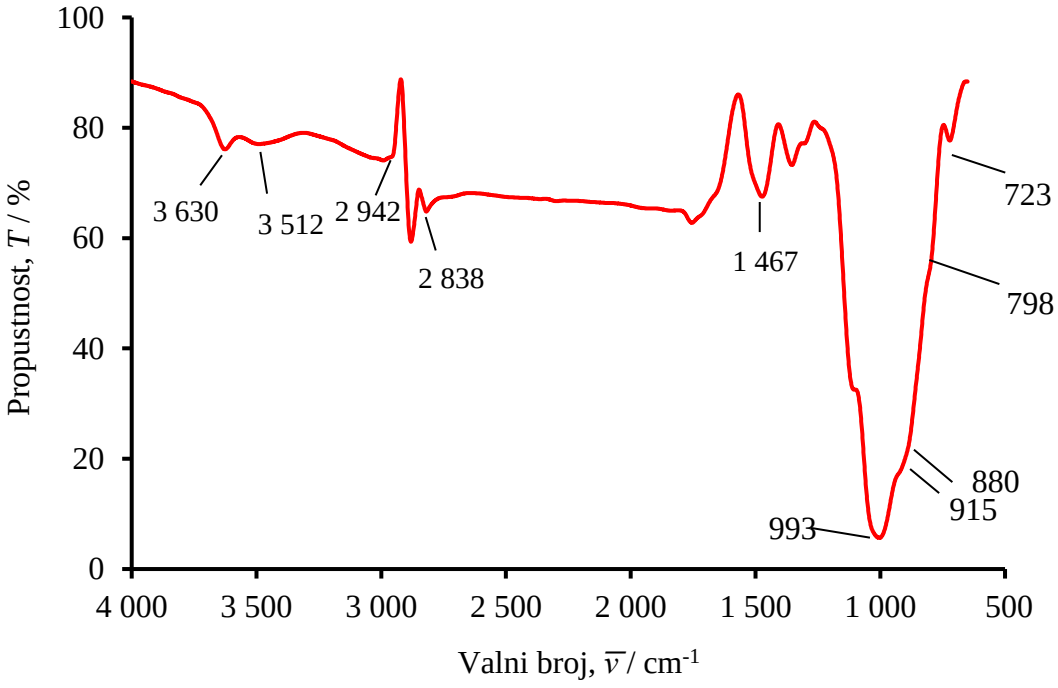
Slika 49. FT-IR spektar uzorka PEO10/93A 30/70



Slika 50. FT-IR spektar uzorka PEO10/93A 20/80



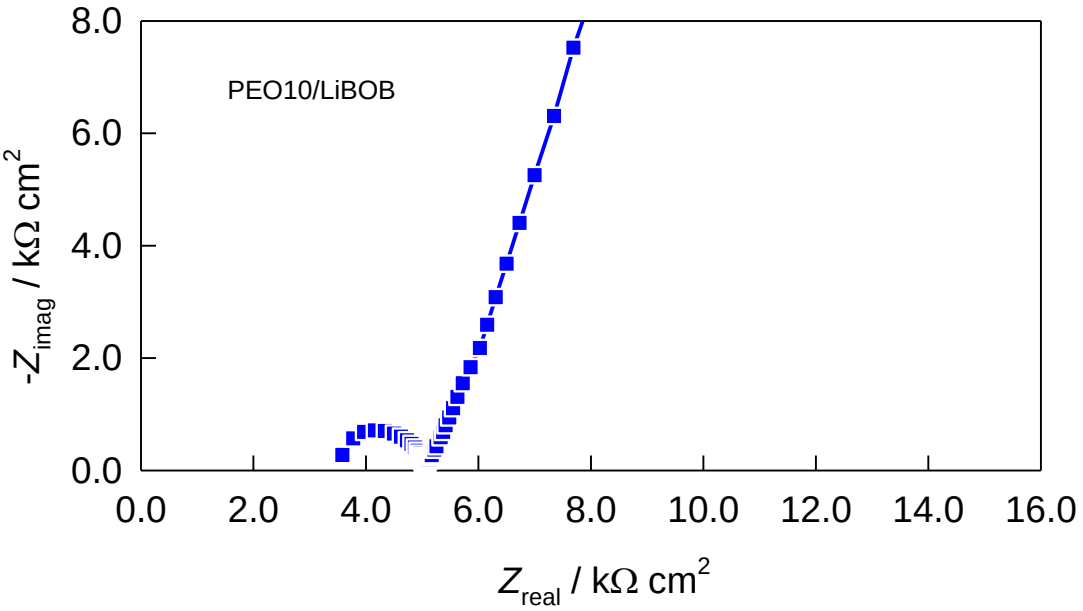
Slika 51. FT-IR spektar uzorka PEO10/93A 10/90



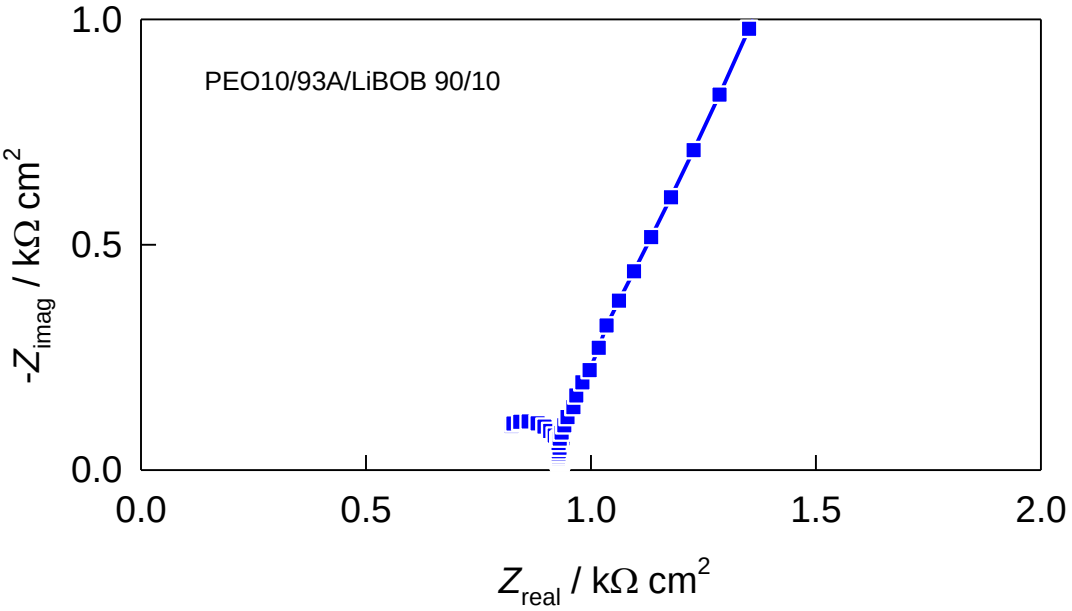
Slika 52. FT-IR spektar uzorka PEO10/93A 0/100

3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

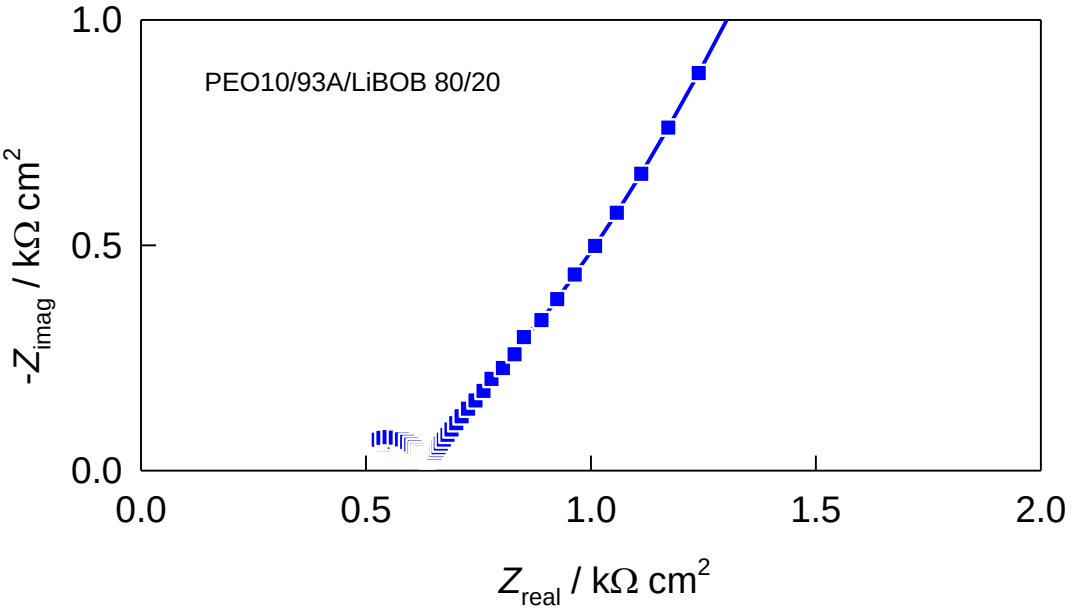
Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara uzoraka PEO10/93A/LiBOB prikazan je na slikama 53-60. Vrijednosti otpora određene matematičkim usklađivanjem pomoću ekvivalentnog električnog kruga prikazanog na slici 61 za sve uzorke PEO10/93A/LiBOB kao i vrijednosti ionske provodnosti izračunate korištenjem jednadžbe navedene su u tablici 8. Ovisnost logaritma ionske provodnosti o masenom udjelu dodanog punila Cloisite 93A prikazana je na slici 62.



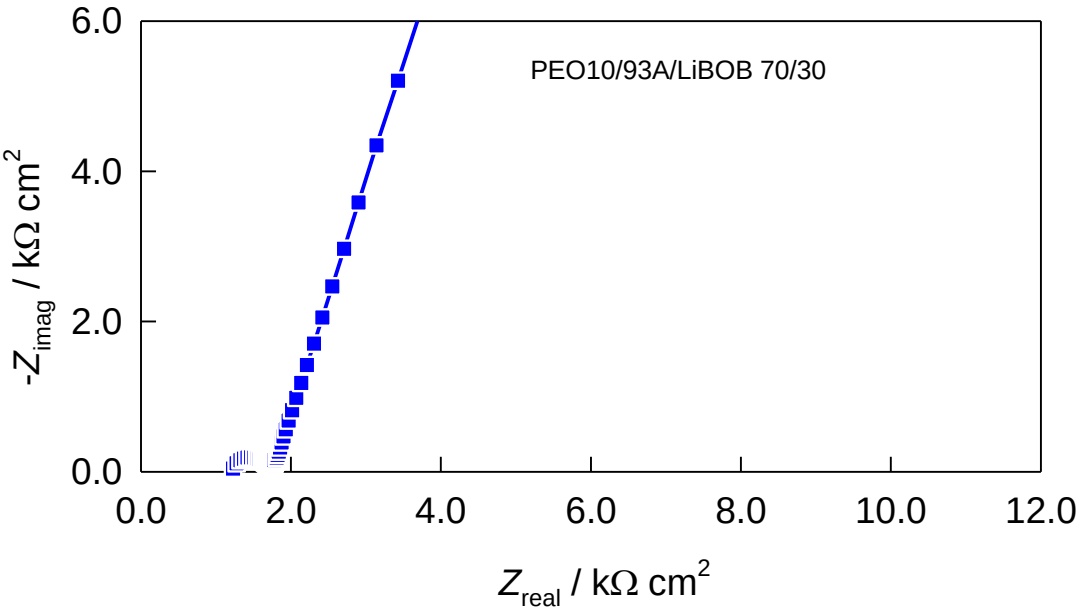
Slika 53. Nyquistov prikaz elektrokemijskog impedancijskog spektra uzorka PEO10/LiBOB



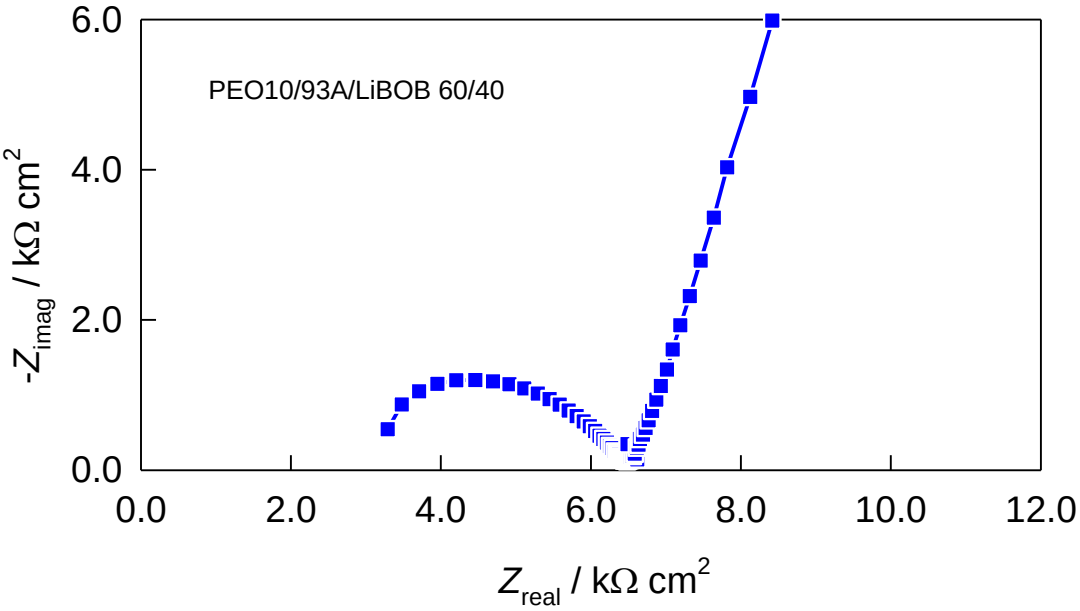
Slika 54. Nyquistov prikaz elektrokemijskog impedancijskog spektra uzorka PEO10/93A/LiBOB 90/10



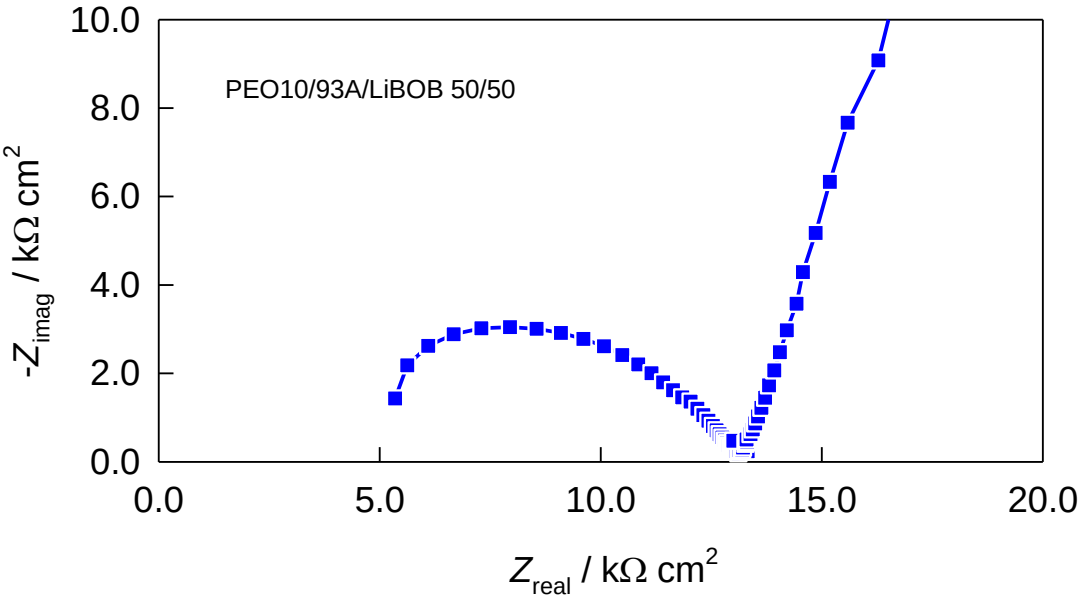
Slika 55. Nyquistov prikaz elektrokemijskog impedancijskog spektra uzorka PEO10/93A/LiBOB 80/20



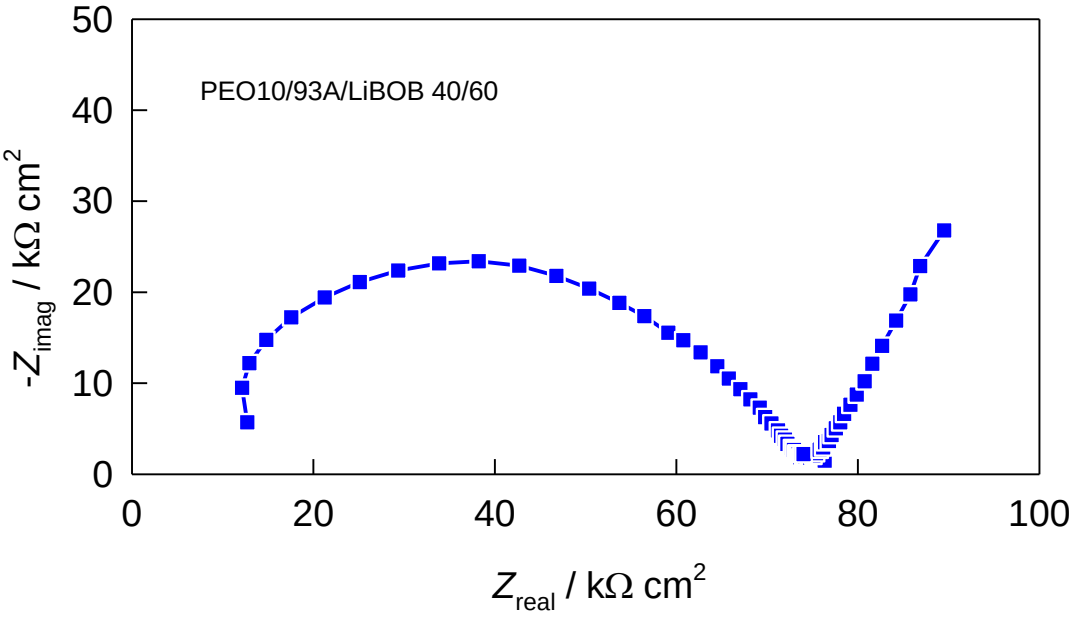
Slika 56. Nyquistov prikaz elektrokemijskog impedancijskog spektra uzorka PEO10/93A/LiBOB 70/30



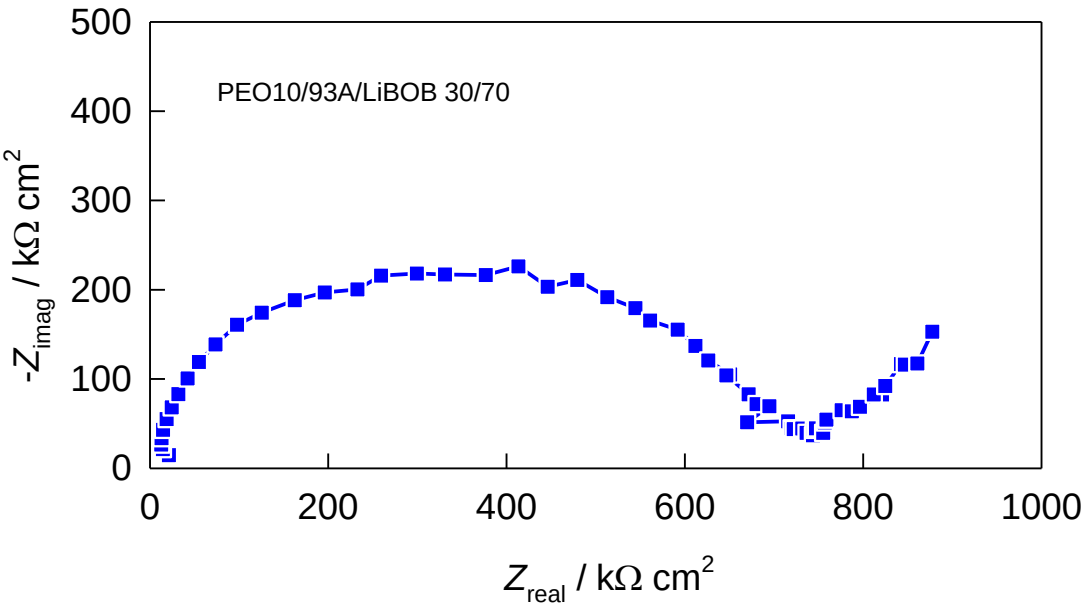
Slika 57. Nyquistov prikaz elektrokemijskog impedancijskog spektra uzorka PEO10/93A/LiBOB 60/40



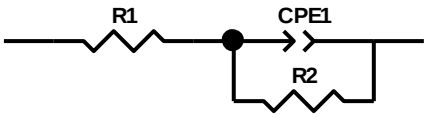
Slika 58. Nyquistov prikaz elektrokemijskog impedancijskog spektra uzorka PEO10/93A/LiBOB 50/50



Slika 59. Nyquistov prikaz elektrokemijskog impedancijskog spektra uzorka PEO10/93A/LiBOB 40/60



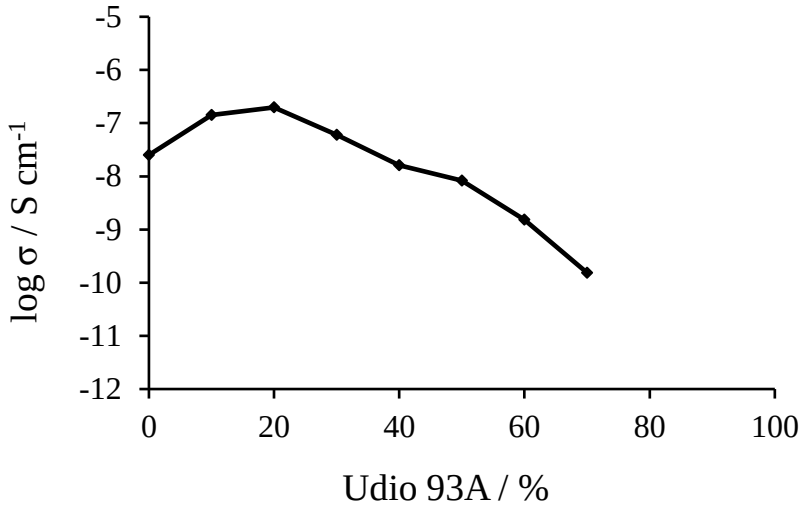
Slika 60. Nyquistov prikaz elektrokemijskog impedancijskog spektra uzorka PEO10/93A/LiBOB 30/70



Slika 61. Ekvivalentni električni krug korišten za matematičko usklađivanje impedancijskih spektara.

Tablica 8. Vrijednosti elemenata električnog ekvivalentnog strujnog kruga dobivene matematičkim usklađivanjem.

w(93A) / %	R_1 / kΩ cm^2	R_2 / kΩ cm^2	R_b / kΩ cm^2	R / Ω cm	σ / S cm^{-1}	log σ / S cm^{-1}
0	3593	1409	5002	40016000	2,499E-08	-7,602
10	645	308	953	7007352,941	1,42707E-07	-6,846
20	426	232,3	658,3	5063846,154	1,97478E-07	-6,704
30	1248	474	1722	16557692,31	6,03949E-08	-7,219
40	2904	3405	6309	61852941,18	1,61674E-08	-7,791
50	4235	8418	12653	120504761,9	8,29843E-09	-8,081
60	8317	63157	71474	655724770,6	1,52503E-09	-8,817
70	7445	669010	676455	6504375000	1,53743E-10	-9,813
80	-	-	-	-	-	-
90	-	-	-	-	-	-
100	-	-	-	-	-	-



Slika 62. Ovisnost ionske provodnosti uzoraka PEO10/93A/LiBOB o različitim masenim udjelima punila Cloisite 93A pri sobnoj temperaturi

4. RASPRAVA

U ovom radu istraživan je utjecaj dodatka organski modificiranog montmorilonita Cloisite-a 93A na toplinske prijelaze, kristalnost, toplinsku postojanost i strukturu poli(etilen-oksida) prosječne molekulske mase $\overline{M_v}$ = 1 000 000 (PEO10) te njegov utjecaj na ionsku provodnost PEO10 u PEO10/Cloisite 93A/LiBOB polimernim nanokompozitnim elektrolitima. Ispitivanja su provedena primjenom toplinskih metoda analize: diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i dinamičke termogravimetrijske analize (TGA) te primjenom spektroskopskih tehnika: infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Analiza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom provedena je korištenjem Mettler Toledo DSC823^e kalorimetra i pripadajućeg STAR^e računalnog programa. Toplinska prošlost i morfologija uzorka mogu značajno utjecati na rezultate DSC mjerenja pa se prema preporuci HRN ISO 11357-3:2009 norme provodi preliminarno zagrijavanje uzorka s ciljem uklanjanja navednih utjecaja. Stoga se rezultati DSC mjerenja uzimaju iz drugog zagrijavanja, a prikazani su u tablici 6. Kako bi se DSC krivulje mogle međusobno uspoređivati napravljena je normalizacija krivulja na masu od 1 g.

Normalizirana DSC krivulja izvornog PEO10 pokazuje jednu endotermu odnosno jedno talište s vrijednostima $T_{p,t}$ = 59°C, $T_{m,t}$ = 73°C i $T_{k,t}$ = 81°C (slika 20). Utvrđeno je da izvorno punilo Cloisite 93A također pokazuje jedno talište s pripadajućim vrijednostima $T_{p,t}$ = 47°C, $T_{m,t}$ = 52°C i $T_{k,t}$ = 82°C koje odgovara taljenju organske komponente punila hidrogeniranog loja što je u skladu s radom *M. T. Tone-That* i suradnika (slika 30)[21,22]. Slike 21-25 pokazuju da se kod uzoraka PEO10/93A do 60 mas % javlja jedno talište koje odgovara taljenju kristalne faze PEO-a. Uzorci PEO10/93A s ≥ 60 mas. % punila pokazuju također jedno talište s razlikom što dobivena endoterma predstavlja sumarnu krivulju taljenja kristalne faze izvornog PEO i taljenje organske komponente punila (iz krivulja prvog zagrijavanja uzoraka pri ≥ 60 mas.% 93A jasnije se razlučuju dvije endotrme). Vrijednosti početne temperature taljenja ($T_{p,t}$) uzoraka PEO10/93A gotovo se ne mijenjaju povećanjem udjela punila

Cloisite 93A (tablica 6), dok se vrijednosti temperature taljenja u vrhu endoterme ($T_{m,t}$) i konačna temperatura taljenja ($T_{k,t}$) smanjuju povećanjem udjela organski modificiranog montmorilonita (tablica 6). Navedeno ukazuje da dodatak organski modificiranog montmorilonita Cloisite 93A ne utječe na početak procesa taljenja, ali dovodi do njegovog ranijeg završetka. Općenito, niže temperature taljenja PEO-a u uzorcima PEO10/Cloisite 93A mogu se pripisati ometanju procesa kristalizacije u prisutnosti organski modificiranog montmorilonita.

Toplina taljenja (ΔH_t) izvornog PEO10 iznosi 132,4 J g^{-1} i pokazuje gotovo linearno smanjenje s povećanjem udjela punila Cloisite 93A u uzorku (tablica 6). Iz vrijednosti toplina taljenja (ΔH_t) izračunati su stupnjevi kristalnosti (X_c) svih uzoraka koji ne pokazuju značajnije promjene. U uzorcima s više od 60 mas.% Cloisite 93A dolazi do blagog opadanja stupnja kristalnosti. Međutim, ovo može dovesti do pogrešnog zaključka zbog preklapanja krivulja taljenja dviju komponenti u navedenim uzorcima.

Vrijednosti staklišta izvornog PEO-a iznosi $T_{ep,g}$= -55°C, $T_{m,g}$= -51°C, $T_{ek,g}$= -47°C. Dodatkom punila Cloisite 93A vrijednosti staklišta blago su snižene u odnosu na čisti PEO i značajno se ne mijenjaju povećanjem udjela.

Utjecaj dodatka punila Cloisite 93A na proces kristalizacije PEO-a određen je iz krivulja hlađenja (tablica 5). Vrijednosti kristališta izvornog PEO10 iznose $T_{p,c}$= 44°C, $T_{m,c}$= 37°C i $T_{k,c}$= 25°C. Povećanjem udjela punila u uzorcima PEO10/93A dolazi do smanjenja početne temperature kristalizacije ($T_{p,c}$) i temperature kristalizacije u vrhu egzoterme ($T_{m,c}$), dok se konačna temperatura kristalizacije ($T_{k,c}$) blago povećava. To nam ukazuje da dodatkom punila Cloisite 93A proces kristalizacije započinje nešto kasnije nego kod izvornog PEO-a, a završava nešto ranije. Navedeno je posljedica ometanja kristalizacije poli(etilen-oksida) od strane čestica organski modificiranog montmorilonita. Toplina kristalizacije (ΔH_c) kontinuirano se smanjuje porastom udjela punila Cloisite 93A (tablica 5) što ukazuje na smanjenje kristalnosti izvornog PEO.

4.2. Dinamička termogravimetrijska analiza

Analiza dinamičkom (neizotermnom) termogravimetrijskom metodom provedena je korištenjem Pyris 1 TGA instrumenta i pripadajućeg Pyris računalnog programa s ciljem dobivanja podataka o utjecaju dodatka organski modificiranog montmorilonita

Cloisite 93A na toplinsku razgradnju poli(etilen-oksida). Zagrijavanje se provodi u temperaturnom području od 50 °C do 500 °C brzinom 10°C min^{-1} u struji dušika.

Dinamička toplinska razgradnja izvornog PEO-a odvija se u temperaturnom području od 350 °C do 440 °C kroz jedan razgradni stupanj (slika 31). Kroz jedan stupanj odvija se i toplinska razgradnja pripravljenih uzoraka nanokompozita PEO10/93A do 60 mas. % udjela punila koji se pripisuje razgradnji PEO-a (slika 32-36). Dodatak punila u količini ≥ 60 mas. % dovodi do pojave dva stupnja razgradnje (slika 37-39). Drugi stupanj razgradnje javlja se u temperaturnom području od 360 °C do 460 °C, a posljedica je toplinske razgradnje organske komponente punila. Kod uzorka s 90 mas.% punila javlja se i treći stupanj u području 50 do 200 °C koji je posljedica dehidratacije (slika 40). Naime, čisti Cloisite 93A pokazuje dva stupnja razgradnje (slika 41). Gubitak mase u području od 50 do 200 °C pripisuje se dehidrataciji tj. uklanjanju vode koja se nalazi između slojeva silikata, a gubitak mase od 200 do 470 °C razgradnji organske komponente punila.

Vrijednosti temperature početka razgradnje ($T°$) uzoraka nanokompozita PEO10/93A niže su od temperature početka razgradnje izvornog PEO koja iznosi $T°$ =375°C te se kontinuirano smanjuju povećanjem udjela punila Cloisite 93A. Najlošiju toplinsku stabilnost pokazuje uzorak s 90 mas. % punila s najnižom $T°$ koja iznosi 279 °C. Navedeno nam ukazuje da dodatak punila smanjuje toplinsku postojanost poli(etilen-oksida). Isto ponašanje pokazuju i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}). Uzorak nanokompozita s 90 mas.% punila i ovdje pokazuje najnižu temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje koja je za 87 °C niža od T_{max} izvornog PEO i iznosi 310 °C.

Vrijednost maksimalne brzina razgradnje (R_{max}) uzorka nanokompozita PEO10/93A s 10 mas. % punila niža je od R_{max} izvornog PEO koja iznosi 27,1 % min^{-1}. Međutim, daljnim dodatkom punila Cloisit 93A do 30 mas. % vrijednost maksimalne brzine razgradnje raste i veća je od R_{max} izvornog PEO-a. Povećanjem udjela punila iznad 30 mas. % dolazi do kontinuiranog smanjenja maksimalne brzine razgradnje uzoraka nanokompozita PEO10/93A čije su vrijednosti niže od R_{max} izvornog PEO. Promjene u ponašanju R_{max} ukazuju na moguće promjene mehanizma toplinske razgradnje PEO-a u prisutnosti Cloisite 93A.

Svi pripravljeni uzorci razgradnjom daju ostatnu masu (m_f) koja proporcionalno raste povećanjem udjela punila Cloisite 93A. Razlog tome je veća toplinska postojanost dodanog punila.

4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Analiza infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom provedena je Perkin-Elmer Spectrum One spektrometrom i pripadajućim Spectrum računalnim programom. Snimanje uzoraka nanokompozita izvršeno je HATR tehnikom na ravnom kristalu cinkovom selenidu (ZnSe) u području valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} uz rezoluciju od 4 cm^{-1}. Uzorci su snimljeni 5 puta a dobiveni spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.

FT-IR spektar organski modificirane gline Cloisite 93A (slika 52) pokazuje vrpcu pri ~3630 cm^{-1} (istezanje nesmetane OH-skupine iz gline), ~993 cm^{-1} (istezanje Si–O–Si) i 915cm^{-1} (Al–OH–Al istezanje). Vrpca pri ~915 cm^{-1} je pomaknuta u odnosu na prirodni Cloisite Na^+ (911 cm^{-1}) što ukazuje da dolazi do interakcije modificiranih iona iz strukture gline s –OH skupinama unutar Cloisite 93A. Vrpca pri ~1467 cm^{-1} i ~2840 cm^{-1} odgovara C–H vibracijama metilenskih grupa (savijanje koje potječe iz kemijske strukture surfaktanta odnosno simetrično istezanje). [23] Vrpca pri ~3620 cm^{-1} prisutna je kod svih uzoraka s tim što se smanjuje dodatkom Cloisite 93A do 40 mas.% nakon čega postaje izraženija. Navedeno upućuje na moguću interkalaciju PEO unutar slojeva silikata zbog interakcije između kisika iz PEO i slobodnih –OH skupina. U nanokompozitima PEO10/93A s 60, 70 i 80 mas. % Cloisite 93A uočavaju se pikovi pri ~ 2924 cm^{-1} i ~2840 cm^{-1} koji odgovaraju C–H vibracijama metilenskih grupa (asimetrično istezanje, simetrično istezanje). Kod svih uzoraka javlja se vrpca u području od 3700-3000 cm^{-1} koja je rezultat prisutne vlage u uzorku (slika 42-52).

Poli(etilen-oksid) je polimer visokog stupnja kristalnosti, a njegove makromolekule zauzimaju spiralnu ili helikoidalnu konformaciju u kristalnom stanju. Najmanji segment helikoidalne konformacije je uzvojnica ili heliks. PEO ima sedam -CH_2-CH_2O- jedinica raspoređene u dva zavoja spirale.[7] U valnom području od 1150-700 cm^{-1} javljaju se vrpce koje predstavljaju CH_2 njihajne vibracije koje su posebno osjetljive na konformacijske promjene. Utvrđeno je da spektri poli(etilen-oksida) pokazuju prisutnost *gauche* konformacije CH_2 skupina koje su potrebne za nastanak spiralne strukture PEO-a. To nam potvrđuje postojanje vrpci kod izvornog PEO-a pri 944 cm^{-1} i 840 cm^{-1} koje odgovaraju njihajnim vibracijama CH_2 skupina u *gauche* konformaciji. Povećanjem udjela punila Cloisite 93A intenzitet tih vrpci opada. Vrpca pri 944 cm^{-1} iščezava pri udjelima punila većim od 40 mas. %, što nam govori da dodatak punila utječe na konformaciju PEO-a koja je uvjet njegove kristalnosti.

Međutim, vrpca pri 840 cm^{-1} ostaje prisutna u svim uzorcima PEO10/93A što znači da kristalnost PEO-a ipak nije u potpunosti narušena. To potvrđuju i DSC krivulje pri visokim udjelima Cloisite 93A. U spektru izvornog PEO-a pojavljuju se 3 intenzivne vrpce pri 1143 cm^{-1}, 1093 cm^{-1} i 1058 cm^{-1} koje ukazuju na postojanje kristalne faze u PEO-u. Pikovi pri 1143 cm^{-1} i 1093 cm^{-1} ukazuju na vibracijsko istezanje C-O-C a pik pri 1058 cm^{-1} na C-O istezanje (slika 42). Dodatak 10 mas % Cloisite 93A uzrokuje smanjenje intenziteta i spajanje navedenih vrpci. To je još jedan dokaz da Cloisite 93A ima utjecaj na kristalnost PEO10.

4.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Analiza elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provedena je Solartron Electrochemical Interface SI 1287 mjernim sustavom i odgovarajućim ZView programom. Ispitivan je utjecaj dodatka organski modificiranog montmorilonita Closite 93A na ionsku provodnost PEO10 u PEO10/Cloisite 93A/LiBOB nanokompozitima.

Nyquistov prikaz impedancijskih spektara polimernog elektrolita na bazi PEO-a prikazan je na slikama 53-60. Nyquistov prikaz za polimerni elektrolit pokazuje polukrug s centrom ispod realne osi koji pri niskim frekvencijama prelazi u pravac s nagibom od oko 45°. Radijus polukruga ovisan je o sastavu elektrolita odnosno o udjelu punila Cloisite 93A u elektrolitu. Impedancijski spektri usklađeni su ekvivalentnim električnim krugom prikazanim na slici 61. Mjesto gdje kapacitivni polukrug siječe realnu os impedancije predstavlja otpor elektrolita (R_b). Vrijednosti R_b određene matematičkim usklađivanjem za sve polimerne elektrolite kao i izračunate vrijednosti ionske provodnosti prikazane su u tablici 8.

Provodnost uzoraka nanokompozita PEO10/Cloisite 93A/LiBOB raste dodatkom punila do 20 mas. % gdje postiže najveću vrijednost koja iznosi $1{,}975\times10^{-7}$ S cm^{-1} što je 8 puta veće od provodnosti uzorka bez dodatka punila PEO10/LiBOB ($\sigma = 2{,}499\times10^{-8}$ S cm^{-1}), te 141 puta veće od provodnosti izvornog PEO-a ($\sigma = 1{,}4\times10^{-9}$ S cm^{-1})[24]. Povećanjem udjela punila iznad 20 mas. % dolazi do opadanja ionske provodnosti nanokompozita.

Rezultati dobiveni EIS-om ukazuju da ionska provodnost raste povećanjem udjela organski modificiranog punila Cloisite 93A kao posljedica smanjenja udjela kristalne faze potvrđene DSC analizom. Ipak, nakon što se postigne određeni optimalni udio

punila ona opada što znači da stupanj kristalnosti nije jedini faktor koji utječe na provodnost. Smatra se da disperzija organski modificiranog montmorilonita također utječe na ionsku provodnost što upućuje na zaključak da pri udjelu punila većeg od 20 mas. % dolazi do agregacije silikatnih slojeva i smanjenja mobilnosti litijevih iona.

5. ZAKLJUČAK

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije utvrđeno je da dodatak punila Cloisite-a 93A snižava talište i kristalište PEO10, ali značajnije ne mijenja njegovo staklište. Dodatkom punila smanjuju se topline taljenja i kristalizacije PEO10 što upućuje na smanjenje njegovog stupnja kristalnosti.

Primjenom termogravimetrijske analize utvrđeno je da se temperature početka razgradnje (T^o) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) smanjuju povećanjem udjela punila što nam ukazuje na smanjenje toplinske postojanosti poli(etilen-oksida).

Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom utvrđeno je da dodatakom punila Cloisite 93A dolazi do promjene spiralne konformacije izvornog PEO što ukazuje na promjenu njegove kristalnosti.

Primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije utvrđeno je da ionska provodnost raste povećanjem udjela punila Cloisite 93A do 20 mas. % gdje doseže maksimalnu vrijednost i iznosi $1{,}975\times10^{-7}$ S cm^{-1} što je 8 puta veće od provodnosti uzorka bez dodatka punila PEO10/LiBOB ($\sigma = 2{,}499\times10^{-8}$ S cm^{-1}), te 141 puta veće od provodnosti izvornog PEO ($\sigma = 1{,}4\times10^{-9}$ S cm^{-1})[24]. Daljnim dodatkom punila dolazi do opadanja provodnosti. Smatra se da na ionsku provodnost, osim stupnja kristalnosti, utječe i disperzija organski modificiranog montmorilonita. To upućuje na zaključak da pri udjelu punila većeg od 20 mas. % dolazi do agregacije silikatnih slojeva i smanjenja mobilnosti litijevih iona. Dodatkom 20 mas. % Cloisite-a 93A provodnost nanokompozitnog polimernog elektrolita PEO10/93A/LiBOB je poboljšana u odnosu na uzorak bez dodatka punila (PEO10/LiBOB) i u odnosu na izvorni PEO10, ali ta vrijednost i dalje nije dovoljno visoka za praktičnu primjenu takvog elektrolita.

6. LITERATURA

1. *S. Gudić*, Elektrokemijski izvori struje, interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2011, str. 1-19.
2. *K. Karuppasamy*, Synthesis, characterization, electrochemical and interfacial studies on nanocomposite materials, Thesis, Faculty of Science and Humanities, Chennai, 2014, 1-37.
3. *B. Scrosati, J. Garche*, Lithium batteries : Status, prospects and future, J. Power Sources **195** (2010) 2419–2430.
4. *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.
5. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str.170-211.
6. *A.M. Stephan*, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, Eur. Polym. J. **42** (2006) 21–42.
7. *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, str. 554.
8. *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.
9. *F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati*, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, Nature **394** (1998) 456–458.
10. *B. Kumar, L.G. Scanlon*, Polymer-ceramic composite electrolytes, J.Power Sources **52** (1994) 261–268.
11. *M. Ivanković*, Polimerni nanokompoziti, Polimeri **28** (2007) 156–167.
12. *Y. Zhu, S. Xiao, Y. Wu, T. Van Ree*, Solid Electrolytes, u Y. Wu (ur.), Lithium - Ion Batteries: Fundamentals and Applications, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2015, 357-382.
13. *M.S. Nazir, M.H.M. Kassim, L. Mohapatra, M.A. Gilani, M.R. Raza, K. Majeed*, Characteristic Properties of Nanoclays and Characterization of Nanoparticulates and Nanocomposites, u M. Jawaid i sur. (ur.), Engineering Materials, Springer

Science+Business Media Singapore, 2016, str. 35–56.

14. *D.R. Paul, L.M. Robeson*, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, Polymer (Guildf). **49** (2008) 3187–3204.
15. *M. Erceg*, Struktura i svojstva polimera, priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015, str. 42-101.
16. *N. Radić, L. Kukoč Modun*, Instrumentne metode analize, predavanja, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2015, str. 3-5.
17. *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.
18. *K. Magdić*, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija u karakterizaciji nemodificiranih i elektrokemijski modificiranih ugljikovih elektroda, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014, str. 12–41.
19. *Marušić K*, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija i njezina primjena kod ispitivanja zaštite na patiniranoj bronci, seminarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.
20. Typical Physical Properties Bulletin, Cloisite®15A, Southern Clay Products, Inc., 2012.
21. *M.T. Tone-That, F. Perrin-Sarazin, K.C. Cole, M.N. Bureau, J. Denault*, Polyolefin Nanocomposites :, Polyolefin NanocompositesFormulatio Dev. **44** (2004) 1212–1219.
22. *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.
23. *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.
24. *Z. Akrap*, Karakterizacija polimernih elektrolita na bazi poli(etilen-oksida), diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014, str. 55.