

Sylwia KOZDRA<sup>1</sup>, Ireneusz OPALIŃSKI<sup>1</sup>, Karolina LEŚ<sup>1</sup>, Jérôme CHAUVEAU<sup>2</sup>

e-mail: s.kozdra@stud.prz.edu.pl

<sup>1</sup> Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów<sup>2</sup> Technical Polymer Division, ARKEMA, Serquigny, France

## Modyfikacja mechanochemiczna kompozytów z polifluorku winylidenu jako składników elektrolitów akumulatorów litowo-jonowych

### Wstęp

**Akumulatory litowo-jonowe.** Zapotrzebowanie na energię elektryczną nieustannie wzrasta, co wymusza intensywny rozwój technologii budowy baterii i akumulatorów. Akumulatory litowo-jonowe są stosowane w większości mobilnych urządzeń elektrycznych, takich jak telefony komórkowe, komputery czy urządzenia wielofunkcyjne [Stephan i Nahm, 2006]. Standardowymi elektrolitami w bateriach i akumulatorach litowo-jonowych są sole litowe rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych. Lotne opary rozpuszczalników organicznych stanowią jednak zagrożenie, gdyż mogą doprowadzić nawet do wybuchu baterii [Osińska-Bednarz i in., 2014]. Zastąpienie rozpuszczalników ciekłych matrycą polimerową pozwala na zwiększenie bezpieczeństwa użytkowania takich urządzeń. Elektrolity stałe cechują się ponadto zwiększoną gęstością energii, dobrą plastycznością kształtu oraz dają możliwość miniaturyzacji urządzeń [Song i in., 1999; Xiao i in., 2014].

**Matryce polimerowe.** Polimery są postrzegane jako obiecujące materiały matrycowe do tworzenia elektrolitów stałych. Mają mały ciężar właściwy, dużą elastyczność oraz znaczną odporność na naprężenia mechaniczne i czynniki chemiczne [Schaefer i in., 2012]. Matryca polimerowa musi jednak posiadać określone właściwości, aby mogła znaleźć zastosowanie w budowie elektrolitu. Korzystna jest wysoka stała dielektryczna materiału, giętki łańcuch polimerowy o niskiej temperaturze zeszczenia oraz długie łańcuchy zapewniające wytrzymałość mechaniczną [Xiao i in., 2014].

**Polifluorek winylidenu (PVDF)** jest polimerem fluorowym charakteryzującym się dobrą odpornością na czynniki chemiczne i fizyczne, a także trwałością termiczną do 150°C [Kang i Cao, 2014]. Może odznaczać się typowymi dla polimerów właściwościami dielektrycznymi, ale także przyjmować właściwości ferroelektryczne. Wiąże się to z faktem występowania różnych odmian polimorficznych, czyli odmiennym ułożeniem łańcucha głównego. Formy  $\beta$  i  $\gamma$  mają właściwości polarne. Najważniejszą technicznie odmianą polimorficzną z uwagi na właściwości piezo- i piroelektryczne jest forma  $\beta$ . Konformacja  $\alpha$  nie wykazuje polaryzacji [Lovinger i in., 1982]. Brak polaryzacji utrudnia uzyskanie właściwości przewodzących przez kompozyty tego polimeru. Obecność formy  $\beta$  wpływa korzystnie na właściwości elektryczne polimeru. Wysoka stała dielektryczna  $\epsilon = 8,4$  ułatwia jonizację soli litowych i zapewnia zwiększenie zdolności do przenoszenia ładunków elektrycznych [Stephan i Nahm, 2006].

Pierwsze badania dotyczące PVDF, jako składnika elektrolitu, zostały podjęte przez Watanabe w roku 1981 [Song i in., 1999].

Pierwsza komercyjna bateria litowo-jonowa zawierająca kopolimer PVDF-HFP (polifluorek winylidenu-heksafluoropropylen) została wyprodukowana w latach 90. ubiegłego wieku przez firmę BELLACORE, jednak posiadała ona istotne wady, takie jak zbyt niskie przewodnictwo w temperaturze pokojowej i niezadawalające oraz zależne od czasu elektrochemiczne parametry kontaktu na granicy faz elektrolit-elektroda [Schaefer i in., 2012].

**Wypełniacze.** Jednym z obiecujących sposobów polepszenia właściwości elektrochemicznych polimeru, w tym nadania mu nowych właściwości (kompozytowych) jest dodanie wypełniaczy i ich wbudowanie w strukturę polimeru metodą mieszania wysokoenergetycznego. Duże znaczenie ma rozdrobnienie i właściwości wprowadzanego napełniacza. Napełniacze są umownie dzielone na aktywne – czyli takie, które biorą udział w mechanizmie transportu jonów

(np.  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiNH}_2$ ) oraz nieaktywne (inertne) (np.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) [Schaefer i in., 2012]. Przyjmuje się, że dodatki ceramiczne w matrycy polimeru podnoszą jego przewodnictwo i polepszają właściwości międzyfazowe na granicy elektrolit-elektroda. Badania impedancji w funkcji czasu dla wytworzonych kompozytów pokazują, że dodatek inertnego napełniacza poprawia oddziaływanie międzyfazowe między metalem anody, a powierzchnią elektrolitu [Xiao i in., 2014]. Wzrost przewodności jonowej jest tłumaczony przez wzrost stopnia amorficzności polimeru i utrudnioną rekrystalizację, która może zachodzić samorzutnie podczas pracy akumulatora. [Stephan i Nahm, 2006; Xiao i in., 2014; Hema i Tamilseri, 2016] Przewodnictwo fazy amorficznej w elektrolitach polimerowych jest znacznie większe niż fazy krystalicznej [Bogusz i Krok, 1995].

**Mieszanie wysokoenergetyczne.** Prawidłowe funkcjonowanie elektrolitu akumulatorów uwarunkowane jest nie tylko właściwym składem, lecz także jednorodnością struktury elektrolitu. Z tego powodu przygotowanie elektrolitu wymaga zastosowania specjalistycznych metod mieszania, które zapewnią wysoki stopień ujednoczenia składników proszkowych. Mieszanie wysokoenergetyczne należy do grupy procesów mechanochemicznych, w których przebieg procesów fizykochemicznych, a także chemicznych indukowany jest absorpcją energii mechanicznej dostarczanej najczęściej w młynie kulowym planetarnym. Mechanochemiczne przetwarzanie materiałów proszkowych może mieć wiele zastosowań, takich jak poprawa sypkości metodą powlekania na sucho, wytwarzanie stopów materiałów znacznie różniących się właściwościami, przebieg reakcji chemicznych w fazie stałej, czy zmiana struktury krystalograficznej materiałów [McCormick i in., 1998; Opaliński, 2014]. Zastosowanie młyna planetarno-kulowego jest metodą stosunkowo prostą i o wszechstronnym znaczeniu, która w odniesieniu do przetwarzania materiałów polimerowych umożliwia uzyskanie struktur o charakterze kompozytów [Molkenova i in., 2015].

**Cel pracy** stanowiła mechanochemiczna modyfikacja polifluorku winylidenu przy wykorzystaniu modyfikatorów o charakterze zarówno aktywnym, jak i inertnym w kierunku zwiększenia jego przewodnictwa elektrycznego oraz właściwości użytkowych. Jako modyfikatorów aktywnych użyto azotku i amidku litu, natomiast w roli składnika inertnego (o potencjalnie korzystnym wpływie na strukturę krystalograficzną i morfologię polimeru) zastosowano nanometrycznej wielkości krzemionkę płomieniową AEROSIL. Zaproponowano nową, nie wzmiankowaną dotąd w literaturze metodę modyfikacji z wykorzystaniem wysokoenergetycznego mieszania interaktywnego w laboratoryjnym młynie planetarno-kulowym.

W badaniach elektrolitów stałych akumulatorów litowo-jonowych niezbędne jest podejście interdyscyplinarne, obejmujące zagadnienia inżynierii materiałów proszkowych, analizy chemicznej i elektrochemii. Z tego powodu badania wymagały zaangażowania różnych metod i technik badawczych, jak również współpracy ze specjalistami w tym zakresie, głównie ośrodka francuskiego ARKEMA, CERDATO, z którego otrzymano polimer do badań oraz podstawowe informacje techniczne dotyczące jego charakterystyki i właściwości.

### Badania doświadczalne

#### Przygotowanie kompozytów polimerowych

Mieszanki polimeru i modyfikatorów przygotowano z użyciem homopolimeru: polifluorku winylidenu (Kynar 761, firmy Arkema), spełniającego funkcję matrycy elektrolitu. Polimer domieszowano

krzemionką płomieniową (AEROSIL®200 firmy Evonik). Jako dodatki aktywne zastosowano azotek litu ( $\text{Li}_3\text{N}$  99,4%, firmy POCh.) oraz amidek litu ( $\text{LiNH}_2$  95%, firmy POCh). Przygotowano 8 próbek, którym w końcowych etapach procesu przetwarzania nadawano formę folii. Taką formę nadaje się zwykle materiałom badanym pod kątem zastosowań w roli elektrolitu stałego w akumulatorach litowo-jonowych. Podyktowane jest to potrzebą uzyskania jak najlepszego kontaktu elektrolitu z powierzchnią elektrody oraz pozostałymi częściami ogniwa [Mustarelli i in., 2000; Ma i in., 2013; Whiteley i in., 2015].

W badaniach zastosowano różne wersje przetwarzania mechanochemicznego polimeru z domieszkami. Zestawiono je łącznie z podaniem składu próbek w tab. 1.

Tab. 1. Zestawienie składu i metod wytwarzania folii polimerowych

Ozn.	Skład powłoki polimerowej	Metody modyfikacji mechanochemicznej
P0	100% Kynar 761	Próbka polimeru niemodyfikowanego
P2	98% Kynar 761 + 2% AEROSIL	Mieszanie w młynie planetarno-kulowym
Li1	93% Kynar 761 + 5% $\text{Li}_3\text{N}$ + 2% AEROSIL	Mieszanie w młynie planetarno-kulowym PVDF i AEROSIL; związek litu dodany później i całość mieszana ręcznie
Li2	93% Kynar 761 + 5% $\text{LiNH}_2$ + 2% AEROSIL	
Li3	93% Kynar 761 + 5% $\text{Li}_3\text{N}$ + 2% AEROSIL	Mieszanie w młynie planetarno-kulowym PVDF, AEROSIL i związku litu
Li4	93% Kynar 761 + 5% $\text{LiNH}_2$ + 2% AEROSIL	
Li5	93% Kynar 761 + 5% $\text{Li}_3\text{N}$ + 2% AEROSIL	Mieszanie ręczne PVDF, AEROSIL i związku litu
Li6	93% Kynar 761 + 5% $\text{LiNH}_2$ + 2% AEROSIL	

**Mieszanie interaktywne** prowadzono w młynie planetarno-kulowym Mono PULVERISETTE 6 firmy FRITSCH o pojemności komory roboczej 250 ml, wypełnionej kulkami o średnicy 5 mm. Zarówno komora, jak i kulki wykonane zostały ze stali nierdzewnej.

**Mieszanie ręczne** (Tab. 1) polegało na wytrząsaniu składników w zamkniętym naczyniu przez 15 minut. Przygotowane składniki proszkowe rozpuszczano w acetonie cz.d.a firmy Chempur przez podgrzanie (do temperatury wrzenia acetonu: 56°C) i mieszanie do uzyskania klarownego roztworu. W celu wytworzenia folii o kształcie i grubości odpowiednich do badań fizykochemicznych i elektrochemicznych, otrzymany roztwór wylewano na gładką powierzchnię i pozostawiano do całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Uzyskano folie o zakresie grubości: 190÷220 µm.

**Operacje mieszania oraz odparowania rozpuszczalnika** z próbek zawierających nieorganiczne związki litu wykonano w atmosferze ochronnej argonu z wykorzystaniem komory Glove Box, firmy BEL-ART). Wszystkie uzyskane wg powyższej procedury folie polimerowe poddano suszeniu próżniowemu w temperaturze 60°C w czasie 24 h, po czym wyznaczano ich charakterystyki: fizykochemiczną i elektrochemiczną.

### Badania strukturalne i fizykochemiczne kompozytowych folii polimerowych

W celu zbadania struktury chemicznej wytworzonych folii posłużono się techniką FT IR. Do badań wykorzystano spektrometr podczerwieni Nicolet 8700 firmy Thermo Scientific. Widma FT IR potwierdziły obecność wprowadzonych związków litu i usunięcie rozpuszczalnika oraz wykazały zmiany struktury krystalograficznej polimeru spowodowane modyfikacją mechanochemiczną.

Przeprowadzono również badania rentgenograficzne folii wykorzystując dyfraktometr Nanostar-U firmy Bruker z przystawką do wykonywania pomiarów techniką rozpraszania promieniowania

rentgenowskiego pod małymi kątami (SAXS). Dyfraktogramy uzyskane w temp. 25°C pozwoliły na określenie składu folii oraz umożliwiły wyznaczenie zawartości fazy amorficznej, korzystnej dla zwiększenia przewodnictwa uzyskanego kompozytu polimerowego. Zbadano także zmiany zawartości fazy amorficznej w funkcji temperatury podczas ogrzewania do 185°C i chłodzenia do 25°C (z krokiem co 10°).

Wytworzone folie poddano ocenie wizualnej i zmierzono ich wymiary w momencie wylania roztworu na gładką powierzchnię, a następnie po odparowaniu rozpuszczalnika. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyznaczenie stopnia obkurczenia folii i znalezienie związku między polem powierzchni wysuszonej próbki, a zastosowaną metodą wytwarzania. Stopień obkurczenia liczono jako względną zmianę powierzchni próbki przed i po jej wysuszeniu (odniesioną do powierzchni przed wysuszeniem). Obliczenia stopnia obkurczenia wykonano w celu oceny przydatności wykonanych powłok do badań elektrochemicznych oraz wpływu metody przygotowania na wygląd i właściwości użytkowe kompozytów.

### Badania elektrochemiczne folii polimerowych

Wartości liczbowe przewodnictwa właściwego kompozytowych folii polimerowych wyznaczano wykorzystując technikę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) w temperaturze pokojowej. Układem pomiarowym były dwie elektrody ze stali nierdzewnej, między którymi umieszczono folię o znanej średnicy i grubości. Pomiaru były prowadzone przy pomocy podłączonego do komputera potencjostatu PARSTAT 2273 w zakresie częstotliwości od 0,1 Hz do 100 kHz – z amplitudą prądu zmiennego 10 mV. Opór folii obliczono uwzględniając przecięcie prostej regresji dopasowanej do pierwszych 10 punktów pomiarowych od strony wysokich częstotliwości odcinka liniowego, z osią impedancji rzeczywistej na wykresie Nyquista. Wartości przewodnictwa właściwego danej próbki wyznaczono z zależności wiążącej wartość oporu i geometrię folii zgodnie z wzorem:

$$\sigma = \frac{l}{R \times A} \quad (1)$$

gdzie:

$\sigma$  – przewodnictwo właściwe, [S/m]

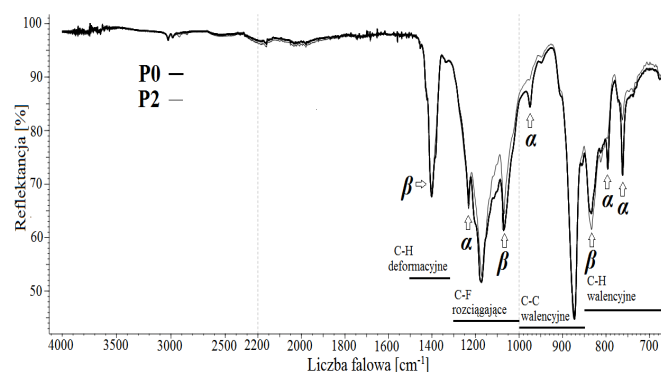
$l$  – grubość folii, [m]

$R$  – wartość oporu odczytana z wykresu Nyquista, [ $\Omega$ ]

$A$  – powierzchnia folii, [m<sup>2</sup>].

### Wyniki i dyskusja

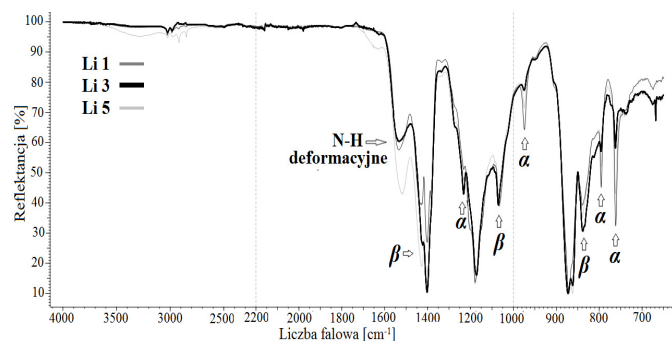
Poniżej przedstawiono widma FT IR dla kompozytowych folii polimerowych przygotowanych z wykorzystaniem trzech, podanych w tab.1, metod mieszania w młynie planetarno-kulowym. Uzyskane widma potwierdzają całkowite usunięcie z ich struktury rozpuszczalnika używanego w procesie wytwarzania (brak na widmach pasm pochodzących od grupy karbonylowej typowej dla ketonów). Na wykresach zaznaczono obszary występowania sygnałów pochodzących od struktur typowych dla budowy PVDF.



Rys. 1. Obszary występowania drgań charakterystycznych dla struktury PVDF w widmie FT IR - folii P0 i P2

Na rys. 1 porównano widma dla próbek odniesienia: P0 oraz P2. Zaobserwowano korzystny wpływ procesu mieszania, co uwiadcza się zmianami intensywności (reflektancją) pasm w obszarze daktyloskopowym. Zmiany te zinterpretowano w oparciu o polimorfizm PVDF. Pasma właściwe dla korzystnej pod względem właściwości elektrycznych formy  $\beta$  zwiększają swoją intensywność ( $833\text{ cm}^{-1}$ ) lub pozostają bez zmian ( $1070, 1400\text{ cm}^{-1}$ ). Sygnały charakterystyczne dla niepolaryzowalnej formy  $\alpha$  ( $761, 796, 975\text{ cm}^{-1}$ ) wykazują spadek intensywności, co wskazuje na korzystny efekt mieszania w młynie planetarno-kulowym dla potencjalnych właściwości przewodnictwa folii polimerowych.

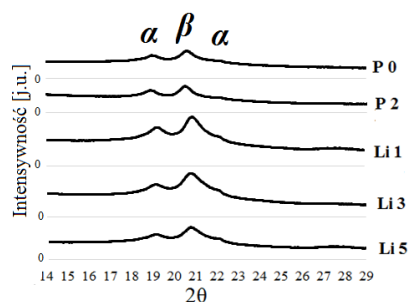
Na rys. 2 pokazano wpływ metody przygotowania próbki z dodatkiem wypełniaczy na jej strukturę chemiczną i krystalograficzną. Wykazano wbudowanie się związków litu w strukturę kompozytu przez obecność sygnału pochodzącego od drgań deformacyjnych wiązań N-H. Potwierdzono występowanie formy  $\alpha$  i  $\beta$  w strukturze wytworzonych folii.



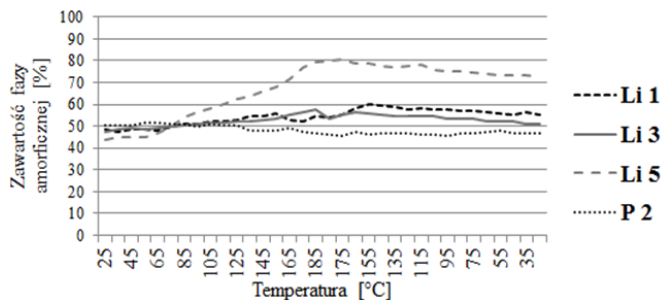
Rys. 2. Widma FTIR folii polimerowych zawierających azotek litu (Li 1, Li 3, Li5)

Kompozyty, których wszystkie składniki były poddawane modyfikacji mechanochemicznej (Li3) mają największą intensywność pasm charakterystycznych dla formy  $\beta$  oraz najmniejszą dla pasm przypisanych formie  $\alpha$ . Analogiczną zależność z niewielkimi różnicami ilościowymi, zaobserwowano dla folii zawierających amidki litu (Li2, Li4, Li6). Wynikowi dla próbek z amidkami nie pokazano na rys. 2; ani nie ujęto ich również w dalszej omawianych partiach materiału (Rys. 3-6) ze względu na taki sam charakter jakościowy i małe rozbieżności ilościowe. Taki wynik analizy sugeruje pozytywny wpływ mieszania na strukturę krystalograficzną wytworzonych folii o potencjalnych zastosowaniach elektrycznych.

Otrzymane wyniki zweryfikowano metodą dyfraktometrii rentgenograficznej. Na rys. 3 pokazano dyfraktogramy próbek zarejestrowane w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , na których zaznaczono położenia refleksów charakterystycznych dla form polimorficznych  $\alpha$  i  $\beta$ . Obecność formy  $\beta$  jest potwierdzona sygnałami o intensywności większej niż intensywność sygnałów dla formy  $\alpha$ . Dokładniejszą analizę uzyskanych profili dyfraktometrycznych umożliwia oprogramowanie używanego dyfraktometru (*DIFFRAC-EVA, Bruker Corporation*). Oprogramowanie pozwala na wyznaczenie zawartości procentowej fazy amorficznej dla temp. otoczenia oraz, co pokazano to na rys. 4, dla szerokiego zakresu zmian temperatury podczas ogrzewania i chłodzenia próbek.



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie folii

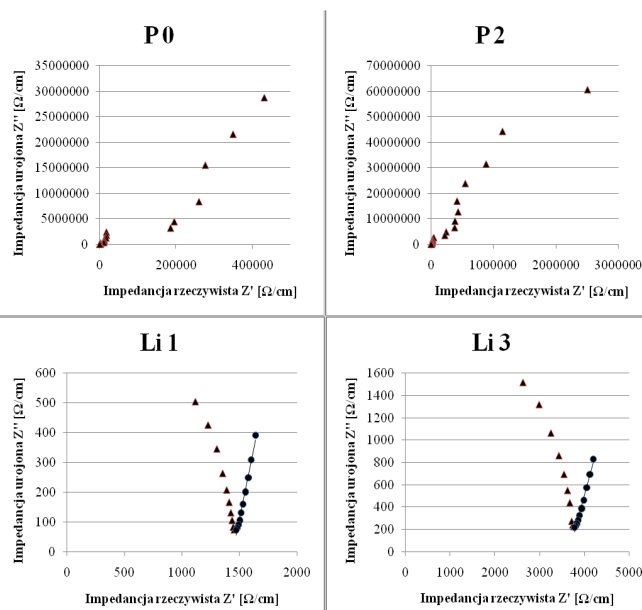


Rys. 4. Zmiany zawartości fazy amorficznej folii polimerowych w funkcji temperatury

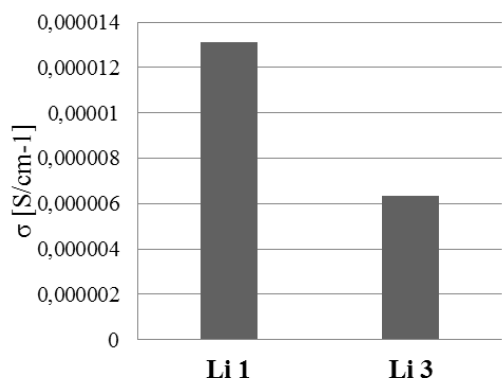
Zawartość fazy amorficznej jest najniższa dla próbek P0, Li5, tj. tych, które nie były poddawane procesowi mieszania w młynie. Dla pozostałych próbek osiąga ona wartości powyżej 45%, co świadczy o korzystnym wpływie mieszania wysokoenergetycznego na pożądany kierunek zmian strukturalnych. Na rys. 4 można dodatkowo zauważyć, że udział fazy amorficznej w próbkach modyfikowanych mechanochemicznie nie ulega większym zmianom, podczas gdy folia Li5 (ręczne mieszanie składników) wykazuje znaczne wahania zawartości fazy amorficznej osiągając maksimum w pobliżu temperatury topnienia matrycy polimerowej. Wyniki te, analogiczne dla próbek zawierających dodatek amidku litu, potwierdzają, że zarówno proces wysokoenergetycznego mieszania, jak i domieszkowanie związkami litu mają korzystny wpływ na kierunek zmian struktury chemicznej i krystalograficznej wytworzonych kompozytów polimerowych.

Zmiany wymiarów i deformacja (stopień obkurczenia) próbek korelowały z zastosowaną metodyką ich wytwarzania. Próbki zawierające związki litu, niepoddawane mieszaniu w młynie, miały powierzchnię ok. 75% mniejszą niż te, które modyfikowano mechanochemicznie. Próbki niemodyfikowane były kruche i nieodporne na zginanie. Ujawniło się to zwłaszcza w odniesieniu do próbek Li5 i Li6, co uniemożliwiło przeprowadzenie dla nich badań przewodnictwa metodą *EIS*. Sposób mieszania ma zatem istotny wpływ na właściwości użytkowe folii, a przez to także na możliwość wykonania badań elektrochemicznych.

Celem sprawdzenia efektywności zastosowanej metody mieszania wysokoenergetycznego w odniesieniu do właściwości elektrochemicznych otrzymanych kompozytów (elektromechanicznego aktywowania polimeru związkami litu), dokonano pomiarów ich przewodnictwa właściwego. Na rys.5 przedstawiono wykresy *Nyquista* dla folii P0, P2, Li1, Li3.



Rys. 5. Wykresy *Nyquista* dla folii polimerowych badanych metodą *EIS*



Rys. 6. Wartości przewodnictwa właściwego dla badanych folii polimerowych w temperaturze pokojowej.

Układ danych dla próbek P0 i P2 odpowiada charakterystyce elektrochemicznej kondensatora i wskazuje na izolacyjne właściwości uzyskanych z nich folii. Z danych dla próbek modyfikowanych (Li1, Li3) można wyznaczyć wartości przewodnictwa właściwego, które zostały przedstawione na rys. 6. Badania EIS potwierdzają uzyskanie przez modyfikowane związkami litu folie właściwości przewodzących. Zaobserwowano zwiększenie wartości przewodnictwa właściwego dla folii wykazujących większą zawartość fazy amorficznej przy tej samej ilości dodatku związków litu. Wykazano, że folie zawierające azotek litu wykazują wyższe wartości przewodnictwa właściwego niż kompozyty z dodatkiem amidku litu.

### Podsumowanie i wnioski

Badania wykazały przydatność wysokoenergetycznego mieszanina interaktywnego w młynie planetarno-kulowym jako metody mechanochemicznej modyfikacji mieszanek polimeru z domieszką proszkowych składników modyfikujących. Właściwości uzyskanych tą metodą mieszanek kwalifikują je do potencjalnych zastosowań w roli ważnych składników elektrolitów stałych akumulatorów litowo-jonowych.

Użyte modyfikatory o charakterze zarówno aktywnym ( $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiNH}_2$ ), jak i inertnym (*AEROSIL*), poddane działaniu znacznych sił ścinających w młynie kulowym powodują wystąpienie zmian fizycznych i chemicznych (strukturalnych) nadających mieszanom charakter kompozytu.

Pomiary techniką *FT IR* dowiodły wbudowania się związków litu w strukturę polimeru oraz wykazały obecność pożądanej odmiany polimorficznej  $\beta$ . Zaobserwowano korzystny wpływ mieszanina i zastosowanych dodatków przejawiający się w zwiększeniu intensywności pasm charakterystycznych dla formy  $\beta$  i zmniejszeniu intensywności sygnałów pochodzących od niepolaryzowalnej, niekorzystnej dla przewodnictwa formy  $\alpha$ .

Techniką EIS wykazano uzyskanie przez polimer właściwości przewodzących, aktywowanych dodatkiem związków litu. Badania dyfraktometryczne potwierdziły wzrost zawartości fazy amorficznej. Wraz ze wzrostem zawartości fazy amorficznej zaobserwowano zwiększenie wartości przewodnictwa właściwego wytworzonych folii kompozytowych przy tej samej zawartości badanych związków litu.

Zastosowanie modyfikacji mechanochemicznej dodatkowo poprawia właściwości fizyczne folii, takie jak elastyczność, odporność na zginanie, czy zmniejszenie stopnia obkurczenia.

### LITERATURA

- ARKEMA CERDATO - Le Centre de recherche, développement, applications et technique de l'ouest (Centrum Badań, Rozwoju, Zastosowań i Techniki), Serquigny, Francja (11.2016) <http://www.arkema.fr/fr/innovation/centres-de-recherche/serquigny-r-d/>
- Bogusz W., Krok F., (1995). *Elektrolity state – właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*, WNT, Warszawa
- Hema M., Tamilseri P., (2016) Lithium ion conducting PVA: PVF polymer electrolytes doped with nano  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  filler. *J. Phys.Chem. Solids*, 96-97, 42-48. DOI: 10.1016/j.jpms.2016.04.008
- Kang G., Cao Y., (2014). Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. *J. Mater. Sci.*, 463, 145-165. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.055
- Lovinger A.J., Davis G.T., Furukawa T., Broadhurst M.G., (1982). Crystalline forms in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (52/48 mol %). *Macromolecules*, 15, 323-328. DOI: 10.1021/ma00230a024
- Ma T., Cui Z., Wu Y., Qin S., Wang H., Yan F., Han N., Li J., (2013). Preparation of PVDF based blend microporous membranes for lithium ion batteries by thermally induced phase separation: I. Effect of PMMA on the membrane formation process and the properties. *J. Mem. Sci.*, 444, 213–222. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.05.028
- McCormick P. G., Froes F. H., (1998). The fundamentals of mechanochemical processing. *JOM*, 50(11), 61-65. DOI: 10.1007/s11837-998-0290-x
- Molkenova A. Taniguchi I., (2015). Preparation and characterization of  $\text{SiO}_2/\text{C}$  nanocomposites by a combination of mechanochemical-assisted sol-gel and dry ball mill process. *Adv. Pow. Technol.*, 26, 377-384. DOI: 10.1016/j.appt.2014.11.013
- Mustarelli P., Quartarone E., Tomasi C., Magistris A., (2000). New materials for polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 135, 81–86. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00335-0
- Opaliński I., (2014). *Inżynieria materiałów sypkich. Wybrane zagadnienia*. Wyd. Pol. Rzeszowskiej, Rzeszów, 200-202
- Osińska-Broniarz M., Martyla A., Rydzynska B., Kopczyk M., (2014). Wpływ metody wytwarzania membran polimerowych na właściwości elektrolitów żelowych do akumulatorów litowo-jonowych. *Chemik*, 68(5), 459-467
- Schaefer J.L., Lu Y., Moganty S.S., Agarwal P., Jayaprakash N., Archer L. A., (2012). Electrolytes for high-energy batteries. *Appl. Nanosci*, 2, 91-109. DOI: 10.1007/s13204-011-0044-x
- Song J.Y., Wang Y.Y., Wan C.C., (1999). Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 77, 183-197. DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00193-1
- Stephan M.A., Nahm K.S., (2006). Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries. *J. Polym.*, 47, 5952-5964. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.069
- Whiteley J.M., Taynton P., Zhang W., Lee S.H., (2015). Ultra-thin solid-state li-ion electrolyte membrane facilitated by a self-healing polymer matrix. *Adv. Materials* 27, 6922–6927. DOI: 10.1002/adma.201502636
- Xiao Q.C., Liu H.Y., Xia Q.L., Xiao Q.Z., Lei G.T., Li Z.H (2014). A nanocomposite polymer electrolyte with high-temperature stability for rechargeable lithium batteries. *Arab. J. Sci. Eng.*, 39, 6651-6657. DOI: 10.1007/s13369-014-1180-x

*Praca została sfinansowana ze środków na utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej.*

*Autorzy składają podziękowanie Panu mgr. inż. Piotrowi Szlańskiemu z Wydziałowego Laboratorium Spektrometrii Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej za wykonanie badań dyfraktometrycznych oraz uprzejmą pomoc w analizie otrzymanych wyników*