

Khảo sát tỷ lệ phối trộn Polyvinylidene Fluoride (PVDF) và đánh giá tính chất điện hóa của màng điện giải Gel-Polymer PEO/PVDF/SiO₂/LiTFSI sử dụng cho pin sạc Li||LiFePO₄

Nguyễn Thị Thùy Trang^{1,2}, Vũ Tấn Phát^{1,2,*}, Trần Văn Mẫn^{1,2,3}, Lê Mỹ Loan Phụng^{1,2,3}

¹Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Bộ môn Hóa Lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Việt Nam

Liên hệ

Vũ Tấn Phát, Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: vtphat@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 06-6-2024
- Ngày sửa đổi: 22-4-2024
- Ngày chấp nhận: 12-8-2024
- Ngày đăng: 30-9-2024

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i3.1393>



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Bài báo trình bày việc tổng hợp một loại màng điện giải polymer dạng gel (Gel Polymer Electrolyte, GPE) trên cơ sở polyethylene oxide (PEO) làm polymer chủ trong hệ điện giải phối trộn với hợp chất phụ gia polyvinylidene fluoride (PVDF), đồng thời kết hợp với nano silica (SiO₂) và muối lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI). Màng GPE được chuẩn bị bằng cách hòa tan các hợp chất trong dung môi *N,N*-dimethylformamide (DMF) và sấy khô ở 60°C. Kết quả cho thấy việc thêm PVDF vào hệ đã giúp cải thiện độ ổn định nhiệt và tăng cường tính chất cơ lý cho kết cấu màng GPE, ngoài ra, bổ sung thêm hợp chất SiO₂ giúp thúc đẩy muối LiTFSI phân ly ion Li⁺. Nghiên cứu tính chất điện hóa của màng GPE trong vùng nồng độ khối lượng PVDF (0%, 5%, 10%, 15% và 20%), 5% khối lượng SiO₂ và 15% khối lượng muối LiTFSI so với tổng khối lượng PEO 100%, bằng phương pháp quét thế tuyến tính (LSV) cho thấy hệ PEO–5 wt% PVDF–5 wt% SiO₂–15 wt% LiTFSI có thể bắt đầu bị oxi hóa cao nhất (3,9 V so với Li⁺/Li). Kết quả phân tích bằng phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS) cho thấy độ dẫn ion Li⁺ của màng GPE nói trên ở 60°C đạt 2,32 x 10⁻⁴ S/cm và kết quả đo phóng sạc có dung lượng phóng là 104 mAh/g tại tốc độ C/10. Với kết quả đạt được, GPE có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực pin Li-ion.

Từ khoá: Pin Li-ion, màng điện giải polymer, chất kết dính PVDF, nano SiO₂

TỔNG QUAN

Tầm quan trọng của pin lithium-ion (Lithium-ion Battery, LIB) đã tăng lên đáng kể trong suốt các thập kỉ qua, trong cuộc đua phát triển và mở rộng các thiết bị lưu trữ năng lượng điện hóa, LIB vẫn chiếm ưu thế và được ứng dụng rộng rãi trong các thiết bị điện tử, xe điện, hệ thống lưu trữ năng lượng và nhiều thiết bị khác,... nhờ các tính năng nổi bật như mật độ năng lượng cao, khối lượng nhẹ và tuổi thọ dài¹. Với sự phát triển công nghệ nhanh chóng, nhu cầu sử dụng LIB dự kiến sẽ tiếp tục tăng mạnh theo thời gian, giữ vững vị thế trên thị trường pin². Chất điện giải là một trong những thành phần quan trọng nhất của pin, việc lựa chọn loại điện giải sử dụng ảnh hưởng trực tiếp đến sự an toàn và hiệu suất điện hóa của LIB. Hiện nay, hầu hết các dòng pin thương mại đều sử dụng điện giải hữu cơ lỏng, tuy nhiên, điện giải lỏng gặp một số vấn đề như dễ cháy, tính ăn mòn cao, dễ rò rỉ, dễ bay hơi và không ngăn được sự phát triển của kết tủa lithium hình thành nhánh cây, các nhược điểm này luôn tiềm tàng nguy cơ cháy nổ pin³. Do đó, để nâng cao độ an toàn hoạt động cũng như tuổi thọ cho pin, việc phát triển một loại điện giải có thể khắc phục các thách thức hiện tại của chất điện giải lỏng là một

ưu tiên hàng đầu^{4,5}.

So với điện giải lỏng, điện giải polymer dạng gel (Gel Polymer Electrolyte, GPE) có nhiều tiềm năng hơn cho pin kim loại lithium (Lithium-metal Battery, LMB) nhờ có các ưu điểm nổi bật như khả năng kháng cháy, tiếp xúc tốt với bề mặt điện cực và cấu trúc linh hoạt⁶. Một trong những loại polymer được sử dụng để tổng hợp điện giải rắn đáng chú ý nhất hiện nay là polyethylene oxide (PEO). PEO có khả năng tương thích tốt với nhiều loại muối lithium do sở hữu các nhóm ether oxygen (EO) có thể nhường electron, chuỗi đại phân tử mềm và linh hoạt, ổn định điện hóa tốt, bền nhiệt và khả năng tạo màng dễ dàng thông qua quá trình hòa tan và sấy khô dung dịch^{7,8}. Tuy có rất nhiều lợi thế, nhưng chất điện giải polymer sử dụng PEO gặp vấn đề nghiêm trọng về khả năng dẫn ion kém ở nhiệt độ phòng do xu hướng tinh thể hóa ở nhiệt độ thấp, pha tinh thể lại có khả năng dẫn ion kém hơn nhiều so với pha vô định hình⁹. Ngoài ra, tính chất cơ lý của màng điện giải PEO đặc biệt trở nên yếu kém ở nồng độ muối lithium cao do khả năng hòa tan thấp của muối trong cấu trúc pha vô định hình¹⁰. Do đó, để cải thiện độ dẫn ion cũng như độ bền, những năm gần đây đã có một số phương pháp được đề xuất như phối trộn PEO với các loại polymer

Trích dẫn bài báo này: Trang N T T, Phát V T, Mẫn T V, Phụng L M L. Khảo sát tỷ lệ phối trộn Polyvinylidene Fluoride (PVDF) và đánh giá tính chất điện hóa của màng điện giải Gel-Polymer PEO/PVDF/SiO₂/LiTFSI sử dụng cho pin sạc Li||LiFePO₄ *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 8(3):3099-3111.

khác, thêm phụ gia làm mềm hoặc bổ sung các hợp chất vô cơ ở kích thước nano,...¹¹. Tuy nhiên, luôn có sự đánh đổi giữa độ dẫn ion và tính chất cơ lý của màng điện giải nên việc kết hợp nhiều loại phụ gia khác nhau là hoàn toàn cần thiết để tạo nên một hệ GPE tối ưu.

Utpalla và cộng sự¹² đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến độ dẫn ion của màng điện giải gel-polymer bao gồm các thành phần là PEO, silicon dioxide (SiO_2) và muối lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) khi thay đổi nồng độ SiO_2 , trong đó, nồng độ LiTFSI được cố định là 5% trọng lượng. Kết quả cho thấy ở 30°C , màng điện giải sử dụng 5% trọng lượng SiO_2 có độ dẫn ion cao nhất ($2,5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$). Tuy nhiên giá trị độ dẫn ion này vẫn chưa đảm bảo được khả năng phóng sạc cho pin. Với kì vọng tăng độ dẫn ion ở cả điều kiện nhiệt độ phòng, bài báo trình bày việc lựa chọn nồng độ muối LiTFSI sử dụng là 15% trọng lượng so với PEO, nhằm mục đích tăng lượng ion Li^+ cho hệ điện giải GPE^{13,14}. Lưu ý khi tăng nồng độ muối Li^+ là màng điện giải sẽ dẻo hóa, dẫn đến khó hình thành màng hoàn chỉnh, do đó đã chọn bổ sung polyvinylidene fluoride (PVDF) có nhiệt độ nóng chảy cao và độ cứng cơ học tốt ngay cả ở nhiệt độ cao, nhằm giúp cải thiện độ ổn định nhiệt và tính chất cơ lý tương đối đảm bảo an toàn cho các thiết bị hoạt động ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ môi trường. Ngoài ra, PEO và PVDF có tính tương thích cấu trúc với nhau, chúng có thể tạo thành một mạng lưới liên kết bền chặt¹⁵⁻¹⁸.

Việc thêm vào các chất phụ gia vô cơ như SiO_2 , TiO_2 , ZnO ,... nhằm có các lợi ích như: (i) Gốc anion của muối lithium có thể tương tác với bề mặt của hợp chất vô cơ, quá trình này thúc đẩy muối phân li cation, giúp màng GPE có sẵn một lượng lớn Li^+ ¹⁹⁻²¹; (ii) Bề mặt của các hợp chất vô cơ này có thể tạo thành con đường dẫn truyền ion, giúp Li^+ di chuyển dễ dàng hơn^{20,22}; (iii) Phụ gia vô cơ ở kích thước nano có thể ngăn cản quá trình hình thành và phát triển dendrite lithium, hạn chế hiện tượng ngắn mạch pin. Do đó, việc kết hợp phụ gia vô cơ là cần thiết để cải thiện độ dẫn ion cho GPE^{23,24}. Dhartawal và cộng sự đã nghiên cứu tác động của phụ gia vô cơ SiO_2 đến các đặc tính hóa lý của hỗn hợp điện giải PEO/PVDF với biến thiên nồng độ phần trăm khối lượng SiO_2 từ 0% đến 15% trong tỷ lệ thành phần cố định (50:50) của polymer chủ PEO/PVDF. Khi sử dụng SiO_2 hàm lượng 5% (ở khoảng nồng độ trung gian) giúp thu được kết quả điện hóa đáng kỳ vọng nhất, nếu sử dụng SiO_2 ở nồng độ cao hơn, khả năng cao các hạt nano có thể tụ lại trong chuỗi polymer, làm suy yếu tính chất của hệ, và nếu sử dụng SiO_2 ở nồng độ thấp, đôi khi không đem

lại hiệu quả cao trong việc cải thiện các đặc tính của GPE²⁵⁻²⁸.

Màng điện giải gel-polymer được tổng hợp sử dụng hàm lượng cố định 5% trọng lượng SiO_2 và 15% trọng lượng muối LiTFSI để tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của nồng độ PVDF lên hệ điện giải PEO/PVDF/ SiO_2 / LiTFSI với các tỷ lệ nồng độ biến đổi từ 0% đến 20% trọng lượng PVDF so với polymer gốc PEO. Hiệu suất điện hóa của pin sử dụng hệ điện giải PEO/PVDF/ SiO_2 / LiTFSI được khảo sát cùng với vật liệu điện cực dương là LiFePO_4 (LFP) và cực âm là kim loại lithium. Các màng điện giải gel polymer sau khi được tạo thành được đánh giá bằng các phương pháp điện hóa.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất

PEO polymer dạng hạt ($M_w = 100000 \text{ g/mol}$, 100%, Sigma, Aldrich), PVDF polymer dạng bột ($M_w = 534000 \text{ g/mol}$, 100%, Sigma, Aldrich), SiO_2 (15 nm, 99,8%, UR Chemical), muối LiTFSI (Sigma, Aldrich), dung môi *N,N*-dimethylformamide (DMF) (99,5%, Acros), dung môi *N*-methyl-2-pyrrolidon (NMP) (99,5%, Merck), Super carbon (C65) (Imerys), kim loại lithium (99,9 %, Sigma, Aldrich) và vật liệu LFP (diện tích bề mặt riêng $11,0 \pm 2,0 \text{ m}^2/\text{g}$, độ ẩm < 0,15%, MTI).

Tổng hợp màng điện giải

Đầu tiên, cân lượng PEO và PVDF với tỉ lệ phần trăm khối lượng PVDF lần lượt là 0%, 5%, 10%, 15% và 20% theo tổng khối lượng PEO cố định, sau đó cân tiếp vật liệu nano SiO_2 vào lọ thủy tinh, thêm vào đó dung môi DMF, khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy từ với tốc độ 200 ppm ở 60°C trong 1 giờ, quá trình này giúp hòa tan PEO và PVDF trong dung môi đồng thời giúp khuếch tán SiO_2 trong dung dịch. Tiếp tục bổ sung muối LiTFSI vào hỗn hợp, thao tác này được thực hiện trong buồng thao tác cách ly (glove box) để tránh tác động của không khí và độ ẩm lên muối lithium. Khuấy hỗn hợp trong 24 giờ ở cùng điều kiện trên để đảm bảo các hợp chất được hòa tan và pha trộn với nhau hoàn toàn. Sau đó rót dung dịch vào hũ nhựa teflon, sấy ở 60°C để làm bay hơi toàn bộ dung môi (thời gian sấy còn tùy thuộc vào lượng dung dịch đổ vào hũ). Cuối cùng, dung dịch được đúc ở nhiệt độ phòng để thu được sản phẩm là màng điện giải PEO/PVDF/ SiO_2 / LiTFSI , độ dày của các màng đo được phân bố từ 0,05–0,12 mm. Trước khi phân tích, màng GPE được sấy khô hút chân không ở 60°C trong 8 giờ để loại bỏ các vết dung môi.

Bề mặt và các mặt cắt ngang của màng GPE được khảo sát để tìm hiểu về các tính chất liên quan đến cấu trúc

và hình thái của màng bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (JEOL-JSM-IT200, Shimadzu, Japan) và phương pháp phổ tán xạ Raman quét từ 200 cm^{-1} tới 3500 cm^{-1} ở bước sóng 532 nm (Horiba, Japan). Phương pháp phân tích nhiệt (STA PT 1600, Linseis, Đức; tốc độ gia nhiệt 10°C/phút) được sử dụng để theo dõi trọng lượng màng GPE theo thời gian (t) hoặc trọng lượng (T) khi nhiệt độ của màng trong khí quyển xác định được kiểm soát theo chương trình. Phổ tổng trở điện hóa (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) được đo trong khoảng tần số 100000 Hz đến 0,1 Hz ở biên độ 10 mV. Độ dẫn ion σ (S/cm) được tính theo công thức (1):

$$\sigma = \frac{L}{R_b S} \quad (1)$$

Trong đó, L (cm) là độ dày của lớp màng GPE, R_b (Ω) là điện trở của màng GPE và S (cm^2) là diện tích tiếp xúc giữa màng GPE và điện cực (29).

Phương pháp quét thế tuyến tính (Linear Sweep Voltammetry, LSV) được đo trong khoảng thế từ 0,01 V đến 6 V (so với Li^+/Li) với tốc độ quét 5 mV/s. Cấu trúc lắp ráp pin swagelok là Al/GPE/Li và pin được lắp trong glove box.

Pin đối xứng Li/GPE/Li được lắp để đo số lượng ion Li^+ truyền qua (t_{Li^+}) ở 60 °C. Vincent và cộng sự²⁹ đã đề xuất công thức (2):

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})} \quad (2)$$

Trong đó, I_0 là dòng điện ban đầu, I_{ss} là dòng điện khi đạt trạng thái cân bằng, R_0 và R_{ss} lần lượt là trở kháng trước và sau khi thực hiện đo phóng sạc.

Thiết bị đo phóng sạc (LAND) được sử dụng để thực hiện nghiên cứu hiệu suất chu kỳ của pin sử dụng GPE bằng phương pháp phóng sạc dòng cố định (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation, GCPL), khoảng điện áp từ 2,8–3,8 V. Mô hình pin đồng xu được lắp ráp trong buồng thao tác cách ly (glovebox) với cực dương là vật liệu LFP và cực âm là kim loại lithium. Hiệu suất sạc xả ở mật độ dòng C/10 ở 60°C. Vật liệu điện cực dương được tổng hợp bằng cách khuấy trộn LFP, super carbon (C65) và chất kết dính PVDF (tỉ lệ khối lượng là 90:5:5) trong dung môi N-methyl pyrrolidone (NMP), tải trọng của LFP trong điện cực từ 5–6 mg/cm^2 . Pin được hoạt hóa trong 24 giờ ở 60°C để tăng cường sự tiếp xúc bề mặt giữa điện cực và GPE.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất cơ lý và hình thái

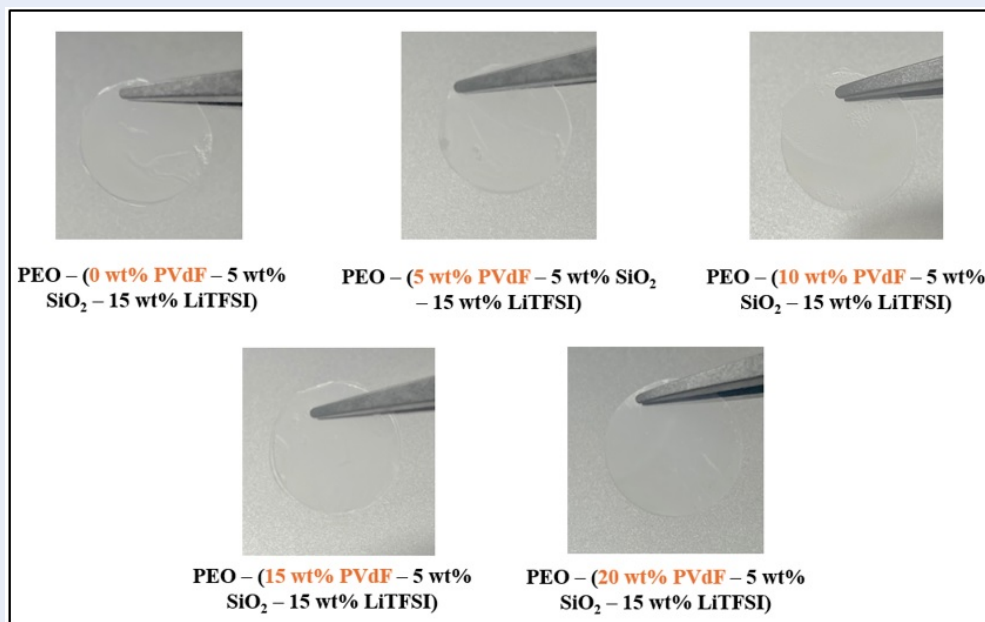
Ảnh chụp của các màng điện giải PEO - x wt% PVDF - 5% SiO_2 - 15% LiTFSI (x = 0, 5, 10, 15 và 20) được

trình bày ở Hình 1. Có thể thấy rằng màng có độ trong suốt quang học tương đối cao, dễ uốn cong, độ bền chặt của màng tăng khi nồng độ PVDF tăng dần. Mép viền và bề mặt của màng GPE chứa 0 wt% PVDF và 5 wt% PVDF quan sát thấy có nhiều vết nứt, nguyên nhân do màng được tổng hợp ở nồng độ muối cao nhưng lượng PVDF sử dụng lại thấp khiến độ nhớt của màng tăng, gây khó khăn cho quá trình đúc màng. PEO có nhiệt độ nóng chảy khoảng 69,9°C, khi sấy màng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy, xảy ra sự mất trật tự trong cấu trúc pha tinh thể dẫn đến mất ổn định kích thước, tạo kết cấu màng dạng lỏng nhớt. Màng GPE ở trạng thái nhớt này tuy tăng độ linh hoạt cho việc vận chuyển ion nhưng khiến độ bền cơ học của màng trở nên yếu kém. Nhiệt độ nóng chảy của PVDF khoảng 177°C, vì vậy ở cùng một nhiệt độ nhưng PVDF sẽ cho độ cứng cơ học tốt hơn PEO^{30,31}. Có thể thấy bề mặt của các mẫu màng GPE ở 10 wt% PVDF, 15 wt% PVDF và 20 wt% PVDF mịn và ít khiếm khuyết hơn.

Ảnh SEM màng GPE ở các tỉ lệ trọng lượng PVDF khác nhau (các Hình 2a–2e) cho thấy sự ảnh hưởng lên cấu trúc màng GPE khi thay đổi nồng độ phụ gia polymer. Hình 2a là màng GPE không chứa PVDF, có thể thấy cấu trúc của màng xuất hiện các khoảng trống có kích thước và phân bố không đồng đều, kết cấu thiếu trật tự, có các vị trí màng gắn kết rất bền chặt, đại diện cho mức độ tinh thể cao của PEO¹⁷, tuy nhiên lại có các vị trí chứa tập trung các khe trống, đại diện cho một lượng nhỏ pha vô định hình của PEO.

Tương tác kết nối giữa PEO và PVDF phụ thuộc nhiều vào quá trình sấy dung dịch điện giải³², màng GPE được sấy ở 60°C, nhiệt độ này thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của PVDF (khoảng 177°C) và gần bằng với nhiệt độ nóng chảy của PEO (khoảng 65°C). Khi dung môi bay hơi ở 60°C, PEO bắt đầu trạng thái nóng chảy và tồn tại ở dạng vô định hình, trong khi PVDF vẫn duy trì tính tinh thể, các chuỗi PEO vô định hình tích tụ xung quanh tinh thể PVDF, hạn chế cho tinh thể hình thành kích thước lớn hơn. Sau khi vật liệu được sấy khô hoàn toàn ở 60°C, để nguội từ từ xuống nhiệt độ phòng, lúc này PEO bước vào quá trình tinh thể hóa, nhưng các tinh thể PVDF đã hình thành trước đó đã phần nào ngăn được sự phát triển của các tinh thể PEO có kích thước lớn³³.

Hình dạng bề mặt của các tấm màng GPE khi thêm phụ gia PVDF có cấu trúc rất khác so với màng GPE chỉ bao gồm gốc polymer là PEO, và bề mặt màng cũng khác nhau rất nhiều khi thay đổi tỉ lệ PVDF. Hình 2b cho thấy khi có 5% trọng lượng PVDF, các khoảng trống được phân bố khá đồng đều, diện tích các khoảng trống không có quá nhiều khác biệt, khi bổ sung PVDF vào, các chuỗi polymer giữa PEO và



Hình 1: Ảnh các màng điện giải PEO - x wt% PVDF - 5% SiO₂ - 15% LiTFSI; với x = 0, 5, 10, 15, 20.

PVDF có dấu hiệu liên kết với nhau tạo bề mặt ổn định hơn. Sự thay đổi về cấu trúc bề mặt ngày càng đáng kể khi tăng dần nồng độ khối lượng PVDF lên 10%, 15% và 20%, kết cấu màng GPE dần khít lại, khoảng trống được thu hẹp. Những khác biệt trong cấu trúc màng GPE ở các tỉ lệ khác nhau đặc trưng cho tương tác giữa PEO và PVDF, khi có sự hiện diện của PVDF trong chuỗi PEO, bề mặt màng bền chắc hơn, tăng cường tính chất cơ lý. Ngoài những dấu hiệu cho thấy bề mặt màng (Hình 2c) với tỉ lệ PEO – 10 wt% PVDF dần có hiện tượng các chuỗi polymer se khít lại với nhau thì có thể thấy rằng các đốm trắng đại diện cho các hạt phụ gia nano SiO₂ xuất hiện rõ ràng và có sự phân bố đều trên bề mặt hơn. Hình 2d cho thấy bề mặt tổng thể của màng GPE đặc biệt trở nên mượt hơn do các chuỗi polymer xếp chồng lên nhau khi tăng nồng độ PVDF, có thể thấy được khả năng tương thích tốt giữa PEO và PVDF ở tỉ lệ PEO – 15 wt% PVDF. Hình thái của màng ở tỉ lệ này phù hợp với kết quả SEM trước đây của Rathika và cộng sự về bề mặt màng điện giải dựa trên PEO/PVDF giàu PEO^{17,34}. Ở Hình 2e, tỉ lệ PEO – 20 wt% PVDF, có thể thấy với lượng PVDF quá nhiều dẫn đến phân bố không đồng đều, khiến cho bề mặt màng trở nên gồ ghề, tạo thành nhiều màng có độ cao thấp khác nhau. Phép đo phổ tán xạ năng lượng EDX để xác nhận mức độ tinh sạch và mật độ phân bố các nguyên tố trong mẫu GPE chứa 20% trọng lượng PVDF (Hình 3). Phép đo cho biết các nguyên tố như C, O, F, Si và S

có trong màng điện giải. Qua phép đo EDX càng thấy rõ bề mặt lồi lõm của mẫu chứa 20 wt% PVDF, electron đi tới bề mặt màng, sau đó bị hấp thụ và không có dấu hiệu tán xạ trở lại, đó là nguyên nhân không thể dò được các nguyên tố ở phần bề mặt bị lõm của màng. Nồng độ PVDF quá cao khiến bề mặt không đồng đều, màng điện giải và điện cực sẽ không thể tiếp xúc với nhau hoàn toàn, gây ảnh hưởng đến các tính chất điện hóa.

Biểu đồ phân hủy trọng lượng theo nhiệt độ của các mẫu điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI (x = 0, 5, 10, 15 và 20) (Hình 4). Có thể thấy cả 5 mẫu đều bắt đầu quá trình phân hủy ở khoảng 183°C, sự phân hủy này xảy ra do hiện tượng phá vỡ liên kết C–O–C trong cấu trúc PEO. Tuy nhiên, tại nhiệt độ 110°C, có sự thất thoát khoảng 2% khối lượng điện giải do quá trình khử các tạp chất cũng như vết dung môi còn sót lại. Biểu đồ cho thấy ở 267°C xảy ra một quá trình phân hủy khác, gây ra bởi sự phân hủy liên kết Li–O (ion Li⁺ trong muối LiTFSI trước đó đã hình thành liên kết với oxygen của nhóm chức C–O–C trong cấu trúc PEO)³⁵.

Ali và cộng sự đã thực hiện phép đo TGA cho PEO và PVDF và thấy nhiệt độ phân hủy lần lượt là khoảng 375°C và 460°C. TGA cũng cho thấy hỗn hợp PEO/PVDF có nhiệt độ phân hủy ở khoảng trung gian giữa PEO và PVDF, nhiệt độ phân hủy nằm ở khoảng 390°C và còn lại khoảng 19% khối lượng, chỉ có duy nhất một đỉnh mất khối lượng, điều này chứng tỏ

PEO và PVDF có tính tương thích tốt và PVDF phân bố đồng đều trong cấu trúc PEO³⁶. Mẫu GPE chứa 5%, 10%, 15% và 20% khối lượng PVDF trong Hình 4 cũng ghi nhận tại khoảng 356°C có xảy ra quá trình mất khối lượng được cho là do PVDF và lượng PEO còn lại đã được PVDF đan cài cấu trúc bị phân hủy, phù hợp với nghiên cứu trước đó của tác giả Ali. Cơ chế phân hủy PVDF ở nhiệt độ cao được giải thích bao gồm cả hiện tượng giải phóng HF³⁷. HF tác dụng với SiO₂ trong điện giải tạo khí SiF₄ gây mất mát khối lượng^{38,39}. Nhiệt độ phân hủy và độ mất khối lượng của các mẫu GPE được thể hiện trong ảnh 2. Từ kết quả trên có thể kết luận rằng tất cả các mẫu GPE đều có độ ổn định nhiệt lên đến khoảng 183–187°C.

Phổ tán xạ Raman của GPE ở các nồng độ PVDF khác nhau, 0%, 5%, 10%, 15% và 20% (Hình 5). Đối với PEO, tín hiệu ở 1486 cm⁻¹ là dao động uốn cong của CH₂, ở 2923 cm⁻¹ là dao động kéo giãn đối xứng của CH₂ và cũng là mũi đặc trưng của PEO. Ngoài ra, tín hiệu ở 1255 cm⁻¹ và 1239 cm⁻¹ là dao động xoắn của nối C–H, tín hiệu ở 1085 cm⁻¹ là dao động kéo giãn của nối C–O và tín hiệu tại 840 cm⁻¹ đại diện cho nối O–H⁴⁰.

PVDF cho các tín hiệu rất thấp nhưng vẫn có thể quan sát được các mũi tại 480 cm⁻¹ và 513 cm⁻¹ tương ứng với chuyển động uốn của nhóm CF₂, tín hiệu tại 794 cm⁻¹ và 1431 cm⁻¹ lần lượt tương ứng với dao động lắc của CH₂ ở pha α và chuyển động uốn cong của CH₂ ở pha β và pha γ ^{40,41}. Nồng độ PVDF càng tăng lên thì các tín hiệu đặc trưng của PVDF càng hiện rõ hơn. Các mũi tín hiệu đại diện cho SiO₂ dễ dàng nhìn thấy được ở 800–810 cm⁻¹ và 1150–1200 cm⁻¹ đại diện cho các dao động kéo giãn đối xứng của liên kết Si–O⁴². Cường độ của các tín hiệu đặc trưng cho SiO₂ cao hơn khi tăng nồng độ PVDF trong mẫu GPE lên, vì hệ chứa nhiều PVDF có cấu trúc ổn định hơn, ngăn các hạt SiO₂ tụ lại một vị trí, làm tăng tín hiệu Raman. Đối với muối LiTFSI, quan sát thấy được nhiều mũi tín hiệu đặc trưng. Tín hiệu tại 552 cm⁻¹ là chuyển động uốn của nhóm SO₂ và tại 747 cm⁻¹ là chuyển động uốn của nhóm C–N–C. Ở 1130 cm⁻¹ và 1245 cm⁻¹ lần lượt đại diện cho các chuyển động kéo giãn đối xứng của các nhóm SO₂ và CF₃. Cuối cùng là dao động kéo giãn bất đối xứng của nhóm SO₂ ở 1316 cm⁻¹⁴³.

Đánh giá kết quả điện hóa

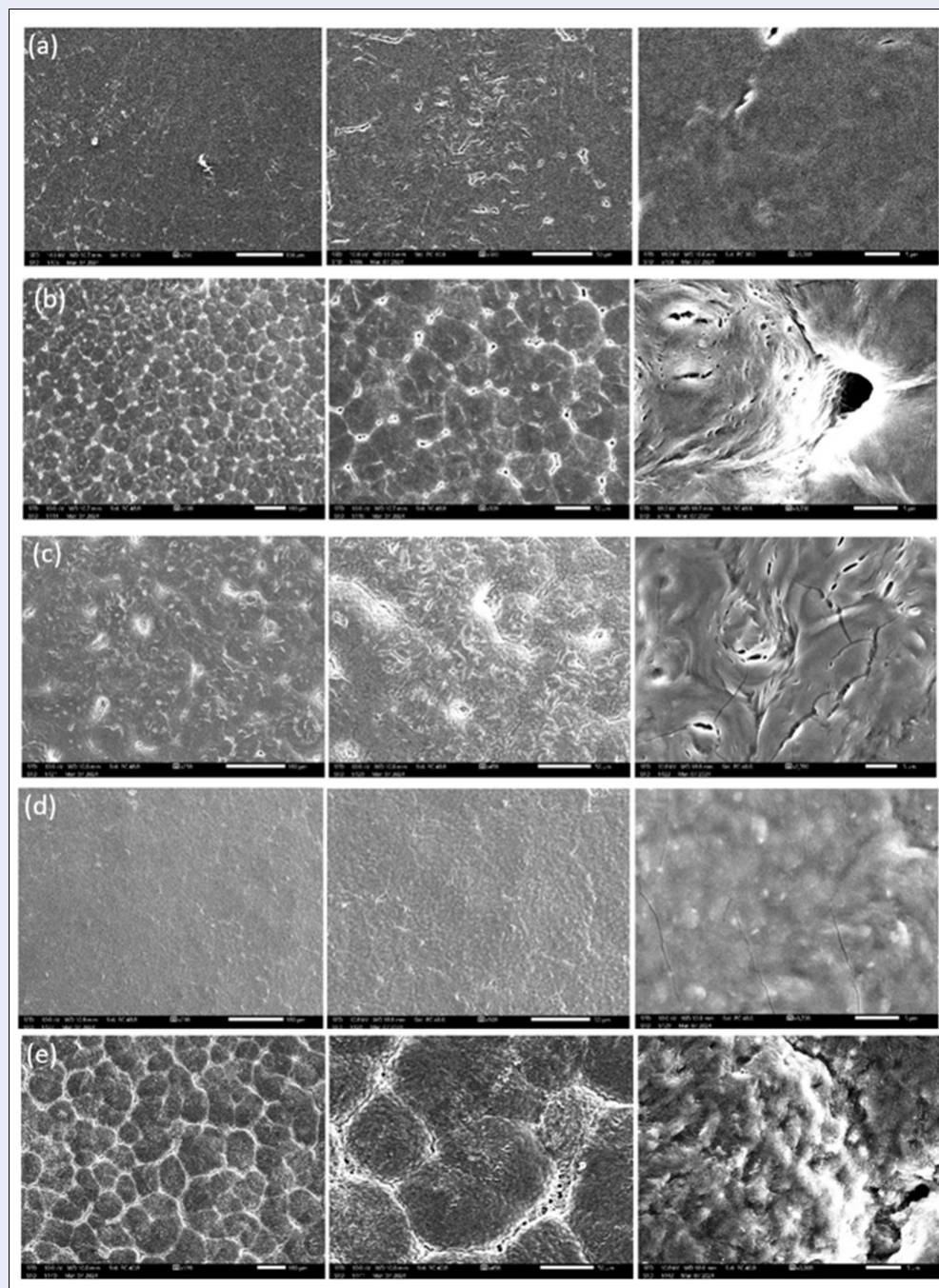
Kết quả quét thế tuyến tính của hệ điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI với x là năm tỷ lệ phần trăm khối lượng PVDF tương ứng 0%, 5%, 10%, 15% và 20% (Hình 6). Để thực hiện phép đo LSV, pin swagelok được lắp ráp với một màng điện

giải polymer đặt ở giữa ngăn cách hai điện cực, trong đó màng nhôm đóng vai trò điện cực dương và kim loại lithium đóng vai trò điện cực âm. Hình 5 cho thấy mẫu điện giải chứa 5% khối lượng PVDF có hồi quy dòng không thay đổi đến khi điện thế đạt khoảng 3,9 V (so với Li⁺/Li). Trong khi điện thế của các mẫu còn lại đều cho giá trị thấp hơn, cụ thể với mẫu không chứa PVDF, độ bền oxi hóa khử là 3,6 V, đối với mẫu 10%, 15% và 20% khối lượng PVDF đạt được lần lượt là 3,2 V; 3,5 V và 3,1 V. Mẫu ở tỷ lệ 5% PVDF có độ ổn định điện hóa cao hơn so với các tỷ lệ khác, có thể đến từ việc kết hợp lượng PVDF thích hợp vào hệ điện giải giúp hệ có cấu trúc tối ưu hơn, đạt được sự cân bằng giữa khả năng truyền dẫn ion và khả năng tương tác hóa học với bề mặt điện cực.

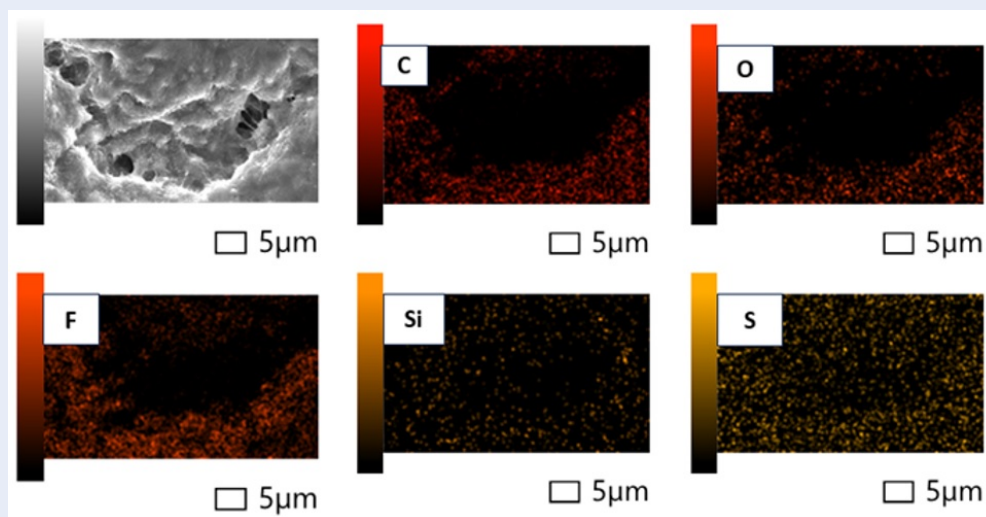
Độ dẫn ion cao trong điện giải rắn là một yêu cầu tiên quyết cho việc ứng dụng pin thể rắn (Solid State Battery, SSB). Hình 7 thể hiện phép đo phổ tổng trở của hệ điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI với x = 0%, 5%, 10%, 15% và 20% ở 60°C được khảo sát bằng mô hình bán pin swagelok với điện cực dương là vật liệu LFP, thiết lập tần số quét từ 100000 Hz đến 0,1 Hz.

Đường biểu diễn tổng trở đều có dạng một nửa hình tròn và đuôi thẳng dốc, trở kháng của GPE được xác định ngay tại điểm đầu tiên của cung. Trở kháng có xu hướng ngày càng tăng khi tăng dần nồng độ PVDF. Cụ thể, ở mẫu GPE không chứa PVDF, giá trị tổng trở đạt được mức thấp nhất tại 60°C là 20 Ω , các mẫu còn lại ở các tỷ lệ trọng lượng 5%, 10%, 15%, 20% PVDF lần lượt là 26 Ω , 94 Ω , 213 Ω , 278 Ω . Trở kháng tăng nhẹ và chênh lệch không đáng kể khi thay đổi nồng độ PVDF từ 0% lên 5% và tăng đột ngột khi nồng độ PVDF tiếp tục tăng. Độ dẫn ion không chỉ liên quan đến nồng độ ion Lithium mà còn liên quan đến khả năng ion di chuyển trong chất điện giải, việc tăng hàm lượng PVDF vào đồng nghĩa với việc pha tinh thể trong GPE trở nên nhiều hơn gây cản trở con đường dẫn truyền ion dẫn đến việc làm giảm độ dẫn ion. Kết hợp kết quả SEM và EIS, mẫu chứa 5% trọng lượng PVDF, là mẫu chứa ít PVDF nhất, có thể đạt được điều kiện đảm bảo tính chất cơ lý cho màng mà vẫn cho giá trị trở kháng tương đương với mẫu không chứa PVDF. Độ dẫn ion của mẫu chứa 5% trọng lượng PVDF ở 60°C là $2,32 \times 10^{-4}$ S/cm.

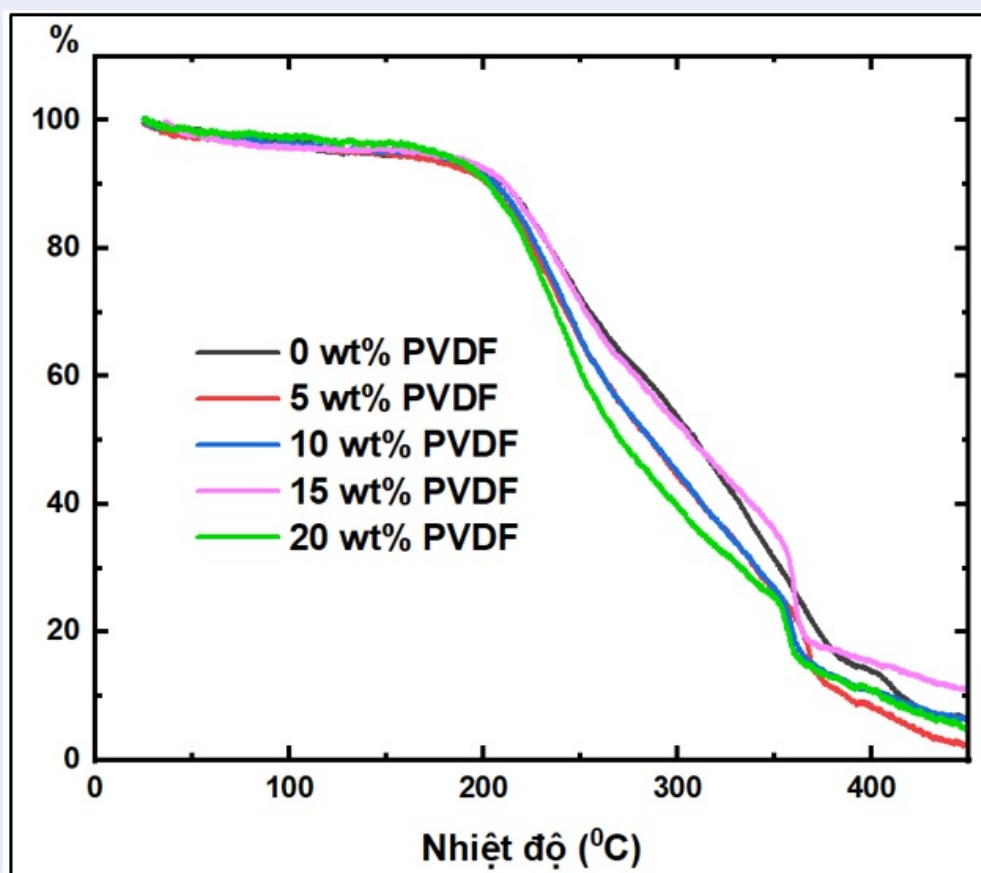
Kết quả đo phổ tổng trở của của màng điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, với x = 0%, 5%, 10%, 15% và 20% ở các nhiệt độ 30°C, 40°C, 50°C, 60°C và 70°C được thể hiện ở Hình 8. Tất cả các mẫu đều có xu hướng giảm dần trở kháng khi tăng dần nhiệt độ. Tại nhiệt độ 303 K, 313 K và 323 K, ở các tỷ lệ khối lượng PVDF, độ dẫn ion xếp từ cao nhất tới thấp nhất là 5% > 0% > 10% > 15%



Hình 2: Ảnh SEM của màng điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, với x là (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20.



Hình 3: Phổ EDX của mẫu PEO – 20 wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI.



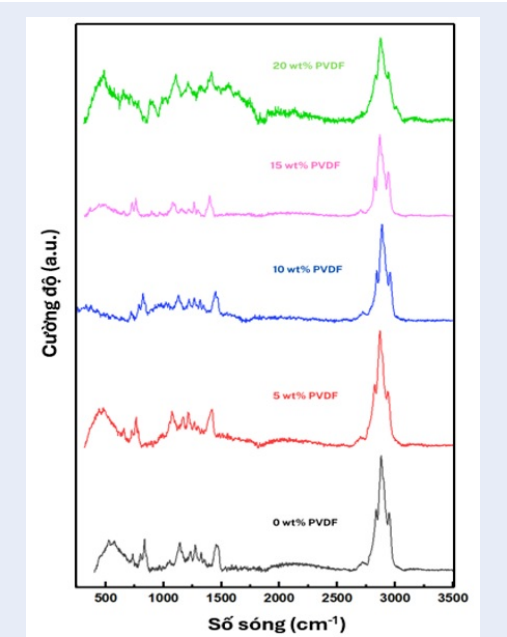
Hình 4: Biểu đồ TGA của các mẫu màng điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, với x = 0%, 5%, 10%, 15% và 20%.

Bảng 1: Nhiệt độ phân hủy và độ mất khối lượng của các mẫu điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI (x = 0%, 5%, 10%, 15% và 20%).

Chất điện giải	Phân hủy C-O-C	Phân hủy Li-O	Giải phóng HF
PEO – 5 wt% SiO ₂ – 15 wt% LiTFSI	183°C (mất 33% khối lượng)	267°C (mất 43% khối lượng)	–
PEO – 5 wt% PVDF – 5 wt% SiO ₂ – 15 wt% LiTFSI	184°C (mất 36% khối lượng)	269°C (mất 40% khối lượng)	358°C (mất 18% khối lượng)
PEO – 10 wt% PVDF – 5 wt% SiO ₂ – 15 wt% LiTFSI	185°C (mất 35% khối lượng)	269°C (mất 36% khối lượng)	356°C (mất 14% khối lượng)
PEO – 15 wt% PVDF – 5 wt% SiO ₂ – 15 wt% LiTFSI	187°C (mất 33% khối lượng)	269°C (mất 35% khối lượng)	356°C (mất 16% khối lượng)
PEO – 20 wt% PVDF – 5 wt% SiO ₂ – 15 wt% LiTFSI	187°C (mất 36% khối lượng)	273°C (mất 31% khối lượng)	353°C (mất 13% khối lượng)

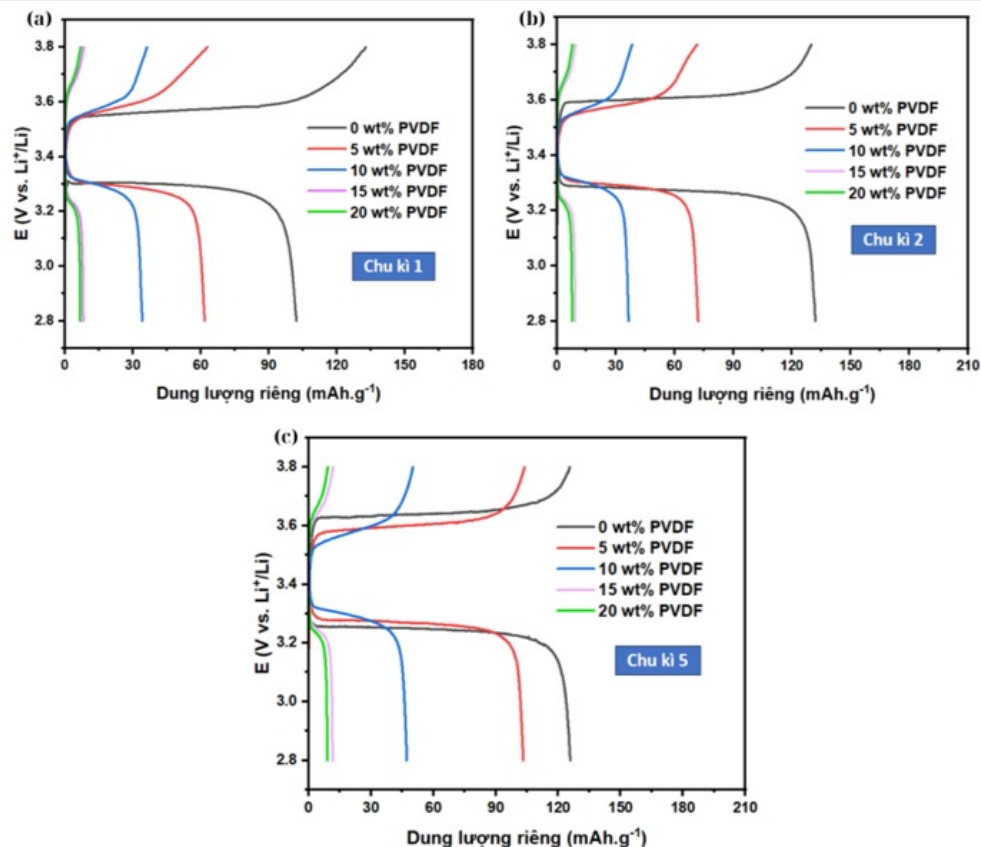
> 20%. Tuy nhiên ở nhiệt độ 333 K và 343 K, mẫu GPE không chứa PVDF lại có độ dẫn ion Li⁺ cao hơn mẫu chứa 5% trọng lượng PVDF. Điều này có thể giải thích như sau, PVDF vốn có nhiệt độ nóng chảy cao hơn PEO, do đó sau khi hoạt hóa pin ở 333 K và đưa về 303 K để thực hiện phép đo, PEO bắt đầu quá trình tinh thể hóa, nhưng đối với mẫu GPE chứa 5% trọng lượng PVDF, pha tinh thể của PVDF đã hình thành trước đó giúp PEO hạn chế hình thành tinh thể kích thước lớn nên độ dẫn ion mẫu 5% tăng. Ngược lại, tại nhiệt độ cao hơn, PEO chuyển sang pha vô định hình, tuy nhiên mẫu GPE chứa 5% trọng lượng PVDF vẫn còn pha tinh thể của PVDF, gây cản trở cho con đường dẫn ion hơn so với mẫu không chứa PVDF. Sự thay đổi độ dốc của đường biểu thị độ dẫn ion theo nhiệt độ cho thấy có sự thay đổi cơ chế dẫn truyền ion trong polymer. Dưới 333 K, polymer chứa nhiều pha tinh thể khiến khả năng dẫn ion Li⁺ kém, trên 333 K, gần với điểm nóng chảy của mẫu GPE, mạch polymer linh hoạt hơn do pha vô định hình tăng lên, giúp vận chuyển ion dễ dàng hơn⁷. Độ dẫn ion của PEO trong nghiên cứu của Charles và cộng sự⁴⁴ ghi nhận giá trị là $7,7 \times 10^{-7}$ S/cm ở 20°C 44, trong nghiên cứu này, đối với mẫu điện giải PEO – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, tại nhiệt độ 30°C, độ dẫn ion là $1,99 \times 10^{-5}$ S/cm. Có thể thấy độ dẫn ion đã tăng lên đáng kể khi tăng nhiệt độ và thêm phụ gia vào hệ điện giải, ngoài sự ảnh hưởng do nồng độ muối lithium sử dụng thì SiO₂ cũng hỗ trợ rất nhiều cho khả năng dẫn ion của màng GPE. Nhờ có các đặc điểm là kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng hình thành liên kết hóa học giữa C–O–Si mà các hạt nano SiO₂ có thể dễ dàng phân tán vào trong chuỗi đại phân tử polymer. Khi hình thành liên kết hóa học, diện tích bề mặt lớn sẽ tăng cường tương tác giữa SiO₂ và PEO dẫn đến hiện tượng tăng nhiệt cục bộ, giúp thúc đẩy chuyển pha vô định hình.

Ngoài ra, khả năng phân tán tốt của SiO₂ trong hệ có thể ngăn cản sự ghép nối và chống chéo nhau của các phân tử polymer, hạn chế hình thành tinh thể⁴⁴.

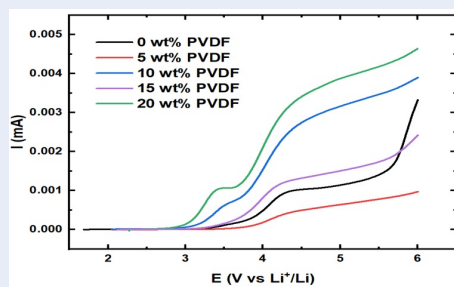


Hình 5: Phổ Raman của các mẫu màng điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, với x = 0%, 5%, 10%, 15% và 20%.

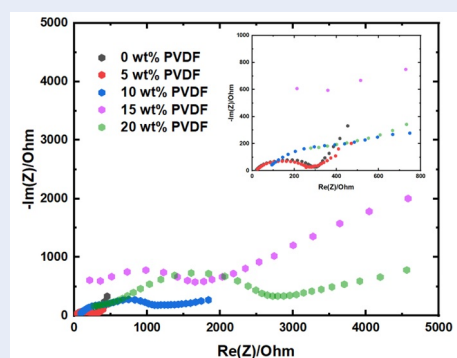
Để nghiên cứu về khả năng ứng dụng trong thực tế của GPE, tiến hành kiểm tra hiệu suất điện hóa của các mẫu màng điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, với x = 0%, 5%, 10%, 15% và 20%, bằng cách sử dụng pin cúc áo có điện cực âm là kim loại Lithium và điện cực dương là LiFePO₄ (LFP) thông qua phương pháp đo phóng xạ dòng cố định tại C/10 ở 60°C tại vùng thế 2,8–3,8 V được thể hiện qua



Hình 9: Đường cong phóng sạc của pin đồng xu sử dụng màng điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, với x = 0%, 5%, 10%, 15% và 20% ở (a) chu kì 1, (b) chu kì 2 và (c) chu kì 5.



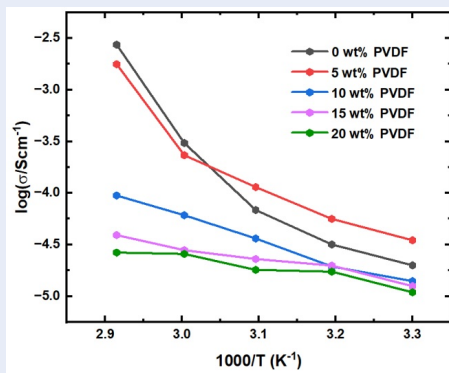
Hình 6: Kết quả quét thế tuyến tính của hệ điện giải ở các tỷ lệ trọng lượng PVDF 0%, 5%, 10%, 15% và 20% với tốc độ quét tại 60°C.



Hình 7: Kết quả đo phổ tổng trở ở 60°C của màng điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, với x = 0%, 5%, 10%, 15% và 20%.

Hình 9. Tại chu kì đầu tiên, dung lượng phóng của mẫu GPE không chứa PVDF đạt 102 mAh/g, dung lượng có xu hướng giảm dần khi tăng nồng độ PVDF, cụ thể, đối với mẫu chứa 5% và 10% khối lượng PVDF, dung lượng phóng lần lượt là 63 mAh/g và 36 mAh/g. Cho đến mẫu chứa 15% và 20% khối lượng PVDF,

dung lượng phóng chỉ còn khoảng 8 mAh/g. Chu kì thứ 2 và thứ 5 cũng có xu hướng giảm dần dung lượng tương tự chu kì đầu tiên, điều này phù hợp với kết quả đo phổ tổng trở trước đó, nồng độ PVDF tăng lên



Hình 8: Sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên độ dẫn ion của GPE ở các tỷ lệ trọng lượng PVDF khác nhau dựa trên phổ EIS

khiến pha tinh thể trong cấu trúc polymer tăng, làm hạn chế khả năng dẫn ion dẫn đến hiện tượng dung lượng giảm. Tuy nhiên, các mẫu có chứa PVDF đều ghi nhận dung lượng tăng dần khi đo nhiều chu kỳ hơn cho đến khi pin không thể phóng sạc được nữa. Đối với mẫu GPE chứa 5% khối lượng PVDF, dung lượng phóng ở chu kỳ 2 là 72 mAh/g, đến chu kỳ 5 đạt được 104 mAh/g, đạt 61% so với dung lượng lý thuyết của LFP. Xu hướng này được cho là ảnh hưởng bởi yếu tố nhiệt độ, pin càng được ủ nhiệt lâu thì GPE bên trong pin càng được dẻo hóa hơn, pha tinh thể dần chuyển sang pha vô định hình, lớp SEI được hình thành ổn định hơn, từ đó giúp dẫn truyền ion Li^+ tốt hơn. Mẫu GPE không chứa PVDF ở chu kỳ 2 đã đạt được mức dung lượng phóng cao nhất là 132 mAh/g, chiếm 78% so với dung lượng lý thuyết của LFP, tuy nhiên ở chu kỳ 5 cho thấy dung lượng phóng giảm còn 126 mAh/g, thay vì tiếp tục tăng như các mẫu GPE có chứa PVDF. Điều này là do không có thành phần PVDF trong cấu trúc nên ít cản trở ion Li^+ di chuyển, hệ nhanh chóng đạt được dung lượng tối đa.

KẾT LUẬN

Màng điện giải gel polymer PEO/PVDF/SiO₂/LiTFSI đã được tổng hợp với các hàm lượng PVDF khác nhau, màng có độ dày từ 0,05–0,12 mm và bền nhiệt cho đến 184°C. Màng được tổng hợp với độ phân bố nguyên tố đồng đều trong các mẫu. Màng gel polymer chứa 5% khối lượng PVDF có thể bắt đầu bị oxy hóa là 3,9 V so với Li^+/Li . Độ dẫn ion Li^+ ở 60°C của màng điện giải nói trên đạt $2,32 \times 10^{-4}$ S/cm và dung lượng phóng cao nhất là 104 mAh/g ở tốc độ

C/10. Kết quả đạt được cho thấy điện giải gel polymer PEO/PVDF/SiO₂/LiTFSI có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực pin lithium-ion.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.06-2021.83

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

- EDX:** Energy-dispersive X-ray spectroscopy – Phổ tán xạ năng lượng tia X
GCPL: Galvanostatic Control Potential Limitation – Phóng sạc dòng cố định
NMP: N-methyl-2-pyrrolidone
PVDF: Polyvinylidene fluoride
SEM: Scanning Electron Microscopy – Hiển vi điện tử quét
SEI: Solid Electrolyte Interface – Lớp liên điện rắn – điện giải
LIB: Lithium-ion Battery – Pin Lithium-ion
LMB: Lithium-metal Battery – Pin kim loại lithium
GPE: Gel Polymer Electrolyte – Điện giải polymer dạng gel
PEO: Poly(ethylene oxide)
EO: Ether Oxygen
LiTFSI: Muối Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
LFP: Lithium iron phosphate
TGA: Thermogravimetric Analysis – Phân tích nhiệt
EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy, Phổ tổng trở điện hóa
LSV: Linear Sweep Voltammetry – Quét thế tuyến tính
DMF: N,N-dimethylformamide
SSB: Solid State Battery – Pin thể rắn

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Lê Mỹ Loan Phụng, Trần Văn Mẫn và Vũ Tấn Phát: Lên ý tưởng, triển khai nghiên cứu
 Nguyễn Thị Thùy Trang và Vũ Tấn Phát: Thực hiện thí nghiệm, thu thập kết quả.
 Nguyễn Thị Thùy Trang và Vũ Tấn Phát: Xử lý số liệu và chuẩn bị bản thảo
 Trần Văn Mẫn và Lê Mỹ Loan Phụng: đóng góp chuyên môn, chỉnh sửa bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Harish S, Sathyakam PU. A review of tin selenide-based electrodes for rechargeable batteries and supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 52, 104966 (2022); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104966>.
- Sun C, Liu J, Gong Y, Wilkinson DP, Zhang J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*. 33, 363–386 (2017); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.028>.
- Phat VT, et al. Electrochemical properties of C/SiO₂ prepared from rice husks with LiPF₆ and LiClO₄ salts as electrolytes. *Science and Technology Development Journal - Natural Sciences*. 6, 1933–1942 (2022); Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v6i1.1088>.
- Fergus JW. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 195, 4554–4569 (2010); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076>.
- Yoon MY, Hong SK, Hwang HJ. Fabrication of Li-polymer/silica aerogel nanocomposite electrolyte for an all-solid-state lithium battery. *Ceramics International*. 39, 9659–9663 (2013); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.088>.
- Feng J, Wang L, Chen Y, Wang P, Zhang H, He X. PEO based polymer-ceramic hybrid solid electrolytes: a review. *Nano Convergence*. 8, 1-12 (2021); Available from: <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00252-5>.
- Xue Z, He D, Xie X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. Vol. 3, *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry. 3, 19218–19253 (2015); Available from: <https://doi.org/10.1039/C5TA03471J>.
- Choudhary S, Sengwa RJ. Effects of preparation methods on structure, ionic conductivity and dielectric relaxation of solid polymeric electrolytes. *Materials Chemistry and Physics*. 142, 172–181 (2013); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.053>.
- Fu K, Gong Y, Dai J, Gong A, Han X, Yao Y, et al. Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 113, 7094–7099 (2016); Available from: <https://doi.org/10.1073/pnas.1600422113>.
- Wang W, Yi E, Fic AJ, Laine RM, Kieffer J. Lithium ion conducting poly(ethylene oxide)-based solid electrolytes containing active or passive ceramic nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*. 121, 2563–2573 (2017); Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11136>.
- Johari SN 'Afini M, Tajuddin NA, Hanibah H, Deraman SK. A Review: Ionic conductivity of solid polymer electrolyte based polyethylene oxide. *International Journal of Electrochemical Science*. 16, 1–15 (2021); Available from: <https://doi.org/10.20964/2021.10.53>.
- Utpalla, P., Sharma, S. K., Deshpande, S. K., Bahadur, J., Sen, D., Sahu, M., & Pujari, P. K. Role of free volumes and segmental dynamics on ion conductivity of PEO/LiTFSI solid polymer electrolytes filled with SiO₂ nanoparticles: a positron annihilation and broadband dielectric spectroscopy study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 23, 8585–8597 (2021); Available from: <https://doi.org/10.1039/D1CP00194A>.
- Li J et al. Optimisation of conductivity of PEO/PVDF-based solid polymer electrolytes in all-solid-state Li-ion batteries. *Materials Technology*. 37, 240–247 (2022); Available from: <https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1827873>.
- Evans J, Vincent CA, Bruce PG. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer*. 28, 2324–2328 (1987); Available from: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6).
- Elashmawi IS, Elsayed NH, Altalhi FA. The changes of spectroscopic, thermal and electrical properties of PVDF/PEO containing lithium nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 25, 877–883 (2014); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.088>.
- Patla SK, Mukhopadhyay M, Ray R, Maiti P, Mukhopadhyay AK, Sen D, Asokan, K. Non-suitability of high-energy (MeV) irradiation for property enhancement of structurally stable poly (ethylene oxide) polyvinylidene fluoride blend bromide composite electrolyte membrane. *Ionics*. 25, 2159–2170 (2019); Available from: <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2690-4>.
- Patla SK, Ray R, Asokan K, Karmakar S. Investigation of ionic conduction in PEO-PVDF based blend polymer electrolytes. *Journal of Applied Physics*. 123 (2018); Available from: <https://doi.org/10.1063/1.5022050>.
- Dallaev R, Pisarenko T, Sobola D, Orudzhev F, Ramazanov S, Trčka T. Brief Review of PVDF Properties and Applications Potential. *Polymers*. 14, 4793 (2022); Available from: <https://doi.org/10.3390/polym14224793>.
- Li Y. A composite solid polymer electrolyte incorporating MnO₂ nanosheets with reinforced mechanical properties and electrochemical stability for lithium metal batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 8, 2021–2032 (2020); Available from: <https://doi.org/10.1039/C9TA11542K>.
- Zha JW. Electrospun poly(ethylene oxide) nanofibrous composites with enhanced ionic conductivity as flexible solid polymer electrolytes. *High Voltage*. 2, 25–31 (2017); Available from: <https://doi.org/10.1049/hve.2016.0069>.
- Phat VT, Nguyen NTB, Thanh PG, Huynh TTK, Tran M Van, Le PML. Preparation of silica/carbon composite from rice husk and its electrochemical properties as anode material in Li-ion batteries. *Science and Technology Development Journal - Natural Sciences*. 4, 767–775 (2020); Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v4i4.921>.
- Phat VT, et al. Structure and electrochemical properties of surface-activated C/SiO₂ composite derived from rice husks as a high-performance anode for sodium-ion batteries. *International Journal of Energy Research*. 46, 21737–21738 (2022); Available from: <https://doi.org/10.1002/er.8750>.
- Phat VT, Hoang NV, Minh DV, Trung NT, Phung LML, Man TV. Understanding the electrochemical properties of Mn₇O₈SiO₄ as promising anode material for low-cost batteries applications: Redox reaction and structural failure. *Materials Letters*. 320, 132231 (2020); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132231>.
- Zhou D, Liu R, He YB, Li F, Liu M, Li B, Kang, F. SiO₂ Hollow nanosphere-based composite solid electrolyte for lithium metal batteries to suppress lithium dendrite growth and enhance cycle life. *Advanced Energy Materials*. 6, 1502214 (2016); Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201502214>.
- Dhatarwal P, Sengwa RJ. Tunable β -phase crystals, degree of crystallinity, and dielectric properties of three-phase PVDF/PEO/SiO₂ hybrid polymer nanocomposites. *Materials Research Bulletin*. 129, 110901 (2020); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110901>.
- Pham TL, et al. Preparation of nanoporous SiO₂/C derived from rice husk as anode material in SiO₂/C||LiFePO₄ full-cell through alkaline activation treatment. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 14, 035007 (2023); Available from: <https://doi.org/10.1088/2043-6262/ace8fc>.
- Vu P, et al. Optimize Electrolytes and Additives for Lithium-Ion Batteries Using C/SiO₂ Synthesized from Rice Husk As an Anode Material. In: 245th ECS Meeting. San Francisco; (2024); Available from: <https://doi.org/10.1149/MA2024-012482mtgabs>.
- Croce F, Curini R, Martinelli A, Persi L, Ronci F, Scrosati B, Caminiti, R. Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*. 103, 10632–10638 (1999); Available from: <https://doi.org/10.1021/jp992307u>.
- Magar HS, Hassan RYA, Mulchandani A. Electrochemical impedance spectroscopy (Eis): Principles, construction, and biosensing applications. *Sensors*. 21, 6578 (2021); Available

- from: <https://doi.org/10.3390/s21196578>.
30. Ngai KS, et al. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications. *Ionics*. 22, 12579 (2016); Available from: <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1756-4>.
31. Walker CW, Salomon M. Improvement of ionic conductivity in plasticized PEO-based solid polymer electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*. 140, 3409 (1993); Available from: <https://doi.org/10.1149/1.2221103>.
32. Tamaño-Machiavello MN, Costa CM, Molina-Mateo J, Torregrosa-Cabanilles C, Meseguer-Dueñas JM, Kalkura SN, Ribelles J. G. Phase morphology and crystallinity of poly(vinylidene fluoride)/poly(ethylene oxide) piezoelectric blend membranes. *Materials Today Communications*. 4, 214–221 (2015); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2015.08.003>.
33. Tamaño-Machiavello MN, Costa CM, Romero-Colomer FJ, María Meseguer Dueñas J, Lanceros-Mendez S, Luis Gómez Ribelles J. Crystallization kinetics of poly(ethylene oxide) confined in semicrystalline poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 56, 588–597 (2018); Available from: <https://doi.org/10.1002/polb.24564>.
34. Rathika R, Padmaraj O, Suthanthiraraj SA. Electrical conductivity and dielectric relaxation behaviour of PEO/PVdF-based solid polymer blend electrolytes for zinc battery applications. *Ionics*. 24, 243–255 (2018); Available from: <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2175-x>.
35. Gupta H, et al. Electrochemical study of Ionic Liquid based polymer electrolyte with graphene oxide coated LiFePO₄ cathode for Li battery. *Solid State Ionics*. 320, 186–192 (2018); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.03.008>.
36. Bahari A, Ghovati M, Hashemi A. Studying of SiO₂/capron nanocomposite as a gate dielectric film for improved threshold voltage. *Applied Physics A*. 125, 257 (2019); Available from: <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2547-3>.
37. Allayarov SR, et al. Investigation of γ -irradiated polyvinylidene fluoride and its acute toxicity. *Journal of Fluorine Chemistry*. 251, 109885 (2021); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109885>.
38. Elashmawi IS, Elsayed NH, Altalhi FA. The changes of spectroscopic, thermal and electrical properties of PVDF/PEO containing lithium nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 617, 877–883 (2014); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.088>.
39. Alaaeddin MH, Sapuan SM, Zuhri MYM, Zainudin ES, Al-Oqla FM. Polyvinyl fluoride (PVF); Its Properties, Applications, and Manufacturing Prospects. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Institute of Physics Publishing. 538, 012010 (2019); Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/538/1/012010>.
40. Elashmawi IS, Gaabour LH. Raman, morphology and electrical behavior of nanocomposites based on PEO/PVDF with multi-walled carbon nanotubes. *Results in Physics*. 5, 105–110 (2015); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2015.04.005>.
41. Kaspar P, Sobola D, Částková K, Dallaev R, Šťastná E, Sedlák P. Case study of polyvinylidene fluoride doping by carbon nanotubes. *Materials*. 14, 1428 (2021); Available from: <https://doi.org/10.3390/ma14061428>.
42. Asha Hall GB. Detection of Non-hazardous, Fluorescent Ricin-B Via an Immunoassay on Simulated Plastic Wings. *Army Research Laboratory*. Maryland (2012);.
43. Suo L, Zheng F, Hu YS, Chen L. FT-Raman spectroscopy study of solvent-in-salt electrolytes. *Chinese Physics B*. 25, 016101 (2015); Available from: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/1/016101>.
44. Xiong H, Tang S, Tang H, Zou, P. The structure and properties of a starch-based biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*. 71, 263–268 (2008); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.035>.

Survey of the Polyvinylidene Fluoride (PVDF) ratio and evaluation of electrochemical properties of Gel-Polymer PEO/PVDF/SiO₂/LiTFSI membranes used for Li||LiFePO₄ batteries

Trang Thuy Thi Nguyen^{1,2}, Phat Tan Vu^{1,2,*}, Man Van Tran^{1,2,3}, Phung Loan My Le^{1,2,3}

ABSTRACT

This paper presented the preparation of a gel polymer electrolyte (GPE) based on poly(ethylene oxide) (PEO) as the host polymer, by blending with the additives polyvinylidene fluoride, PVDF, and a combination of nano silica (SiO₂) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) salt. The GPE membranes were prepared by dissolving the compounds in *N,N*-dimethylformamide (DMF) solvent and drying at 60°C. The results showed that the addition of PVDF improved the thermal stability and enhanced the mechanical properties of the GPE membrane structure. Furthermore, the incorporation of SiO₂ promoted the dissociation of the Li⁺ ion from the LiTFSI salt. The electrochemical properties of the GPE membranes were investigated within the range of PVDF mass concentrations at 0%, 5%, 10%, 15% and 20%, with a fixed 5 wt% SiO₂ and 15 wt% LiTFSI relative to the total PEO mass. The Linear Sweep Voltammetry (LSV) measure showed that the sample with the composition of PEO – 5 wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI being the best oxidation on-set potential (3.9 V vs. Li⁺/Li). The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) results showed that the Li⁺ ion conductivity of this GPE membranes reached 2.32 x 10⁻⁴ S/cm at 60°C, and the discharge capacity was 104 mAh/g at C/10 rate. The obtained results showed that the GPEs would be for applications in Li-ion batteries.

Key words: Li-ion batteries, gel polymer electrolyte, PVDF binder, nano SiO₂

¹Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science, Vietnam

²Vietnam National University Ho Chi Minh City (VNUHCM), Vietnam

³Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam

Correspondence

Phat Tan Vu, Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science, Vietnam

Vietnam National University Ho Chi Minh City (VNUHCM), Vietnam

Email: vtphat@hcmus.edu.vn

History

- Received: 06-6-2024
- Revised: 22-4-2024
- Accepted: 12-8-2024
- Published Online: 30-9-2024

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i3.1393>



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Nguyen T T T, Vu P T, Tran M V, Le P L M. Survey of the Polyvinylidene Fluoride (PVDF) ratio and evaluation of electrochemical properties of Gel-Polymer PEO/PVDF/SiO₂/LiTFSI membranes used for Li||LiFePO₄ batteries. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024, 8(3):3099-3111.