

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}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

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:

DOI:



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

1 TỔNG QUAN

2 Tầm quan trọng của pin lithium-ion (Lithium-ion
3 Battery, LIB) đã tăng lên đáng kể trong suốt các thập
4 kỉ qua, trong cuộc đua phát triển và mở rộng các thiết
5 bị lưu trữ năng lượng điện hóa, LIB vẫn chiếm ưu thế
6 và được ứng dụng rộng rãi trong các thiết bị điện tử,
7 xe điện, hệ thống lưu trữ năng lượng và nhiều thiết bị
8 khác,... nhờ các tính năng nổi bật như mật độ năng
9 lượng cao, khối lượng nhẹ và tuổi thọ dài¹. Với sự
10 phát triển công nghệ nhanh chóng, nhu cầu sử dụng
11 LIB dự kiến sẽ tiếp tục tăng mạnh theo thời gian, giữ
12 vững vị thế trên thị trường pin². Chất điện giải là một
13 trong những thành phần quan trọng nhất của pin, việc
14 lựa chọn loại điện giải sử dụng ảnh hưởng trực tiếp
15 đến sự an toàn và hiệu suất điện hóa của LIB. Hiện
16 nay, hầu hết các dòng pin thương mại đều sử dụng
17 điện giải hữu cơ lỏng, tuy nhiên, điện giải lỏng gặp
18 một số vấn đề như dễ cháy, tính ăn mòn cao, dễ rò rỉ,
19 dễ bay hơi và không ngăn được sự phát triển của kết
20 tủa lithium hình thành nhánh cây, các nhược điểm
21 này luôn tiềm tàng nguy cơ cháy nổ pin³. Do đó, để
22 nâng cao độ an toàn hoạt động cũng như tuổi thọ cho
23 pin, việc phát triển một loại điện giải có thể khắc phục
24 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; (1):1-12.

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 (SiO₂) và muối lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) khi thay đổi nồng độ SiO₂, 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 SiO₂ có độ dẫn ion cao nhất (2,5 x 10⁻⁷ 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 SiO₂, TiO₂, ZnO,... nhằm có các lợi ích như: (i) Góc 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 SiO₂ đến các đặc tính hóa lý của hỗn hợp điện giải PEO/PVDF với biến thiên nồng độ phần trăm khối lượng SiO₂ từ 0% đến 15% trong tỷ lệ thành phần cố định (50:50) của polymer chủ PEO/PVDF. Khi sử dụng SiO₂ hàm lượng 5% (ở khoảng nồng độ trung gian) giúp thu được kết quả điện hóa đáng kỳ vọng nhất, nếu sử dụng SiO₂ 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 SiO₂ 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 SiO₂ và 15% trọng lượng muối LiTFSI để tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của nồng độ PVDF lên hệ điện giải PEO/PVDF/SiO₂/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/SiO₂/LiTFSI được khảo sát cùng với vật liệu điện cực dương là LiFePO₄ (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 g/mol, 100%, Sigma, Aldrich), PVDF polymer dạng bột (M_w = 534000 g/mol, 100%, Sigma, Aldrich), SiO₂ (15 nm, 99,8%, UR Chemical), muối LiTFSI (Sigma, Aldrich), dung môi N,N-dimethylformamide (DMF) (99,5%, Acros), dung môi -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 ± 2,0 m²/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 SiO₂ 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 SiO₂ 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/SiO₂/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

154 và hình thái của màng bằng phương pháp kính hiển
 155 vi điện tử quét (JEOL-JSM-IT200, Shimadzu, Japan)
 156 và phương pháp phổ tán xạ Raman quét từ 200 cm⁻¹
 157 tới 3500 cm⁻¹ ở bước sóng 532 nm (Horiba, Japan).
 158 Phương pháp phân tích nhiệt (STA PT 1600, Linseis,
 159 Đức; tốc độ gia nhiệt 10°C/phút) được sử dụng để
 160 theo dõi trọng lượng màng GPE theo thời gian (t)
 161 hoặc trọng lượng (T) khi nhiệt độ của màng trong khí
 162 quyển xác định được kiểm soát theo chương trình.
 163 Phổ tổng trở điện hóa (Electrochemical Impedance
 164 Spectroscopy, EIS) được đo trong khoảng tần số
 165 100000 Hz đến 0,1 Hz ở biên độ 10 mV. Độ dẫn ion
 166 σ (S/cm) được tính theo công thức (1):

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

167 Trong đó, L (cm) là độ dày của lớp màng GPE, R_b (Ω)
 168 là điện trở của màng GPE và S (cm²) là diện tích tiếp
 169 xúc giữa màng GPE và điện cực (29).

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

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

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

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

181 Thiết bị đo phóng sạc (LAND) được sử dụng để thực
 182 hiện nghiên cứu hiệu suất chu kì của pin sử dụng
 183 GPE bằng phương pháp phóng sạc dòng cố định (Gal-
 184 vanostatic Cycling with Potential Limitation, GCPL),
 185 khoảng điện áp từ 2,8–3,8 V. Mô hình pin đồng xu
 186 được lắp ráp trong buồng thao tác cách ly (glovebox)
 187 với cực dương là vật liệu LFP và cực âm là kim loại
 188 lithium. Hiệu suất sạc xả ở mật độ dòng C/10 ở 60°C.
 189 Vật liệu điện cực dương được tổng hợp bằng cách
 190 khuấy trộn LFP, super carbon (C65) và chất kết dính
 191 PVDF (tỉ lệ khối lượng là 90:5:5) trong dung môi N-
 192 methyl pyrrolidone (NMP), tải trọng của LFP trong
 193 điện cực từ 5–6 mg/cm². Pin được hoạt hóa trong 24
 194 giờ ở 60°C để tăng cường sự tiếp xúc bề mặt giữa điện
 195 cực và GPE.

196 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

197 Tính chất cơ lý và hình thái

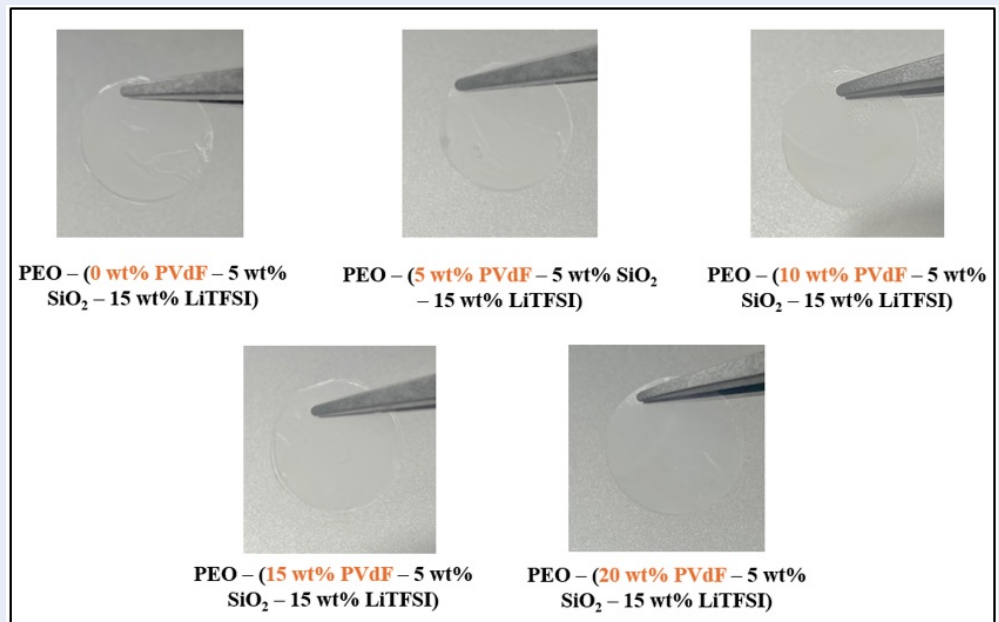
198 Ảnh chụp của các màng điện giải PEO - x wt% PVDF
 199 - 5% SiO₂ - 15% LiTFSI (x = 0, 5, 10, 15 và 20) được

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.

253 PVDF có dấu hiệu liên kết với nhau tạo bề mặt ổn
 254 định hơn. Sự thay đổi về cấu trúc bề mặt ngày càng
 255 đáng kể khi tăng dần nồng độ khối lượng PVDF lên
 256 10%, 15% và 20%, kết cấu màng GPE dần khít lại,
 257 khoảng trống được thu hẹp. Những khác biệt trong
 258 cấu trúc màng GPE ở các tỉ lệ khác nhau đặc trưng
 259 cho tương tác giữa PEO và PVDF, khi có sự hiện diện
 260 của PVDF trong chuỗi PEO, bề mặt màng bền chặt
 261 hơn, tăng cường tính chất cơ lý. Ngoài những dấu
 262 hiệu cho thấy bề mặt màng (Hình 2c) với tỉ lệ PEO –
 263 10 wt% PVDF dần có hiện tượng các chuỗi polymer
 264 se khít lại với nhau thì có thể thấy rằng các đốm trắng
 265 đại diện cho các hạt phụ gia nano SiO₂ xuất hiện rõ
 266 ràng và có sự phân bố đều trên bề mặt hơn. Hình 2d
 267 cho thấy bề mặt tổng thể của màng GPE đặc biệt trở
 268 nên mượt hơn do các chuỗi polymer xếp chồng lên
 269 nhau khi tăng nồng độ PVDF, có thể thấy được khả
 270 năng tương thích tốt giữa PEO và PVDF ở tỉ lệ PEO
 271 – 15 wt% PVDF. Hình thái của màng ở tỉ lệ này phù
 272 hợp với kết quả SEM trước đây của Rathika và cộng
 273 sự về bề mặt màng điện giải dựa trên PEO/PVDF giàu
 274 PEO^{17,34}. Ở Hình 2e, tỉ lệ PEO – 20 wt% PVDF, có
 275 thể thấy với lượng PVDF quá nhiều dẫn đến phân bố
 276 không đồng đều, khiến cho bề mặt màng trở nên gồ
 277 ghề, tạo thành nhiều mảng có độ cao thấp khác nhau.
 278 Phép đo phổ tán xạ năng lượng EDX để xác nhận mức
 279 độ tinh sạch và mật độ phân bố các nguyên tố trong
 280 mẫu GPE chứa 20% trọng lượng PVDF (Hình 3).
 281 Phép đo cho biết các nguyên tố như C, O, F, Si và S

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

291 Biểu đồ phân hủy trọng lượng theo nhiệt độ của các
 292 mẫu điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ –
 293 15 wt% LiTFSI (x = 0, 5, 10, 15 và 20) (Hình 4). Có
 294 thể thấy cả 5 mẫu đều bắt đầu quá trình phân hủy ở
 295 khoảng 183°C, sự phân hủy này xảy ra do hiện tượng
 296 phá vỡ liên kết C–O–C trong cấu trúc PEO. Tuy
 297 nhiên, tại nhiệt độ 110°C, có sự thất thoát khoảng
 298 2% khối lượng điện giải do quá trình khử các tạp chất
 299 cũng như vết dung môi còn sót lại. Biểu đồ cho thấy ở
 300 267°C xảy ra một quá trình phân hủy khác, gây ra bởi
 301 sự phân hủy liên kết Li–O (ion Li⁺ trong muối LiTFSI
 302 trước đó đã hình thành liên kết với oxygen của nhóm
 303 chức C–O–C trong cấu trúc PEO)³⁵.

304 Ali và cộng sự đã thực hiện phép đo TGA cho PEO
 305 và PVDF và thấy nhiệt độ phân hủy lần lượt là
 306 khoảng 375°C và 460°C. TGA cũng cho thấy hỗn hợp
 307 PEO/PVDF có nhiệt độ phân hủy ở khoảng trung gian
 308 giữa PEO và PVDF, nhiệt độ phân hủy nằm ở khoảng
 309 390°C và còn lại khoảng 19% khối lượng, chỉ có duy
 310 nhất một đỉnh mất khối lượng, điều này chứng tỏ

311 PEO và PVDF có tính tương thích tốt và PVDF phân
 312 bố đồng đều trong cấu trúc PEO³⁶. Mẫu GPE chứa
 313 5%, 10%, 15% và 20% khối lượng PVDF trong Hình 4
 314 cũng ghi nhận tại khoảng 356°C có xảy ra quá trình
 315 mất khối lượng được cho là do PVDF và lượng PEO
 316 còn lại đã được PVDF đan cài cấu trúc bị phân hủy,
 317 phù hợp với nghiên cứu trước đó của tác giả Ali. Cơ
 318 chế phân hủy PVDF ở nhiệt độ cao được giải thích
 319 bao gồm cả hiện tượng giải phóng HF³⁷. HF tác dụng
 320 với SiO₂ trong điện giải tạo khí SiF₄ gây mất mát khối
 321 lượng^{38,39}. Nhiệt độ phân hủy và độ mất khối lượng
 322 của các mẫu GPE được thể hiện trong ảnh 2. Từ kết
 323 quả trên có thể kết luận rằng tất cả các mẫu GPE đều
 324 có độ ổn định nhiệt lên đến khoảng 183–187°C.
 325 Phổ tán xạ Raman của GPE ở các nồng độ PVDF khác
 326 nhau, 0%, 5%, 10%, 15% và 20% (Hình 5). Đối với
 327 PEO, tín hiệu ở 1486 cm⁻¹ là dao động uốn cong của
 328 CH₂, ở 2923 cm⁻¹ là dao động kéo giãn đối xứng của
 329 CH₂ và cũng là mũi đặc trưng của PEO. Ngoài ra, tín
 330 hiệu ở 1255 cm⁻¹ và 1239 cm⁻¹ là dao động xoắn của
 331 nối C–H, tín hiệu ở 1085 cm⁻¹ là dao động kéo giãn
 332 của nối C–O và tín hiệu tại 840 cm⁻¹ đại diện cho
 333 nối O–H⁴⁰.
 334 PVDF cho các tín hiệu rất thấp nhưng vẫn có thể quan
 335 sát được các mũi tại 480 cm⁻¹ và 513 cm⁻¹ tương ứng
 336 với chuyển động uốn của nhóm CF₂, tín hiệu tại 794
 337 cm⁻¹ và 1431 cm⁻¹ lần lượt tương ứng với dao động
 338 lắc của CH₂ ở pha α và chuyển động uốn cong của
 339 CH₂ ở pha β và pha γ^{40,41}. Nồng độ PVDF càng tăng
 340 lên thì các tín hiệu đặc trưng của PVDF càng hiện rõ
 341 hơn. Các mũi tín hiệu đại diện cho SiO₂ dễ dàng nhìn
 342 thấy được ở 800–810 cm⁻¹ và 1150–1200 cm⁻¹ đại
 343 diện cho các dao động kéo giãn đối xứng của liên kết
 344 Si–O⁴². Cường độ của các tín hiệu đặc trưng cho SiO₂
 345 cao hơn khi tăng nồng độ PVDF trong mẫu GPE lên,
 346 vì hệ chứa nhiều PVDF có cấu trúc ổn định hơn, ngăn
 347 các hạt SiO₂ tụ lại một vị trí, làm tăng tín hiệu Raman.
 348 Đối với muối LiTFSI, quan sát thấy được nhiều mũi
 349 tín hiệu đặc trưng. Tín hiệu tại 552 cm⁻¹ là chuyển
 350 động uốn của nhóm SO₂ và tại 747 cm⁻¹ là chuyển
 351 động uốn của nhóm C–N–C. Ở 1130 cm⁻¹ và 1245
 352 cm⁻¹ lần lượt đại diện cho các chuyển động kéo giãn
 353 đối xứng của các nhóm SO₂ và CF₃. Cuối cùng là
 354 dao động kéo giãn bất đối xứng của nhóm SO₂ ở 1316
 355 cm⁻¹⁴³.

356 **Đánh giá kết quả điện hóa**

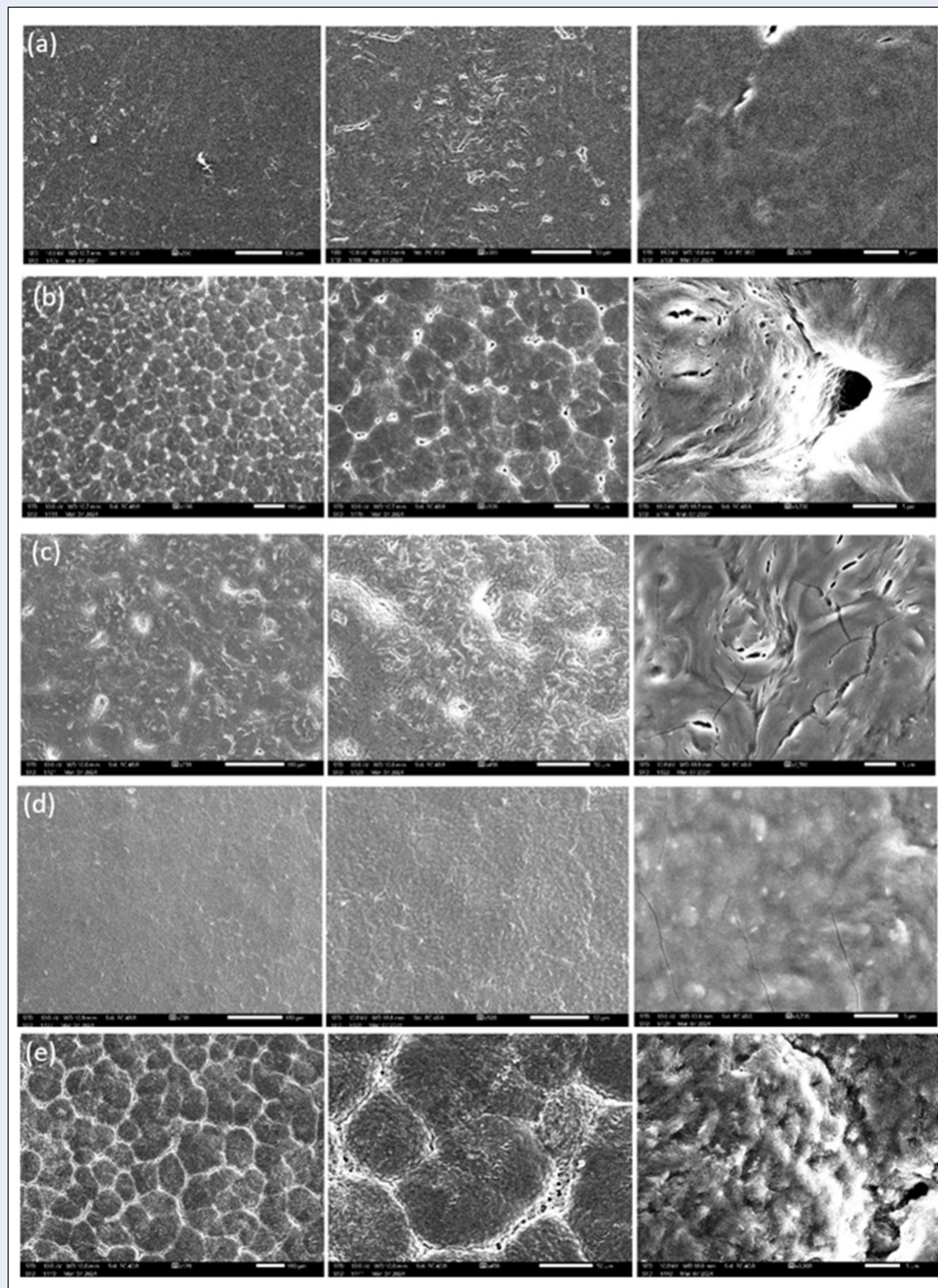
357 Kết quả quét thế tuyến tính của hệ điện giải PEO –
 358 x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI với x là
 359 năm tỷ lệ phần trăm khối lượng PVDF tương ứng 0%,
 360 5%, 10%, 15% và 20% (Hình 6). Để thực hiện phép
 361 đo LSV, pin swagelok được lắp ráp với một màng điện

362 giải polymer đặt ở giữa ngăn cách hai điện cực, trong
 363 đó màng nhôm đóng vai trò điện cực dương và kim
 364 loại lithium đóng vai trò điện cực âm. Hình 5 cho
 365 thấy mẫu điện giải chứa 5% khối lượng PVDF có hồi
 366 quy dòng không thay đổi đến khi điện thế đạt khoảng
 367 3,9 V (so với Li⁺/Li). Trong khi điện thế của các mẫu
 368 còn lại đều cho giá trị thấp hơn, cụ thể với mẫu không
 369 chứa PVDF, độ bền oxi hóa khử là 3,6 V, đối với mẫu
 370 10%, 15% và 20% khối lượng PVDF đạt được lần lượt
 371 là 3,2 V; 3,5 V và 3,1 V. Mẫu ở tỷ lệ 5% PVDF có độ ổn
 372 định điện hóa cao hơn so với các tỷ lệ khác, có thể đến
 373 từ việc kết hợp lượng PVDF thích hợp vào hệ điện giải
 374 giúp hệ có cấu trúc tối ưu hơn, đạt được sự cân bằng
 375 giữa khả năng truyền dẫn ion và khả năng tương tác
 376 hóa học với bề mặt điện cực.

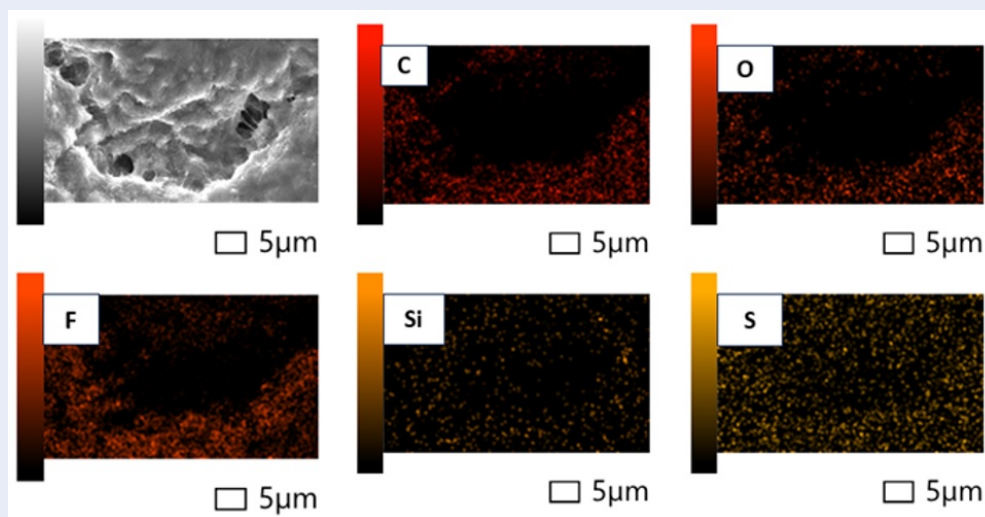
377 Độ dẫn ion cao trong điện giải rắn là một yêu cầu tiên
 378 quyết cho việc ứng dụng pin thể rắn (Solid State Bat-
 379 tery, SSB). Hình 7 thể hiện phép đo phổ tổng trở của
 380 hệ điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15
 381 wt% LiTFSI với x = 0%, 5%, 10%, 15% và 20% ở 60
 382 °C được khảo sát bằng mô hình bán pin swagelok với
 383 điện cực dương là vật liệu LFP, thiết lập tần số quét từ
 384 100000 Hz đến 0,1 Hz.

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

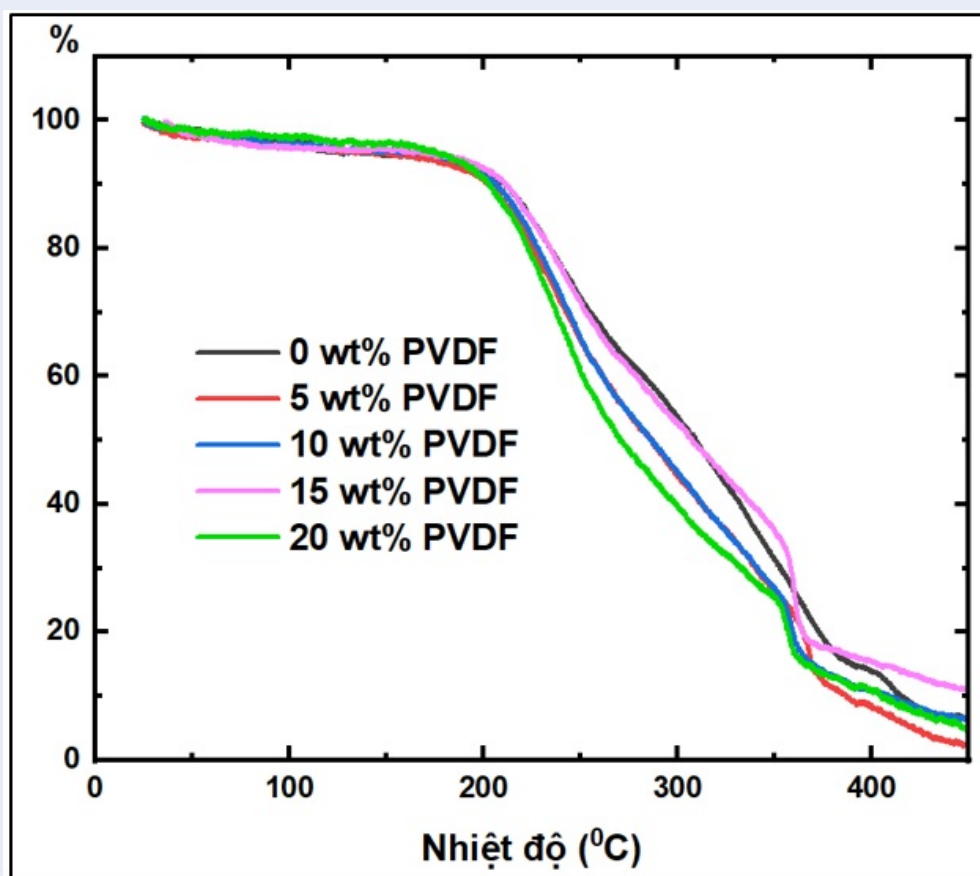
407 Kết quả đo phổ tổng trở của của màng điện giải PEO
 408 – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, với
 409 x = 0%, 5%, 10%, 15% và 20% ở các nhiệt độ 30°C,
 410 40°C, 50°C, 60°C và 70°C được thể hiện ở Hình 8.
 411 Tất cả các mẫu đều có xu hướng giảm dần trở kháng
 412 khi tăng dần nhiệt độ. Tại nhiệt độ 303 K, 313 K và
 413 323 K, ở các tỷ lệ khối lượng PVDF, độ dẫn ion xếp
 414 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.



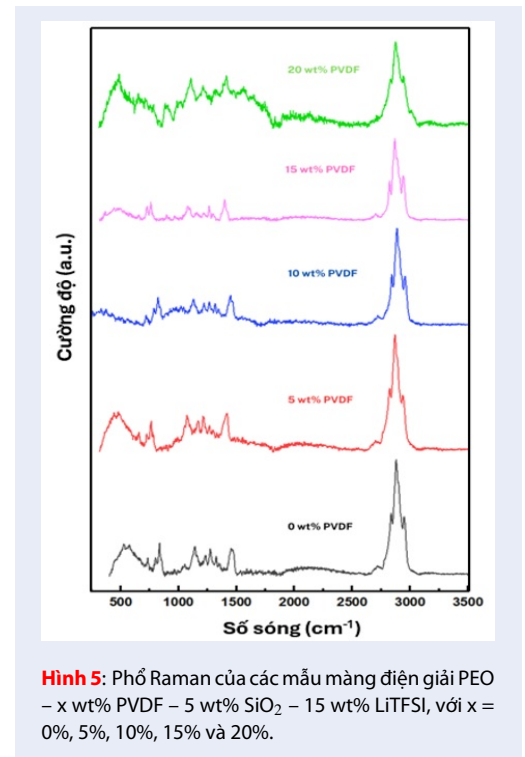
Hình 4: Biểu đồ TGA của các mẫu màng điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, với x = 0%, 5%, 10%, 15% và 20%.

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%).

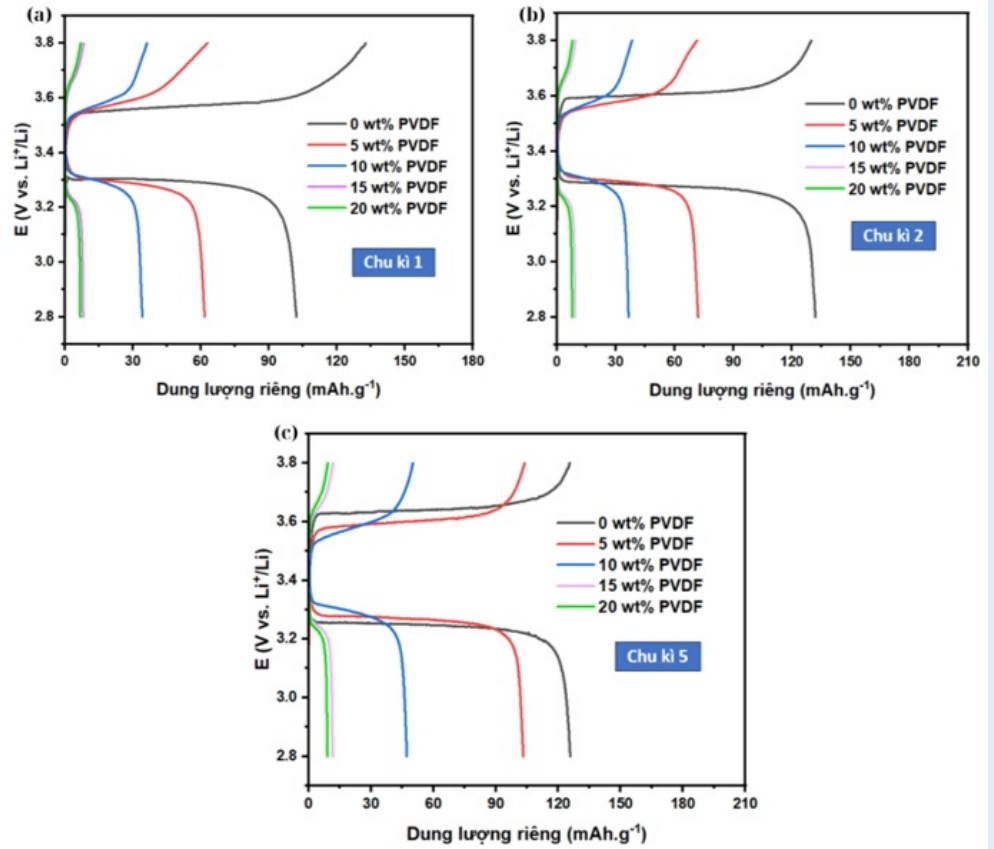
Chất điện giải	Phân hủy C-O-C	Phân hủy Li-O	Giải phóng HF
PEO – 5 wt% SiO ₂ – 15 wt% LiTFSI	183°C (mất 33% khối lượng)	267°C (mất 43% khối lượng)	–
PEO – 5 wt% PVDF – 5 wt% SiO ₂ – 15 wt% LiTFSI	184°C (mất 36% khối lượng)	269°C (mất 40% khối lượng)	358°C (mất 18% khối lượng)
PEO – 10 wt% PVDF – 5 wt% 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)

415 > 20%. Tuy nhiên ở nhiệt độ 333 K và 343 K, mẫu
 416 GPE không chứa PVDF lại có độ dẫn ion Li⁺ cao hơn
 417 mẫu chứa 5% trọng lượng PVDF. Điều này có thể giải
 418 thích như sau, PVDF vốn có nhiệt độ nóng chảy cao
 419 hơn PEO, do đó sau khi hoạt hóa pin ở 333 K và đưa
 420 về 303 K để thực hiện phép đo, PEO bắt đầu quá trình
 421 tinh thể hóa, nhưng đối với mẫu GPE chứa 5% trọng
 422 lượng PVDF, pha tinh thể của PVDF đã hình thành
 423 trước đó giúp PEO hạn chế hình thành tinh thể kích
 424 thước lớn nên độ dẫn ion mẫu 5% tăng. Ngược lại,
 425 tại nhiệt độ cao hơn, PEO chuyển sang pha vô định
 426 hình, tuy nhiên mẫu GPE chứa 5% trọng lượng PVDF
 427 vẫn còn pha tinh thể của PVDF, gây cản trở cho con
 428 đường dẫn ion hơn so với mẫu không chứa PVDF. Sự
 429 thay đổi độ dốc của đường biểu thị độ dẫn ion theo
 430 nhiệt độ cho thấy có sự thay đổi cơ chế dẫn truyền
 431 ion trong polymer. Dưới 333 K, polymer chứa nhiều
 432 pha tinh thể khiến khả năng dẫn ion Li⁺ kém, trên
 433 333 K, gần với điểm nóng chảy của mẫu GPE, mạch
 434 polymer linh hoạt hơn do pha vô định hình tăng lên,
 435 giúp vận chuyển ion dễ dàng hơn⁷.
 436 Độ dẫn ion của PEO trong nghiên cứu của Charles và
 437 cộng sự⁴⁴ ghi nhận giá trị là $7,7 \times 10^{-7}$ S/cm ở 20°C
 438 44, trong nghiên cứu này, đối với mẫu điện giải PEO
 439 – 5 wt% SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, tại nhiệt độ 30°C, độ
 440 dẫn ion là $1,99 \times 10^{-5}$ S/cm. Có thể thấy độ dẫn ion
 441 đã tăng lên đáng kể khi tăng nhiệt độ và thêm phụ gia
 442 vào hệ điện giải, ngoài sự ảnh hưởng do nồng độ muối
 443 lithium sử dụng thì SiO₂ cũng hỗ trợ rất nhiều cho
 444 khả năng dẫn ion của màng GPE. Nhờ có các đặc điểm
 445 là kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn và
 446 khả năng hình thành liên kết hóa học giữa C–O–Si
 447 mà các hạt nano SiO₂ có thể dễ dàng phân tán vào
 448 trong chuỗi đại phân tử polymer. Khi hình thành
 449 liên kết hóa học, diện tích bề mặt lớn sẽ tăng cường
 450 tương tác giữa SiO₂ và PEO dẫn đến hiện tượng tăng
 451 nhiệt cục bộ, giúp thúc đẩy chuyển pha vô định hình.

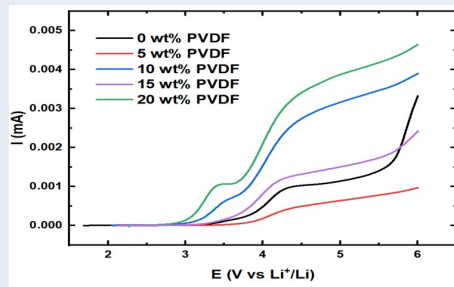
452 Ngoài ra, khả năng phân tán tốt của SiO₂ trong hệ có
 453 thể ngăn cản sự ghép nối và chống chéo nhau của các
 454 phân tử polymer, hạn chế hình thành tinh thể⁴⁴. 454



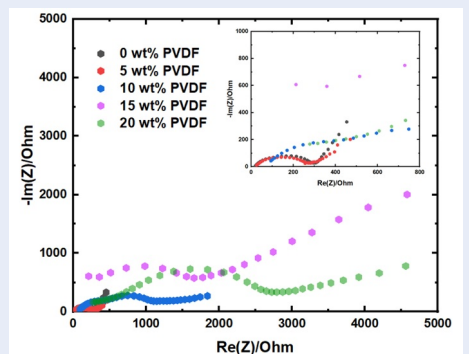
455 Để nghiên cứu về khả năng ứng dụng trong thực tế
 456 của GPE, tiến hành kiểm tra hiệu suất điện hóa của
 457 các mẫu màng điện giải PEO – x wt% PVDF – 5 wt%
 458 SiO₂ – 15 wt% LiTFSI, với x = 0%, 5%, 10%, 15% và
 459 20%, bằng cách sử dụng pin cúc áo có điện cực âm là
 460 kim loại Lithium và điện cực dương là LiFePO₄ (LFP)
 461 thông qua phương pháp đo phóng xạ dòng cố định tại
 462 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.



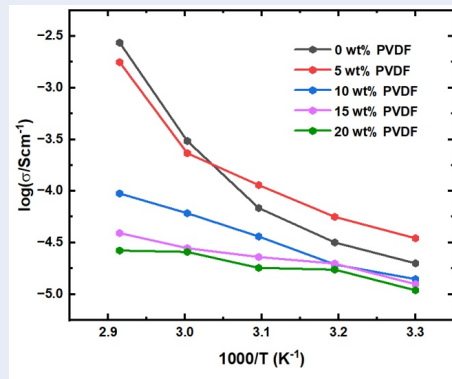
Hình 6: Kết quả quét thế tuyến tính của hệ điện giải ở các tỷ lệ trọng lượng PVDF 0%, 5%, 10%, 15% và 20% với tốc độ quét tại 60°C.



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%.

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

dung lượng phóng chỉ còn khoảng 8 mAh/g. Chu kì 469
 470 thứ 2 và thứ 5 cũng có xu hướng giảm dần dung lượng
 471 tương tự chu kì đầu tiên, điều này phù hợp với kết
 472 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

473 khiến pha tinh thể trong cấu trúc polymer tăng, làm
 474 hạn chế khả năng dẫn ion dẫn đến hiện tượng dung
 475 lượng giảm. Tuy nhiên, các mẫu có chứa PVDF đều
 476 ghi nhận dung lượng tăng dần khi đo nhiều chu kỳ hơn
 477 cho đến khi pin không thể phóng sạc được nữa. Đối
 478 với mẫu GPE chứa 5% khối lượng PVDF, dung lượng
 479 phóng ở chu kỳ 2 là 72 mAh/g, đến chu kỳ 5 đạt được
 480 104 mAh/g, đạt 61% so với dung lượng lý thuyết của
 481 LFP. Xu hướng này được cho là ảnh hưởng bởi yếu tố
 482 nhiệt độ, pin càng được ủ nhiệt lâu thì GPE bên trong
 483 pin càng được dẻo hóa hơn, pha tinh thể dần chuyển
 484 sang pha vô định hình, lớp SEI được hình thành ổn
 485 định hơn, từ đó giúp dẫn truyền ion Li⁺ tốt hơn. Mẫu
 486 GPE không chứa PVDF ở chu kỳ 2 đã đạt được mức
 487 dung lượng phóng cao nhất là 132 mAh/g, chiếm 78%
 488 so với dung lượng lý thuyết của LFP, tuy nhiên ở chu
 489 kỳ 5 cho thấy dung lượng phóng giảm còn 126 mAh/g,
 490 thay vì tiếp tục tăng như các mẫu GPE có chứa PVDF.
 491 Điều này là do không có thành phần PVDF trong cấu
 492 trúc nên ít cản trở ion Li⁺ di chuyển, hệ nhanh chóng
 493 đạt được dung lượng tối đa.

494 KẾT LUẬN

495 Màng điện giải gel polymer PEO/PVDF/SiO₂/LiTFSI
 496 đã được tổng hợp với các hàm lượng PVDF khác
 497 nhau, màng có độ dày từ 0,05–0,12 mm và bền nhiệt
 498 cho đến 184°C. Màng được tổng hợp với độ phân bố
 499 nguyên tố đồng đều trong các mẫu. Màng gel poly-
 500 mer chứa 5% khối lượng PVDF có thể bắt đầu bị oxi
 501 hóa là 3,9 V so với Li⁺/Li. Độ dẫn ion Li⁺ ở 60°C
 502 của màng điện giải nói trên đạt 2,32 x 10⁻⁴ S/cm và
 503 dung lượng phóng cao nhất là 104 mAh/g ở tốc độ
 504 C/10. Kết quả đạt được cho thấy điện giải gel poly-
 505 mer PEO/PVDF/SiO₂/LiTFSI có tiềm năng ứng dụng
 506 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-pyrrolidon
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

1. Harish S, Sathyakam PU. A review of tin selenide-based elec-
 trodes for rechargeable batteries and supercapacitors. *Journal*
of Energy Storage. 52, 104966 (2022); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104966>.
2. 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>.

- 558 3. Phat VT, et al. Electrochemical properties of C/SiO₂ prepared
559 from rice husks with LiPF₆ and LiClO₄ salts as electrolytes.
560 Science and Technology Development Journal - Natural Sci-
561 ences. 6, 1933–1942 (2022); Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v6i1.1088>.
- 562 4. Fergus JW. Ceramic and polymeric solid electrolytes for
563 lithium-ion batteries. Journal of Power Sources. 195,
564 4554–4569 (2010); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076>.
- 565 5. Yoon MY, Hong SK, Hwang HJ. Fabrication of Li-
566 polymer/silica aerogel nanocomposite electrolyte
567 for an all-solid-state lithium battery. Ceramics In-
568 ternational. 39, 9659–9663 (2013); Available from:
569 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.088>.
- 570 6. Feng J, Wang L, Chen Y, Wang P, Zhang H, He X. PEO based
571 polymer-ceramic hybrid solid electrolytes: a review. Nano
572 Convergence. 8, 1-12 (2021); Available from: <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00252-5>.
- 573 7. Xue Z, He D, Xie X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for
574 lithium-ion batteries. Vol. 3, Journal of Materials Chemistry A.
575 Royal Society of Chemistry. 3, 19218–19253 (2015); Available
576 from: <https://doi.org/10.1039/C5TA03471J>.
- 577 8. Choudhary S, Sengwa RJ. Effects of preparation methods
578 on structure, ionic conductivity and dielectric relaxation of
579 solid polymeric electrolytes. Materials Chemistry and Physics.
580 142, 172–181 (2013); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.053>.
- 581 9. Fu K, Gong Y, Dai J, Gong A, Han X, Yao Y, et al. Flexible, solid-
582 state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber
583 networks for lithium batteries. Proceedings of the National
584 Academy of Sciences. 113, 7094–7099 (2016); Available from:
585 <https://doi.org/10.1073/pnas.1600422113>.
- 586 10. Wang W, Yi E, Fici AJ, Laine RM, Kieffer J. Lithium ion conduct-
587 ing poly(ethylene oxide)-based solid electrolytes containing
588 active or passive ceramic nanoparticles. Journal of Physical
589 Chemistry C. 121, 2563–2573 (2017); Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11136>.
- 590 11. Johari SN, Afini M, Tajuddin NA, Hanibah H, Deraman SK. A
591 Review: Ionic conductivity of solid polymer electrolyte based
592 polyethylene oxide. International Journal of Electrochemical
593 Science. 16, 1–15 (2021); Available from: <https://doi.org/10.20964/2021.10.53>.
- 594 12. Utpalla, P., Sharma, S. K., Deshpande, S. K., Bahadur, J., Sen,
595 D., Sahu, M., & Pujari, P. K. Role of free volumes and segmen-
596 tal dynamics on ion conductivity of PEO/LiTFSI solid polymer
597 electrolytes filled with SiO₂ nanoparticles: a positron annihi-
598 lation and broadband dielectric spectroscopy study. Physical
599 Chemistry Chemical Physics. 23, 8585–8597 (2021); Available
600 from: <https://doi.org/10.1039/D1CP00194A>.
- 601 13. Li J et al. Optimisation of conductivity of PEO/PVDF-based
602 solid polymer electrolytes in all-solid-state Li-ion batteries.
603 Materials Technology. 37, 240–247 (2022); Available from:
604 <https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1827873>.
- 605 14. Evans J, Vincent CA, Bruce PG. Electrochemical measurement
606 of transference numbers in polymer electrolytes. Polymer.
607 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).
- 608 15. Elashmawi IS, Elsayed NH, Altalhi FA. The changes of spectro-
609 scopic, thermal and electrical properties of PVDF/PEO con-
610 taining lithium nanoparticles. Journal of Alloys and Com-
611 pounds. 25, 877–883 (2014); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.088>.
- 612 16. Patla SK, Mukhopadhyay M, Ray R, Maiti P, Mukhopadhyay
613 AK, Sen D, Asokan, K. Non-suitability of high-energy (MeV)
614 irradiation for property enhancement of structurally stable
615 poly(ethylene oxide) polyvinylidene fluoride blend bromide
616 composite electrolyte membrane. Ionics. 25, 2159–2170
617 (2019); Available from: <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2690-4>.
- 618 17. Patla SK, Ray R, Asokan K, Karmakar S. Investigation of ionic
619 conduction in PEO-PVDF based blend polymer electrolytes.
620 Journal of Applied Physics. 123 (2018); Available from: <https://doi.org/10.1063/1.5022050>.
- 621 18. Dallaev R, Pisarenko T, Sobola D, Orudzhev F, Ramazanov S,
622 Trčka T. Brief Review of PVDF Properties and Applications Po-
623 tential. Polymers. 14, 4793 (2022); Available from: <https://doi.org/10.3390/polym14224793>.
- 624 19. Li Y. A composite solid polymer electrolyte incorporating
625 MnO₂ nanosheets with reinforced mechanical properties and
626 electrochemical stability for lithium metal batteries. Journal
627 of Materials Chemistry A. 8, 2021–2032 (2020); Available from:
628 <https://doi.org/10.1039/C9TA11542K>.
- 629 20. Zha JW. Electrospun poly(ethylene oxide) nanofibrous com-
630 posites with enhanced ionic conductivity as flexible solid
631 polymer electrolytes. High Voltage. 2, 25–31 (2017); Available
632 from: <https://doi.org/10.1049/hve.2016.0069>.
- 633 21. Phat VT, Nguyen NTB, Thinh PG, Huynh TTK, Tran M Van, Le
634 PML. Preparation of silica/carbon composite from rice husk
635 and its electrochemical properties as anode material in Li-
636 ion batteries. Science and Technology Development Journal
637 - Natural Sciences. 4, 767–775 (2020); Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v4i4.921>.
- 638 22. Phat VT, et al. Structure and electrochemical properties of
639 surface-activated C/SiO₂ composite derived from rice husks
640 as a high-performance anode for sodium-ion batteries. In-
641 ternational Journal of Energy Research. 46, 21737–21738
642 (2022); Available from: <https://doi.org/10.1002/er.8750>.
- 643 23. Phat VT, Hoang N V., Minh D V., Trung NT, Phung LML, Man TV.
644 Understanding the electrochemical properties of Mn₇O₈SiO₄
645 as promising anode material for low-cost batteries applica-
646 tions: Redox reaction and structural failure. Materials Letters.
647 320, 132231 (2020); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132231>.
- 648 24. Zhou D, Liu R, He YB, Li F, Liu M, Li B, Kang, F. SiO₂
649 Hollow nanosphere-based composite solid electrolyte for
650 lithium metal batteries to suppress lithium dendrite growth
651 and enhance cycle life. Advanced Energy Materials. 6,
652 1502214 (2016); Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201502214>.
- 653 25. Dhatarwal P, Sengwa RJ. Tunable β -phase crystals, de-
654 gree of crystallinity, and dielectric properties of three-phase
655 PVDF/PEO/SiO₂ hybrid polymer nanocomposites. Materials
656 Research Bulletin. 129, 110901 (2020); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matresbull.2020.110901>.
- 657 26. Pham TL, et al. Preparation of nanoporous SiO₂/C de-
658 rived from rice husk as anode material in SiO₂/C||LiFePO₄
659 full-cell through alkaline activation treatment. Advances in
660 Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 14,
661 035007 (2023); Available from: <https://doi.org/10.1088/2043-6262/ace8fc>.
- 662 27. Vu P, et al. Optimize Electrolytes and Additives for Lithium-
663 ion Batteries Using C/SiO₂ Synthesized from Rice Husk
664 As an Anode Material. In: 245th ECS Meeting. San Fran-
665 cisco; (2024); Available from: <https://doi.org/10.1149/MA2024-012482mtgabs>.
- 666 28. Croce F, Curini R, Martinelli A, Persi L, Ronci F, Scrosati B,
667 Caminiti, R. Physical and chemical properties of nanocom-
668 posite polymer electrolytes. Journal of Physical Chemistry B. 103,
669 10632–10638 (1999); Available from: <https://doi.org/10.1021/jp992307u>.
- 670 29. Magar HS, Hassan RYA, Mulchandani A. Electrochemical
671 impedance spectroscopy (Eis): Principles, construction, and
672 biosensing applications. Sensors. 21, 6578 (2021); Available
673 from: <https://doi.org/10.3390/s21196578>.
- 674 30. Ngai KS, et al. A review of polymer electrolytes: fundamental,
675 approaches and applications. Ionics. 22, 12579 (2016); Avail-
676 able from: <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1756-4>.
- 677 31. Walker CW, Salomon M. Improvement of ionic conductivity in
678 plasticized PEO-based solid polymer electrolytes. Journal of
679 the Electrochemical Society. 140, 3409 (1993); Available from:
680 <https://doi.org/10.1149/1.2221103>.

- 699 32. Tamaño-Machiavello MN, Costa CM, Molina-Mateo
700 J, Torregrosa-Cabanilles C, Meseguer-Dueñas JM,
701 Kalkura SN, Ribelles, J. G. Phase morphology and crys-
702 tallinity of poly(vinylidene fluoride)/poly(ethylene ox-
703 ide) piezoelectric blend membranes. *Materials Today*
704 *Communications*. 4, 214–221 (2015); Available from:
705 <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2015.08.003>.
- 706 33. Tamaño-Machiavello MN, Costa CM, Romero-Colomer FJ,
707 María Meseguer Dueñas J, Lanceros-Mendez S, Luis Gómez
708 Ribelles J. Crystallization kinetics of poly(ethylene oxide)
709 confined in semicrystalline poly(vinylidene) fluoride. *Journal*
710 *of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 56, 588–597
711 (2018); Available from: <https://doi.org/10.1002/polb.24564>.
- 712 34. Rathika R, Padmaraj O, Suthanthiraj SA. Electrical conduc-
713 tivity and dielectric relaxation behaviour of PEO/PVdF-based
714 solid polymer blend electrolytes for zinc battery applications.
715 *Ionics*. 24, 243–255 (2018); Available from: <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2175-x>.
- 716 35. Gupta H, et al. Electrochemical study of Ionic Liquid based
717 polymer electrolyte with graphene oxide coated LiFePO4
718 cathode for Li battery. *Solid State Ionics*. 320, 186–192
719 (2018); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.03.008>.
- 720 36. Bahari A, Ghovati M, Hashemi A. Studying of SiO2/capron
721 nanocomposite as a gate dielectric film for improved thresh-
722 old voltage. *Applied Physics A*. 125, 257 (2019); Available from:
723 <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2547-3>.
- 724 37. Allayarov SR, et al. Investigation of γ -irradiated polyvinylidene
725 fluoride and its acute toxicity. *Journal of Fluorine Chemistry*.
726 251, 109885 (2021); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109885>.
- 727 38. Elashmawi IS, Elsayed NH, Altalhi FA. The changes of spectro-
728 scopic, thermal and electrical properties of PVDF/PEO con-
729 taining lithium nanoparticles. *Journal of Alloys and Com-
730 pounds*. 617, 877–883 (2014); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.088>.
- 731 39. Alaaeddin MH, Sapuan SM, Zuhri MYM, Zainudin ES, Al-Oqla
732 FM. Polyvinyl fluoride (PVF); Its Properties, Applications, and
733 Manufacturing Prospects. In: *IOP Conference Series: Materials*
734 *Science and Engineering*. Institute of Physics Publishing. 538,
735 012010 (2019); Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/538/1/012010>.
- 736 40. Elashmawi IS, Gaabour LH. Raman, morphology and electrical
737 behavior of nanocomposites based on PEO/PVDF with multi-
738 walled carbon nanotubes. *Results in Physics*. 5, 105–110
739 (2015); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2015.04.005>.
- 740 41. Kaspar P, Sobola D, Částková K, Dallaev R, Štátná E, Sedlák
741 P. Case study of polyvinylidene fluoride doping by carbon
742 nanotubes. *Materials*. 14, 1428 (2021); Available from: <https://doi.org/10.3390/ma14061428>.
- 743 42. Asha Hall GB. Detection of Non-hazardous, Fluorescent Ricin-
744 B Via an Immunoassay on Simulated Plastic Wings. *Army Re-
745 search Laboratory*. Maryland (2012);.
- 746 43. Suo L, Zheng F, Hu YS, Chen L. FT-Raman spectroscopy study
747 of solvent-in-salt electrolytes. *Chinese Physics B*. 25, 016101
748 (2015); Available from: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/1/016101>.
- 749 44. Xiong H, Tang S, Tang H, Zou, P. The structure and properties
750 of a starch-based biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*.
751 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}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

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:

DOI :



Copyright

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



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

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; ():1-1.