



DOI:10.22144/ctujos.2025.138

KHẢO SÁT MÀNG ĐIỆN GIẢI RẮN PHỐI TRỘN CÁC POLYMER PEO, PVDF-HFP VÀ PMMA ỨNG DỤNG TRONG PIN SẠC LITHIUM

Phạm Thanh Liêm¹, Huỳnh Ngô Nhựt Tân¹, Vũ Tấn Phát¹, Trần Văn Mẫn^{1,2} và Lê Mỹ Loan Phụng^{1,2,*}

¹Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): lmphung@hcmus.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 06/02/2025

Sửa bài (Revised): 01/04/2025

Duyệt đăng (Accepted): 10/06/2025

Title: Study of polymer systems PEO, PVDF-HFP, and PMMA in solid polymer electrolyte applied in Li-metal batteries

Author: Pham Thanh Liem¹, Huynh Ngo Nhut Tan¹, Vu Phat Tan¹, Tran Van Man^{1,2} and Le My Loan Phung^{1,2*}

Affiliation(s): ¹Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science, VNUHCM, Viet Nam; ²Faculty of Chemistry, University of Science, VNUHCM, Viet Nam

TÓM TẮT

Nghiên cứu được thực hiện nhằm khảo sát màng điện giải polymer với khung nền PEO phối trộn với polymer PMMA và PVdF-HFP ở các tỉ lệ khác nhau (1:1:1, 1:2:2, 2:2:1, 2:1:2) và muối LiTFSI (hàm lượng 10-15-20-25-30% muối). Màng điện giải được khảo sát hình thái bằng các phép đo nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier. Tính chất điện hóa của màng điện giải rắn polymer được đánh giá thông qua phương pháp phóng sạc dòng cố định. Cả hai tỉ lệ 1:1:1 và 1:2:2 với 25% LiTFSI phối trộn màng điện giải rắn cho pin đều có hiệu suất phóng sạc cao 99%. Ở tỉ lệ 1:1:1 – 25% LiTFSI, pin Li||LiFePO₄ đạt dung lượng riêng ở chu kỳ đầu là 100,9 mAh/g và khả năng duy trì dung lượng là 94,35% sau 50 chu kỳ. Khi phóng sạc ở các tốc độ dòng khác nhau (C/10, C/5, C/3, C/2, 1C và 2C) thì tỉ lệ 1:1:1 – 25% LiTFSI đạt được dung lượng riêng khoảng 79,5 mAh/g khi tốc độ dòng là C/2 cao hơn so với tỉ lệ 1:2:2 – 25% LiTFSI khoảng 58,7 mAh/g.

Từ khóa: Điện giải rắn, LiTFSI, PEO, pin Li thể rắn, PMMA, PVdF-HFP

ABSTRACT

In this study, solid polymer electrolytes based on a PEO matrix blended with two other PMMA and PVdF-HFP at different ratios (1:1:1, 1:2:2, 2:2:1, 2:1:2) along with LiTFSI salt (10-15-20-25-30% salt). The structure, morphology and functional groups of the electrolyte solid membrane was examined using X-ray diffraction, a scanning electron microscope, and Fourier transform infrared spectroscopy. The electrochemical properties of the solid polymer electrolytes were also evaluated using Galvanostatic cycling with Potential Limitation (GCPL). Both solid state electrolytes at ratios 1:1:1 and 1:2:2 showed good Coulomb efficiency > 99%. Typically, the electrolyte of 1:1:1 - 25% LiTFSI ratio showed initial cycle-specific capacity of 100.9 mAh/g, and remained 94.4% initial value after 50 cycles. When charged and discharged at different current rates (C/10, C/5, C/3, C/2, 1C, and 2C), the cell using 1:1:1 - 25% LiTFSI ratio offered a specific capacity of approximately 79.5 mAh/g at a C/2 rate, which was higher than the 1:2:2 - 25% LiTFSI ratio only achieved about 58.7 mAh/g.

Keywords: LiTFSI, PEO, PMMA, PVdF-HFP, solid polymer electrolytes, solid state lithium battery

1. GIỚI THIỆU

Những nghiên cứu về pin Li kim loại (Lithium metal battery, LMB) đã được phát triển từ những năm 1970 với mật độ năng lượng cao và khả năng sạc nhanh, nhưng trong quá trình hoạt động xuất hiện hiện tượng denrite xuất phát từ cực âm lithi kim loại có khả năng đâm thủng màng ngăn khi phát triển gây đoản mạch. Tuy nhiên, LMB với nhiều ưu điểm như dung lượng riêng lý thuyết cao (3860 mAh/g) và có thế khử thấp (-3,04 V) so với điện cực hydro tiêu chuẩn nên LMB vẫn nhận được sự quan tâm trong ngành công nghiệp pin sạc (Qin et al., 2021). Pin sạc Li-ion (Lithium-ion battery, LIB) được xem là nguồn điện chủ yếu cho các loại thiết bị điện tử, xe điện và hệ thống lưu trữ năng lượng. Tuy nhiên, pin sạc Li-ion thương mại hiện nay sử dụng chất điện giải lỏng chứa các dung môi hữu cơ có thể gây cháy nổ dẫn đến các vấn đề an toàn khi sử dụng. Do đó, các thế hệ pin tiếp theo được nghiên cứu và phát triển với mục đích tăng cường mật độ năng lượng, độ an toàn, loại bỏ các dung môi hữu cơ.

Màng điện giải rắn (Solid-state Electrolytes, SSE) được nghiên cứu và phát triển cho LMB để giải quyết những hạn chế từ chất điện giải lỏng. SSE có nhiều ưu điểm như về mức độ an toàn, khó cháy và có độ ổn định nhiệt cao. Việc sử dụng chất điện giải rắn polymer với cực âm kim loại lithi được kỳ vọng sẽ cải thiện đáng kể mật độ năng lượng của pin (Wang et al., 2020). SSE được sử dụng trong pin sạc có thể được chia thành hai loại khác nhau: Chất điện giải rắn vô cơ (Inorganic Solid-State Electrolytes, ISE): có ưu điểm là độ dẫn ion và số tải ion Li^+ cao, cửa sổ ổn định điện hóa rộng (> 4,0 V) và ổn định nhiệt trên 100°C, tuy nhiên ISE dễ gãy nếu diện tích bề mặt lớn, gây khó khăn trong sản xuất, khả năng tiếp xúc kém với bề mặt điện cực làm giảm hiệu suất của pin. Chất điện giải polymer rắn (Solid Polymer Electrolytes, SPE): SPE có tính chất cơ lý tốt, linh hoạt và có thể ứng dụng trong các loại pin có hình dạng khác nhau. Trong hai loại SSE kể trên, SPE với tính linh hoạt cao, dễ tổng hợp và phi phí thấp có triển vọng cho ứng dụng thực tế (Xue et al., 2015; Luo et al., 2022).

Trong SPE, muối lithi được hòa tan cùng với polymer trong dung môi để tạo ra cation và anion. Ví dụ muối LiTFSI, LiFSI và LiClO₄, được hòa tan trong nền polymer. Polymer phải đáp ứng khả năng hòa tan muối lithi để tạo thành phức hợp muối-polymer, độ ổn định hóa học, điện hóa cao. Nhiều polymer được sử dụng như là polyethylene oxide (PEO), polymethyl methacrylate (PMMA),

polyvinylidene fluoride (PVDF). Trong số đó, PEO được sử dụng phổ biến nhất vì chi phí thấp, khả năng tương thích điện cực tốt và khả năng tạo màng cao. Tuy nhiên, các SPE dựa trên PEO thường có độ dẫn ion thấp hơn 10^{-6} S/cm ở nhiệt độ phòng do độ kết tinh của PEO cao (Li et al., 2023). Một số phương pháp đã được thực hiện nhằm cải thiện độ dẫn ion của chất điện giải polymer dựa trên PEO như là phối trộn chất hóa dẻo, chất độn vô cơ hoặc kết hợp với các loại polymer khác nhau (Ngai et al., 2016). Các polymer có tính chất cơ học tốt hơn PEO như PVdF-HFP hay polymer vô định hình PMMA được sử dụng nhằm cải thiện tính chất cơ lý và độ dẫn ion của màng điện giải dựa trên PEO. Kết quả nghiên cứu của nhóm Dhatarwal and Sengwa (2018) cho thấy khi phối trộn PEO và PMMA và sử dụng muối LiClO₄, kết quả thu được màng SPE có độ dẫn ion khoảng 10^{-6} S/cm ở nhiệt độ phòng, cao hơn 100 lần so với màng SPE chỉ sử dụng PEO:LiClO₄. Ngoài ra, Gohel and Kanchan (2018) đã tổng hợp thành công màng điện giải gel polymer sử dụng polymer PVdF-HFP là sự kết hợp giữa polymer PVdF tinh thể và PHFP vô định hình phối trộn với PMMA, kết quả đã được ông chứng minh sau khi phối trộn với PMMA đã giảm pha tinh thể của PVdF-HFP. Màng điện giải gel polymer kết hợp giữa PEO, PMMA hoặc PMMA và PVdF-HFP và sẽ giảm hàm lượng của các pha tinh thể làm tăng độ dẫn ion Li^+ (Dhatarwal & Sengwa, 2018; Gohel & Kanchan, 2018).

Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu khi được thực hiện chỉ phối trộn hai polymer và có rất ít nghiên cứu về việc kết hợp ba polymer. Shi et al. (2018) tổng hợp thành công màng điện giải dạng gel polymer với màng PEO/PMMA/PVdF-HFP được ngâm trong dung dịch điện giải 1,0 M LiPF₆/EC-DMC (1:1) cho độ dẫn điện cao 0,81 mS/cm và vùng thế hoạt động lên đến 5,0 V (Shi et al., 2018). Ye (2023) đã nghiên cứu kết quả tính toán DFT cho thấy việc phối trộn PEO, PMMA và PVdF-HFP mở rộng vùng oxi hóa khử của màng SPE (Ye et al., 2023). Wang et al. (2024) đã tổng hợp thành công màng điện giải rắn PEO/PVdF-HFP/PMMA theo tỷ lệ 3:1:2 trong dung môi acetonitrile và N-methylpyrrolidone (NMP) cho độ dẫn điện cao với giá trị $1,87 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

Trong nghiên cứu này, bước đầu khảo sát màng điện giải SPE sử dụng PEO kết hợp với PMMA và PVdF-HFP trong dung môi Dimethylformamide (DMF) đã được thực hiện, đánh giá các tính chất về cấu trúc hình thái bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD), hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy, SEM), quang phổ

hồng ngoại biến đổi Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR). Việc khảo sát tính chất điện hóa của màng điện giải được thực hiện bằng phương pháp quét thế tuyến tính (Linear Sweep Voltammetry, LSV), phổ tổng trở điện hóa (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) và trong pin cúc áo với vật liệu điện cực dương là LiFePO₄ (LFP) bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic Voltammetry, CV) và phóng sác dòng cố định (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation, GCPL).

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị, hóa chất

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng phân tích cấu trúc vật liệu AC được thực hiện trên máy Bruker D8 – Advanced. Phép đo sử dụng bước sóng CuK α ($\lambda=0,15418$ nm), góc quét 2θ từ 10° đến 80° , độ phân giải $0,020^\circ$ và thời gian đo là $0,25$ giây.

Hình thái của màng SPE được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét trên thiết bị Jeol JSM-IT 200.

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR): Đo trên máy Bruker – TESOR27 tại Viện Công Nghệ Hóa Học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Quét thế tuyến tính (LSV): Màng SPE được đo LSV ở tốc độ quét $1,0$ mV/s trong vùng thế từ 0 V đến 5 V trên hệ thống đo phóng sác MPG2. Cấu trúc lắp ráp pin là Al/SPE/Li và pin được lắp trong glove box.

Quét thế vòng tuần hoàn (CV): Pin LFP/SPE/Li được lắp trong glove box. Pin sau khi lắp ráp được đo ở tốc độ quét từ $0,02$ đến $0,20$ mV/s trong vùng thế từ $2,5$ V đến $4,0$ V trên thiết bị Biologic MPG2.

Phổ tổng trở điện hóa (EIS): Mô hình pin với màng SPE nằm giữa hai miếng đệm và pin được lắp trong glove box. Pin được đo ở vùng tần số 500 kHz – 1 Hz, biên độ thế 10 mV trên thiết bị Biologic VSP3. 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 SPE và S (cm^2) là diện tích tiếp xúc giữa màng SPE và điện cực.

Đo phóng sác dòng cố định (GCPL): GCPL được đo trong vùng thế từ $2,5$ V đến $4,0$ V ở tốc độ C/10 ở $60^\circ C$ trên máy Lanhe CT3002.

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm: PEO ($M_w = 600.000$ g/mol, Sigma Aldrich, Hoa Kỳ), PMMA ($M_w = 996.000$ g/mol, Sigma Aldrich, Hoa Kỳ), PVdF-HFP ($M_w=400.000$ g/mol) (Sigma Aldrich, Hoa Kỳ), LiTFSI (Sigma Aldrich, Hoa Kỳ), Dimethylformamide (DMF, Fisher Scientific, Hoa Kỳ), N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich, Hoa Kỳ), C65 (MTI, Hoa Kỳ), LiFePO₄ (MTI, Hoa Kỳ), PVdF (Sigma Aldrich, Hoa Kỳ).

2.2. Quy trình tạo màng SPE

Trong nghiên cứu, ba polymer được chuẩn bị bao gồm PEO, PMMA và PVdF-HFP theo tỉ lệ trong Bảng 1, sau đó được hòa tan với dung môi DMF bằng cách khuấy từ ở nhiệt độ $50^\circ C$ trong 24 giờ. Sau đó, muối LiTFSI được phối trộn vào các hệ polymer trên với các tỉ lệ 10%, 15%, 20%, 25% và 30%, hệ tiếp tục được khuấy từ ở nhiệt độ $50^\circ C$ trong 24 giờ qua đêm để thu được một hỗn hợp trong suốt.

Dung dịch được rót vào hũ teflon, sấy thường ở nhiệt độ $60^\circ C$ để bay hết dung môi và được sấy khô trong chân không ở $60^\circ C$ trong 12 giờ. Độ dày cuối cùng của màng được kiểm soát khoảng 70 μm . Sau đó màng được cắt thành hình tròn với đường kính 18 mm.

Bảng 1. Tỉ lệ các polymer cần khảo sát

	PEO	PMMA	PVdF-HFP
Tỉ lệ polymer	1	1	1
(Theo khối lượng)	1	2	2
	2	2	1
	2	1	2

2.3. Quy trình tạo màng điện cực dương và lắp pin

Quy trình tạo màng điện cực: Vật liệu LFP, C65 và PVdF/NMP (nồng độ PVdF là 10%) được sử dụng để tạo màng điện cực dương trong pin. Các vật liệu được phối trộn theo tỉ lệ phần trăm lần lượt là 80%, 15% và 5% theo khối lượng, hỗn hợp sau khi trộn được phủ trên bề mặt lá nhôm, sau đó sấy chân không $80^\circ C$ trong 12 giờ. Sau đó màng được cắt thành hình tròn với đường kính $12,7$ mm.

Quy trình lắp ráp pin: Nắp lớn thêm màng điện cực dương LFP được chuẩn bị, tiếp tục là màng điện giải rắn polymer, kim loại lithi làm điện cực âm, spacer (miếng đệm), spring (lò xo sóng) vào rồi đặt nắp nhỏ lên phía trên. Sau đó, pin được ép bằng máy MSK – 160E.

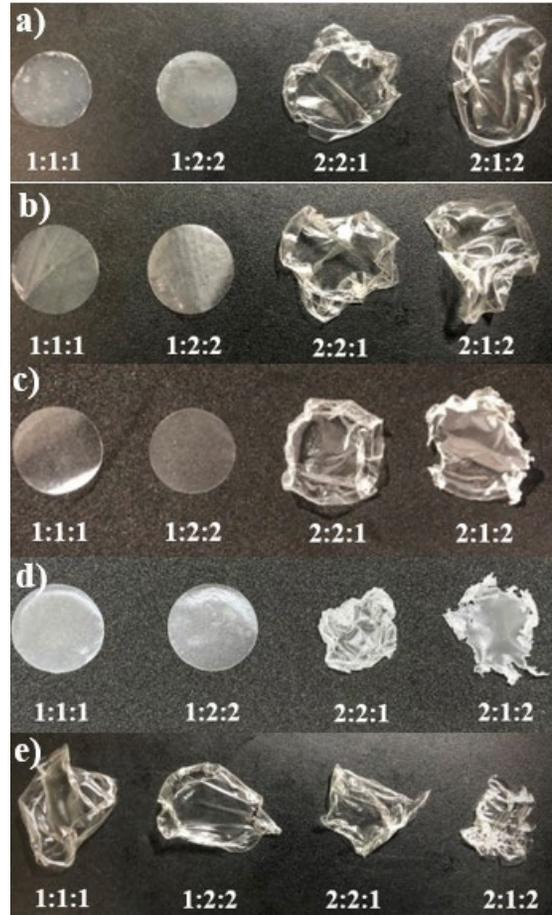
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích cấu trúc và hình thái của các màng SPE

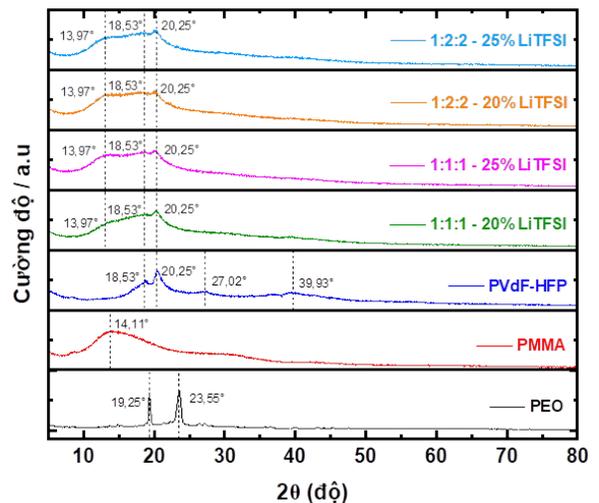
Trong nghiên cứu, ba polymer PEO, PMMA, PVdF-HFP và muối LiTFSI được phối trộn nhằm mục đích kết hợp ưu điểm của các polymer thành phần, PEO đóng vai trò là polymer dẫn ion chính nhưng có nhược điểm là khả năng kết tinh cao ở nhiệt độ phòng, tính chất cơ lý kém và dễ bị oxy hóa bởi nhóm -OH ngoài cùng. Do đó, việc kết hợp với PMMA và PVdF-HFP để tăng cường độ dẫn ion và độ bền oxy hóa, phối trộn các polymer và muối theo từng tỉ lệ đưa ra tỉ lệ phù hợp nhất để lắp ráp bán pin cúc áo. Kết quả Hình 1 giúp thể hiện màng điện giải rắn polymer ở tỉ lệ các polymer PEO:PMMA:PVdF-HFP và muối.

Tỉ lệ polymer 2:1:2 và 2:2:1 màng có tính chất cơ lý kém, và bị biến dạng ở tất cả tỉ lệ phần trăm muối LiTFSI. Do ở hai tỉ lệ này PEO có hàm lượng lớn dẫn đến màng điện giải rắn có độ mềm dẻo cao và độ bền cơ học kém. Các tỉ lệ 1:1:1 và 1:2:2 có tính chất cơ lý tốt hơn, tuy nhiên, ở 10% và 15% LiTFSI với hàm lượng muối thấp bề mặt màng điện giải giòn dễ nứt gãy. Ở tỉ lệ 1:1:1, 1:2:2 với 20% và 25% LiTFSI có tính chất cơ lý tốt nhất. Đối với 30% LiTFSI ở tất cả tỉ lệ màng điện giải rắn đều bị biến dạng do muối LiTFSI có khả năng hút ẩm cao làm cho màng ẩm và dính vào nhau. Từ đó tỉ lệ 1:1:1, 1:2:2 với 20% và 25% LiTFSI được chọn để tiếp tục khảo sát các tính chất về cấu trúc, bề mặt cũng như điện hóa.

Kết quả phân tích của phương pháp nhiễu xạ tia X được trình bày ở Hình 2. Biểu đồ XRD của ba loại polymer nguyên chất bao gồm PEO, PMMA và PVdF-HFP thể hiện các mũi tín hiệu tinh thể đặc trưng. PEO và PVdF-HFP có các pha tinh thể nên trong biểu đồ XRD thể hiện các đỉnh nhiễu xạ ở 2θ 19,25° và 23,55° của PEO; pha tinh thể -VdF của PVdF-HFP được thể hiện qua đỉnh nhiễu xạ tại 2θ 18,53°; 20,25°, 27,02° và 39,93°. Đỉnh nhiễu xạ của PMMA xuất hiện tại 2θ 14,11° nhưng chân tín hiệu bề rộng chứng tỏ cấu trúc vô định hình.



Hình 1. Hình ảnh màng điện giải ở các tỉ lệ muối LiTFSI khác nhau a) 10%, b) 15%, c) 20%, d) 25%, e) 30%

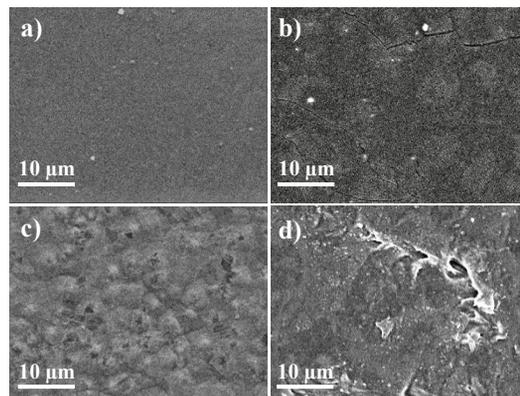


Hình 2. Biểu đồ XRD của 4 tỉ lệ màng điện giải rắn và 3 polymer nguyên chất

Đề có độ dẫn ion cao hơn, hàm lượng tinh thể trong polymer phải giảm đáng kể. Việc phối trộn các polymer theo từng tỉ lệ khác nhau nhằm kết hợp ưu điểm của từng loại và giảm hàm lượng tinh thể của các polymer có khả năng kết tinh, phân tích XRD trên từng tỉ lệ polymer được thể hiện ở Hình 2. Hầu hết tín hiệu ở 2θ 27,02° và 39,93° của PVdF-HFP đã giảm cường độ các đỉnh nhiễu xạ. Kết quả này tương tự như màng điện giải PMMA:PVdF-HFP của Khushbu Gohel và các cộng sự, khi cường độ nhiễu xạ của PMMA ở 2θ 14,11° và PVdF-HFP ở 2θ 29,7° và 38,3° giảm đi. Điều này chứng tỏ màng điện giải rắn polymer khi phối trộn PVdF-HFP cùng với PMMA đã làm tăng pha vô định hình của PVdF-HFP (Gohel & Kanchan, 2018).

Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của màng điện giải rắn xuất hiện chủ yếu trong khoảng từ 10 đến 25°. Ở bốn tỉ lệ thể hiện trong Hình 2, kết quả cho thấy tín hiệu nhiễu xạ của tất cả các polymer, ở vùng 2θ 18,53° và 20,25° cho thấy tín hiệu nhiễu xạ với cường độ cao nhất. Các đỉnh nhiễu xạ không thay đổi cường độ và vị trí khi tăng hàm lượng muối từ 20% lên 25% cho thấy màng SPE vẫn tồn tại pha tinh thể sau khi phối trộn với polymer vô định hình PMMA. Ngoài ra, các tín hiệu tinh thể của LiTFSI không thể quan sát được trong mẫu XRD chứng tỏ lượng muối thêm vào đã được hòa tan trong khung nền polymer. Điều này đã được Ravi cùng các cộng sự nghiên cứu PVdF-HFP và muối LiTFSI (Ravi et al., 2021).

Đặc tính hình thái bề mặt của các màng SPE được quan sát bằng hiển vi điện tử quét của bốn tỉ lệ: 1:1:1 – 20% LiTFSI; 1:1:1 – 25% LiTFSI; 1:2:2 – 20% LiTFSI và 1:2:2 – 25% LiTFSI được thể hiện trong Hình 3. Trong quá trình tạo màng, các lỗ xốp xuất hiện bằng cách tăng hàm lượng vô định hình và cho dung môi bay hơi để lại các khoảng trống trên bề mặt cấu trúc. Màng điện giải càng nhiều lỗ xốp càng có độ dẫn ion cao do ion Li^+ di chuyển dễ dàng hơn. Tuy nhiên khi quan sát bằng SEM, kết quả có thể cho thấy bề mặt cấu trúc của các màng SPE không xuất hiện cấu trúc lỗ xốp do quá trình kết tinh của các polymer tinh thể như PEO và PVdF-HFP, điều này phù hợp với kết quả XRD ở Hình 2.

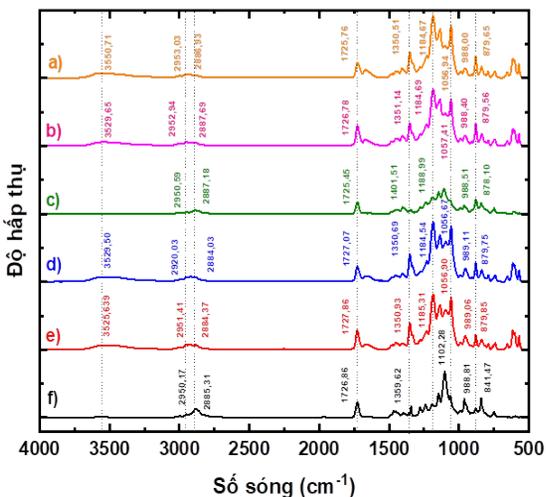


Hình 3. Kết quả SEM của các màng điện giải a) 1:1:1 – 20% LiTFSI; b) 1:1:1 – 25% LiTFSI; c) 1:2:2 – 20% LiTFSI; d) 1:2:2 – 25% LiTFSI

Màng SPE sử dụng ở tỉ lệ 1:2:2 và 1:1:1 - 0% muối LiTFSI được thể hiện lần lượt ở Hình 4.c và Hình 4.f, cả hai tỉ lệ đều xuất hiện dao động đặc trưng của các polymer: dao động dao động dân bất đối xứng của liên kết C-O và C=O lần lượt khoảng 988 cm^{-1} và 1727 cm^{-1} của PMMA. Ngoài ra, ở tỉ lệ 1:1:1 – 0% LiTFSI có dao động kéo của liên kết C-O-C ở vùng số sóng 1100 cm^{-1} , trong đó có mũi cường độ cao nhất ở 1102 cm^{-1} thể hiện pha vô định hình của PEO và hai mũi vai cường độ nhỏ ở 1146 cm^{-1} và 1060 cm^{-1} đại diện cho pha tinh thể của PEO, bên cạnh đó mũi cường độ nhỏ của CH_2 ở 1342 và 1359 cm^{-1} cũng đại diện cho pha tinh thể của PEO trong màng SPE. Đối với tỉ lệ 1:2:2 – 0% LiTFSI do hàm lượng PEO bị giảm xuống nên cường độ của các dao động trên cũng giảm dần nhưng vẫn xuất hiện mũi tín hiệu cường độ cao thể hiện pha vô định hình ở 1106 cm^{-1} . Vùng tín hiệu này tương đồng với phổ FTIR của Priyanka Dhatarwal cùng các cộng sự khi nghiên cứu màng điện giải kết hợp giữa PEO và PMMA (Dhatarwal & Sengwa, 2018). Mũi tín hiệu đặc trưng pha vô định hình của PVdF-HFP ở 836 cm^{-1} dịch về vùng tần số cao hơn khoảng 840 cm^{-1} ở hai tỉ lệ 1:1:1 và 1:2:2 – 0% LiTFSI. Mũi kết tinh đặc trưng của PVdF-HFP ở 1401, 1182 và 1072 cm^{-1} có cường độ yếu, Khushbu Gohel và các cộng sự đã báo cáo các mũi kết tinh của PVdF-HFP giảm cường độ khi phối trộn với PMMA (Gohel & Kanchan, 2018).

Phổ FTIR ở Hình 4.a; 4.b; 4.d và 4.e cho thấy rằng khi pha muối LiTFSI vào hỗn hợp polymer PEO:PMMA:PVdF-HFP có các mũi tín hiệu thay đổi về cường độ, vị trí của các dãy dao động đặc trưng. Ở cả bốn tỉ lệ, mũi tín hiệu ở 1102 cm^{-1} (vùng vô định hình của PEO) bị giảm cường độ và bị dịch về vùng số sóng thấp 1095 cm^{-1} do ion Li^+ tạo tương

tác ion – lưỡng cực với nhóm C-O-C của PEO, bên cạnh đó hai tín hiệu tinh thể của PEO ở 1146 cm⁻¹ và 1060 cm⁻¹ cũng bị dịch về 1135 và 1056 cm⁻¹. Tín hiệu mũi kép ở 1342 và 1359 cm⁻¹ đã hợp thành một mũi duy nhất với cường độ mạnh, điều này cho thấy pha tinh thể của PEO tăng lên. Đối với PMMA xuất hiện thêm một tín hiệu mới ở 1669 cm⁻¹ chứng tỏ đã có sự hình thành tương tác ion – lưỡng cực giữa ion Li⁺ và C=O của PMMA, tín hiệu này là do dao động kéo dãn bất đối xứng của gốc anion trong muối LiTFSI (Dhatarwal & Sengwa, 2018).

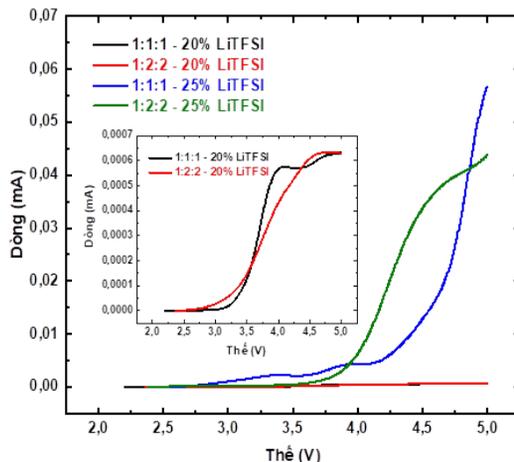


Hình 4. Phổ FTIR của các màng điện giải rắn a) 1:2:2 – 25% LiTFSI; b) 1:2:2 – 20% LiTFSI; c) 1:2:2 – 0% LiTFSI; d) 1:1:1 – 25% LiTFSI; e) 1:1:1 – 20% LiTFSI; f) 1:1:1 – 0% LiTFSI.

3.2. Phân tích quét thế tuyến tính

Ảnh hưởng của việc thay đổi hàm lượng muối LiTFSI và tỉ lệ các polymer đến độ bền oxi hóa của màng điện giải được đánh giá bằng phương pháp quét thế tuyến tính trong vùng thế từ 2,0 đến 5,0 V (so với Li⁺/Li). Giới hạn độ bền oxi hóa phụ thuộc vào bản chất vật liệu polymer. Đối với màng SPE sử dụng PEO và muối LiTFSI, ở vùng thế khoảng 3,2 V so với Li⁺/Li, tại đó nhóm -OH trên PEO bị khử proton và tiếp tục ở 3,6 V thì chuỗi PEO bị oxi hóa tạo thành acid mạnh HTFSI (Seidl et al., 2022). Bảng 2, thể hiện giới hạn thế oxi hóa của các tỉ lệ màng SPE, ở hàm lượng muối LiTFSI 20% các tỉ lệ polymer 1:1:1 và 1:2:2 có giới hạn oxi hóa thấp, lần lượt là 3,41 V và 3,26 V. Chứng tỏ PEO đã bị oxi hóa ở vùng thế này, khi so sánh 2 tỉ lệ muối 20% và 25% thì ở hàm lượng muối cao hơn có sự hình thành các tương tác ion – lưỡng cực giữa ion Li⁺ với gốc (EO, C=O) của PEO và PMMA lớn hơn về mặt cấu trúc và LiTFSI là muối có độ bền oxi hóa cao nên

khi gia tăng hàm lượng muối thì giới hạn oxi hóa của màng SPE cũng sẽ được tăng cao (Dhatarwal & Sengwa, 2018).



Hình 5. Giải đồ LSV của các màng SPE

Bảng 2. Giới hạn thế oxi hóa của các màng điện giải khảo sát

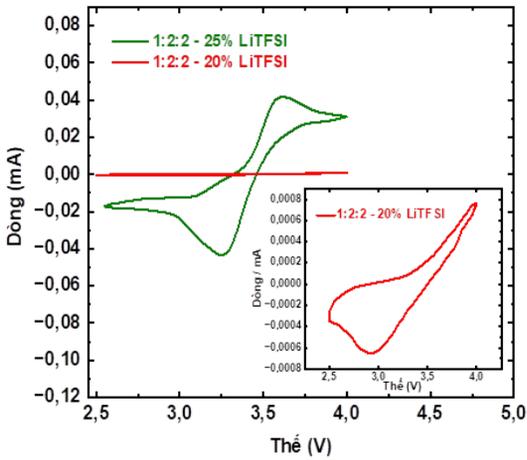
Màng điện giải	Giới hạn thế oxi hóa
1:1:1 – 20% LiTFSI	3,41 V
1:1:1 – 25% LiTFSI	4,06 V
1:2:2 – 20% LiTFSI	3,26 V
1:2:2 – 25% LiTFSI	3,92 V

3.3. Phân tích quét thế vòng tuần hoàn

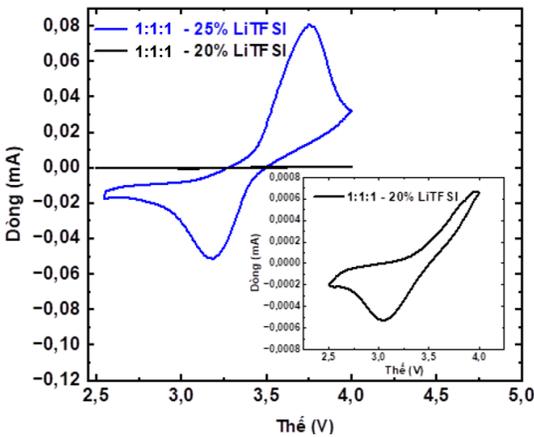
Kết quả quét thế vòng tuần hoàn của LFP sử dụng màng điện giải rắn với bốn tỉ lệ được trình bày trong Hình 6 và Hình 7, ở tốc độ quét 0,06 mV/s trong vùng thế từ 2,5 đến 4,0 V. Dựa vào đường cong CV của 2 tỉ lệ 1:1:1 – 25% LiTFSI và 1:2:2 – 25% LiTFSI cho thấy cả hai đường cong quét thế vòng tuần hoàn đều xuất hiện đỉnh oxi hóa của cặp ion Fe³⁺/Fe²⁺ tại vùng thế 3,5 V.

Đường cong CV khi so sánh các tỉ lệ polymer cùng hàm lượng muối ở 20% và 25%. Có thể nhận thấy tín hiệu của các tỉ lệ polymer ở 20% muối diễn ra ở dòng thấp, cho thấy quá trình động học của phản ứng chậm, ngoài ra ở vùng thế 3,5 – 4,0 V không xuất hiện đỉnh oxi hóa do các tỉ lệ 1:1:1 và 1:2:2 – 20% muối có độ bền oxi hóa thấp làm cho quá trình trao đổi ion không diễn ra trên bề mặt điện cực dương nên không xuất hiện đỉnh oxi hóa của Fe³⁺/Fe²⁺. Dựa vào kết quả từ giải đồ LSV và CV, có thể kết luận các tỉ lệ 1:1:1 và 1:2:2 ở 20% muối LiTFSI có độ bền oxi hóa thấp, không đáp ứng được giới hạn về độ bền oxi hóa khi sử dụng vật liệu LFP làm điện cực dương. Do đó, việc khảo sát các phép

đo phổ tổng trở điện hóa và đo phóng xạ chỉ thực hiện đối với tỉ lệ 1:1:1 và 1:2:2 – 25% muối LiTFSI.



Hình 6. Đường cong CV của màng điện giải sử dụng 20% và 25% muối LiTFSI, 3 polymer PEO:PMMA:PVdF-HFP tỉ lệ 1:2:2.

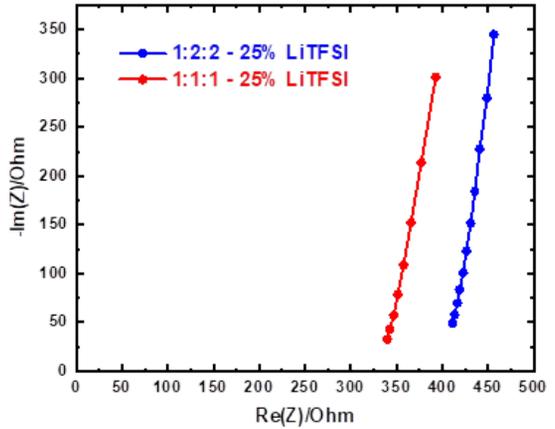


Hình 7. Đường cong CV của màng điện giải sử dụng 20% và 25% muối LiTFSI, 3 polymer PEO:PMMA:PVdF-HFP tỉ lệ 1:1:1.

3.4. Phân tích phổ tổng trở điện hóa

Kết quả đo phổ tổng trở điện hóa được thể hiện trong Hình 8. Với sự có mặt của muối LiTFSI có thể tạo thành tương tác của muối và polymer thông qua tương tác ion – lưỡng cực. Đồng thời các chuyển động trong phân đoạn của polymer không linh động vì PEO kết tinh khả năng di chuyển của ion Li⁺ bị hạn chế. Độ dẫn ion tỉ lệ polymer 1:1:1 ($1,64 \cdot 10^{-5}$ S/cm) cao hơn 1:2:2 ($1,35 \cdot 10^{-5}$ S/cm). Kết quả độ dẫn phù hợp với kết quả phân tích SEM, ở tỉ lệ polymer 1:1:1 mặc dù màng có độ kết tinh cao tuy

nhiên muối được phân tán đều trên bề mặt cấu trúc của màng còn tỉ lệ polymer 1:2:2 các hạt tinh thể muối vẫn còn bám nhiều ở bề mặt màng có thể gây cản trở đường di chuyển của ion Li⁺.



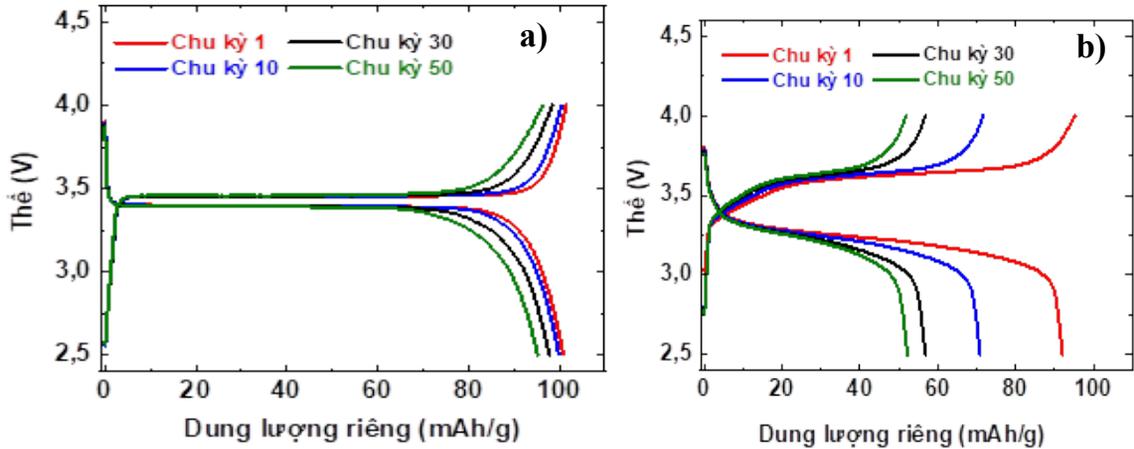
Hình 8. Phổ tổng trở điện hóa của màng điện giải sử dụng 25% muối LiTFSI

3.5. Phân tích phóng xạ dòng cố định

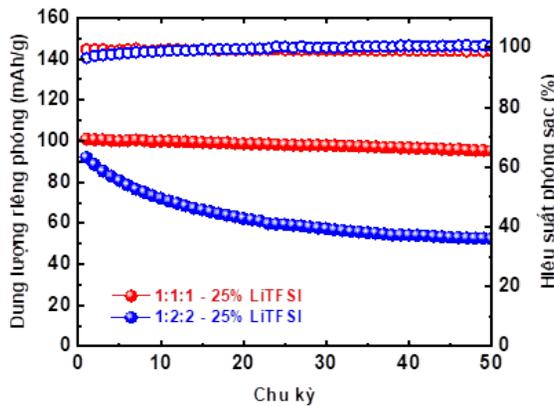
Để đánh giá tính ứng dụng thực tiễn của màng SPE, việc đo phóng xạ tốc độ cố định và các tốc độ dòng khác nhau đã được tiến hành bằng bán pin cúc áo Li|SPE|LiFePO₄. Phương pháp đo phóng xạ dòng cố định được thực hiện ở tốc độ dòng C/10 trong 50 chu kỳ. Do màng điện giải sử dụng polymer PEO là polymer bán tinh thể làm polymer chủ nên việc thực hiện đo phóng xạ ở nhiệt độ thường diễn ra không thuận lợi vì màng điện giải kết tinh, đã được xác nhận ở các phép đo phía trên nên thực hiện đo phóng xạ hai tỉ lệ 1:1:1 – 25% LiTFSI (Hình 9) và 1:2:2 – 25% LiTFSI (Hình 10) ở nhiệt độ 60°C.

Ở Hình 9.a tại chu kỳ đầu tiên dung lượng riêng phóng đạt khoảng 100,9 mAh/g và giảm dần đến chu kỳ thứ 50 thì chỉ còn 95,2 mAh/g, khả năng duy trì dung lượng ở mức 94,35% sau 50 chu kỳ đầu. Tuy nhiên, so với tỉ lệ 1:2:2 – 25% LiTFSI (Hình 9.b) thì ở chu kỳ đầu và chu kỳ thứ 50 dung lượng riêng phóng lần lượt chỉ là 92 mAh/g và 52,2 mAh/g, độ giảm dung lượng lớn khoảng 56,74% sau 50 chu kỳ.

Kết quả Hình 10 cho thấy hiệu suất phóng xạ của 2 tỉ lệ trên. Đối với tỉ lệ 1:1:1 – 25% muối thì ở chu kỳ đầu hiệu suất phóng xạ đạt tới 99,43% còn ở tỉ lệ 1:2:2 – 25% muối ở mức 96,55%, từ chu kỳ thứ 10 đến chu kỳ thứ 50 hiệu suất phóng xạ của cả 2 tỉ lệ luôn được duy trì ở mức khoảng 99% cho thấy ion Li⁺ có thể di chuyển thuận nghịch.



Hình 9. Đường cong phóng sạc của vật liệu LFP với màng điện giải a) 1:1:1- 25% LiTFSI, b) 1:2:2- 25% LiTFSI



Hình 10. Dung lượng riêng phóng của vật liệu LFP với màng điện giải tỉ lệ 1:1:1 và 1:2:2 – 25% LiTFSI.

Để khảo sát khả năng phóng sạc nhiều tốc độ của màng điện giải, việc đo phóng sạc các tốc độ khác nhau ($C/10$; $C/5$; $C/3$; $C/2$; $1C$ và $2C$) ở nhiệt độ $60^\circ C$ đã được tiến hành. Ở Hình 11, bán pin cúc áo dựa trên màng polymer tỉ lệ 1:1:1 – 25% muối thể hiện dung lượng riêng phóng cao nhất khoảng 100,5 mAh/g ở tốc độ $C/10$. Khi tăng tốc độ dòng lên $C/5$; $C/3$; $C/2$; $1C$ và $2C$ thì dung lượng riêng phóng giảm dần lần lượt ở 94,4; 86,9; 79,5; 50,6 và 13,1 mAh/g tuy nhiên khi trở lại tốc độ dòng $C/10$ pin vẫn đạt được dung lượng phóng ở mức 100,1 mAh/g cho thấy sau khi pin phóng sạc ở nhiều tốc độ thì sau 30 chu kỳ pin vẫn duy trì được mức dung lượng riêng khoảng 100 mAh/g. So với tỉ lệ 1:2:2 – 25% muối, ở tốc độ $C/10$ dung lượng riêng phóng chỉ ở mức 82 mAh/g và giảm dung lượng dần khi tăng tốc độ dòng lên $C/5$, $C/3$, $C/2$, $1C$ và $2C$ dung lượng riêng phóng chỉ còn 79,3; 71,7; 58,7; 36,7 và 7,3 mAh/g. Tỉ lệ

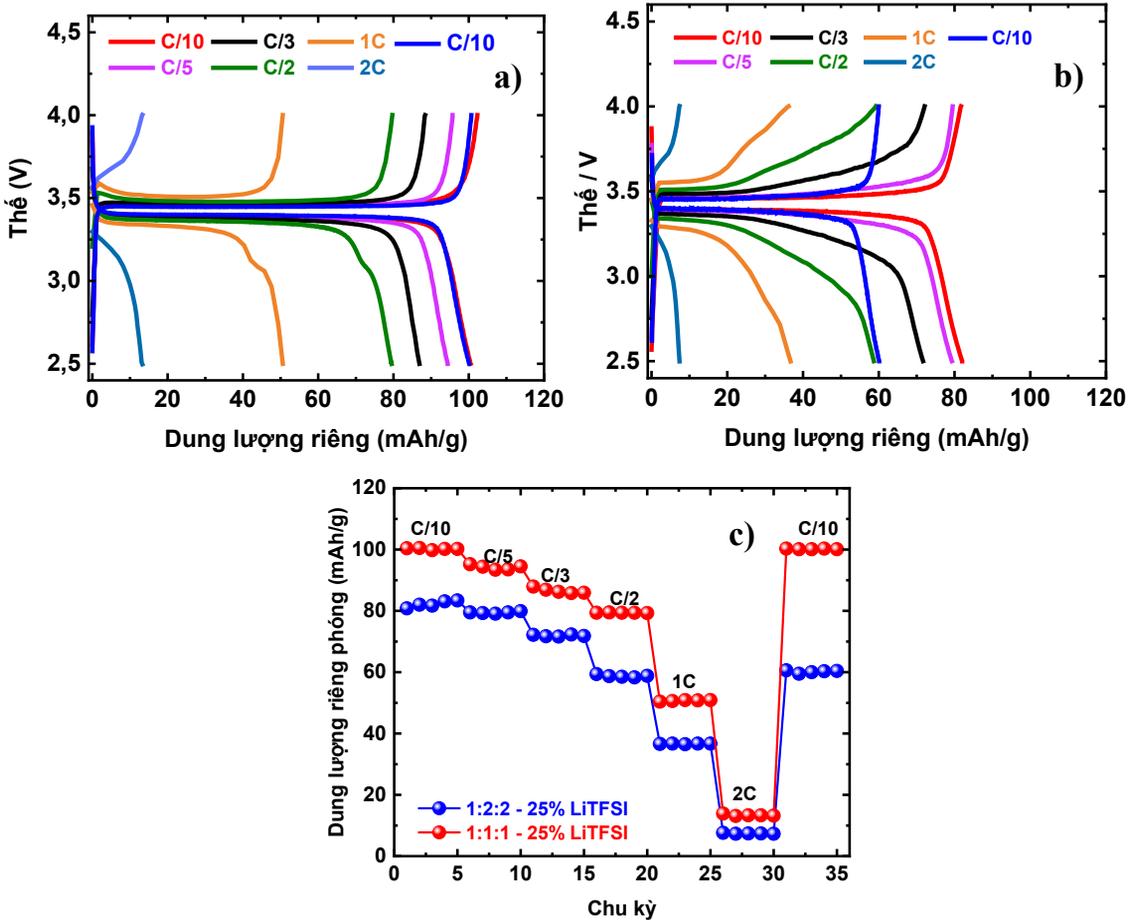
1:1:1 – 25% LiTFSI đều có dung lượng riêng cao hơn tỉ lệ 1:2:2 – 25% LiTFSI.

Cả hai màng SPE dựa trên tỉ lệ 1:1:1 – 25% LiTFSI và 1:2:2 – 25% LiTFSI cho thấy độ dẫn ion khoảng 10^{-5} S/cm, tuy nhiên bán pin cúc áo dựa trên 2 tỉ lệ này đều chỉ đạt được dung lượng riêng phóng sạc cao tới tốc độ dòng $C/2$. Khi tốc độ tăng lên $1C$ dung lượng riêng giảm khoảng 50% so với dòng $C/10$ ban đầu, với tốc độ dòng cao $2C$ dung lượng riêng đã giảm dần về khoảng 10 mAh/g. Khi phóng sạc với tốc độ dòng cao, các ion Li^+ di chuyển nhanh hơn nhưng màng SPE ở cả hai tỉ lệ không có cấu trúc lỗ xốp làm cho quá trình di chuyển của các ion khó khăn, làm cho quá trình sạc và phóng bị thiếu dung lượng vì ion Li^+ chưa đến được bề mặt điện cực.

Các ion Li^+ được vận chuyển bởi các nguyên tử oxy trên chuỗi PEO. Với các quá trình phá vỡ/hình thành các liên kết giữa lithi và oxy (Li-O), sự vận

chuyển ion xảy ra bằng cách tạo vòng nội chuỗi hoặc liên chuỗi trong chất điện giải dựa trên PEO. Cùng với sự thay thế dần dần các phối tử để hòa tan ion Li^+ , sự sắp xếp lại các phân đoạn một cách liên tục dẫn đến sự dịch chuyển của ion Li^+ . PEO đóng vai trò chính trong việc vận chuyển ion Li^+ . Polymer PMMA và PVdF-HFP vai trò làm gia tăng hàm lượng vô định hình giúp dẫn truyền ion Li^+ tốt hơn, PVdF-HFP còn giúp tăng cường tính chất cơ học giúp hình thành màng điện giải. Ngoài ra, PVdF-

HFP chứa thành phần Fluor (F) trong nhóm HFP nên có độ âm điện lớn, điều này giúp các ion Li^+ dễ dàng di chuyển trong pha vô định hình, dẫn đến khả năng dẫn ion được cải thiện. Tuy nhiên, khi hàm lượng PVdF-HFP tăng dần, điện trở bề mặt của màng SPE tăng dần, dẫn đến độ dẫn ion giảm. Theo Yang (2022), khi tăng hàm lượng PVdF-HFP dẫn đến tính chất điện hóa không ổn định do phản ứng khử hydro bởi flour diễn ra, do đó tỷ lệ 1:1:1 là tốt nhất (Yang et al., 2022).



Hình 11. Đường cong phóng sạc của vật liệu LFP ở các tốc độ dòng khác nhau với với màng điện giải có tỉ lệ lần lượt a) 1:1:1, b) 1:2:2 – 25% LiTFSI; c) Dung lượng riêng phóng của vật liệu LFP ở các tốc độ dòng khác nhau với màng tỉ lệ 1:1:1 và 1:2:2 – 25% LiTFSI.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, màng điện giải polymer được tạo ra thành công với tỉ lệ muối LiTFSI tối ưu phối trộn với hai tỉ lệ polymer 1:1:1 và 1:2:2 là 25% LiTFSI. Pin cúc áo sử dụng tỉ lệ polymer 1:1:1 – 25% LiTFSI có khả năng phóng sạc tốt hơn tỉ lệ polymer 1:2:2 – 25% LiTFSI, dung lượng riêng ở tốc độ C/10 đạt 100,9 mAh/g ở chu kỳ đầu và hiệu

suất đạt 99% trong 50 chu kỳ và phóng ở tốc độ cao 1C cho dung lượng đạt 50,6 mAh/g. Sự sụt giảm dung lượng của tỉ lệ 1:1:1 – 25% LiTFSI cũng thấp hơn với khả năng duy trì dung lượng là 94,35%.

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

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

- Dhatarwal, P., & Sengwa, R. J. (2018). Influence of solid polymer electrolyte preparation methods on the performance of (PEO–PMMA)–LiBF₄ films for lithium-ion battery applications. *Polymer Bulletin*, 75(12), 5645-5666. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2354-6>
- Gohel, K., & Kanchan, D. K. (2018). Ionic conductivity and relaxation studies in PVDF-HFP: PMMA-based gel polymer blend electrolyte with LiClO₄ salt. *Journal of Advanced Dielectrics*, 8(01), 1850005. <https://doi.org/10.1142/S2010135X18500054>
- Li, Z., Fu, J., Zhou, X., Gui, S., Wei, L., Yang, H., & Guo, X. (2023). Ionic conduction in polymer-based solid electrolytes. *Advanced Science*, 10(10), 2201718. <https://doi.org/10.1002/advs.202201718>
- Luo, S., Liu, X., Gao, L., Deng, N., Sun, X., Li, Y., & Kang, W. (2022). A review on modified polymer composite electrolytes for solid-state lithium batteries. *Sustainable Energy & Fuels*, 6(22), 5019-5044. <https://doi.org/10.1039/D2SE01093C>
- Ngai, K. S., Ramesh, S., Ramesh, K., & Juan, J. C. (2016). A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications. *Ionics*, 22, 1259-1279. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1756-4>
- Qin, H. K., Holguin, K., Mohammadiroudbari, M., Huang, J., Kim, E. Y. S., Hall, R., & Luo, C. (2021). Strategies in structure and electrolyte design for high-performance lithium metal batteries. *Advanced Functional Materials*, 31(15), 2009694. <https://doi.org/10.1002/adfm.202009694>
- Ravi, M., Kim, S., Ran, F., Kim, D. S., Lee, Y. M., & Ryou, M. H. (2021). Hybrid gel polymer electrolyte based on 1-methyl-1 Propylpyrrolidinium Bis (Trifluoromethanesulfonyl) imide for flexible and shape-variant lithium secondary batteries. *Journal of Membrane Science*, 621, 119018. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.119018>
- Seidl, L., Grissa, R., Zhang, L., Trabesinger, S., & Battaglia, C. (2022). Unraveling the voltage-dependent oxidation mechanisms of poly (ethylene oxide)-based solid electrolytes for solid-state batteries. *Advanced Materials Interfaces*, 9(8), 2100704. <https://doi.org/10.1002/admi.202100704>
- Shi, J., Yang, Y., & Shao, H. (2018). Co-polymerization and blending based PEO/PMMA/P (VDF-HFP) gel polymer electrolyte for rechargeable lithium metal batteries. *Journal of Membrane Science*, 547, 110. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.033>
- Wang, J., Zhang, Y., Chen, Z., Fan, S., Zhang, Q., Zhang, Y., & Chi, Q. (2024). Polymer solid electrolytes with ultra-stable cycles and high-capacity retention for all-solid-state Li-metal battery. *Chemical Engineering Journal*, 492, 152222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152222>
- Wang, H., Sheng, L., Yasin, G., Wang, L., Xu, H., & He, X. (2020). Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 33, 188-215. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.08.014>
- Xue, Z., He, D., & Xie, X. (2015). Poly (ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(38), 19218-19253. <https://doi.org/10.1039/C5TA03471J>
- Yang, M., Zhao, B., Li, J., Li, S., Zhang, G., Liu, S., & Liu, H. (2022). Modified poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) polymer electrolyte for enhanced stability and polymer degradation inhibition toward the Li metal anode. *ACS Applied Energy Materials*, 5(7), 9049-9057. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01505>
- Ye, X., Liang, J., Hu, J., Wu, D., Li, Y., Ouyang, X., & Liu, J. (2023). An ultra-thin polymer electrolyte for 4.5 V high voltage LiCoO₂ quasi-solid-state battery. *Chemical Engineering Journal*, 455, 140846. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140846>