

**STUDY OF PHASE - SEPARATION PVDF - POLYMER
BLEND GELLED WITH IONIC-LIQUID FOR
LITHIUM RECHARGEABLE BATTERY**

NOR FAZILA BINTI MAHAMAD YUSOFF

**MASTER OF SCIENCE
UNIVERSITI MALAYSIA TERENGGANU
2016**

**STUDY OF PHASE-SEPARATION PVDF - POLYMER
BLEND GELLED WITH IONIC-LIQUID FOR
LITHIUM RECHARGEABLE BATTERY**

NOR FAZILA BINTI MAHAMAD YUSOFF

**Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirement for the
Degree of Master of Science in the School of Ocean Engineering
Universiti Malaysia Terengganu**

August 2016

Abstract of thesis presented to the Senate of Universiti Malaysia Terengganu in fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science

STUDY OF PHASE-SEPARATION PVDF – POLYMER BLEND GELLED WITH IONIC-LIQUID FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERY

NOR FAZILA BINTI MAHAMAD YUSOFF

AUGUST 2016

Main supervisor : Nurul Hayati Binti Idris, Ph.D.

School : School of Ocean Engineering

PVDF-polymer blend membranes were successfully prepared by using the phase-separation method. PVDF/PMMA denoted as System 1 and PVDF/PEMA denoted as System 2 membranes were added with salicylic acid as a foaming agent to produce a porous structure within the polymer blend matrices. An ionic-liquid mixture of 1-ethyl-3 methyl imidazolium trifluoromethanesulfonyl imide (EMITFSI) and lithium bis-trifluoromethylsulfonyl imide (LiTFSI) was used to activate the PVDF- polymer membranes. From the scanning electron microscope image, the PVDF- polymer blend membrane showed a porous structure, which leads to a high electrolyte uptake. For System 1, sample S1-E90 exhibited a high ionic conductivity of $3.10 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature, high lithium-ion transference number (0.7922) and wide electrochemical stability window (4.3 V). For System 2, the ionic conductivity of sample S2-E70 was $1.26 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at 303 K. Electrochemical stability window for this sample was 5.1 V and the lithium ion transference number was 0.6952. All membranes were characterized by using different types of instruments including; X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy,

differential scanning calorimetry, and scanning electron microscopy. Then, these membranes were also tested using an ionic liquid mixture of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF₄)/LiTFSI and 1-butyl-1-methylpyrrolidone trifluoromethyl sulfonyl imide (BMPyrTFSI)/LiTFSI; respectively. The ionic conductivity of samples S1-E90/BMIMBF₄/LiTFSI and S1-E90/BMPyrTFSI/LiTFSI were $1.17 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ and $8.87 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$; respectively. For samples S2-E70/BMIMBF₄/LiTFSI and S2-E70/BMPyrTFSI/LiTFSI, the ionic conductivities were $4.20 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ and $5.31 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$; respectively. The lithium-ion transference number for S1-E90 using BMPyrTFSI/LiTFSI is 0.3578 and BMIMBF₄/LiTFSI is 0.6466. For S2-E70, lithium ion transference number by using BMPyrTFSI/LiTFSI and BMIMBF₄/LiTFSI are 0.3578 and 0.2664; respectively. These samples exhibit high electrochemical stability window ranging from 4-5 V. The electrochemical performances were evaluated by fabricating it with Li-metal and LiFePO₄ as a half-cell. The discharge capacity and coulombic efficiency for these samples are satisfactory and can be improved before it can be used in practical application.

Abstrak tesis yang dikemukakan kepada Senat Universiti Malaysia Terengganu
sebagai memenuhi keperluan untuk Ijazah Sarjana Sains

**KAJIAN KAEDAH PEMISAHAN-FASA PVDF-POLIMER CAMPURAN
DIGELKAN DENGAN CECAIR IONIK UNTUK
BATERI LITIUM BOLEH CAS SEMULA**

NOR FAZILA BINTI MAHAMAD YUSOFF

OGOS 2016

Penyelia Utama : Nurul Hayati Binti Idris, Ph.D.

Pusat Pengajian : Pusat Pengajian Kejuruteraan Kelautan

PVDF- polimer membran telah berjaya disediakan dengan menggunakan kaedah pemisahan-fasa. PVDF/PMMA diwakilkan sebagai Sistem 1 dan PVDF/PEMA sebagai Sistem 2 telah ditambah dengan asid salisilik sebagai agen berbuih untuk menghasilkan struktur berliang dalam matrik polimer campuran. Campuran cecair ionik 1-etil-3 metil imidazolium trifluoromethanesulfonil imide (EMITFSI) dan litium bis-trifluorometilsulfonil imide (LiTFSI) telah digunakan untuk mengaktifkan membran PVDF polimer. Berdasarkan imej daripada mikroskop pengimbasan electron, gabungan membran PVDF polimer menunjukkan struktur berliang yang membawa kepada pengambilan elektrolit yang tinggi. Bagi Sistem 1, sampel S1-E90 menunjukkan kekonduksian ionik yang tinggi, iaitu $3.10 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pada suhu bilik, dengan bilangan pemindahan ion litium yang tinggi (0.7922) dan tingkap kestabilan elektrokimia luas (4.3 V). Bagi Sistem 2, kekonduksian ionik bagi sampel S2-E70 adalah $1.26 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pada 303 K. Tingkap kestabilan elektrokimia bagi sampel ini adalah 5.1 V dan bilangan pemindahan ion litium adalah 0.6952. Semua

membran telah dicirikan dengan menggunakan pelbagai jenis instrumen termasuk; sinar pembelauan-X, spektroskopi inframerah transformasi Fourier, kalorimeter pengimbasan kebezaan, dan mikroskop imbasan elektron. Kemudian, setiap membran ini telah diuji dengan menggunakan cecair-ionik 1-butyl-3-metilimidazolium tetrafluoroborate ($\text{BMIMBF}_4/\text{LiTFSI}$) dan 1-butyl-1-metilpyrrolidone trifluorometil sulfonil imide ($\text{BMPyrTFSI}/\text{LiTFSI}$). Kekonduksian ionik bagi sampel S1-E90/ $\text{BMIMBF}_4/\text{LiTFSI}$ dan S1-E90/ $\text{BMPyrTFSI}/\text{LiTFSI}$ masing-masing adalah $1.17 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ dan $8.87 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Bagi sampel S2-E70/ $\text{BMIMBF}_4/\text{LiTFSI}$ dan S2-E70/ $\text{BMPyrTFSI}/\text{LiTFSI}$, kekonduksian ionik masing-masing adalah $4.20 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ dan $5.31 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Bilangan pemindahan ion litium bagi S1-E90 menggunakan $\text{BMPyrTFSI}/\text{LiTFSI}$ adalah 0.3578 dan $\text{BMIMBF}_4/\text{LiTFSI}$ adalah 0.6466. Untuk S2-E70, jumlah pemindahan ion litium dengan menggunakan $\text{BMPyrTFSI}/\text{LiTFSI}$ dan $\text{BMIMBF}_4/\text{LiTFSI}$, masing-masing adalah 0.3578 dan 0.2664. Sampel ini juga mempunyai tingkat kestabilan elektrokimia yang tinggi di antara 4 -5 V. Prestasi keupayaan elektrokimia telah diuji dengan fabrikasi dengan logam Li dan LiFePO_4 sebagai separuh-sel dan boleh dipertingkatkan sebelum ia boleh digunakan di dalam aplikasi praktikal.