THE EFFECT OF $LiClO_4$ CONCENTRATION ON 3D PRINTED POLYURETHANE ACRYLATE GEL POLYMER ELECTROLYTES FABRICATED VIA STEREOLITHOGRAPHY

MUHAMMAD FAISHAL BIN NORJELI

UNIVERSITI SAINS ISLAM MALAYSIA

THE EFFECT OF $LiClO_4$ CONCENTRATION ON 3D PRINTED POLYURETHANE ACRYLATE GEL POLYMER ELECTROLYTES FABRICATED VIA STEREOLITHOGRAPHY

Muhammad Faishal Bin Norjeli

Thesis submitted in partial fulfilment for the degree of
MASTER OF SCIENCE

UNIVERSITI SAINS ISLAM MALAYSIA

April 2024

AUTHOR DECLARATION

I hereby declare that the work in this thesis is my own except for quotations and summaries which have been duly acknowledged.

Date: 20 March 2024

Signature:
Name : Muhammad Faishal Bin Norjeli
Matric No: 3201060

APPROVAL FOR SUBMISSION

I certify that this report entitled **"THE EFFECT OF $LiClO_4$ CONCENTRATION ON 3D PRINTED POLYURETHANE ACRYLATE GEL POLYMER ELECTROLYTES FABRICATED VIA STEREOLITHOGRAPHY"** was prepared by **MUHAMMAD FAISHAL BIN NORJELI** that has met the required standard for submission in partial fulfillment of the requirements for the award of Master of Science

Approved by,

Dr. Mohd Ifwat Bin Mohd Ghazali
Senior Lecturer
Faculty Science and Technology
Universiti Sains Islam Malaysia

DR MOHD IFWAT BIN MOHD GHAZALI
Faculty of Science and Technology
University Sains Islam Malaysia
Date: 22 March 2024

ACKNOWLEDGEMENT

First and foremost, praise to Allah for his blessing to allow me to complete this thesis report entitled " The Effect of $LiClO_4$ Concentration On 3D Printed Polyurethane Acrylate Gel Polymer Electrolytes Fabricated Via Stereolithography."

Special mention goes to my enthusiastic supervisor, Dr. Mohd Ifwat Mohd Ghazali. This work would not have been possible without his guidance, support, and encouragement. I am grateful to my co-supervisor Dr Nadrah Md Yatim for her insightful feedback and constructive suggestions, which greatly contributed to the completion of this thesis. Besides, profound gratitude goes to my SMART research group member, especially Ahmad Adnan for his help during this study.

I would like to thank Biasiswa Kerajaan Negeri Sabah (BKNS) for the scholarship they gave to me throughout my Master's studies period.

Finally, I want to thank my parents, Mr. Norjeli and Mrs. Yeni, and my other family members for their support. They all keep me going, and this thesis would not have been possible without them.

ABSTRAK

Untuk memenuhi permintaan bateri berprestasi tinggi dan padat untuk elektronik mudah alih, percetakan 3D boleh dimanfaatkan untuk meningkatkan prestasi elektrolit polimer. Kerja ini menyediakan kaedah fabrikasi baharu untuk elektrolit polimer gel (GPEs) melalui penyepaduan pencetakan 3D stereolitografi (SLA) ke dalam proses fabrikasi tanpa mengurangkan prestasi GPEs. GPEs telah dibuat dengan melarutkan kepekatan litium perklorat ($LiClO_4$) yang berbeza (0-25 wt.%) ke dalam larutan poliuretana akrilat (PUA) dan dimetilformamida (DMF), kemudian dicetak menggunakan kaedah SLA.

Ciri-ciri elektrik, morfologi dan terma GPEs dikaji melalui spektroskopi impedans elektrokimia (EIS), inframerah transformasi Fourier (FTIR), analisis pembelauan sinar-X (XRD), analisis termogravimetrik (TGA), kalorimetri pengimbasan pembezaan (DSC) dan pengimbasan mikroskop elektron (SEM). GPEs bercetak 3D mempamerkan kekonduksian ionink yang tinggi pada 1.24×10^{-3} S cm^{-1} pada kepekatan $LiClO_4$ yang rendah (10 wt.%). Hasilnya adalah selaras dengan bilangan ion bebas dan pecahan amorf yang ditentukan oleh penyahkonvolusian FTIR dan XRD kerana kedua-duanya menunjukkan nilai tertinggi pada 10 wt.% $LiClO_4$. Selain itu, penambahan $LiClO_4$ ke dalam matriks polimer GPEs menyebabkan pergeseran dalam kumpulan berfungsi uretana, eter, dan karbonil. GPE 3D adalah stabil dari segi haba sehingga mencapai suhu sekitar 300 ^oC.

Memandangkan 10 wt.% sampel mempunyai prestasi terbaik, formulasi untuk 10 wt.% telah digunakan dalam membuat GPEs struktur 3D untuk menguji kebolehcetakannya yang merupakan ciri terpenting untuk pencetakan 3D. Formulasi tersebut berjaya dicetak kepada tiga reka bentuk berbeza; struktur sarang lebah, *interdigated* dan *scaffold* yang menunjukkan bahawa penyepaduan pencetakan 3D ke dalam fabrikasi GPEs telah berjaya. Keupayaan untuk membina struktur 3D elektrolit adalah penting kerana ia boleh meningkatkan prestasi bateri dengan ketara dengan menyediakan kawasan sentuhan yang lebih besar dengan elektrod.

ABSTRACT

To address the demand for high-performance and compact batteries for portable electronics, 3D printing could be leveraged to enhance the polymer electrolytes performance. This work provides a new fabrication method for gel polymer electrolytes (GPEs) through the integration of stereolithography (SLA) 3D printing into the fabrication process while maintaining the GPEs performance. The GPEs were fabricated by dissolving different lithium perchlorate ($LiClO_4$) concentrations (0-25 wt.%) into polyurethane acrylate (PUA) and dimethylformamide (DMF) solution, printed using the SLA method, and then studied the impact of $LiClO_4$ towards the GPEs performance.

The electrical, morphological, and thermal characteristics of the GPEs were characterized through Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction analysis (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscope (SEM). The 3D printed GPEs exhibited high ionic conductivity at 1.24×10^{-3} S cm^{-1} at low $LiClO_4$ concentration (10 wt.%). The result was in line with the number of free ions and amorphous fraction determined by FTIR deconvolution and XRD respectively as both showed the highest value at 10 wt.% $LiClO_4$. Besides, the addition of $LiClO_4$ into GPEs polymer matrix causes a shift in urethane, ether, and carbonyl functional groups. The 3D GPEs were thermally stable until it reached a temperature of around 300 ^{o}C.

As 10 wt.% sample was determined to have the best performance, the formulation was used to fabricate 3D structure GPEs to test its printability which is the most important characteristic for 3D printing. The formulation was successfully printed into three different designs; honeycomb, interdigated, and scaffold structures which indicates that the integration of 3D printing into GPEs fabrication was successful. The ability to construct 3D structures of electrolytes is important as it can significantly improve battery performance by providing a larger contact area with electrodes.

امللخص

ولتلبية الطلب على البطاريات المدمجة وعالية الأداء للإلكترونيات المحمولة، يمكن الاستفادة من الطباعة ثلاثية الأبعاد لتعزيز أداء إلكتروليتات البوليمر .يوفر هذا العمل طريقة تصنيع جديدة لإلكتروليتات البوليمر الهلامية في عملية التصنيع مع (SLA) من خلال دمج الطباعة ثلاثية الأبعاد للطباعة الحجرية المجسمة (GPEs) عن طريق إذابة تركيزات مختلفة من بيركلورات الليثيوم GPEs تم تصنيع .GPEs الحفاظ على أداء وثنائي ميثيل فورماميد (PUA) في محلول أكريليت البولي يوريثين (٪بالوزن 25–0) ($LiClO_4$) أداء GPEs على $LiClO_4$ ثم دراسة تأثير ،SLA وطباعتها باستخدام طريقة ،(DMF).

من خلال التحليل الطيفي للمقاومة GPEs تم تمييز الخصائص الكهربائية والمورفولوجية والحرارية لـ وتحليل حيود الأشعة السينية (FTIR) وتحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (EIS) الكهروكيميائية و (DSC) وقياس السعرات الحرارية للمسح التفاضلي (TGA) وتحليل قياس الوزن الحراري (XRD) المطبوعة ثلاثية الأبعاد موصلية أيونية عالية عند 1.24 GPEs أظهرت .(SEM) المجهر الإلكتروني الماسح منخفض)10٪ بالوزن .(وكانت النتيجة متوافقة مع عدد $LiClO_4$ عند تركيز S cm–1 $\times 10^{-3}$ على التوالي XRDو FTIR *deconvolution* الأيونات الحرة والجزء غير المتبلور المحدد بواسطة $LiClO_4$ علاوة على ذلك، تؤدي إضافة .$LiClO_4$ حيث أظهر كلاهما أعلى قيمة عند 10 %بالوزن إلى حدوث تحول في المجموعات الوظيفية لليوريثان والإيثر والكربونيل .كانت GPEs إلى مصفوفة البوليمر ثلاثية الأبعاد مستقرة حرارياً حتى وصلت إلى درجة حرارة حوالي 300 درجة مئوية GPEs.

نظرًا لأنه تم تحديد عينة بنسبة 10٪ بالوزن للحصول على أفضل أداء، فقد تم استخدام التركيبة لتصنيع نماذج ثلاثية الأبعاد لاختبار قابليتها للطباعة والتي تعد أهم خاصية للطباعة ثلاثية الأبعاد .تمت طباعة GPEs الصيغة بنجاح في ثلاثة تصاميم مختلفة؛ هياكل قرص العسل والمتداخلة والسقالات مما يشير إلى أن دمج كان ناجحًا .تعد القدرة على بناء هياكل ثلاثية الأبعاد من GPEs الطباعة ثلاثية الأبعاد في تصنيع الإلكتروليتات أمرًا مهمًا لأنها يمكن أن تحسن أداء البطارية بشكل كبير من خلال توفير مساحة اتصال أكبر مع الأقطاب الكهربائية.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

LIST OF EQUATIONS

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

3D	Three dimensional
GPEs	Gel polymer electrolytes
AM	Additive manufacturing
DMF	Dimethylformamide
EIS	Electrical impedance spectroscopy
FTIR	Fourier transform infrared
SEM	Scanning electron microscopy
XRD	X-ray powder diffraction
DSC	Differential scanning calorimetry
PUA	Polyurethane acrylate
S/cm	Siemen per centimeter
TNM	Transference number
FWHM	Full width at half maximum