

PENAMBAHAN TiO_2 DALAM PEMBUATAN LEMBARAN POLIMER ELEKTROLIT BERPENGARUH TERHADAP KONDUKTIVITAS DAN KINERJA BATERAI LITHIUM

TITIK LESTARININGSIH[†], QOLBY SABRINA, NURHALIS MAJID

*Pusat Penelitian LIPI,
Kawasan PUSPITEK Serpong Gd. 440-442 Tangerang Selatan*

Abstrak. Lembaran polimer elektrolit yang berisi kombinasi *poly (vinylidene fluoride- hexafluoropropylene)* (PVdF-HFP) sebagai polimer, titanium oksida (TiO_2) sebagai filler dan *litium bis(oxalato) borate* (LiBOB) komersial sebagai garam lithium telah dibuat dengan metoda *casting*. Karakterisasi lembaran elektrolit dilakukan menggunakan *scanning electron microscopy* (SEM) untuk melihat struktur morfologi lembaran, *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) untuk mengukur nilai konduktifitas lembaran. Selanjutnya pengukuran *Cyclic Voltametry* (CV) dan *Charge Discharge* (CD) dilakukan untuk mengukur kinerja sel baterai. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa penambahan TiO_2 sebesar 2% sebagai filler akan meningkatkan nilai konduktivitas ion, meningkatkan sifat reversibilitas dan kemampuan sebagai baterei dalam menyimpan energi paling optimal.

Kata kunci: garam LiBOB, Polimer PVdF HFP, TiO_2 , SEM, konduktivitas

Abstract. The sheets of polymer electrolyte containing poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF HFP) as polymers, titanium oxide (TiO_2) as a filler and lithium bis(oxalato) borate (LiBOB) commercial as lithium salts have been made by the method of casting. Characterizations of the electrolyte sheet were done using scanning electron microscopy (SEM) to see morphological structure of the piece, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for measuring the conductivity of sheets. In order measuring Cyclic Voltametry (CV) and Charge Discharge (CD) have been done to show battery cell perform. The results showed that the effect of the addition of 2% TiO_2 as filler would increase the value of the ion conductivity, increasingly reversibility and capabilities as batteries in energy storage.

Keywords: LiBOB salt, PVdF HFP polymer, TiO_2 filler, SEM, Conductivity

1. Pendahuluan

Baterai lithium memiliki kelemahan dalam sifatnya yang reaktif terhadap air atau uap air, akibatnya dalam perakitan baterai harus bebas air. Elektrolit yang banyak digunakan saat ini adalah garam lithium yang dilarutkan dalam larutan organik polar. Penggunaan polimer padat sebagai elektrolit memiliki kelebihan dalam hal stabilitas elektrokimia yang baik terhadap oksidasi dan reduksi pada elektroda Li, stabilitas thermal yang memadai, kemudahan dalam proses pabrikasi, fleksibel, ringan, dan elastik. Elektrolit padat tersusun atas polimer sebagai matrik, garam lithium sebagai pembawa muatan dan sering kali ditambah plastisizer untuk meningkatkan konduktivitas ionik dari polimer. Pada elektrolit polimer, ion bergerak pada inter dan intrapolimer diantara sisi koordinasi yang ditunjang dengan fleksibilitas rantai utama dan rantai samping polimernya [1].

Poly(vinylidene fluoride - hexafluoropropylene) PVdF-HFP tidak mudah larut dalam cairan elektrolit (biasanya karbonat) disebabkan kuatnya tarikan elektron oleh gugus (-C-F), sehingga menghasilkan stabilitas elektrokimia yang baik [2]. PVdF-HFP juga memiliki konstanta dielektrik yang tinggi ($\epsilon_r=8,4$) yang membantu dalam ionisasi lebih besar dari garam Li, sehingga meningkatkan konsentrasi muatan [4]. Dalam polimer HFP berperan mengurangi kristalinitas,

[†] email: titi013@lipi.go.id/lestaringsih25.tl@gmail.com

menambah daya larut dalam aseton dan menurunkan suhu leleh [3]. PVdF-HFP sebagai dasar polimer elektrolit juga memiliki stabilitas interface terhadap Li metal [5].

TiO₂ dalam elektrolit polimer berperan dalam meningkatkan konduktivitas ionik dan transfer jumlah kation. Penambahan TiO₂ ke dalam matriks polimer PVdF-HFP mampu meningkatkan kekuatan mekanik dan menjaga karakter polimer pada kandungan filler yang tinggi. Stabilitas elektrokimia yang sangat baik dari elektrolit polimer dicapai dengan komposisi berat TiO₂ 10-60%. Migrasi ion dipromosikan oleh TiO₂ dengan konstanta dielektrik tinggi yang berasal dari sifat dipol yang melekat. Berkaitan dengan peran ini TiO₂ dapat mengurangi agregasi ion dalam medium elektrolit yang berasal dari bahan dielektrik dan interaksi kimia antara TiO₂ dan PVdF-HFP[6].

Struktur membran berpori menentukan konduktivitas ionik dan sebagai solusi kebocoran dari elektrolit polimer berpori[7]. Membran ideal untuk elektrolit polimer berdasarkan PVdF-HFP harus memiliki porositas tinggi dan diameter pori yang kecil dengan distribusi ukuran pori sempit. Porositas harus sekitar 80% dan diameter pori harus <1 µm [8]. Struktur membrane berpori menjadi penting untuk kinerja polimer elektrolit yang baik [9].

Beberapa peneliti sebelumnya telah melakukan penelitian tentang pengaruh penambahan TiO₂ dalam polimer PVdF- HFP seperti yang telah disebutkan diatas. Makalah ini membahas pengaruh penambahan TiO₂ pada pembuatan lembaran polimer elektrolit dari campuran polimer PVdF- HFP dan garam elektrolit LiBOB untuk aplikasi baterai lithium.

2. Bahan dan Metode

Bahan yang digunakan untuk membuat lembaran elektrolit adalah *poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)* (PVdF-HFP) dari Sigma Aldrich sebagai polimer, *lithium bis(oxalate) borat* (LiBOB) dari Sigma Aldrich sebagai garam lithium dan *titanium oxida* (TiO₂) dari Merck sebagai aditif (*filler*). Sebagai pelarut digunakan *N,N-dimethylacetamide* (DMAC) dari Merck karena bahan bahan yang digunakan dalam eksperimen ini mudah larut dengan baik. Bahan yang digunakan untuk uji setengah sel dengan *coin cell* adalah *lithium* fero fospat (LiFePO₄) komersial sebagai katoda dan *lithium* metal sebagai anoda sedangkan lembaran polimer elektrolit ini berfungsi sebagai separator sekaligus elektrolit.

Lembaran polimer elektrolit dibuat dengan metode *solution casting*. Tahap pertama dalam pembuatan lembaran adalah dengan membuat *slury* (larutan kental) dengan melarutkan garam elektrolit LiBOB dan *additive* (TiO₂) ke dalam pelarut DMAC melalui proses *mixing* hingga larut dengan variasi komposisi seperti pada tabel 1. Proses *mixing* dilakukan diatas *hot plate* dengan bantuan *magnetic stirrer* pada suhu 70-80°C dengan kecepatan 240 rpm. Tahap berikutnya, larutan campuran tersebut ditambahkan PVdF-HFP dengan komposisi seperti pada tabel 1 sebagai matriks polimer dengan proses yang sama hingga terbentuk *slury*. *Slury* yang dihasilkan kemudian di *casting* pada papan/subtrat gelas kemudian dibiarkan hingga mengering pada kondisi suhu kamar.

Tabel 1. Komposisi sampel untuk lembaran polimer elektrolit.

Nama Sampel	Komposisi Material Elektrolit		
	Polimer	TiO_2	LiBOB komersial
P1	70 %	0 %	30 %
P2	70 %	2 %	28 %
P3	70 %	5 %	25 %

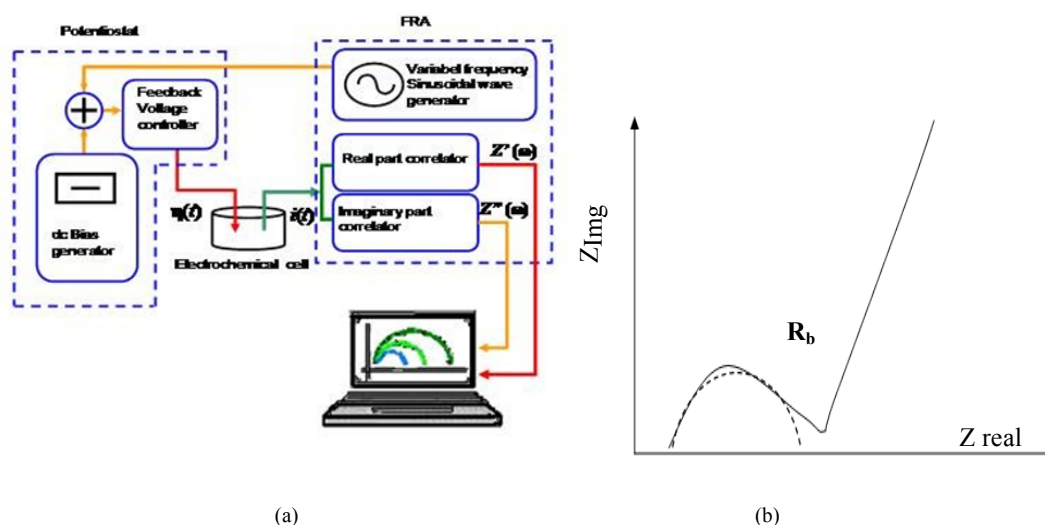
Karakterisasi lembaran polimer elektrolit pada penelitian ini menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) untuk mengamati interaksi elektron maupun ion yang berpindah pada komponen sel selama reaksi elektrokimia [3]. Alat yang digunakan adalah LCR meter, HIOKI 3532150 *chemical impedance meter*. Morfologi lembaran polimer elektrolit diamati menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) 20 kV dengan perbesaran 100x dan 500x.

Pembuatan sel baterai dilakukan untuk mengukur kinerja lembaran polimer elektrolit yang telah dibuat. Sel baterai terdiri dari anoda, katoda, separator dan elektrolit. Lembaran elektrolit polimer yang sudah dibuat, berperan sebagai separator dan elektrolit. LiFe_2PO_4 digunakan sebagai katoda dan Li metal sebagai anoda. Pembuatan sel baterai ini dilakukan di dalam *glove box* dan selanjutnya dilakukan pengujian *Cyclic Voltammetry* (CV) dan *charge discharge* menggunakan alat WBCS3000, *automatic battery cyclers*.

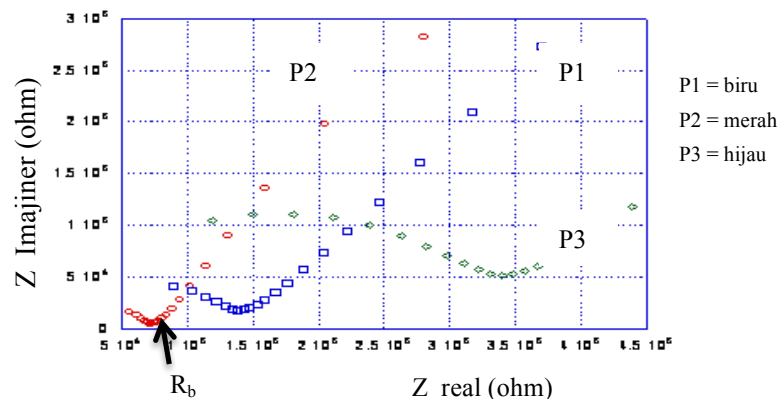
3. Hasil dan Diskusi

EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

Skematik pengukuran dengan EIS dapat dilihat pada gambar 1a. Alat uji konduktivitas (HIOKI 3532-50) akan menghasilkan data-data dari hasil respon sampel terhadap rentang frekuensi yang diberikan berupa nilai impedansi real (Z') dan impedansi imajiner (Z''). Jika diplot antara Z' dan Z'' maka akan dihasilkan kurva Nyquist seperti gambar 1b. Rentang frekuensi yang digunakan pada pengujian (10Hz – 100kHz). Perhitungan konduktivitas dilakukan dengan interpretasi pola busur setengah lingkaran yang terbentuk, dimana akan didapatkan nilai R_b (*bulk resistance*).


Gambar 1. (a) Skematik pengukuran dengan EIS (b) kurva Nyquist

Hasil pengukuran impedansi menggunakan alat LCR meter dalam bentuk grafik *impedansi* ditampilkan pada gambar 2. Konduktifitas ionik untuk sistem lembaran polimer elektrolit dapat dihitung dengan menggunakan persamaan $\tau = t / (R_b \cdot A)$, dimana τ adalah konduktifitas ionik, t adalah ketebalan sampel (cm), R_b adalah hambatan yang terukur dan A adalah luas penampang sampel (cm²) pada kontak dengan stainless steel plate dari alat LCR meter, yang berfungsi sebagai penahan elektroda (a blocking electrode). Nilai R_b didapatkan dengan menentukan garis semicircle yang memotong sumbu x. Terlihat pada gambar 2. menunjukkan bahwa nilai hambatan (R_b) pada sampel P2 yaitu sampel dengan komposisi 70 % polimer, 28 % garam LiBOB dan 2% TiO₂ adalah yang paling kecil.



Gambar 2. Grafik impedansi lembaran polimer elektrolit untuk sampel P1, P2 dan P3

Hal ini mengindikasikan bahwa sampel P2 mempunyai nilai konduktifitas terbesar bila dikaitkan dengan persamaan diatas. Nilai konduktifitas untuk masing – masing sampel ditampilkan pada tabel 2. Berdasarkan tabel 2. terlihat bahwa penambahan TiO₂ sangat mempengaruhi besarnya nilai konduktifitas. Berdasarkan penelitian ini menunjukkan bahwa nilai optimum penambahan TiO₂ yang dapat meningkatkan nilai konduktifitas adalah 2 %.

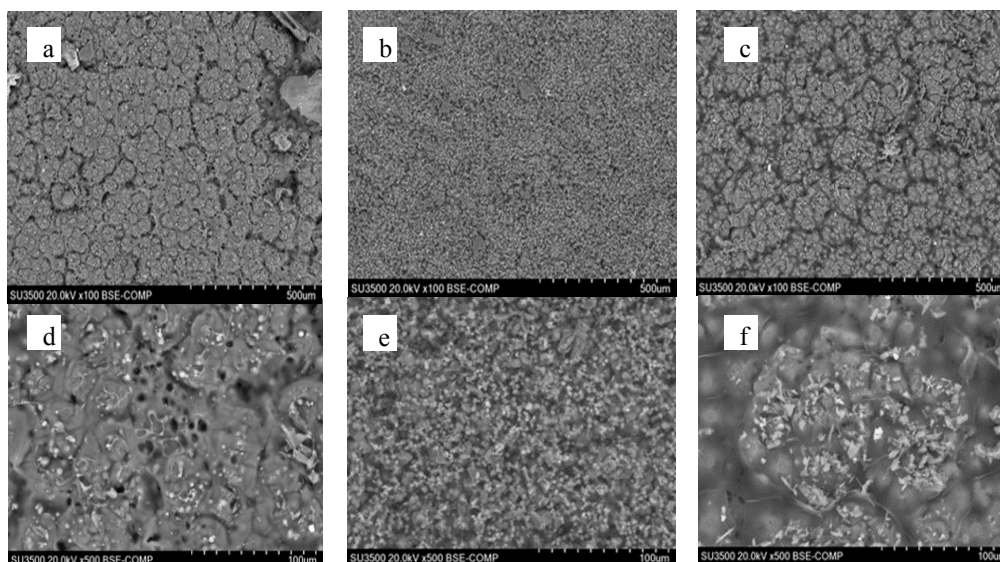
Tabel 2. Nilai Konduktivitas untuk sampel P1, P2 dan P3

Sampel	Tebal (cm) $\times 10^{-3}$	Luas /A (cm ²) $\times 10^{-3}$	R_b (Ω) $\times 10^{-5}$	$(R_b \times A)$ $\times 10^{-3}$	$\tau = (t/R_b A)$ $\times 10^{-6}$	τ (S/cm) $\times 10^{-6}$
P1	1,3	9,636	1,40	0,135	9,637	9,64
P2	1,3	9,636	0,75	0,072	17,988	1,79
P3	7,0	9,636	3,30	31,799	0,220	2,20

Analisa morfologi permukaan dengan SEM

Pengujian SEM dilakukan untuk mengidentifikasi morfologi permukaan secara kualitatif. Tujuan pengujian SEM adalah untuk mengetahui gambaran profil mikrostruktur dari lembaran polimer elektrolit yang berisi PVdF HFP, LiBOB dan TiO₂ dengan komposisi tertentu seperti yang tercantum pada tabel 1. Gambar 3 menunjukkan profil mikrostruktur untuk sampel P1, P2 dan P3. Tujuan dari penelitian ini adalah ingin mengetahui pengaruh penambahan TiO₂ dalam pembuatan lembaran polimer elektrolit. Dimana TiO₂ berfungsi untuk meningkatkan konduktivitas ionik, TiO₂ dapat mengurangi agregasi ion dalam medium elektrolit yang berasal dari bahan dielektrik dan interaksi kimia antara TiO₂ dan PVdF-HFP [6]. Dengan penambahan TiO₂ pada pembuatan lembaran elektrolit tersebut terlihat jelas peran TiO₂ seperti yang disajikan pada gambar 3a dan 3b dimana dengan penambahan TiO₂ akan mengurangi agregasi ion. Namun dengan penambahan

TiO_2 berlebih akan menyebabkan terjadinya agregasi ion sehingga akan menurunkan konduktivitas terlihat pada Gambar 3c. Penambahan TiO_2 sebagai aditif (*filler*) sebanyak 2 % memperlihatkan permukaan sampel terlihat halus, seragam serta berpori hal ini menggambarkan bahwa polimer, garam dan aditif lainnya yang digunakan mempunyai sifat kompatibel yang baik. Struktur membran berpori menjadi penting untuk kinerja polimer elektrolit yang baik [8]. Hal ini juga menunjukkan telah terbentuk fasa amorf dan terlarutnya garam lithium secara sempurna. Penambahan TiO_2 sebesar 10–60 % dapat menjaga kestabilan elektrokimia dari polimer elektrolit [6]. Sedangkan dalam makalah ini jumlah TiO_2 yang ditambahkan hanya sampai 5 %. Karena penambahan TiO_2 diatas 5 % akan merubah sampel lembaran polimer elektrolit seperti sampel tanpa penambahan TiO_2 , hal ini ditunjukan pada Gambar 3c menyerupai 3a dan 3f menyerupai 3d. Selain morfologi permukaan sampel, penambahan TiO_2 sebanyak 5% akan menurunkan konduktivitas juga. Sehingga variasi sampel untuk penambahan TiO_2 dalam makalah ini hanya dilakukan sampai penambahan TiO_2 sebesar 5 %.

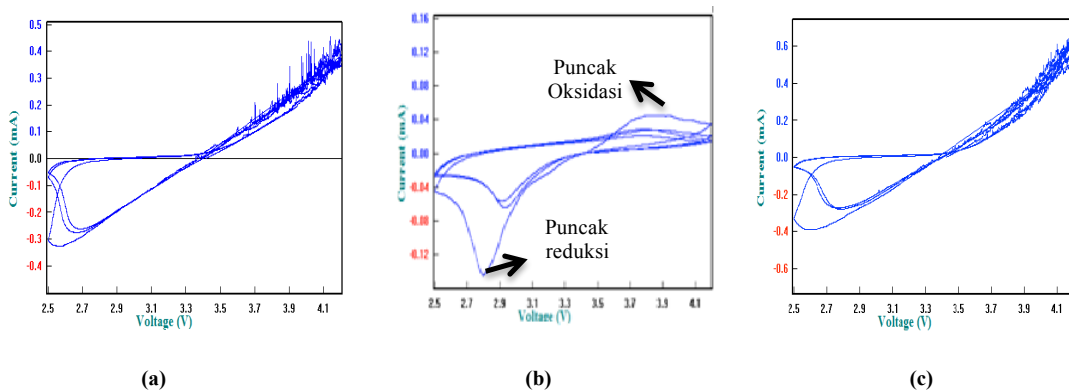


Gambar 3. Morfologi pori lembaran elektrolit (a) sampel P1, (b) Sampel P2 dan (c) Sampel P3 menggunakan SEM dengan perbesaran 20 kV x 100 dan 20 kV x 500

Analisa *Cyclic Voltammetry (CV)*

Pada pengujian *cyclic voltammetry*, lembaran polimer elektrolit ini berperan sebagai separator sekaligus sebagai elektrolit. Sebagai katoda digunakan lembaran *lithium fero phospat* dan anoda menggunakan lithium metal. Kurva CV merepresentasikan proses elektrokimia baterai pada saat proses pengisian dan pemakaian. Kurva CV terdiri dari 2 puncak yaitu puncak oksidasi pada daerah arus positif dan puncak reduksi pada daerah arus negatif. Pada saat pemakaian (*discharging*) terjadi proses interkalasi yaitu ion lithium bergerak dari anoda ke katoda atau disebut sebagai puncak reduksi. Sebaliknya pada saat pengisian (*charging*) terjadi proses deinterkalasi yaitu ion lithium bergerak dari katoda ke anoda atau disebut puncak oksidasi [10].

Dari Gambar 4. Dapat diketahui nilai arus dan tegangan saat terjadi reaksi oksidasi dan saat terjadi reaksi reduksi. Besarnya nilai voltase untuk sampel P1, P2 dan P3 saat terjadi reaksi oksidasi dan reduksi disajikan pada gambar 4.

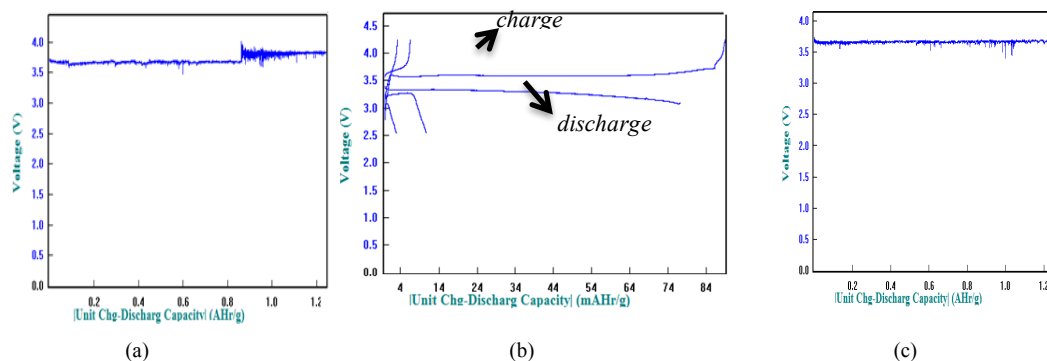


Gambar 4. Hubungan antara arus vs tegangan untuk sel $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ dengan lembaran polimer elektrolit : (A) pada sampel P1, (B) untuk sampel P2 dan (C) untuk sampel P3

Dalam makalah ini lembaran polimer elektrolit dengan penambahan TiO_2 sebanyak 2% gambar 4b (sampel P2) mempunyai sifat reversibilitas yang paling baik karena memperlihatkan bentuk kurva *cyclic voltametri* yang paling sempurna terbentuk puncak reduksi oksidasi dan memiliki jarak yang kecil antara puncaknya, maka semakin mudah ion lithium mengalami proses interkalasi-deinterkalasi.

Analisis Charge / Dishcharge

Pengujian *charge-discharge* dilakukan untuk mengetahui kemampuan suatu baterai dalam menyimpan energi. Pada pengujian *charge-discharge* terjadi proses mekanisme reaksi baterai ion lithium dimana pada saat charging di anoda, ion lithium berinterkalasi masuk ke *host* anoda sedangkan saat proses discharging terjadi de interkalasi ion lithium yang artinya ion lithium keluar dari *host* anoda. Baterai yang efisien seharusnya memiliki kapasitas *charge-discharge* yang sama, kemampuan menyimpan (kapasitas *charge*) harus sama dengan kemampuan mengeluarkan (kapasitas *discharge*). Dengan pengujian *charge-discharge* pada ketiga sampel didapatkan kurva seperti pada gambar 5. Hanya pada gambar 5b terlihat bahwa sel yang menggunakan sampel lembaran elektrolit dengan komposisi TiO_2 sebesar 2 % telah menunjukkan proses *charge-discharge* sempurna yaitu diperoleh kapasitas *charge* kurang lebih sebesar 84 mAh/g dan *discharge* kurang lebih 74 mAh/g. Besar kecilnya nilai kapasitas dipengaruhi oleh kemampuan anoda menyediakan tempat penyimpanan ion lithium dalam *layer host* anoda dan mampu mengembalikan secara keseluruhan saat baterai digunakan.



Gambar 5. Hubungan antara tegangan vs kapasitas untuk sel $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ dengan lembaran polimer elektrolit : (a) pada sampel P1, (b) untuk sampel P2 dan (c) untuk sampel P3.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil karakterisasi dapat disimpulkan bahwa pengaruh penambahan TiO₂ sebesar 2% sebagai *filler* dalam pembuatan lembaran elektrolit dengan komposisi 70 % polimer, 28 % garam LiBOB akan meningkatkan nilai konduktivitas ion, meningkatkan sifat reversibilitas dan kemampuan sebagai baterai dalam menyimpan energi dan sebaliknya untuk penambahan TiO₂ sebesar 5%. Sehingga polimer elektrolit dengan komposisi 70% polimer, 28% garam LiBOB dan 2% TiO₂ diharapkan dapat diaplikasikan sebagai polimer elektrolit dengan performa yang baik.

Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini.

Daftar Pustaka

1. Fauteux, D., Massucco, A., McLin, M. and Van Buren, M., *Lithium Polymer Electrolyte Battery Rechargeable*, Electrochimica Acta Vol. 40, No. 13-14, 1995, 2185-2190.
2. Li, G., Li, Z., Zhang, P., Zhang, H. and Wu, Y., *Research on a Gel Polymer Electrolyte for Li-Ion Batteries*, Pure Appl. Chem., Vol. 80, No. 11, 2008, 2553–2563.
3. Li, Z. H., Zhang, H. P., Zhang P. and Wu, Y. P., *Research Progress on P(VDF-HFP)-Based Porous-Gel Polymer Electrolytes*, Chinese Polymer Bulletin, No. 7, 2007, 8-16.
4. Chen, W., Liu, Y., Ma, Y. and Yang, W., *Improved Performance of Lithium Ion Battery Separator Enabled by Co-Electrospinning Polyimide/Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene) and The Incorporation of TiO₂-(2-Hydroxyethyl Methacrylate)*, Journal of Power Sources, Vol. 273, 2015, 1127–1135.
5. Choe, H. S., Carroll, B. G., Pasquariello, D. M. and Abraham, K. M., *Characterization of Some Polyacrylonitrile-Based Electrolytes*, Chemistry of Materials Vol. 9, 1997, 369-379.
6. Kim, K. M., Ko, J. M., Park, N. G., Ryu, K. S. and Chang, S. H., *Characterization of Poly(Vinylidene fluoride-Co-Hexafluoropropylene)-Based Polymer Electrolyte Filled With Rutile TiO₂ Nanoparticles*, Solid State Ionics Vol. 161, No. 1, 2003, 121-131.
7. Pampal, E.S., Stojanovsk, E., Simon, Kilic, B. A., *A Review of Nanofibrous Structures in Lithium Ion Batteries*, Journal of Power Sources Vol. 300, 2015, 199–215.
8. Deng, F., Wang, X., Heb, D., Hua, J., Gong, C., Ye, Y. S., Xie, X. and Xue, Z., *Microporous Polymer Electrolyte Based on PVDF/PEO Star Polymer Blends for Lithium Ion Batteries*, Journal of Membrane Science Vol. 491, 2015, 82–89.
9. Shi, Q., Yu, M. X., Zhou, X., Yan, Y. S. and Wan, C. R., *Structure and Performance of Porous Polymer Electrolytes Based on P(VDF-HFP) for Lithium Ion Batteries*, Journal of Power Sources Vol. 103, No. 2, 2002, 286-292.
10. Liu, C., Neale, Z.G. and Cao, G., *Understanding Electrochemical Potentials of Cathode Materials in Rechargeable Batteries*, Materials Today, Vol. 19, No. 2, 2016, 109–123.