

Peningkatan Konduktivitas Baterai Litium Besi Fosfat Dengan Polianilina Didoping Asam Format

Iman Rahayu¹, Rukiah¹, Diana Rakhmawaty Eddy¹, Atiek Rostika Noviyanti¹, Sahrul Hidayat²

¹Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jln. Raya Bandung-Sumedang km. 21, Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat 45363

²Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jln. Raya Bandung-Sumedang km. 21, Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat 45363

*Penulis korespondensi: iman.rahayu@unpad.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v6.n3.19092>

Abstrak: Beberapa tahun terakhir ini, baterai LiFePO₄ sangat banyak dipelajari karena sifatnya yang ramah lingkungan, stabil dan kapasitas teoritisnya yang cukup tinggi yaitu (170 mAh/g). Namun, tingkat kinerja elektrokimia yang rendah telah membatasi aplikasinya. Penyebab kinerja yang kurang baik adalah konduktivitas yang rendah. Salah satu cara untuk meningkatkan konduktivitasnya adalah dengan penambahan material konduktif. Polianilin (PANI) merupakan polimer yang memiliki konduktivitas cukup baik serta sintesisnya sederhana. Sifat listrik polianilin dapat dikontrol melalui *charge-transfer*, doping dan protonasi untuk dijadikan sebagai suatu material konduktif. Selain itu, penambahan dopan akan lebih efektif dalam meningkatkan konduktivitas baterai. Dopan yang digunakan berupa asam yaitu asam format. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk meningkatkan konduktivitas baterai litium besi fosfat dengan melapisi bahan katode menggunakan polimer konduktif polianilin didoping asam format. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode sintesis kimia polimer PANI melalui polimerisasi interfasial. Konduktivitas diukur menggunakan alat *four point probe* dan didapatkan konduktivitas tertinggi pada PANI yang didoping asam format pada konsentrasi 1,5 M dengan nilai konduktivitas sebesar 6,4616 S/cm sedangkan konduktivitas tertinggi pada katode yang dihasilkan yaitu 38,4367 S/cm dengan perbandingan komposisi PANI:LiFePO₄ 50:50 (g/g). Karakterisasi struktur, morfologi, dan konduktivitas PANI yang didoping asam format dan katode LiFePO₄-PANI masing-masing menggunakan FTIR, SEM, dan four point probe.

Kata kunci: baterai, LiFePO₄, polianilin, doping, asam format

Abstract: In recent years, LiFePO₄ batteries are widely studied due to their environmentally friendly, stable and high theoretical capacity (170 mAh / g). However, low electrochemical performance, low conductivity levels have limited the application. To increase its conductivity is adding a conductive material. Polyaniline (PANI) is a polymer that has good conductivity and simple synthesis. The electrical properties of polyaniline can be controlled by charge-transfer, doping and protonation to serve as a conductive material. The addition of dopants will be more effective in increasing the conductivity of the battery. The dopant used in the form of acid is formic acid. The purpose of this study was to improve the conductivity of lithium iron phosphate batteries by coating the cathode materials using polyaniline conductive polymers doped formic acid. The method used in this research is PANI polymer chemical synthesis method through interfacial polymerization. Conductivity was measured using a four point probe and the result is the highest conductivity of PANI doped with formic acid at concentration 1.5 M are 6.4616 S/cm and the highest conductivity of the cathode was 38.4367 S/cm with composition of PANI: LiFePO₄50:50 (w/w). The final characterization of the PANI doped with formic acid and the LiFePO₄cathode result was carried out by FTIR method for identify the functional group and SEM analysis to identify the presence of PANI in the final product LiFePO₄:PANI composite.

Keywords: LiFePO₄ battery, polyaniline, doping, formic acid

PENDAHULUAN

Baterai ion-litium merupakan suatu rangkaian sel elektrokimia yang tersusun dari katode, anode, elektrolit, dan konduktor yang mampu menghasilkan energi listrik dengan nilai potensial tinggi. Salah satu bahan katode baterai ion litium yang banyak

digunakan yaitu LiCoO₂ karena konduktivitas dan kapasitasnya tinggi. Penggunaan LiCoO₂ menyebabkan terjadinya pengurangan stabilitas setelah beberapa kali pemakaian dan juga kekurangan dari LiCoO₂ adalah bersifat sangat toksik. Oleh karena itu diperlukan bahan katode lain yang lebih

stabil dan lebih ramah lingkungan (Stefania *et al.*, 2005).

LiFePO₄ diprediksi bisa menggantikan penggunaan LiCoO₂ karena memiliki kestabilan struktural baik dan ramah lingkungan, namun konduktivitas LiFePO₄ masih rendah (Striebel *et al.*, 2002) sebesar 10⁻⁹ S/cm. Pengembangan yang telah dilakukan untuk meningkatkan konduktivitas LiFePO₄ ialah dengan menambahkan karbon konduktif, namun dengan penambahan karbon pada LiFePO₄ dapat menurunkan tegangan potensial dari LiFePO₄ dan sifat mekanik, maka diperlukan tambahan material konduktif untuk meningkatkan sifat mekanik dari komposit LiFePO₄-C. Polianilin (PANI) sebagai material konduktif tambahan dapat menghasilkan konduktivitas yang cukup tinggi yaitu 10 – 100 S/cm (Chen *et al.*, 2016).

PANI merupakan kelompok polimer konduktif yang termasuk paling banyak dikaji dan dimanfaatkan serta mudah diubah konduktivitasnya dengan cara doping. PANI banyak digunakan sebagai bahan komposit untuk katode baterai dikarenakan monomernya mudah diperoleh, kemudahan untuk sintesis, stabil terhadap lingkungan dan konduktivitas paling tinggi diantara polimer konduktif lainnya.

PANI dapat disintesis dalam beberapa bentuk oksidasinya diantaranya *Leucomeraldine Base* (LB) yang tereduksi penuh, *Emeraldine Base* (EB) teroksidasi sebagian, *Pernigranilin Base* (PB) teroksidasi penuh. Bentuk EB dapat dibuat konduktif dengan proses pendopingan dengan asam (HX). Protonasi ditambahkan ke daerah -N= (bentuk EB) sementara jumlah elektron pada rantai tetap.

PANI yang dihasilkan memiliki nilai konduktivitas setelah dikompositkan dengan LiFePO₄ yaitu 4,025 S/cm (Wijayanti, 2015). Nilai ini masih kurang baik sehingga dilakukan peningkatan konduktivitas PANI dengan proses doping menggunakan dopan asam (Wijayanti, 2015).

Beberapa hasil penelitian menunjukkan nilai konduktivitas PANI terdoping asam yang cukup tinggi yaitu dopan HCl nilai dengan konduktivitas 32,09 S/cm (Wijayanti, 2015), dopan H₂SO₄ menghasilkan konduktivitas 35,63 S/cm (Susanti, 2016).

BAHAN DAN METODE

Pada penelitian ini, PANI disintesis menggunakan metode polimerisasi interfisial sistem dua fase larutan organik/air (*aqueous*) dengan mengadopsi metode yang telah dikembangkan oleh Rakić *et al.* (2014), perbedaannya terletak pada jenis fase organik dan dopan asam yang digunakan. Pertama, dibuat dua larutan terpisah, yaitu larutan kloroform 100 mL yang ditambahkan 2 mL monomer anilin 1,0 M sebagai fase organik dan asam format 1,0 M sebanyak 100 mL yang ditambahkan 5,705 g oksidator ammonium peroksidisulfat sebagai fase air (*aqueous*). Kedua larutan dicampurkan ke dalam satu wadah kimia dan didiamkan selama 24 jam. Hasil

produk kemudian dikumpulkan dan dimurnikan melalui filtrasi, lalu dibilas dengan akuades dan dilanjutkan dengan metanol hingga filtrat menjadi tidak berwarna. Selanjutnya dikeringkan pada suhu 80°C selama tiga jam sehingga dihasilkan garam emeraldina PANI (PANI ES).

Proses *Dedoping* PANI ES, serbuk PANI ES yang diperoleh setelah proses polimerasi dimasukkan kedalam larutan NH₄OH 0,1 M 250 mL dan kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama satu jam. Reaksi dilakukan hingga terbentuk endapan berwarna coklat kehitaman yaitu basa emeraldina PANI (PANI EB) yang bersifat isolator. Endapan PANI EB yang diperoleh disaring dengan corong buchner. Endapan PANI EB tersebut dicuci dengan akuades. Pencucian dilakukan secara terus-menerus hingga warna filtrat menjadi bening. Pencucian dilanjutkan dengan menggunakan metanol, dilakukan hingga filtrat berwarna bening kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama dua jam.

Tahapan plastisasi, diadopsi dari Needham (2007). Bahan-bahan yang digunakan terdiri dari PANI EB dan N-metilpirrolidinon (NMP). Proses plastisasi terdiri atas tiga tahapan yaitu pembuatan larutan PANI EB-NMP, pencetakan, dan pengeringan. Pembuatan larutan PANI EB-NMP dilakukan dengan cara menambahkan PANI EB sebanyak 0,143 g ke dalam 10 mL pelarut NMP sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Selanjutnya dilakukan proses pengadukan selama 16 jam sampai dihasilkan larutan PANI EB-NMP yang benar-benar homogen. Pembuatan film PANI dilakukan dengan cara mencetak larutan PANI EB-NMP yang telah homogen pada kaca berukuran 2x2 cm secara merata dan kemudian dikeringkan pada suhu 80°C selama enam jam.

Proses Pendopingan Variasi Konsentrasi, film yang dihasilkan selanjutnya direndam pada larutan asam format pada berbagai variasi konsentrasi mulai dari 0,50; 1,0; 1,5 hingga 2,0 M selama 1 jam. Film dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama dua jam. Film yang telah dikeringkan kemudian masing-masing diukur ketebalan dan diukur konduktivitasnya dengan metode *four point probe*.

Pembuatan film PANI dilakukan dengan mencampurkan LiFePO₄: PANI yaitu 80:20; 60:40; 50:50; 40:60; serta 20:80 dalam berat total 0,50 g. Hasil pencampuran kemudian dimasukkan kedalam 3 mL pelarut NMP sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Selanjutnya dilakukan proses pengadukan selama 16 jam sampai dihasilkan larutan LiFePO₄-PANI yang benar-benar homogen. Pembuatan film LiFePO₄-PANI dilakukan dengan mencetak larutan LiFePO₄-PANI yang telah homogen pada substrat kaca berukuran 2x2 cm. Film LiFePO₄-PANI dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 6 jam. Film yang telah dikeringkan kemudian diukur ketebalan dan konduktivitasnya dengan metode *four point probe*.

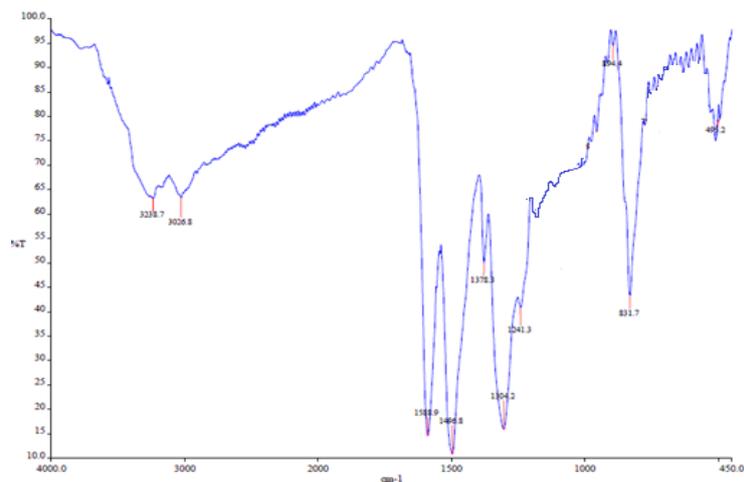
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis PANI-EB

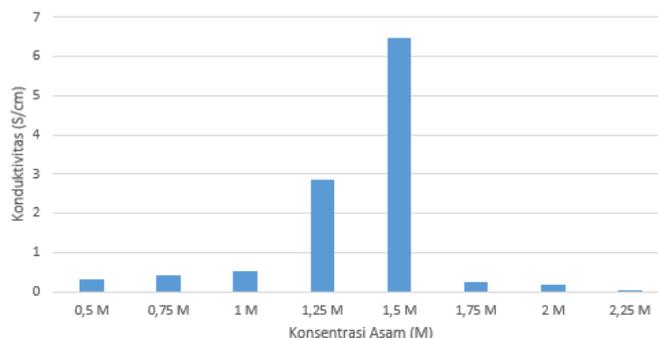
PANI-EB yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan FT-IR untuk mengidentifikasi gugus fungsinya. Berdasarkan hasil FTIR PANI-EB pada Gambar 1, diketahui gugus fungsi yang terdapat pada PANI-EB hasil sintesis (*undoping* PANI-ES). Pita pada bilangan gelombang 3239 cm^{-1} menunjukkan adanya regang N-H. Untuk pita pada 1589 cm^{-1} menunjukkan regang C-C aromatik. Sedangkan untuk 1470 dan 1304 cm^{-1} menunjukkan regangan C-N pada cincin benzenoid dan regang C=N pada cincin quinoid. Selanjutnya, pita 832 menunjukkan *p*-disubstituen pada cincin aromatik PANI.

Tabel 1. Hasil Karakterisasi FTIR PANI-EB

ν (cm^{-1})	Dugaan
3236	regang N-H
1571	regang C-C aromatik
1446	regang C-N cincin benzenoid
1291	regang C=N quinoid
1147	regang N-H ⁺
829	<i>p</i> -disubstituen



Gambar 1. Hasil FTIR PANI-EB

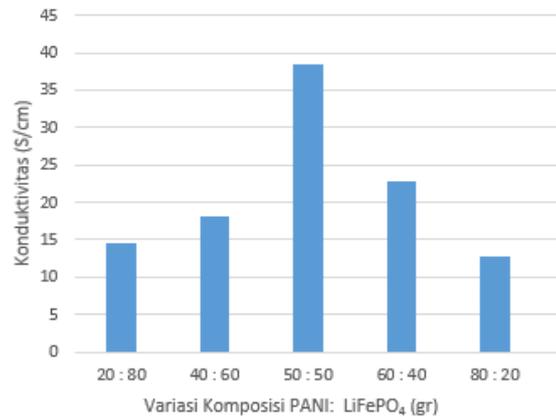


Gambar 2. Grafik nilai konduktivitas PANI-ES dengan variasi konsentrasi asam format.

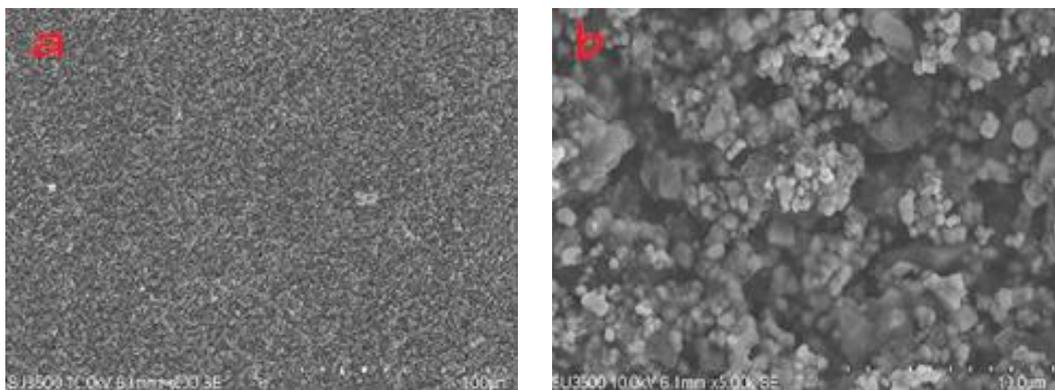
Plastisasi PANI yang didoping Asam Format Variasi Konsentrasi

Plastisasi bertujuan meningkatkan sifat mekanik polianilin hasil sintesis dengan metoda kimia. Larutan PANI-NMP harus homogen, jika tidak maka akan menyebabkan keretakan pada film yang dihasilkan serta mempengaruhi nilai konduktivitasnya.

Dari Gambar 2 dapat diketahui nilai konduktivitas dari PANI-ES didoping asam format variasi konsentrasi. Dari data tersebut, didapatkan konduktivitas tertinggi yaitu pada konsentrasi asam format 1,5 M dan selanjutnya diikuti oleh asam format konsentrasi 1,25; 1; 0,75; 1,75; 0,5; 2 dan paling kecil pada konsentrasi 2,25 M. Peningkatan konduktivitas sesuai dengan peningkatan konsentrasi asam yang ditambahkan dikarenakan adanya defek pada rantai PANI sehingga bergantung pada konsentrasi dopan yang diberikan, yaitu jumlah proton (H^+) yang ditambahkan kedalam struktur emeraldin. Selanjutnya, konsentrasi diatas 1,5 M memberikan penurunan konduktivitas yang disebabkan karena rusaknya struktur rantai polimer karena konsentrasi asam yang diberikan terlalu tinggi.



Gambar 3. Grafik nilai konduktivitas komposit LiFePO₄-PANI variasi perbandingan massa (dengan massa total 0,5 gram).



Gambar 4. Hasil karakterisasi LiFePO₄-PANI (doping asam format) menggunakan alat SEM (a) perbesaran 500× (b) (perbesaran 5000×).

Dari Gambar 3 diketahui bahwa konduktivitas tertinggi yaitu pada komposisi LiFePO₄:PANI yaitu 50:50 dengan nilai konduktivitas yaitu 38,43 S/cm dan nilai ini lebih tinggi jika dibandingkan dengan penelitian sebelumnya yaitu 6,25 S/cm (Wijayanti, 2015). Sedangkan untuk LiFePO₄-PANI dengan perbandingan komposisi 20:80; 40:60; 60:40 dan 80:20 masing-masing memberikan konduktivitas sebesar 14,59; 18,15; 22,81 dan 12,81 S/cm.

Semakin banyak PANI yang ditambahkan ke LiFePO₄ maka nilai konduktivitas yang dihasilkan akan semakin besar. Keberadaan PANI dapat meningkatkan rambatan elektron dikarenakan adanya ikatan rangkap terkonjugasi, sehingga dapat meningkatkan konduktivitas LiFePO₄. PANI yang tersusun atas lapisan-lapisan akan membentuk terowongan dan membungkus LiFePO₄, sehingga menjembatani elektron dan ion dalam transport ion. Akan tetapi setelah penambahan PANI diatas 50% terjadi penurunan konduktivitas yang disebabkan karena penambahan PANI yang terlalu banyak sehingga merusak struktur komposit dan struktur PANI yang terdegradasi. Hal ini selanjutnya didukung oleh data hasil pengukuran menggunakan SEM.

Karakterisasi menggunakan SEM dilakukan untuk melihat apakah PANI telah berhasil melapisi struktur dari LiFePO₄. Gambar 4(a) menunjukkan PANI dengan perbesaran 500×. Pada perbesaran ini masih belum terlalu terlihat keberadaan PANI yang melapisi LiFePO₄. Namun terlihat permukaan dari LiFePO₄-PANI yang homogen dan tidak adanya aglomerasi. Hal ini menyebabkan aliran elektron akan berjalan dengan baik sehingga konduktivitas elektronik yang dihasilkan tinggi. Selanjutnya pada Gambar 4(b) terlihat butiran kecil yang melapisi LiFePO₄. Butiran kecil ini merupakan PANI yang menempel dan menciptakan rongga sehingga mempermudah aliran elektron. Oleh sebab itu, aliran elektron akan lebih cepat dan konduktivitas akan semakin lebih baik.

KESIMPULAN

Konsentrasi asam format yang terbaik untuk menghasilkan konduktivitas tertinggi pada PANI didoping asam format adalah 1,5 M dengan besar konduktivitas yaitu 6,4616 S/cm. Konduktivitas pada LiFePO₄ yang ditambahkan PANI dengan komposisi 50:50 adalah 38,44 S/cm.

DAFTAR PUSTAKA

- Destri, E. & Dubas, T. (2009). Interfacial polymerization of water-soluble polyaniline and its assembly using the layer-by-layer technique. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 19(1): 39-44.
- Chen, C., Ko, C., Chuang, C., Mao, C., Liao, W. & Hsieh, C. (2016). Synthesis and characterization of polyaniline co-doped with nitric acid and dodecyl benzene sulfonic acid. *Journal of Polymer*. 24: 1-10.
- Huang, I. & Kaner, R.B. (2004). A general chemical route to polyaniline nanofibers. *Journal of the American Chemical Society*. 126(3): 851-855.
- Jain, P., Varshney, S. & Srivastava, S. (2017). Site-specific functionalization for chemical speciation of Cr(III) and Cr(VI) using polyaniline impregnated nanocellulose composite: equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling. *Applied Water Science*. 7(2): 1827-1839.
- Kang, E.T., Neoh, K.G. & Tan, K.L. (1998). Polyaniline: polymer with many interesting intrinsic redox state. *Journal of Polymer Science*. 23: 277-324.
- Myounggu, P., Zhang, X., Chung, M., Gregory, B. & Marie, A. (2010). A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 195: 7904-7929.
- Stefania, P., Scorasti, B., Wachtler, M., & Croce, F. (2005). Nanotechnology for the progress of lithium batteries. *Journal of Power Source*. 146: 793-797.
- Stejskal, J. (2005). Polyaniline: Preparation of a conducting polymer. *Journal of Polymer Chemistry*. 74: 857-867.
- Striebel, K., Shim, J., Srinivasan, V., & Newman, J. (2005). Comparison of LiFePO₄ from different sources. *Journal of the Electrochemical Society*. 152(4): A664-A670.
- Susanti, S., Wijayati, A., Hidayat, S., & Rahayu, I. (2015). Peningkatan konduktivitas litium besi fosfat melalui penambahan polianilina terdopan asam sulfat. *Jurnal Material dan Energi Indonesia*. 5(1): 7 – 11.
- Urbanczyk, M., Mieslaw, J., Maciak, E. & Stolarzyck, A. (2004). Investigation of polyaniline thin films as a toxic gas sensor in saw and electric system-preliminary. *Molecular and Quantum Acoustics*. 25: 87-92.
- Wijayati, A., Rahayu, I. & Hidayat, S. (2015). Sintesis dan karakterisasi polianilina doping asam klorida dengan metode interfisial. *Jurnal Kimia Valensi*. 2(1): 74 – 79.