

KARAKTERISTIK MORFOLOGI PERMUKAAN PADA POLIMER PVdF-LiBOB-ZrO₂ DAN POTENSINYA UNTUK ELEKTROLIT BATERAI LITIU

Etty Marti Wigayati, Ibrahim Purawardi, dan Qolby Sabrina

Pusat Penelitian Fisika LIPI
Gedung 440, Kawasan PUSPIPTEK Serpong Tangerang Selatan

E-mail: etty001@lipi.go.id

Received: 14 September 2017; revised: 15 September 2017; accepted: 10 Nopember 2017

ABSTRAK

KARAKTERISTIK MORFOLOGI PERMUKAAN PADA POLIMER PVdF-LiBOB-ZrO₂ DAN POTENSINYA UNTUK ELEKTROLIT BATERAI LITIU. Membran elektrolit polimer pada baterai litium ion berfungsi sebagai media transport ion dan sebagai separator antara anoda dan katoda. Dalam penelitian ini, telah dilakukan sintesis membran elektrolit polimer LiBOB (*Lithium Bis Oksalato Borate* dengan rumus kimia LiB(C₂O₄)₂) dengan menggunakan *Polyvinilidene fluoride* (PVdF) sebagai matriks dan bahan aditif Zirkonium Oksida (ZrO₂). Metoda yang dipergunakan adalah *solution cast*. Konsentrasi bahan aditif dibuat bervariasi. Membran yang terbentuk dikarakterisasi morfologi permukaan menggunakan *Scanning Electrone Microscope* (SEM), sifat elektrokimia dengan *Cyclic Voltametric* (CV) dan kapasitas baterai dengan kurva *charge discharge*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa morfologi permukaan rantai polimer saling berikatan dan tersusun dengan bagus. Pori tertutup oleh rantai polimer secara rata yang berikatan membentuk jaring dan saling bertumpukan pada keadaan amorf. Terjadi reaksi oksidasi dan reduksi pada sel baterai dengan kapasitas *charge* sekitar 24 mAh pada tegangan 4 volt, sedangkan kapasitas *discharge* bernilai sama sekitar 24 mAh pada tegangan 4 volt dengan penambahan 10% ZrO₂.

Kata Kunci: Elektrolit polimer, Bahan aditif, Ikatan rantai polimer, Sifat elektrokimia, Kapasitas sel

ABSTRACT

SURFACE MORPHOLOGY CHARACTERITIC OF POLYMER PVdF-LiBOB-ZrO₂ AND ITS POTENCY FOR LITHIUM BATTERY ELECTROLYTE. *The electrolyte polymer membrane in the lithium-ion battery serves as an ion transport medium and as a separator between anode and cathode. In this work, synthesis of LiBOB (LiB(C₂O₄)₂) polymer electrolyte has been conducted using Polyvinilidene fluoride (PVdF) as a matrix and ZrO₂ as an additive. The membrane was fabricated using solution casting at additive concentration variations. Surface morphology of the membrane was characterized using SEM, electrochemical properties with cyclic voltametric, and battery capacity with charge-discharge test. SEM observation results show that the morphology of polymer chain surfaces are well tied together. The pores are enclosed by a polymer chain, which bind to form a mesh and cross each other in an amorphous state. An oxidation and reduction reaction occurs in the battery cell with charge capacity 24 mAh, 4 volt of oxidation potential and discharge capacity 24 mAh, 4 volt of reduction potential as the effect of the addition of 10% ZrO₂.*

Key words: Polymer electrolyte, Additive material, Polymer chain bonding, Electrochemical properties, Cell capacity

PENDAHULUAN

Elektrolit berperan sebagai jembatan untuk mentransfer ion-ion yang dihasilkan oleh elektroda. Pada awalnya elektrolit berbentuk cairan, namun elektrolit cair memiliki kekurangan diantaranya kurang praktis, mudah bocor dan mudah korosi. Oleh karena itu, orang beralih dari elektrolit cair menjadi elektrolit bermatriks padatan sebagai elektrolit baterai (Wang *et al.* 2014; Fonseca dan Neves 2006). Elektrolit polimer adalah suatu matriks padatan polimer

yang mengandung garam-garam logam alkali (misal: garam litium). Elektrolit polimer mempunyai kemampuan menghantarkan arus listrik dengan cara pergerakan ion. Prinsip dasar dari elektrolit polimer adalah meningkatkan daya hantar dari matriks polimer dengan menambahkan garam atau asam kuat. Semua jenis polimer belum tentu bisa digunakan untuk dikembangkan menjadi membran elektrolit polimer. Syarat suatu elektrolit polimer antara

lain mempunyai kekuatan mekanik yang cukup tinggi, mempunyai kestabilan kimia yang cukup besar, memiliki konduktivitas ion yang tinggi ($> 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) pada range suhu $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sampai dengan $60 \text{ }^\circ\text{C}$, mudah untuk dibuat dalam ukuran tipis ($\sim 40 \text{ }\mu\text{m}$), dan mempunyai kestabilan termal, dimensi serta ukuran (Meyer 1998).

Membran elektrolit polimer telah digunakan sebagai membran elektrolit menggantikan bahan elektrolit bentuk cairan (Zhang, 2011), dan mengurangi kebocoran cairan elektrolit yang berbahaya, dan memiliki aplikasi yang luas meliputi sumber daya (baterai) *portable*, sel bahan bakar (*fuel cell*), sensor, dan perangkat elektronika (Ramesh dan Wen 2010).

Mekanisme perpindahan ion terjadi dengan efektif jika polimer berada pada fase cair dan dapat juga terjadi dengan baik jika polimer berada pada fase amorf. Pada matriks polimer berfasa amorf terdapat lebih banyak ruang kosong yang memungkinkan lebih banyak pergerakan ion jika dibandingkan dengan matriks polimer berfasa kristal. Dalam fasa padatan kristal, penyusunan teratur rantai-rantai polimer mengurangi peluangnya perpindahan ion sehingga konduktivitas ionik menjadi sangat rendah. Dengan demikian, untuk mendapatkan konduktivitas ionik yang tinggi maka matriks polimer yang dibuat harus pada fasa amorf. Pendekatan yang dilakukan untuk meningkatkan fasa amorf pada suhu kamar adalah mendispersi nanopartikel ataupun partikel keramik ke dalam matriks polimer (Suthanthiraraj dan Sheeba 2007). Nanopartikel didispersi secara homogen ke dalam matriks polimer, kemudian polimer dipanaskan sampai suhu sekitar titik leleh sehingga berada pada fasa amorf. Polimer tersebut kemudian didinginkan lagi pada suhu kamar. Keberadaan nanopartikel yang tersebar antar rantai polimer menghambat rekonstruksi rantai antar polimer ke dalam bentuk kristal (Abdullah, Lenggoro, dan Okuyama 2004). Ketika suhu kembali ke suhu kamar, rantai polimer tetap berada pada susunan acak atau fasa amorf. Dengan bertahannya keadaan amorf pada suhu rendah, maka diharapkan konduktivitas polimer akan tetap tinggi pada suhu ruang demikian pula sifat mekanik maupun elektrokimianya (Schaefer *et al.* 2012; Abdullah 2009; Akbulut *et al.* 2007). Oksida metal yang dapat digunakan antara lain: SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , CeO , TiO_2 , Fe_3O_4 dan ZrO_2 (Schaefer *et al.* 2012).

Dari penelitian yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya (Zaccaria *et al.* 2015; Parviziana *et al.* 2014; Li *et al.* 2013; Ramesh dan Wen 2010) dapat diketahui bahwa penambahan nanopartikel oksida metal pada pembuatan separator membran PVdF akan meningkatkan kekuatan mekanik membran PVdF. Membran elektrolit komposit tidak hanya

menunjukkan kestabilan termal yang tinggi dan konduktivitas ion yang baik, tetapi juga memberikan hubungan antar-muka yang sempurna terhadap elektroda litium dan kinerja siklik yang baik dan *Lithium Ion Battery* (LIBs).

Mengacu pada uraian di atas bahwa membran polimer fasa kristalin dapat menurunkan nilai konduktivitas ionik, maka dikembangkan membran elektrolit yang mempunyai fasa amorf. Menurut Akbulut *et al.* (2007), konduktivitas ionik membran elektrolit polimer ditentukan oleh fasa elastomer dari polimer yang strukturnya amorf. Pada membran elektrolit polimer, bentuk pembawa muatannya antara lain kation tunggal, anion tunggal, dan kluster-kluster ion. Konduktivitas ion-ion berhubungan dengan bagian-bagian dari polimer. Kapasitas baterai ion-litium ditentukan oleh konduktivitas ionik yaitu ion Li^+ . Konduktivitas ionik dipengaruhi oleh dua hal, yakni konsentrasi dari ion sebagai pembawa muatan dan mobilitas ion-ion tersebut (Schaefer *et al.* 2012; Kim dan Kim 1999), sesuai dengan persamaan (Ratna *et al.* 2007):

$$\sigma = n_i z_i \mu_i \dots\dots\dots(1)$$

dimana n_i adalah jumlah pembawa muatan; z_i adalah muatan dari ion-ion dan μ_i adalah mobilitas dari ion-ion.

Dari persamaan diatas nampak bahwa semakin besar jumlah ion Li^+ dalam membran, pada kondisi mobilitas ion yang sama, maka konduktivitasnya juga cenderung semakin meningkat, bila mobilitas ion semakin kecil maka nilai konduktivitasnya akan menurun. Mobilitas dari pembawa muatan ditentukan oleh pembawa muatan disekitarnya, interaksi antara ion-ion dengan polimer, fleksibilitas rantai polimer dan karakteristik dari pembawa muatan. Hal lain yang dapat mempengaruhi konduktivitas ionik adalah konsentrasi dan jenis garam litium (Reddy dan Linden 2011). Pada konsentrasi tinggi garam litium memberikan derajat disosiasi yang menurun.

Komponen utama baterai ion litium terdiri dari elektroda, separator, dan elektrolit (Reddy dan Linden 2011). Separator adalah bahan isolasi elektrik yang telah direkayasa untuk memiliki pori-pori yang memungkinkan ion litium untuk berpindah diantara kedua elektroda baterai, baik saat proses pengisian (*charging*) maupun pengosongan (*discharging*). Fungsi utama dari separator adalah untuk memastikan terjadinya aliran ion dan mencegah terjadinya hubungan arus pendek di dalam sel baterai (Ma *et al.* 2013).

LiBOB merupakan senyawa yang saat ini dikembangkan sebagai elektrolit padat alternatif untuk baterai Li-Ion. Elektrolit padat LiBOB dianggap lebih ramah lingkungan karena

senyawa tersebut tidak mengandung unsur halogen yang berpotensi mencemari lingkungan. LiBOB adalah garam baru yang ditemukan oleh Lischka *et al.* (1998) di Jerman mempunyai sifat stabilitas elektrokimia LiBOB cukup tinggi (~4.5 V) dan suhu dekomposisi untuk LiBOB sekitar 302 °C. Material garam elektrolit baru LiBOB telah banyak dikembangkan sebagai substitusi *Lithium hexa Fluoro Phosphate* (LiPF₆) yang selama ini digunakan sebagai elektrolit (Azeed dan Fedkiw 2010; Xu, Zhang, dan Jow 2005; Lischka, Wietelmann, dan Wegner 1998). Konduktivitas LiBOB sedikit di bawah LiPF₆ (sekitar $6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) namun LiBOB memiliki stabilitas termal yang lebih baik serta *capacity retention* yang lebih tinggi daripada LiPF₆ (Cui *et al.* 2014; Yu *et al.* 2007).

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan membran elektrolit polimer LiBOB dengan penambahan aditif ZrO₂ yang bervariasi. Bahan polimer yang dipergunakan adalah PVdF (Nunes-Pereira, Costa, dan Lanceros-Méndez 2015; Li *et al.* 2013). Metoda yang dipergunakan adalah *solution casting*. Metode sintesis ini dilakukan dengan tahapan proses yang mampu menghasilkan membran elektrolit yang seragam secara komposisi kimia dan struktur fisik larutan polimer yang homogen. Penelitian ini difokuskan pada pengamatan morfologi permukaan membran. Membran yang dibuat selanjutnya diaplikasikan untuk elektrolit padat sekaligus berfungsi sebagai separator pada sel baterai litium kemudian diuji sifat elektrokimia dan kapasitas sel baterai.

BAHAN DAN METODE

Bahan

PVdF dalam bentuk serbuk diperoleh dari Sigma Aldrich dengan kemurnian > 98%. Pelarut *N,N-Dimethyl acetamide* (DMAC) diperoleh dari Sigma Aldrich dengan kemurnian > 99%. ZrO₂ diperoleh dari Kanto. *Ethylene Carbonate* (EC) dan *Diethyl Carbonate* (DEC) diperoleh dari Sigma Aldrich. LiBOB yang dipergunakan dari hasil sintesis penelitian sebelumnya (Wigayati *et al.* 2015).

Metode

Preparasi Komposit Polimer Elektrolit

Preparasi sampel diawali dengan PVdF dilarutkan ke dalam DMAC dan diaduk menggunakan pengaduk magnet dengan kecepatan 250 rpm di atas *hot plate* pada temperatur 50 °C hingga tercampur menjadi larutan yang homogen. Garam LiBOB dilarutkan dalam EC dan DEC hingga terlarut, kedua larutan dicampur sambil dipanaskan, kemudian

ditambah ZrO₂ dengan variasi 0%, 6%, 8% dan 10% berat, hingga menjadi larutan kental dan homogen. Larutan PVdF-LiBOB-ZrO₂ di-*casting* ke atas substrat kaca menggunakan metode *doctor blade* dengan ketebalan celah <100 µm, kemudian dikeringkan pada suhu ruang. Sampel yang terbentuk berupa lembaran tipis (membran) rata.

Karakterisasi Komposit elektrolit Padat PVdF-LiBOB-ZrO₂

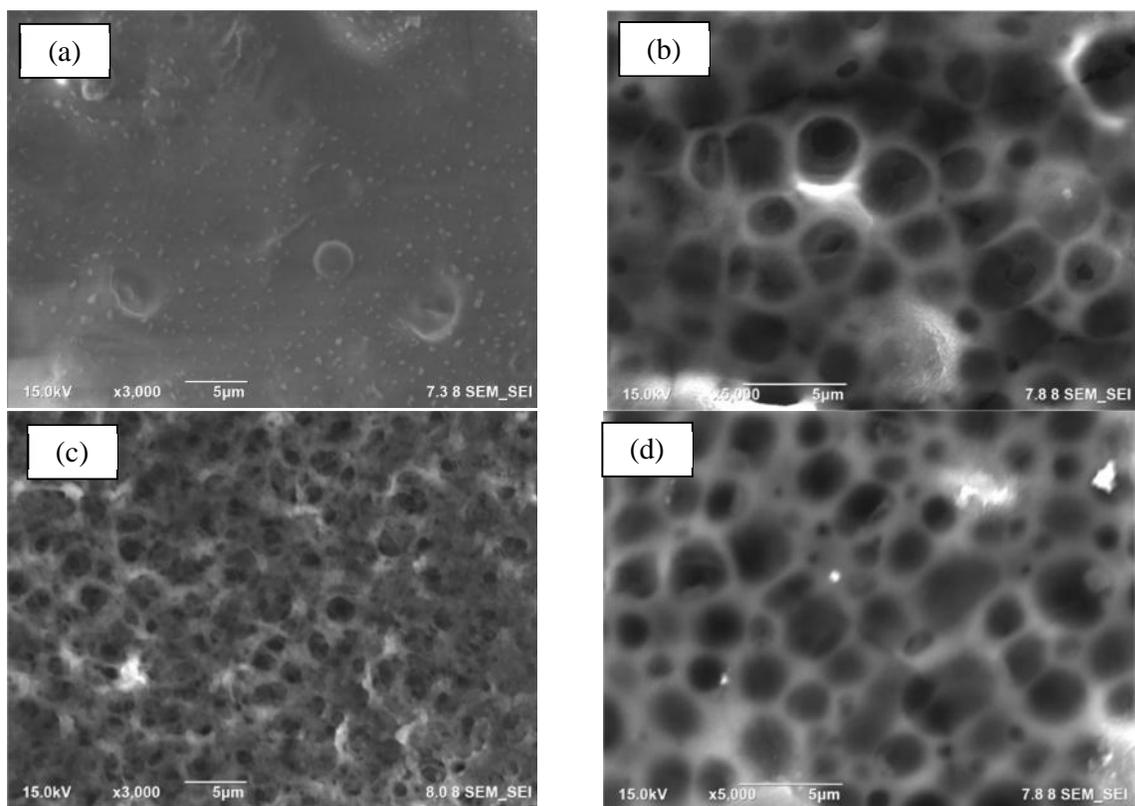
Karakterisasi morfologi permukaan lembaran elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ dilakukan dengan *FE SEM* merek JEOL JIB tipe 4610F. Selanjutnya dilakukan pembuatan setengah sel baterai koin (tipe 2032) dengan katoda LiMn₂O₄ komersial dari *MTI Corporation*, anoda logam Li, dan lembaran elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ sebagai elektrolit padat sekaligus sebagai separator. Keseluruhan proses dari pencampuran pelarut hingga penyusunan baterai setengah sel dilakukan di dalam *glove box* merek Vigor dengan aliran gas argon yang konstan untuk menjaga uap air dan oksigen dalam kondisi sekecil mungkin. Kemudian dilakukan uji sifat elektrokimia dan kapasitas baterai dengan alat *battery cycler system* WBCS 3000 merek Wonatech.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Morfologi Permukaan Elektrolit Polimer

Hasil pengamatan morfologi lembaran elektrolit polimer ditampilkan pada Gambar 1. Dari Gambar 1 nampak bahwa pada sampel 1 (Gambar 1a) yaitu elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ tanpa penambahan aditif ZrO₂ menunjukkan membran yang dibuat terlihat homogen yang ditunjukkan pada gambar matriks polimer dan *filler* LiBOB tersebar secara merata dan tidak terbentuk pori. Pada sampel 1 (Gambar 1b) elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ dengan penambahan ZrO₂ 6% membran yang terbentuk homogen namun pori yang terbentuk tersusun secara acak (tidak teratur), sementara ikatan antara rantai polimernya tersusun dengan bagus. Terlihat bahwa ketiga komponen bahan baku bereaksi membentuk gumpalan yang kemudian menarik rantai polimer sehingga meninggalkan lobang pori. Rantai polimer yang berikatan saling tumpang tindih.

Pada sampel 3 (Gambar 1c) elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ dengan penambahan ZrO₂ 8% terbentuk pori yang mulai tersusun dengan rapi, dimana rantai polimer yang saling berikatan tersusun dengan bagus dan rapi. Namun pori nampak tertutup oleh rantai polimer secara rata dan bagus.



Gambar 1. Morfologi permukaan dengan SEM sampel elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂. (a) ZrO₂ 0%; (b) ZrO₂ 6%; (c) ZrO₂ 8% dan (d) ZrO₂ 10%.

Pada sampel 4 (Gambar 1d) elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ dengan penambahan ZrO₂ 10% membran terlihat rata dengan pori yang homogen dan kecil, rantai polimer yang berikatan mulai pecah dan menyatu dengan molekul LiBOB membentuk jaring-jaring saling bertumpukan. Dengan banyak ruang kosong atau pori akan memungkinkan lebih banyak pergerakan ion Li. Hal ini sesuai dengan teori bahwa dalam fasa padatan kristal, penyusunan teratur rantai-rantai polimer mengurangi peluangnya perpindahan ion sehingga konduktivitas ionik menjadi sangat rendah. Struktur material merupakan faktor penentu dari kemudahan suatu ion untuk bergerak. Pada struktur material amorf maka semakin mudah ion bergerak dari satu rantai ke rantai polimer lain dalam suatu sistem elektrolit polimer padat.

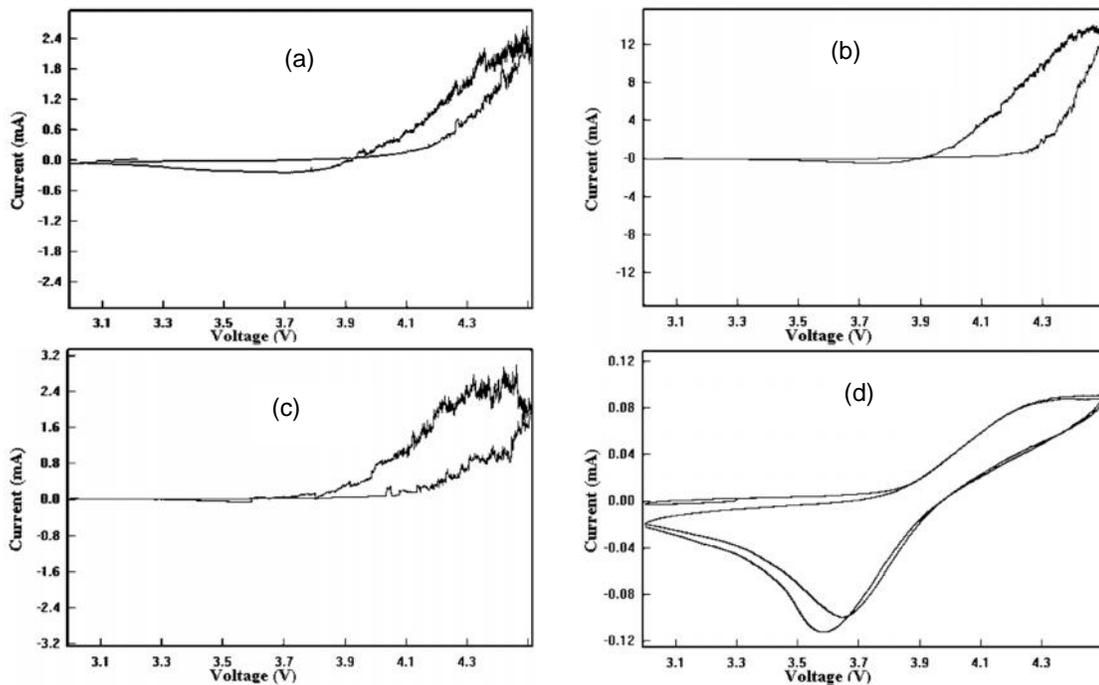
Untuk mendapatkan konduktivitas ionik yang tinggi maka matriks polimer yang dibuat harus mengandung fasa amorf. Pendekatan yang dilakukan untuk meningkatkan fasa amorf pada suhu kamar adalah mendispersi nanopartikel dalam matriks polimer (Suthanthiraraj dan Sheeba 2007), sehingga keberadaan nanopartikel ZrO₂ yang tersebar antar rantai polimer menghambat rekonstruksi rantai antar polimer ke dalam bentuk kristal. Dengan bertahannya keadaan amorf pada suhu

rendah, maka konduktivitas polimer akan tetap tinggi pada suhu rendah (Schaefer *et al.* 2012; Abdullah 2009).

Analisis Sifat Elektrokimia

Hasil uji *Cyclic Voltammetry (CV)* dan *charge-discharge* memberikan informasi mengenai besarnya arus, voltase dan kapasitas dari baterai litium untuk sel LiMn₂O₄/Li dengan menggunakan elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂. Kurva *cyclic voltametric* ditampilkan pada Gambar 2.

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 litium bergerak dari anoda ke katoda atau disebut sebagai puncak reduksi. Sebaliknya pada saat pengisian (*charging*) terjadi proses deinterkalasi yaitu ion litium bergerak dari katoda ke anoda atau disebut puncak oksidasi. Jarak antar puncak oksidasi dan reduksi dapat diartikan sebagai jarak interkalasi dan deinterkalasi, semakin kecil jarak antar puncaknya maka semakin mudah ion litium untuk berinterkalasi maupun berdeinterkalasi.



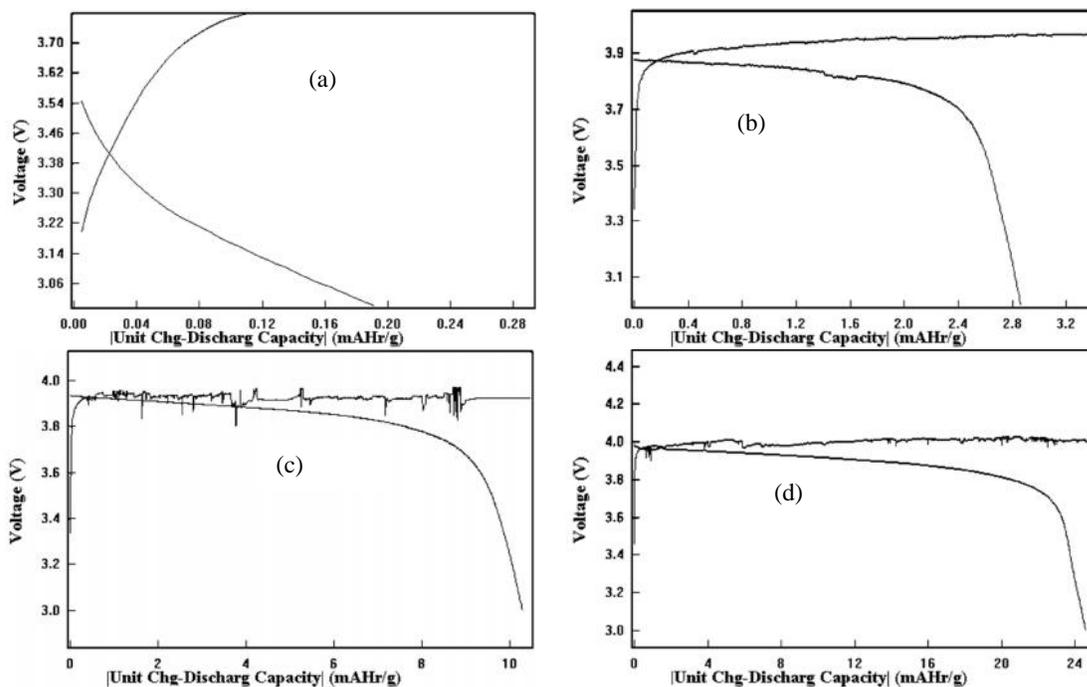
Gambar 2. Hasil pengukuran *cyclic voltametric* pada setengah sel baterai Li/LiMn₂O₄ dengan elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂. (a) ZrO₂ 0%, (b) ZrO₂ 6%, (c) ZrO₂ 8% dan (d) ZrO₂ 10%.

Gambar 2 menunjukkan hubungan antara arus dengan tegangan dari baterai litium untuk sel LiMn₂O₄/Li dengan menggunakan elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ dengan ZrO₂ dibuat bervariasi. Dari gambar diatas dapat diketahui nilai arus dan tegangan saat terjadi reaksi oksidasi dan saat terjadi reaksi reduksi. Dan besarnya selisih dari tegangan (V) menunjukkan reversibilitas ion selama reaksi redok berlangsung. Dari kurva *cyclic voltametric* dapat diketahui bahwa pada sampel 1 (Gambar 2a) sel baterai elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ dengan ZrO₂ 0% terbentuk kurva CV dengan puncak oksidasi dan reduksi yang rendah sebesar: $I_{ok} = 2,4$ mA, $V_{ok} = 4,5$ volt dan $I_{red} = 0,35$ mA, $V_{red} = 3,75$ volt. Nampak bahwa terjadi ketidakseimbangan antara oksidasi dan reduksi. Pada sampel 2 (Gambar 2b) sel baterai elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ dengan ZrO₂ 6% terbentuk kurva CV dengan puncak oksidasi yang baik, sedangkan reduksi sangat kecil yaitu: $I_{ok} = 14$ mA, $V_{ok} = 4,4$ volt dan $I_{red} \sim 0$, $V_{red} \sim 0$. Pada sampel 3 (Gambar 2c) sel baterai elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ dengan ZrO₂ 8% terjadi ketidakseimbangan antara reaksi oksidasi besar dengan reduksi sangat kecil, $I_{ok} = 2,8$ mA, $V_{ok} = 4,4$ volt. Terjadinya ketidakseimbangan antara reaksi oksidasi dan reduksi nampak bahwa puncak reduksi tidak muncul ataupun muncul dengan puncak reduksi yang rendah, sehingga sel baterai tidak bisa berfungsi. Pada

sampel 4 (Gambar 2d) sel baterai polimer elektrolit PVdF-LiBOB-ZrO₂ dengan ZrO₂ 10% terjadi proses oksidasi dan reduksi dengan baik dan seimbang. Didapat $I_{ok} = 0,10$ mA, $V_{ok} = 4,5$ volt dan $I_{red} = 0,12$ mA, $V_{red} = 3,60$ volt. Dari kurva CV dapat diketahui bahwa sel baterai dengan elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ dengan ZrO₂ 10% memberikan sifat elektrokimia yang baik. Hal ini terkait pada struktur morfologi membran elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ dengan ZrO₂ 10% terbentuk rantai ikatan polimer yang baik dan rata, bila dilihat secara kualitatif dari foto SEM. Pori yang terbentuk dapat melewati ion dengan baik. Sampel ini berpotensi untuk sel baterai.

Analisis Kapasitas Sel Baterai

Kemampuan suatu sel baterai dapat diketahui dengan melakukan pengujian *charge discharge*. Besar kecilnya nilai kapasitas *charge discharge* dipengaruhi oleh kemampuan anoda menyediakan tempat penyimpanan ion litium dalam *layer host* anoda dan mampu mengembalikannya lagi secara keseluruhan saat baterai digunakan. Baterai dapat dikatakan efisien jika memiliki kapasitas *charge-discharge* yang sama, kemampuan menyimpan (kapasitas *charge*) harus sama dengan kemampuan mengeluarkan (kapasitas *discharge*). Hasil pengamatan *charge discharge* tersebut dapat kita perhatikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Hasil pengukuran *charge discharge* pada setengah sel baterai Li/LiMn₂O₄ dengan polimer elektrolit PVdF-LiBOB-ZrO₂. (a) ZrO₂ 0%, (b) ZrO₂ 6%, (c) ZrO₂ 8% dan, (d) ZrO₂ 10%.

Dari Gambar 3 dapat diketahui bahwa pada Gambar 3(a) kurva *charge discharge* setengah sel baterai Li/ LiMn₂O₄ dengan ZrO₂ 0% satu siklus menunjukkan kapasitas *charge* sekitar 0,02 mAh pada tegangan kurang dari 4 volt. Sedangkan kapasitas *discharge* bernilai sama, sekitar 0,02 mAh pada tegangan kurang dari 4 volt. Pada Gambar 3(b) kurva *charge discharge* setengah sel baterai Li/ LiMn₂O₄ dengan ZrO₂ 6% satu siklus menunjukkan kapasitas *charge* sekitar 2,8 mAh pada tegangan kurang dari 4 volt, sedangkan kapasitas *discharge* bernilai sama sekitar 2,8 mAh pada tegangan kurang dari 4 volt. Pada Gambar 3(c) kurva *charge discharge* setengah sel baterai Li/ LiMn₂O₄ dengan ZrO₂ 8% satu siklus menunjukkan kapasitas *charge* sekitar 10 mAh pada tegangan kurang dari 4 volt, sedangkan kapasitas *discharge* bernilai sama sekitar 10 mAh pada tegangan kurang dari 4 volt. Dan pada Gambar 3(d) kurva *charge discharge* setengah sel baterai Li/ LiMn₂O₄ dengan ZrO₂ 10% satu siklus menunjukkan kapasitas *charge* sekitar 24 mAh pada tegangan 4 volt, sedangkan kapasitas *discharge* bernilai sama sekitar 24 mAh pada tegangan 4 volt.

Dari hasil analisa *charge discharge* tersebut menunjukkan bahwa dengan penambahan bahan aditif ZrO₂ memberikan nilai kapasitas *charge discharge* semakin besar. Hal ini karena ZrO₂ merupakan oksida metal yang bersifat konduktif. Dengan bertambahnya bahan

aditif ZrO₂ pada sintesis membran elektrolit polimer PVdF-LiBOB, jaring-jaring terbentuk saling bertumpukan pada ikatan rantai polimer sehingga banyak ruang kosong atau pori, yang akan memungkinkan lebih mudahnya pergerakan ion Li, sehingga berdampak meningkatkan kapasitas *charge discharge* pada sel baterai.

KESIMPULAN

Pada sintesis membran elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ dengan variasi ZrO₂, dapat diketahui bahwa morfologi permukaan rantai polimer yang saling berikatan tersusun dengan bagus dan rapi. Pori tertutup oleh rantai polimer secara rata dan homogen, rantai polimer yang berikatan membentuk jaring-jaring saling bertumpukan pada keadaan amorf. Keberadaan oksida metal ZrO₂ yang tersebar antar rantai polimer menghambat rekonstruksi rantai antar polimer ke dalam bentuk kristal. Dengan bertahannya keadaan amorf, maka konduktivitas polimer bertambah yang ditunjukkan dengan naiknya kapasitas *charge discharge* seiring dengan penambahan ZrO₂. Dari kurva *cyclic voltametric* menunjukkan terjadi keseimbangan reaksi oksidasi dan reduksi pada sel baterai Li/LiMn₂O₄ dengan elektrolit polimer PVdF-LiBOB-ZrO₂ pada aditif ZrO₂ 10%, sehingga membran yang dibuat dapat diaplikasikan untuk elektrolit sel baterai litium.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kami ucapkan terimakasih pada Program Insentif Riset Sinas Tahun Pendanaan 2017, yang telah membiayai terlaksananya penelitian ini yang merupakan bagian dari penelitian "Ekstraksi Litium dari bahan alam Indonesia sebagai bahan baku baterai Litium".

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M. 2009. *Pengantar Nanosains*. Bandung: ITB Bandung.
- Abdullah, M., W. Lenggoro, and K. Okuyama. 2004. "Polymer Electrolyte Nanocomposites." *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 8: 731–762.
- Akbulut, O., I. Taniguchi, S. Kumar, Y. Shao-Horn, and A. M. Mayes. 2007. "Conductivity Hysteresis in Polymer Electrolytes Incorporating Poly(tetrahydrofuran)." *Electrochimica Acta* 52 (5). Pergamon: 1983–89. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2006.08.007.
- Azeez, F., and P. S. Fedkiw. 2010. "Conductivity of Libob-Based Electrolyte for Lithium-Ion Batteries." *Journal of Power Sources* 195 (22).Elsevier:7627–33. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2010.06.021.
- Cui, X., H. Zhang, S. Li, X. Li, and H. Feng. 2014. "Electrochemical Performances of a Novel Lithium Bis(oxalate)borate-Based Electrolyte for Lithium-Ion Batteries with LiFePO₄ Cathodes." *Ionics* 20 (6). Springer Berlin Heidelberg: 789–94. doi:10.1007/s11581-013-1034-7.
- Fonseca, C.P., and S. Neves. 2006. "Electrochemical Properties of a Biodegradable Polymer Electrolyte Applied to a Rechargeable Lithium Battery." *Journal of Power Sources* 159 (1 SPEC. ISS.):712–16. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.10.095.
- Kim, J. Y., and S. H. Kim. 1999. "Ionic Conduction Behavior of Network Polymer Electrolytes Based on Phosphate and Polyether Copolymers." *Solid State Ionics* 124 (1–2). Elsevier: 91–99. doi:10.1016/S0167-2738(99)00104-6.
- Li, W., Y. Xing, X. Xing, Y. Li, G. Yang, and L. Xu. 2013. "PVDF-Based Composite Microporous Gel Polymer Electrolytes Containing a Novel Single Ionic Conductor SiO₂(Li+)." *Electrochimica Acta* 112 (December). Pergamon: 183–90. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2013.08.179.
- Lischka, U., U. Wietelmann, and M. Wegner. 1998. "Lithium Bisoxalatoborate Used as Conducting Salt in Lithium Ion Batteries." <http://www.google.com.af/patents/DE19829030>.
- Ma, T., Z. Cui, Y. Wu, S. Qin, H. Wang, F. Yan, N. Han, and J. Li. 2013. "Preparation of PVDF Based Blend Microporous Membranes for Lithium Ion Batteries by Thermally Induced Phase Separation: I. Effect of PMMA on the Membrane Formation Process and the Properties." *Journal of Membrane Science* 444 (October). Elsevier: 213–22. doi:10.1016/J.MEMSCI.2013.05.028.
- Meyer, W. H. 1998. "Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries." *Advanced Materials* 10 (6). WILEY-VCH Verlag GmbH: 439–48. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I.
- Nunes-Pereira, J., C. M. Costa, and S. Lanceros-Méndez. 2015. "Polymer Composites and Blends for Battery Separators: State of the Art, Challenges and Future Trends." *Journal of Power Sources* 281 (May). Elsevier: 378–98. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2015.02.010.
- Parviziana, F., S. M. Hosseinia, A. R. Hamidia, S. S. Madaeni, and A. R. Moghadassi. 2014. "Electrochemical Characterization of Mixed Matrix Nanocomposite Ion Exchange Membrane Modified by ZnO Nanoparticles at Different Electrolyte Conditions 'pH/concentration.'" *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (6). Elsevier: 2878–87. doi:10.1016/J.JTICE.2014.08.017.
- Zhang, P., L.C. Yang, L.L. Li , M.L. Ding, Y.P. Wu, R. Holze, 2011. "Enhanced electrochemical and mechanical properties of P(VDF-HFP)-based composite polymer electrolytes with SiO₂ nanowires" *Journal of Membrane Science* 379, 80– 85.
- Ramesh, S., and L. C. Wen. 2010. "Investigation on the Effects of Addition of SiO₂ Nanoparticles on Ionic Conductivity, FTIR, and Thermal Properties of Nanocomposite PMMA–LiCF₃SO₃–SiO₂." *Ionics* 16 (3). Springer-Verlag: 255–62. doi:10.1007/s11581-009-0388-3.
- Ratna, D., S. Divekar, S. Patchaiappan, A. B. Samui, and B. C. Chakraborty. 2007. "Poly(ethylene Oxide)/clay Nanocomposites for Solid Polymer Electrolyte Applications." *Polymer International* 56 (7). John Wiley & Sons, Ltd.: 900–904. doi:10.1002/pi.2222.
- Reddy, T.B., and D. Linden. 2011. *Linden's Handbook of Batteries*. 4th ed. New York: McGraw-Hill.
- Schaefer, J. L., Y. Lu, S. S. Moganty, P. Agarwal, N. Jayaprakash, and L. A. Archer. 2012. "Electrolytes for High-Energy Lithium Batteries." *Applied Nanoscience* 2 (2). Springer Berlin Heidelberg: 91–109. doi:10.1007/s13204-011-0044-x.
- Suthanthiraraj, S. A., and D. J. Sheeba. 2007.

- “Structural Investigation on PEO-Based Polymer Electrolytes Dispersed with Al₂O₃ Nanoparticles.” *Ionics* 13 (6). Springer-Verlag: 447–50. doi:10.1007/s11581-007-0131-x.
- Wang, X., C. Gong, D. He, Z. Xue, C. Chen, Y. Liao, and X. Xie. 2014. “Gelled Microporous Polymer Electrolyte with Low Liquid Leakage for Lithium-Ion Batteries.” *Journal of Membrane Science* 454 (March). Elsevier: 298–304. doi:10.1016/J.MEMSCI.2013.12.016.
- Wigayati, E. M., C. R. Ratri, I. Purawardi, F. Rohman, and T. Lestariningsih. 2015. “Microstructure Analysis of Synthesized LiBOB.” *Indonesian Journal of Chemistry* 15 (3): 242–47. doi:10.22146/IJC.1006.
- Xu, K., S. Zhang, and T. R. Jow. 2005. “LiBOB as Additive in LiPF₆-Based Lithium Ion Electrolytes.” *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (7). The Electrochemical Society: A365. doi:10.1149/1.1924930.
- Yu, B. T., W. H. Qiu, F. S. Li, and L. Cheng. 2007. “Comparison of the Electrochemical Properties of LiBOB and LiPF₆ in Electrolytes for LiMn₂O₄/Li Cells.” *Journal of Power Sources* 166 (2). Elsevier: 499–502. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2007.01.038.
- Zaccaria, M., D. Fabiani, G. Cannucciari, C. Gualandi, M. L. Focarete, C. Arbizzani, F. De Giorgio, and M. Mastragostino. 2015. “Effect of Silica and Tin Oxide Nanoparticles on Properties of Nanofibrous Electrospun Separators.” *Journal of the Electrochemical Society* 162 (6). The Electrochemical Society: A915–20. doi:10.1149/2.0421506jes.