



Membran Polimer Elektrolit Nanokomposit Berbasis PVdF-HFP (Poly Vinylidene Fluoride co-Hexafluoropropylene) sebagai Separator Baterai Lithium Ion dengan Variasi Non Solvent

Alviansyah Z. A. Putro, Nugroho F. Windyanto, dan Endah R. Dyartanti

Program Studi Teknik Kimia, FT, UNS, Jalan Ir. Sutami 36A Surakarta

E-mail: alvianzinka@yahoo.co.id ; nug_fw22@yahoo.com ; endah_rd@uns.ac.id

Abstract

Rechargeable batteries consist of electrode, separator, and electrolyte. Separator used as medium transfer ions and to prevent electrical short circuits in battery cells. Commonly used a solid separator (polyethylene, celgard) and a liquid electrolytes. Recently poly(vinylidene fluoride) (PVdF) were developed into a based gel polymer electrolytes and as separator at once. The advantage of PVdF has a high porosity and more stable against hard chemical also high temperature. The aim of this research to investigate the effect of non-solvent to characteristic membranes. In order to produce better outcome add 7% polyvinylpyrrolidone (PVP) as a pore forming agent and 10% nanoclay as filler. Phase-inversion is a common method to form a microporous membranes. This method was prepared by dissolving Nanoclay and PVP in solvent for 2 hours, and then add the PVdF/PVdF-HFP with stirring at 60°C. After 4 hours, casting in a glass and immersed in non-solvent. N,N-Dimethylformamide (DMF) is used as solvent, while for non-solvent are varied: aquadest, N-Methyl Pyrrolidone (NMP) 10%, Natrium Clorida (NaCl) 10%. The membranes were characterized by porosity test, electrolytes uptake test, and Fourier Transform Infrared (FTIR). The best result using aquadest as non-solvent provide 60% electrolyte uptake, and with non-solvent NaCl give porosity 80%.

Keywords: Separator; Membrane; Nanokomposit; Nanoclay; PVdF

Pendahuluan

Komponen baterai *rechargeable* ion lithium terdiri dari elektroda, separator, dan elektrolit. Separator adalah bahan isolasi elektrik yang telah direkayasa untuk memiliki pori-pori yang memungkinkan ion lithium 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 (Ting M., 2013).

Salah satu perusahaan penyedia separator adalah celgard yang sebagian produknya masih menggunakan bahan baku konvensional antara lain polietilen (PE) dan polipropilen (PP). Separator tersebut masih menggunakan elektrolit cair. Saat ini sedang dikembangkan polimer bahan elektrolit semi padat sekaligus sebagai separator yaitu semikristalin polivinylidene fluoride (PVdF), polimer ini memiliki polaritas tinggi dan penyerapan elektrolit yang tinggi. Beberapa modifikasi matriks polimer yang saat ini dilakukan dengan pencampuran untuk mengurangi derajat kristalinitas PVdF. Beberapa polimer seperti polietilen oksida (PEO), polikarbonitril (PAN), polidimetilsiloksan (PDMS), dan hexafluoropropylene (HFP) telah digunakan untuk dicampur dengan matriks PVdF (Arora, 2004).

Keuntungan dari penggunaan material PVdF sebagai host matriks polimer adalah lebih stabil terhadap bahan kimia keras, tahan pada suhu tinggi, dan mempunyai porositas yang tinggi. Sedangkan kopolimer HFP memiliki konduktivitas ion tertinggi dibanding campuran lainnya. Dengan sedikit kelemahannya yaitu pada kekuatan mekanik dan kompatibilitas dengan elektroda. Sehingga menarik untuk digabungkan menjadi PVdF/HFP. Untuk mendapatkan hasil yang baik ditambahkan 7% polyvinylpyrrolidone (PVP) sebagai *pore-forming agent*, dan 10% nanoclay sebagai *filler*. Penambahan nanoclay pada membran dapat merubah bentuk morfologi dan meningkatkan porositas (Morihama, 2014).

Penelitian yang sudah dilakukan oleh G.C. Li (2008) menggunakan PVdF-HFP dan DMF sebagai *solvent*, dengan metode phase inversion yang sederhana. Wei Xiao (2012) melaporkan bahwa PVP dan Urea adalah *pore-forming agent* yang baik dan dapat digunakan untuk membuat membran polimer elektrolit. Dari penelitian yang terdahulu dengan variasi solvent, menggunakan PVdF murni dengan tambahan nanoclay dan PVP, penggunaan *solvent* DMF dan DMAc tidak terlalu memberikan perbedaan yang signifikan (Suci, 2015).



Penelitian yang telah dilakukan Endah R. (2016) menggunakan PVdF/Nanoclay dengan PVP sebagai pore-forming agent. Sedangkan pada penelitian ini, terdapat penambahan HFP sebagai kopolimer, dan non-solvent sebagai variabelnya. Dengan menggunakan metode *phase inversion* dan pengukuran porositas, analisa dengan FTIR, serta serapan elektrolit (*electrolyte uptake*) akan diteliti lebih lanjut pengaruh dari penambahan HFP dan pengaruh *non-solvent* (aquades, NaCl 10% w/w, NMP 10% w/w) terhadap karakteristik membran PVdF.

Metode Penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain Polyvinylidene fluoride co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) (Aldrich Mw~400.000), N,N-dimethylformamide (DMF) (Merck) sebagai solvent, Poly(vinylpyrrolidone) (PVP) (Merck Mw~400.000) sebagai *pore-agent*, *Clay nanoparticles* (Nanoclay) (Aldrich) sebagai *filler*. *Nonsolvent* yang digunakan divariasi menggunakan *aquadest*, NaCl, 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Merck).

Pada proses pembuatan membran polimer elektrolit nanokomposit berbasis PVdF terdapat dua tahapan pengerjaan, yaitu persiapan membran dan karakterisasi membran. Dalam penelitian ini dilakukan empat kali percobaan pembuatan membran, terdiri dari variasi *non-solvent* yang komposisinya ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Percobaan Pembuatan Membran Variasi Non-Solvent

No.	Komposisi				Pelarut DMF (gr)	Non-Solvent
	PVdF-HFP (gr)	PVdF (gr)	PVP (gr)	Nanoclay (gr)		
1	0	2	1,4	0,2	18	Aquades
2	2	0	1,4	0,2	18	Aquades
3	2	0	1,4	0,2	18	Aquades + 10% NMP
4	2	0	1,4	0,2	18	Aquades + 10% NaCl

Adapun penjelasan langkah-langkah proses dalam penelitian ini, pada tahap persiapan membran pembuatan pasta PVdF dilakukan dengan mencampurkan nanoclay dan pelarut DMF sesuai Tabel 1, pada suhu ruangan dan dilakukan pengadukan selama 2 jam. Kemudian menambahkan PVP dan tetap melakukan pengadukan namun pada suhu 60 °C. Setelah 1 jam PVdF/PVdF-HFP ditambahkan, agar campuran homogen dilakukan pengadukan lagi selama 4 jam pada suhu 60 °C. Kemudian melakukan *casting* pada lembaran kaca dengan bantuan alat Automatic Film Coater. Setelah kaca terlapisi pasta dengan ketebalan 150 µm, masukan kedalam bak yang telah berisi *non-solvent* dan membran akan terbentuk. Setelah direndam selama 48 jam, keringkan membrane pada suhu ruangan selama 24jam.

Tahap berikutnya adalah karakterisasi membran. Berdasar jurnal Devi (2014), pengujian porositas dan *electrolyte uptake* membran dapat dilakukan dengan memotong membran menggunakan *Precision Disc Cutter* berdiameter 16mm. Setelah itu direndam dalam n-butanol selama 2 jam, dan hitung porositas menggunakan persamaan (1). Untuk pengujian *electrolyte uptake* membran direndam pada larutan elektrolit LiBF₆ selama 2 jam, kemudian hitung dengan persamaan (2). Analisa FTIR (Fourier Transformation Infrared Spectroscopy) dilakukan menggunakan alat uji Shimadzu di Laboratorium Pusat MIPA UNS dengan ketelitian panjang gelombang 400 sampai 4000 cm⁻¹.

$$Pr = \frac{(W_1 - W_0) / \rho_b}{((W_1 - W_0) / \rho_b) + (W_0 / \rho_m)} \times 100\% \quad (1)$$

$$Electrolyte_uptake = \frac{(W_2 - W_0)}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

Hasil dan Pembahasan

Porositas dari membran dihitung dengan metode n-butanol, metode ini menghitung berdasarkan volume kosong yang ada dalam membran. Volume kosong dapat dihitung dengan menentukan jumlah volume dalam membran yang diisi oleh cairan n-butanol. Pengujian dilakukan dengan merendam membran pada cairan n-butanol kemudian dikeringkan permukaannya menggunakan kertas tisu lalu menimbanginya. Hasil perhitungan nilai dari porositas (Pr) suatu membran yang menggunakan persamaan (1) disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Porositas Membran PVdF-HFP dengan Variasi *Non-Solvent*

No.	Non-Solvent	W ₀	W ₁	Pr (%)
1	Aquades (PVdF)	0,021	0,033	37 %
2	Aquades (PVdF-HFP)	0,026	0,046	62 %
3	Aquades + 10% NMP (PVdF-HFP)	0,024	0,044	31 %
4	Aquades + 10% NaCl (PVdF-HFP)	0,032	0,058	80 %

Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa nilai porositas membran dipengaruhi oleh jenis *nonsolvent*. Membran yang menggunakan *nonsolvent* dengan penambahan NaCl (10% wt) memiliki nilai porositas yang paling besar dibandingkan *nonsolvent* yang lain. Menurut Muhammad Fikri (2013), penambahan NaCl ke dalam bak koagulan akan mengurangi kekuatan pendorong untuk presipitasi film yang untuk selanjutnya mengurangi permeabilitas membran itu sendiri. Sehingga, adanya penambahan NaCl pada *nonsolvent* akan meningkatkan kinerja permeasi membran dan tingkat penolakan terhadap zat terlarut.

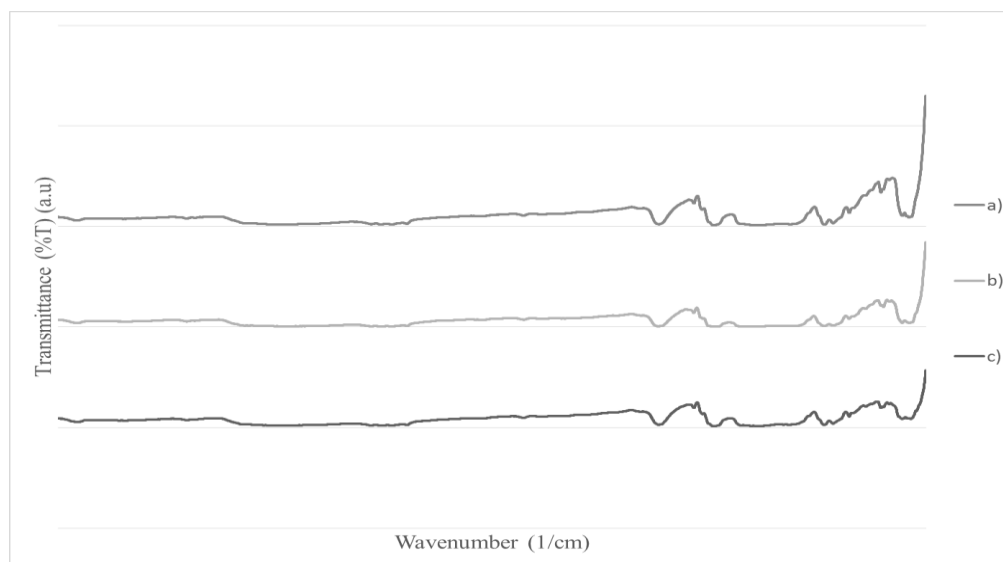
Serapan elektrolit (*Electrolyte Uptake*) membran merupakan rasio berat larutan elektrolit yang diserap oleh membran polimer dengan berat membran kering. Nilai serapan elektrolit membran dapat ditentukan dengan persamaan (2).

Tabel 3 menunjukkan hasil perhitungan *Electrolyte Uptake* dengan variasi jenis *nonsolvent*. Jenis *nonsolvent* juga berpengaruh pada nilai serapan elektrolit, dengan larutan *nonsolvent* NaCl memberikan peningkatan nilai *Electrolyte Uptake* dibanding dengan penambahan NMP, tetapi nilai serapan elektrolit terbesar dimiliki oleh membran yang hanya menggunakan *nonsolvent* aquades. Semakin besar nilai *Electrolyte Uptake*, maka jumlah larutan elektrolit yang terserap juga semakin besar.

Tabel 3. Nilai Serapan Elektrolit Membran PVdF-HFP dengan Variasi *Non-Solvent*

No.	Non-Solvent	W ₀	W ₂	Serapan Elektrolit (%)
1	Aquades (PVdF)	0,021	0,060	65 %
2	Aquades (PVdF-HFP)	0,026	0,089	71 %
3	Aquades + 10% NMP (PVdF-HFP)	0,024	0,082	57 %
4	Aquades + 10% NaCl (PVdF-HFP)	0,032	0,097	69 %

Analisa FTIR merupakan suatu metode analisis yang dipakai untuk karakterisasi bahan polimer, analisa gugus fungsi dan fasa. Hasil analisa FTIR dari membran polimer ditunjukkan pada Gambar 1 berikut:



Gambar 1. Grafik Hasil Analisa FTIR Membran PVdF-HFP dengan Variasi *Non-Solvent* a) aquadest ; b) 10% NMP ; c) 10% NaCl

FTIR digunakan untuk mengidentifikasi jenis ikatan kimia dan struktur polimer terbentuknya separator komposit PVDF/PVDF-HFP, seperti yang ditunjukkan pada Gambar IV.3. Pada Gambar menunjukkan puncak transmitansi pada bilangan gelombang 500-540 cm⁻¹ merupakan fasa α . Separator komposit PVDF-HFP cenderung mempunyai fasa α -PVDF karena hasil FTIR menunjukkan bilangan gelombang terbanyak terdapat pada fasa α .



Kesimpulan

Dalam penelitian ini, dilakukan pembuatan membran nanokomposit PVDF/nanoclay dan PVDF-HFP/nanoclay sebagai separator pada baterai ion litium dengan variasi non solvent. Variasi *nonsolvent* yang digunakan antara lain : aquadest, aquadest + 10% NaCl, aquadest + 10% NMP. Hasil karakterisasi membran, yaitu:

1. Membran PVDF-HFP yang menggunakan penambahan NaCl pada *nonsolvent* mempunyai porositas paling besar dibandingkan dengan *nonsolvent* lainnya yaitu sebesar 80%
2. Membran PVDF-HFP yang hanya menggunakan aquadest pada *nonsolvent* memiliki serapan elektrolit yang paling besar yaitu sebesar 71%
3. Penggunaan material PVDF-HFP sebagai bahan dasar pembuatan membran lebih bagus daripada menggunakan PVDF.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Kementrian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi yang telah membiayai penelitian ini melalui Program Kreativitas Mahasiswa Penelitian (PKM-P). Penulis juga berterima kasih kepada *Batteries and Advance Material Laboratory* Teknik Kimia Universitas Sebelas Maret, Surakarta. sehingga penelitian ini dapat berjalan. Dan kepada semua pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini.

Daftar Notasi

Pr = porositas [gram]

W_0 = berat kering [gram]

W_1 = berat basah (setelah direndam n-butanol) [gram]

W_2 = berat basah (setelah direndam elektrolit) [gram]

ρ_b = masa jenis n-butanol

ρ_m = masa jenis membran

Daftar Pustaka

- Arora P., Zhang Z., Battery separators, Chem. Rev. 2004; 104: 4419–4462
- Devi Eka, Mochamad Zainuri, Karakterisasi Sifat Separator Komposit PVDF/poli(dimetilsiloksan) Dengan Metode Pencampuran Membran (Blending Membrane), Jurnal Sains dan Seni POMITS, 2014; 3(2):2337-3520
- Endah R. Dyartanti, Agus Purwanto, I. Nyoman Widiasa, and Heru Susanto, Study on characteristics of PVDF/nano-clay composite polymer electrolyte using PVP as pore-forming agent, AIP Conference Proceedings 1710, 030008 (2016)
- G. C. Li, P. Zhang, H. P. Zhang, L. C. Yang, Y. P. Wu, A porous polymer electrolyte based on P(VDF-HFP) prepared by a simple phase separation process, Electrochemistry Communications, 2008; 10: 1883-1885
- Morihama, A.C.D., dan J.C.Mierzwa. Clay Nanoparticles Effects on Performance and Morphology of Poly(vinylidene fluoride) Membrans. 2014; 01(31): 79-93
- Muhamad Fikri Shohur, Zawati Harun, Muhamad Zaini Yunos, Sulaiman Hassan, Mohd Riduan Jamalludin, The Effect of Sodium Chloride (NaCl) Coagulant Medium of Polysulfone Ultrafiltration Membrane, Applied Mechanics and Materials 2013; 372: 3-7
- Suci A. Rahmawati, Sulistyarningsih, Alviansyah Z. A. Putro, Nugroho F. Windyanto, Arif Jumari, Agus Purwanto, and Endah R. Dyartanti, Preparation and Characterization of Nanocomposite Polymer Electrolytes Poly(vinylidone fluoride)/Nanoclay, Nanoscience & Nanotechnology Symposium 2015; 92
- M. Ting, C. Zhenyu, W. Ying, Preparation of PVDF based blendmicroporous membrans for lithium ion batteries by thermally induced phase separation: I. Effect of PMMA on the membran formation process and the properties, J. Membr. Sci. 2013; 444: 213-222
- Wei Xiao, Xinhai Li, Zhinxiang Wang, Huajun Guo, Yan Li, Bo Yang, Performance of PVDF-HFP-based gel polymer electrolytes with different pore forming agents, Iran Polym J, 2012; 21:755-761





Lembar Tanya Jawab
Moderator : Mahreni (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Handrian (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Indah PDS (Univ Mulawarman)
- Pertanyaan : 1. Fungsi PVP untuk apa pada membran?
2. Jika NaCl untuk membesar porositas lalu selektivitasnya akan berdampak bagaimana?
- Jawaban : 1. PVP adalah pore forming agent, sedangkan NaCl berfungsi untuk menambah porositas suatu membran. Apabila porositas meningkat secara teoritis juga akan meningkatkan penyerapan elektrolit, sehingga transfer elektron berjalan dengan baik.
2. PVdF berukuran mikron, nanoclay berukuran nanopartikel keduanya dicampurkan dalam volume solvent (DMF) dengan tambahan PVP setelah menjadi larutan diharapkan hasilnya menjadi nanokompositif
2. Penanya : Yudi (UPN "Veteran" Yogyakarta)
- Pertanyaan : 1. Bahan yang dipakai sampai berapa mesh atau mikron?
2. Ada berapa bahan dalam pembuatan membran?
- Jawaban : PVdF berukuran mikron, nanoclay berukuran nanoclay berukuran nano partikel keduanya dicampurkan dalam solvent (DMF) dengan tambahan PVP. Setelah menjadi larutan diharapkan hasilnya menjadi nanokompositif.
3. Penanya : Mahreni (UPN "Veteran" Yogyakarta)
- Pertanyaan : 1. Apa muatan membran tersebut, positif, netral atau negatif?
2. Pada penelitian anda yang ingin diloloskan adalah elektron, lalu jelaskan hal tersebut?
- Jawaban : Membran netral tidak bermuatan. Untuk meloloskan elektron diperlukan membran bermuatan positif agar tidak saling tolak menolak. Elektrolit yang kami gunakan Li PF₆ (Li sebagai elektrolit dan juga sebagai separator), sehingga membran polimer elektrolit yang terproduksi dapat berfungsi sebagai "based gel polymer electrolytes".

