

KAJIAN SIFAT ELEKTROKIMIA DAN INTERAKSI KIMIA ELEKTROLIT POLIMER PEPEJAL
BERASASKAN PVdF-HFP/ENR50- LiTf
(THE STUDY OF ELECTROCHEMISTRY AND CHEMICAL INTERACTION SPE BASED PVDF-HFP/ENR50- LiTf)

NOR SHAFIKA RAMLI¹ SITI AMINAH MOHD NOOR^{2**}, MOHD SUKOR SU'AIT³, LEE TIAN KHOON⁴, AZIZAN AHMAD^{1*}

¹Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia
43600, Bangi, Selangor, MALAYSIA

²Centre for Defence Foundation Studies, National Defence University of Malaysia, 57000, Kuala Lumpur, MALAYSIA

³Solar Energy Research Institute (SERI), Universiti Kebangsaan Malaysia
43600, Bangi, Selangor, MALAYSIA

⁴Institute Sel Fuel, Universiti Kebangsaan Malaysia
43600, Bangi, Selangor, MALAYSIA

Pengarang utama: azizan@ukm.edu.my s.aminah@upnm.edu.my**

ABSTRAK

Elektrolit polimer pepejal (EPP) yang terdiri daripada pengadunan PVdF-HFP dan ENR50 sebagai polimer induk dan LiTf sebagai garam pendopan telah disediakan dengan menggunakan teknik pengacuanan larutan. Kesan peratusan berat garam LiTf terhadap sifat elektrokimia iaitu kekonduksian ion dan kestabilan kimia serta perubahan dan interaksi kimia bagi elektrolit polimer pepejal berasaskan PVdF-HFP/ENR50-LiTf telah dikaji. Filem EPP ini dicirikan menggunakan spektroskopi inframerah tranform Fourier-pantulan penuh (ATR-FTIR) bagi menentukan interaksi kimia yang berlaku, manakala spektroskopi impedan elektrokimia (EIS), nombor angkutan ion (T_n) dan voltametri kitaran (CV) digunakan untuk mengkaji kekonduksian ion dan kestabilan kimia EPP yang terhasil. Interaksi kimia di antara kumpulan berfungsi C-F dan ion litium di dalam sampel dapat dikesan dengan melakukan analisis inframerah. Analisis EIS menunjukkan kekonduksian ion yang paling optimum adalah pada 25 % berat garam iaitu $4.61 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Analisis nombor angkutan ion menentukan jumlah ion yang bergerak dalam EPP dan nilai T_{ion} yang diperolehi adalah ~ 0.997 .

Keywords: Elektrolit polimer pepejal (EPP), getah asli terepoksida, PVdF-HFP, LiTf

ABSTRACT

Solid polymer electrolytes (SPE) comprising blend of PVdF-HFP and ENR 50 as a polymer host and LiTf as a dopant were prepared by solution-casting technique. The effect of wt. % LiTf salt towards electrochemical properties such as ionic conductivity and chemical stability as well as the changes and interaction for solid polymer electrolyte based PVdF-HFP/ENR50-LiTf were investigated. The SPE films were characterized by Attenuated Total Reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) to determine the chemical interaction occur while electrochemical impedance spectroscopy (EIS), ion transport number (T_n) and cyclic voltametry were performed to investigate the ionic conductivity and chemical stability respectively. Chemical interaction between functional group C-F and lithium ion in the sample has been detected using the ATR-FTIR. EIS analysis showed the optimum ionic conductivity was at 25% weight of salt which $4.61 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Ion transport number determined the total ion that moved in the solid polymer electrolyte and the value of T_{ion} is ~ 0.997 .

Keywords: Solid polymer electrolytes (SPE), epoxidized natural rubber, PVdF-HFP, LiTf

PENGENALAN

Sejak tahun 1990 lagi, bateri ion litium telah diperkenalkan oleh Sony Sdn. Bhd. di pasaran. Ini kerana, bateri ion litium merupakan salah satu sumber kuasa yang terkenal bagi pengangkutan dan sistem penyimpanan tenaga [1]. Selain itu, bateri ion litium juga merupakan sel sekunder (boleh dicas semula) yang paling banyak dijumpai dalam semua peranti elektronik mudah alih. Litium berasaskan elektrokimia menawarkan sifat-sifat menarik seperti mempunyai keupayaan pengoksidaan dan penurunan yang sangat rendah untuk membolehkan sel mempunyai voltan dan ketumpatan tenaga yang tinggi serta litium merupakan unsur metalik yang paling ringan. Tambahan pula, Li^+ mempunyai jejari ion yang sangat kecil yang mana sangat bermanfaat untuk resapan dalam pepejal [2]. Elektrolit polimer pepejal merupakan calon yang sesuai untuk peranti elektronik bertenaga seperti bateri litium, super kapasitor, sensor kimia, sel bahan api dan lain-lain selain daripada gel polimer elektrolit [3]. Elektrolit polimer pepejal adalah campuran daripada polimer organik dan garam bukan organik dan secara umumnya didefinisikan sebagai membran yang mempunyai keupayaan sebagai medium untuk mengangkut ion. Elektrolit polimer yang mengandungi kation dan anion yang bebas bergerak akan bertindak sebagai bahan konduktor dalam medium elektrolit polimer. Kekonduksian ion bagi sesuatu polimer bergantung kepada kepekatan dan mobiliti sesuatu ion [3-4]. Pembentukan kompleks di antara garam dan polimer dipengaruhi oleh kehadiran kumpulan berfungsi pada polimer induk yang boleh mengsolvat garam seperti atom oksigen (-O-), atom nitrogen (-NH-) dan atom fluorin (-CF-) [3]. Kebaikan elektrolit polimer pepejal ini adalah seperti tiada pintasan dalaman, kebocoran elektrolit dan tindak balas produk pada permukaan elektrod tidak mudah terbakar serta bentuk, geometri, kekuatan mekanik dan sentuhan elektrod-elektrolit yang baik [4-5]. Sifat-sifat mekanik EPP seperti kelenturan, keregangannya dan rintangan terhadap hentaman membolehkannya mudah dibentuk mengikut rekaan [6].

Pelbagai jenis polimer seperti pol(metil metakrilat) (PMMA), poli(vinil klorida) (PVC), poli(vinilidena florida) (PVDF), and poli(etilena oksida) (PEO) telah dikaji untuk melihat potensinya sebagai polimer induk bagi EPP. Kopolimer seperti Poli (vinilidena florida-co-heksapropilena) (PVdF-HFP) juga menjadi tumpuan penyelidikan kerana PVdF-HFP mempunyai kestabilan kimia yang baik kerana kehadiran unit VDF dan HFP. Kopolimer ini mempamerkan fasa amorfus HFP yang mempunyai fasa amorfus mampu memerangkap sejumlah besar elektrolit dan membantu dalam meningkatkan kekonduksian ion. Pada masa yang sama fasa hablur PVdF bertindak sebagai sokongan mekanik untuk pembentukan filem 'free standing'. [4, 7]. Selain itu, PVdF-HFP mempunyai pelbagai sifat baik seperti pemalar dielektrik yang tinggi untuk membantu penguraian garam, kehabluran dan T_g yang rendah untuk membantu mobiliti ion dalam polimer induk [7-8]. Atom fluorin (F) dalam PVdF-HFP mempunyai pasangan elektron yang boleh menyelaras dengan kation garam untuk membentuk kompleks polimer garam.

Penambahan bahan pemplastik telah membuktikan kekonduksian ion EPP dapat ditingkatkan. Bahan pemplastik yang sering digunakan adalah propilena karbonat (PC) dan etilena karbonat (EC). Bahan pemplastik ini mampu meningkatkan keamorfusan EPP dan seterusnya meningkat kekonduksian ion EPP tersebut. Penambahan pemplastik seperti EC adalah bertujuan untuk meningkatkan ruang kosong (*free volume*) dalam elektrolit polimer serta meningkatkan pergerakan ion dengan mengurangkan kelikatan persekitaran ion lalu menyebabkan kekondusian ion meningkat. Walau bagaimanapun, penambahan pemplastik menyebabkan sifat mekanik bagi polimer berkurang [9].

Bagi menghasilkan EPP yang stabil di samping mempunyai kekonduksian ion yang tinggi, pengadunan polimer sintetik dan polimer semulajadi terubahsuai juga mendapat perhatian penyelidik. Getah asli terepoksida (ENR 50) dan poli(metil metakrilat)-getah asli cantum (MG49) merupakan contoh polimer semulajadi yang terubahsuai. ENR50 mempunyai kumpulan polar dalam rantai epoksi yang menyediakan tapak koordinasi untuk membantu mobiliti ion Li^+ di dalam EPP [5]. Selain itu, ENR50 mempunyai T_g yang rendah, kelenturan yang tinggi serta memberikan sentuhan yang baik di antara lapisan elektrolit dan elektrod [10]. Walau bagaimanapun, jumlah ENR50 yang berlebihan akan menyebabkan kelekitan dan susah untuk ditanggalkan daripada pengacuan [5]. Selain itu, peningkatan ENR50 di dalam adunan akan meningkatkan bilangan kumpulan epoksi yang reaktif yang berpotensi untuk membentuk ikatan hidrogen. Pembentukan ikatan hidrogen yang berlebihan mengurangkan pergerakan segmen bagi polimer untuk pergerakan ion litium. Tambahan pula, peningkatan bilangan molekul ENR50 boleh membentuk taut silang ikatan dalaman lalu membentuk kelekitan yang tinggi dan merencat pemindahan ion litium di dalam elektrolit polimer [9].

Dalam kajian Noor et al.,[5] poli(etilena oksida) (PEO) dan getah asli terepoksida (ENR50) dan garam LiCF_3SO_3 dijalankan untuk meningkatkan kekonduksian ion, pada masa yang sama untuk mengekalkan kestabilan mekanik elektrod-elektrolit, di mana sifat mekanik boleh ditingkatkan dengan meningkatkan nisbah pelarut polimer. Selain itu, kajian yang telah dilakukan untuk sistem (PVdF-HFP), poli(metil metakrilat)-getah asli cantum (MG49) dan litium tetrafluoroborat (LiBF_4). Dapatan kajian menunjukkan nilai kekonduksian ion yang paling rendah adalah $5.03 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ pada 5 % bt. LiBF_4 dan yang paling tinggi adalah $2.32 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pada 30 % bt. LiBF_4 . Walau bagaimanapun, penambahan kepekatan garam secara berlanjutan membawa kepada pembentukan pasangan ion dan penyekatan pada gerakan ion lalu menyebabkan kekonduksian ion menurun secara mendadak [11].

Dalam kajian ini, adunan (PVdF-HFP) dan ENR 50 telah dipilih sebagai polimer induk manakala garam LiTf sebagai garam pendop. Filem EPP PVdF-HFP/ENR50-LiTf telah disediakan dengan menggunakan teknik pengacuanan larutan. Kesan peratusan berat garam LiTf terhadap sifat elektrokimia iaitu kekonduksian ion dan kestabilan kimia serta perubahan dan interaksi kimia bagi elektrolit polimer pepejal berasaskan PVdF-HFP/ENR50-LiTf telah dikaji. EPP tersebut dicirikan dengan menggunakan spektroskopi inframerah transform Fourier-pantulan penuh (ATR-FTIR), spektroskopi impedan elektrokimia (EIS) dan voltametri kitaran (CV).

KAEDAH KAJIAN

Penyediaan filem EPP

Filem elektrolit polimer pepejal PVDF-HFP/ENR50-LiTf disediakan menggunakan kaedah pengacuanan larutan. ENR50 dipotong menjadi butiran-butiran kecil (0.6 g) dan dilarutkan dalam 10 mL pelarut tetrahidrofuran (THF) di dalam kelalang kon (bekas ditutup) dan dibiarkan selama 12 jam bagi proses pembengkakan berlaku. Larutan kemudiannya dikacau dengan menggunakan pengacau magnet selama 5 jam. Kemudian, 1.4 g serbuk PVdF-HFP dilarutkan dalam 25 mL pelarut aseton di dalam kelalang kon dan dikacau menggunakan pengacau magnet selama 6 jam dengan suhu 50°C pada hari berikutnya. Seterusnya, larutan PVdF-HFP dicampur ke dalam larutan ENR50 dan dikacau sehingga homogen pada suhu 45°C selama 12 jam. Garam LiTf dengan pelbagai peratus berat disediakan secara berasingan dalam 10 mL pelarut asetonitril dan dikacau menggunakan pengacau magnet selama 1 jam. Dalam kajian ini, garam LiTf merupakan pembolehubah yang menentukan kekonduksian ion bagi kompleks PVdF-ENR50-LiTf. Kemudian, larutan garam LiTf ditambahkan ke dalam larutan homogen (PVdF-HFP/ENR50) sedikit demi sedikit sehingga habis dan dikacau selama 12 jam pada suhu 45°C . Seterusnya, larutan akan dituang ke dalam piring kaca dan dibiarkan meruap di dalam kebuk wasap sehingga filem terbentuk pada suhu bilik. Seterusnya, filem elektrolit dikeringkan lagi di dalam ketuhar vakum (50°C , 0.2 bar) selama 24 jam untuk proses pengeringan sepenuhnya. Langkah ini adalah untuk memastikan semua pelarut yang terperangkap di dalam filem dikeluarkan. Akhirnya, filem yang terbentuk akan disimpan di dalam desikator sebelum pencirian dilakukan.

Pencirian EPP

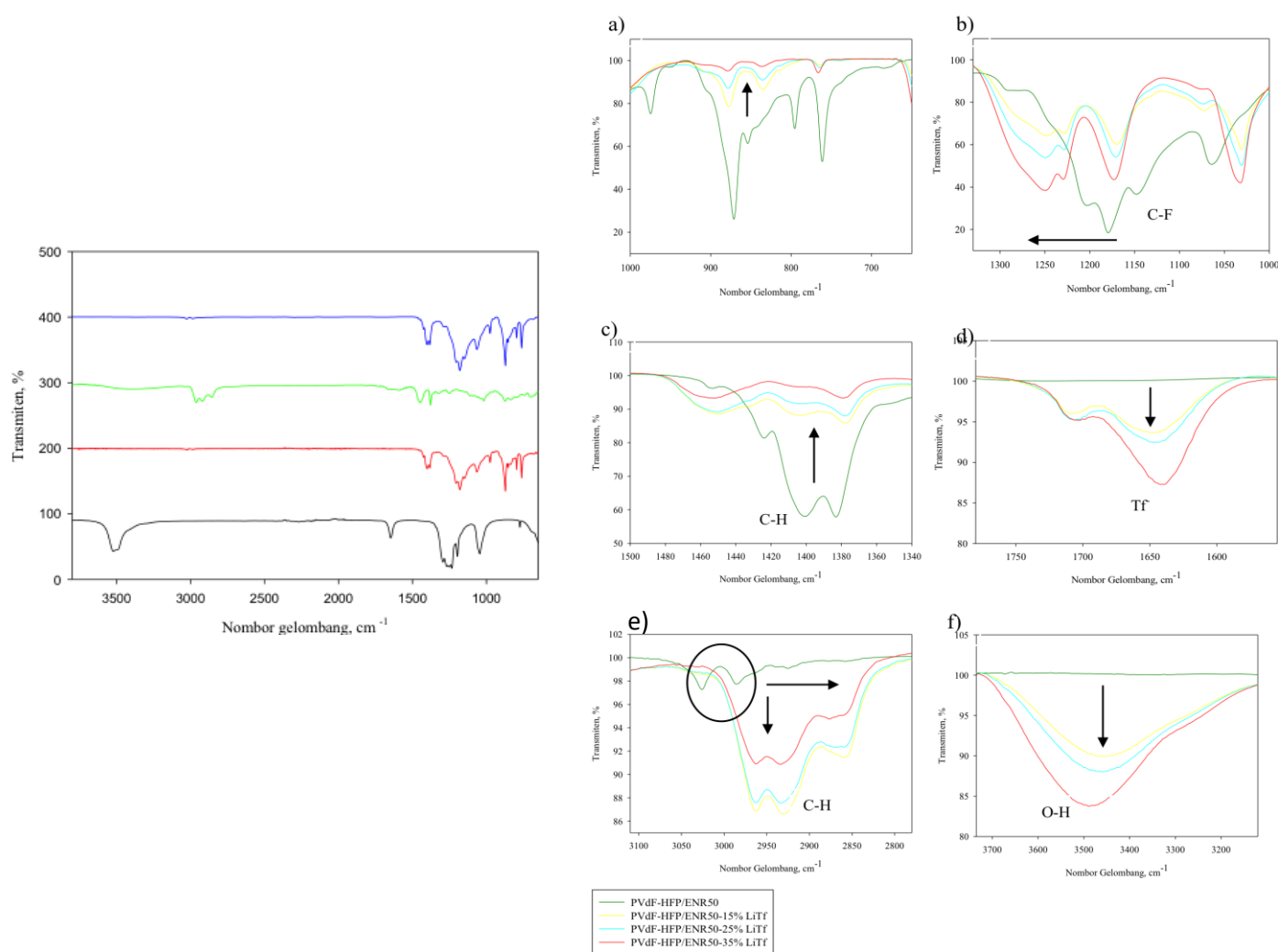
Analisis Spektroskopi Inframerah Transform Fourier-Pantulan Penuh (ATR-FTIR) dijalankan adalah untuk mengetahui perubahan kumpulan berfungsi sebelum dan selepas sintesis bagi PVDF-HFP/ENR50-LiTf. Model FTIR yang digunakan dalam analisis ini ialah Perkin Elmer *spotlight 400 imaging system*. Julat nombor gelombang yang dianalisis di antara julat 650 cm^{-1} hingga 4000 cm^{-1} dengan resolusi imbasan 2 cm^{-1} . Pengukuran konduktiviti ion dijalankan menggunakan VersaSTAT 4 Priceton Applied Research. Filem elektrolit ditebuk menggunakan *Punch Kits Holes Facom* mengikut saiz diameter 16 mm dan luas permukaan 1.76 cm^2 . Sampel yang berbentuk bulat itu diapit di antara elektrod keluli tahan karat (*blocking electrodes*) dan disambung ke penganalisis ransangan frekuensi tinggi dan pengantaramuka elektrokimia. Frekuensi yang digunakan dalam pengukuran adalah pada julat 0.1 hingga 10^6 Hz . Nilai rintangan, R_b yang diberikan oleh EIS akan digunakan dalam pengiraan bagi mendapatkan nilai kekonduksian ion, σ berdasarkan rumus $\sigma = t / R_b A$, di mana σ = Kekonduksian ion (S cm^{-1}), t = Ketebalan filem (cm), R_b = Rintangan filem (Ω) dan A = Luas keratan rentas elektrod (cm^2). Pengukuran Nombor pemindahan/pengangkutan dijalankan menggunakan VersaSTAT 4 Priceton Applied Research. Sampel diapit di antara elektrod keluli tahan karat (*blocking electrodes*) dan disambung ke penganalisis ransangan frekuensi tinggi dan pengantaramuka elektrokimia. Jumlah pemindahan ion dikira dari rumus: $T_{\text{ion}} = \frac{I_T - I_{\text{ss}}}{I_T}$ di mana, $I_T = I_{\text{ss}} + I_0$, I_0 = arus awal dan I_{ss} =

arus pada keadaan mantap. Voltametri kitaran diukur di antara rujukan dan keupayaan dari 10 V hingga -10 V vs Li^+/Li dengan kadar imbasan 0.1 V s^{-1} .

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Analisis ATR-FTIR

Analisis spektrum inframerah telah dijalankan ke atas sampel filem nipis PVdF-HFP/ENR50-LiTf dengan peratusan berat 0%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% dan 35%. Kaedah FTIR ini dijalankan bagi mengkaji kumpulan berfungsi dan pengkompleksan yang hadir bagi elektrolit polimer. Rajah 1 (kiri) menunjukkan spektrum yang terhasil bagi sampel garam LiTf tulen, PVdF-HFP tulen, ENR50 tulen dan PVdF-HFP/ENR50.



Rajah 1 Spektrum FTIR bagi LiTf, PVdF-HFP, ENR50 dan PVdF-HFP/ENR50 (kiri) dan Spektrum FTIR bagi PVdF-HFP/ENR50-LiTf (kanan)

Terdapat beberapa kumpulan berfungsi yang dikenalpasti iaitu C-H, C-O-C, dan C-F. Puncak bagi fasa hablur α dan β bagi PVdF-HFP tulen pada 761, 974 dan 838 cm^{-1} [8] tidak menunjukkan sebarang perubahan di dalam adunan polimer tetapi keamatan puncak meningkat. Kawasan amorfus bagi PVdF-HFP pada 871 cm^{-1} tidak berubah. Puncak pada 1147, 1179, dan 1202 cm^{-1} merupakan mod regangan CF_2 , getaran regangan asimetri CF_2 dan mod regangan CF_2 tidak berubah tetapi menunjukkan keamatan bagi puncak-puncak itu meningkat di dalam adunan polimer. Puncak pada 1448, 1324 dan 1250 cm^{-1} merujuk kepada penggungtingan CH_2 , kibasan CH_2 dan putaran CH_2 dalam ENR50 tulen masing-masing beranjak kepada 1383, 1400 dan 1423 cm^{-1} . Puncak bagi mod regangan C-O-C pada 1017 cm^{-1} [5] bagi ENR50 tulen hilang disebabkan oleh interaksi di antara dua polimer iaitu di antara kumpulan berfungsi C-O-C dan C-H. Ikatan alifatik tumpat C-H dilihat pada 2961, 2921 dan 2857 cm^{-1} untuk regangan C-H dalam ENR50 tulen beranjak pada 2985 dan 3025 cm^{-1} dalam adunan polimer.

Rajah 1 (kanan) (a) menunjukkan spektrum FTIR bagi puncak fasa hablur α dan β bagi PVdF-HFP/ENR50. Puncak bagi fasa hablur pada 795 dan 794 cm^{-1} untuk adunan polimer hilang apabila ada penambahan garam. Keamatan puncak berkurang dengan penambahan garam dan beranjak dari 871 hingga 878 cm^{-1} , 853 hingga 836 cm^{-1} dan 761 hingga 766 cm^{-1} . Menurut Noor et al. [5] dengan penambahan garam ke dalam adunan polimer dapat mengurangkan fasa hablur bagi polimer tersebut. Spektrum FTIR dalam Rajah 1 (kanan) (b) menunjukkan puncak regangan simetri, getaran regangan asimetri, regangan simetri bagi CF_2 dalam PVdF-HFP/ENR50. Puncak-puncak tersebut beranjak dengan penambahan garam LiTf ke dalam polimer. puncak-puncak tersebut beranjak dari 1064 hingga 1072 cm^{-1} untuk CF_2 , 1147 hingga 1173 regangan CF_2 , 1179 hingga 1228 cm^{-1} untuk regangan simetri CF_2 dan 1202 hingga 1249 cm^{-1} untuk getaran regangan asimetri kumpulan CF_2 . Selain puncak-puncak beranjak, keamatan puncak bagi puncak-puncak CF_2 berkurang. Anjakan puncak-puncak ini disebabkan oleh terbentuknya kompleks antara C-F dan Li^+ . Selain puncak CF_2 terdapat puncak baru yang terhasil pada 1030 cm^{-1} apabila penambahan garam 15% ke dalam adunan polimer. Puncak tersebut adalah puncak Tf daripada garam LiTf. Puncak tersebut beranjak dengan penambahan berat peratusan garam 25% dan 35% daripada 1030 kepada 1032 cm^{-1} .

Spektrum FTIR dalam Rajah 1 (kanan)(c) menunjukkan puncak pada 1383, 1400 dan 1423 cm^{-1} merujuk kepada penggungtingan CH_2 , kibasan CH_2 dan putaran CH_2 dalam adunan polimer masing-masing beranjak kepada 1383 hingga 1377 cm^{-1} , 1400 hingga 1403 cm^{-1} dan 1423 hingga 1452 cm^{-1} . Keamatan puncak-puncak juga berkurang. Menurut Noor et al., [8] pada kawasan ini sifat-sifat garam LiTf boleh dilihat di mana frekuensi getaran bagi beberapa kumpulan berfungsi yang hadir dalam anion triflat yang digunakan untuk menunjukkan penguraian ion dan interaksi garam di dalam kompleks.

Rajah 1 (kanan)(d) menunjukkan terhasil puncak baru pada 1647 cm^{-1} untuk 15%. Menurut Ramesh et al. [13] kawasan untuk anion Tf di sekitar 1638 cm^{-1} . Akan tetapi ini juga berkemungkinan berlakunya pembentukan air di dalam sistem. Ini mungkin disebabkan oleh sifat garam LiTf yang higroskopik yang mudah menyerap lembapan. Selain terdapat kesilapan semasa pengeringan sampel. Keamatan puncak meningkat selari dengan peningkatan peratusan berat garam LiTf. Manakala puncak bagi regangan C-H dapat diperhatikan pada Rajah 4.8(e). Keamatan puncak-puncak bagi regangan C-H bertambah pada 15% garam LiTf. Akan tetapi keamatan puncak-puncak bagi regangan C-H menurun dengan penambahan garam LiTf. Selain itu, puncak regangan O-H turut diperhatikan pada julat nombor gelombang di antara 4000 hingga 3400 cm^{-1} . Keamatan puncak regangan O-H ini meningkat dengan penambahan garam dopan.

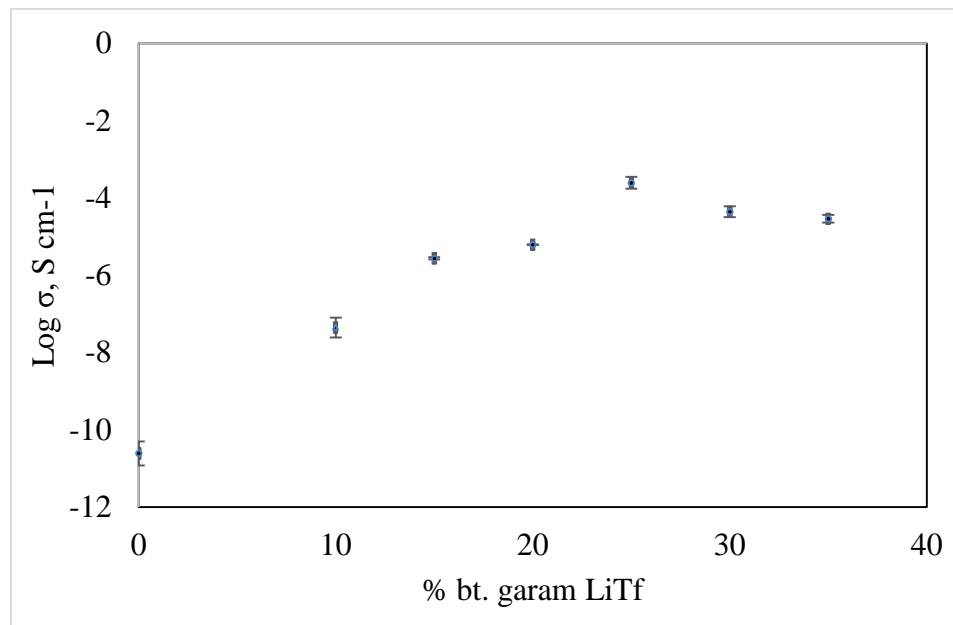
Analisis Spektroskopi Impeden

Analisis EIS telah dijalankan ke atas semua sampel filem nipis PVdF-HFP/ENR50-LiTf untuk menentukan nilai R_b . ketebalan setiap sampel adalah di antara 0.008 cm hingga 0.032 cm. Jadual 1 menunjukkan nilai kekonduksian ion bagi semua sampel dengan peratusan berat garam antara 0% hingga 35%.

Jadual 1 Nilai-nilai kekonduksian ionik bagi semua sampel

Sampel (%)	R _b (Ω)	Ketebalan (cm)	Luas (cm ²)	Kekondusian ion, σ (S cm ⁻¹)
0	1.06 x10 ⁹	0.008	1.76	4.29 x10 ⁻¹²
10	1.14 x10 ⁵	0.013	1.76	6.47 x10 ⁻⁰⁸
15	6.74 x10 ³	0.032	1.76	2.70 x10 ⁻⁰⁶
20	2.43 x10 ³	0.027	1.76	6.32 x10 ⁻⁰⁶
25	3.82 x10 ²	0.031	1.76	4.61 x10 ⁻⁰⁵
30	5.02 x10 ²	0.031	1.76	3.51 x10 ⁻⁰⁵
35	6.78 x10 ²	0.030	1.76	2.51 x10 ⁻⁰⁵

Graf pada Rajah 2 jelas menunjukkan bahawa kekonduksian ion bagi filem nipis PVdF-HFP/ENR50-LiTf meningkat. Peningkatan peratusan berat garam meningkatkan kekonduksian ion sehingga tahap peratusan berat garam yang optimum iaitu pada 25%. Kemudian nilai kekonduksian ion menurun. Peningkatan ion berlaku daripada 10%, 15%, 20%, dan 25% iaitu masing-masing adalah 6.47 x 10⁻⁸ S cm⁻¹, 2.70 x10⁻⁶ S cm⁻¹, 6.32 x10⁻⁶ S cm⁻¹ dan 4.61 x10⁻⁵ S cm⁻¹. Kekondusian ion menurun pada peratusan berat garam 30% dan 35% iaitu 3.51 x10⁻⁵ S cm⁻¹ dan 2.51 x10⁻⁵ S cm⁻¹. Secara keseluruhan peningkatan kekonduksian ion berlaku dengan peningkatan garam LiTf.



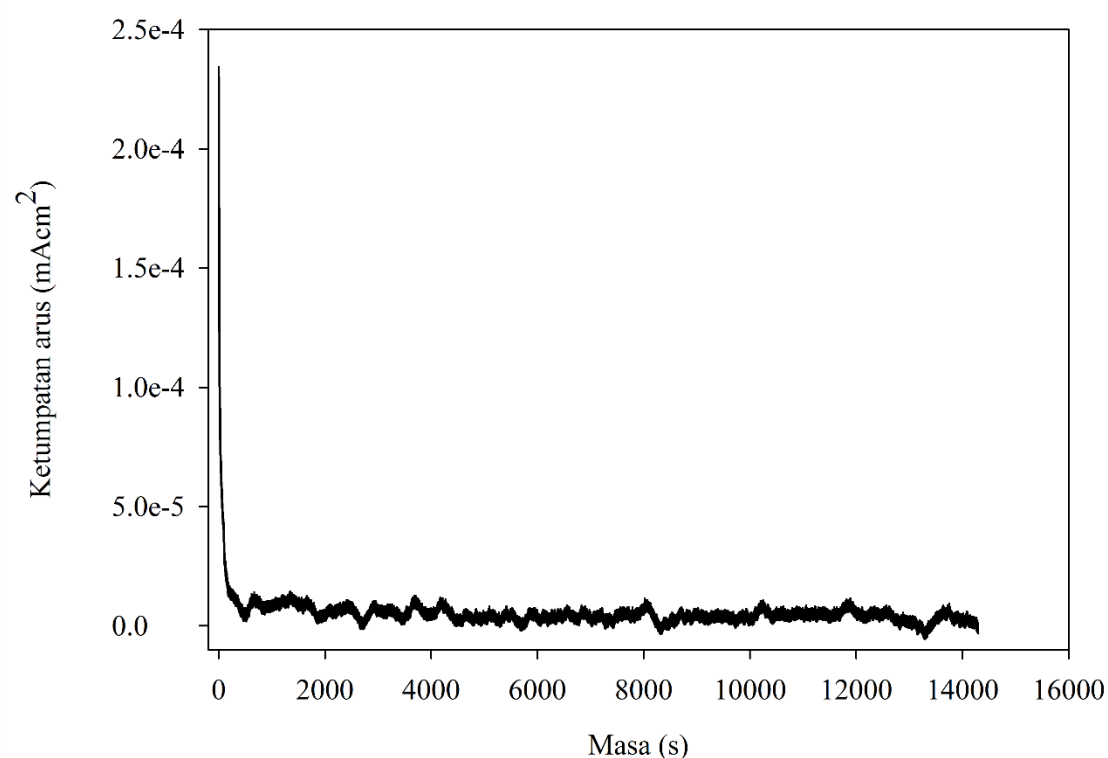
Rajah 2 Graf log kekonduksian ion melawan peratusan berat bagi sampel PVdF- HFP/ENR50-LiTf.

Kekondusian ion meningkat dengan penambahan peratusan berat garam LiTf. Hal ini kerana, berlakunya interaksi antara PVdF-HFP/ENR50 dengan garam LiTf seperti yang ditunjukkan dalam analisis FTIR. Pertambahan garam dapat meningkatkan pembawa cas Li⁺ dalam polimer elektrolit seterusnya membawa kepada peningkatan kekonduksian ion. Penambahan garam juga menyumbang kepada penurunan sifat hablur bagi PVdF-HFP dan menjadi lebih amorfus. Rantai polimer dalam keadaan fasa amorfus adalah lebih fleksibel dimana ia meningkatkan pergerakan bersegi bagi polimer untuk pergerakan ion litium [8,12].

Peningkatan kekonduksian ion berlaku disebabkan oleh penguraian ion oleh garam LiTf yang menyediakan ion litium bebas untuk proses kekonduksian. Walau bagaimanapun, mengikut kajian Ataollahi et al., [11] penambahan kepekatan garam secara berlanjutan membawa kepada pembentukan pasangan ion dan penyekatan pada gerakan ion lalu menyebabkan ionik kekonduktiviti menurun secara mendadak. Ini boleh dikaitkan dengan pembentukan rangkaian di antara garam itu sendiri dan menyebabkan penghabluran berlaku lalu menyebabkan penurunan pada kekonduksian ion [14].

Nombor Angkutan ion (T_{ion})

Analisis nombor angkutan ion (T_{ion}) telah dijalankan dengan menggunakan sampel filem nipis PVdF-HFP/ENR50-LiTf dengan peratusan berat garam 25%. Jumlah T_{ion} bagi elektrolit polimer pepejal PVdF-HFP/ENR50-LiTf telah dikira dengan menggunakan persamaan dengan menggunakan nilai yang boleh didapati daripada graf dalam Rajah 3 Nilai T_{ion} yang diperolehi adalah ~ 0.997 di mana ia membuktikan angkutan ion yang mendominasi pengangkutan cas didalam elektrolit polimer.

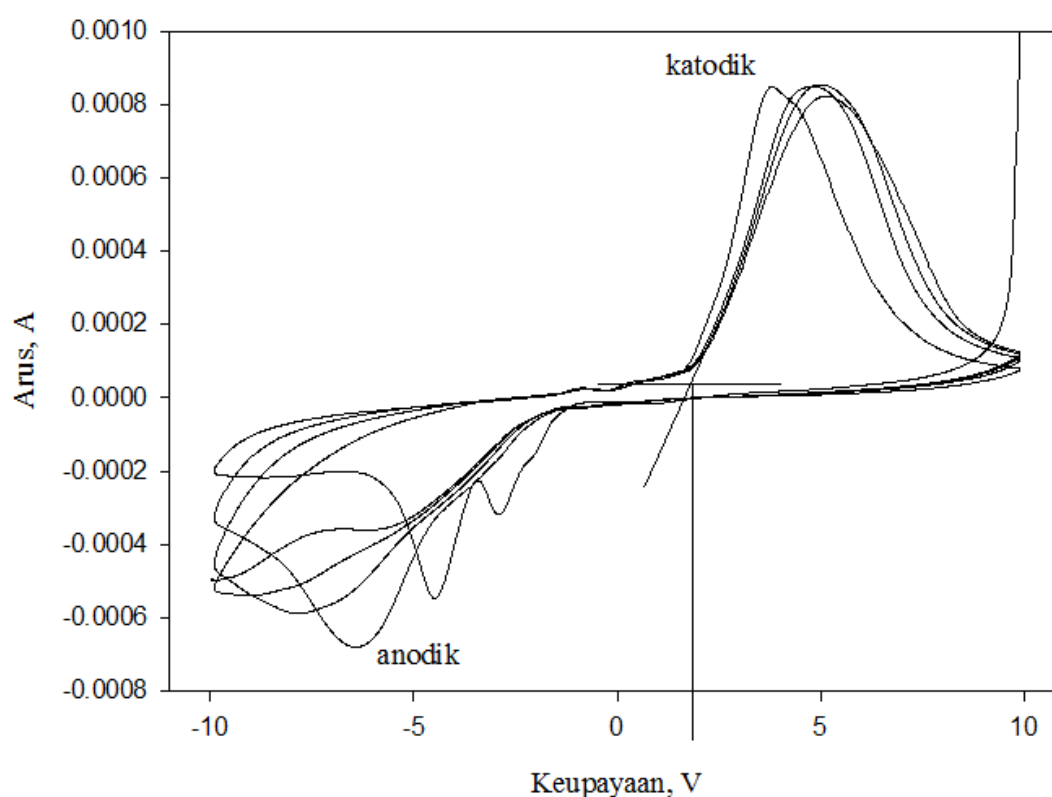


Rajah 3 Plot analisis nombor angkutan ion bagi sistem PVdF-HFP/ENR50-LiTf

Voltametri Kitaran

Elektrolit polimer haruslah dapat membekalkan mobiliti ion yang tinggi untuk menyediakan ketumpatan kuasa yang tinggi dalam peranti. Lebih-lebih lagi, elektrolit haruslah stabil secara kimia untuk membolehkan peranti mencapai jangka hayat yang lama dalam peranti voltan tinggi dan mampu menahan julat keupayaan pasangan elektrod. Rajah 4 menunjukkan keluk voltametri kitaran bagi PVdF-HFP/ENR50-25% LiTf. Kestabilan kimia bagi kompleks polimer pada antaramuka dengan elektrod keluli tahan (SS) adalah terhad dengan keupayaan +1.8V sebelah anodik dan -1.8V sebelah katodik. Ini mungkin disebabkan oleh tiada interaksi di antara ion litium didalam elektrolit polimer dengan elektrod SS.

Puncak katodik pada 1.8V menyumbang kepada penurunan kompleks polimer. degradasi pengoksidaan bagi elektrolit polimer pada katod adalah kunci untuk masalah keselamatan bagi bateri ion litium yang mana boleh difahami dengan kestabilan elektrokimia pada elektrod keluli tahan karat. Akan tetapi menurut Leew et al., [22] pada keupayaan 0V hingga +2V merupakan kestabilan elektrokimia bagi air. Ini dapat membuktikan bahawa hadirnya air didalam sistem dan dapat dilihat pada spektrum FTIR. Kestabilan anodik merujuk kepada penguraian polimer dan garam litium. Berdasarkan data yang diperolehi tiada puncak pengoksidaan bagi sistem ini yang membuktikan bahawa berlakunya penguraian bagi elektrolit polimer pada julat imbasan dan ini menunjukkan bahawa elektrolit ini adalah sesuai untuk aplikasi.



Rajah 4 Voltamogram kitaran bagi PVdF-HFP/ENR50-25% LiTf

KESIMPULAN

EPP menggunakan adunan PVdF-HFP dan ENR50 sebagai hos polimer dan garam pendop LiTf telah dihasilkan dengan menggunakan kaedah pengacuanan larutan. Secara keseluruhannya, didapati bahawa telah berlaku interaksi kimia di dalam sampel polimer kesan daripada penambahan garam. Hal ini disahkan melalui analisis FTIR. Puncak-puncak kumpulan berfungsi mengalami anjakan dan perubahan kepada keamatan dengan peningkatan peratus berat garam yang didop. Daripada analisis yang dijalankan, didapati bahawa dengan penambahan garam LiTf ke dalam polimer PVdF-HFP/ENR50-LiTf dapat meningkatkan kekonduksian ion sehingga ke tahap yang maksimum. Kekonduksian ion akan meningkat dengan penambahan ion tetapi akan turun apabila penambahan peratusan berat garam secara berterusan melebihi nilai optimum iaitu 25% berat. Hal ini kerana, berlaku kepadatan ion di dalam polimer dan menyebabkan ion-ion bebas sukar untuk bergerak di dalam EPP. Berdasarkan kajian ini, kekonduksian ion yang paling tinggi adalah $4.61 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ pada berat peratusan garam 25%. Akan tetapi pada peratusan berat garam 30% kekonduksian ion mula menurun. Selain itu, nombor angkutan ion (T_{ion}) telah dijalankan pada sampel dengan peratusan berat garam 25%. Ini kerana pada 25% kekonduksian ion adalah lebih tinggi. Nilai T_{ion} yang diperolehi adalah ~ 0.997 . Analisis voltametri kitaran menunjukkan kestabilan kimia bagi elektrolit dan ia menunjukkan bahawa elektrolit ini adalah sesuai untuk aplikasi.

PENGHARGAAN

Penulis ingin mengucapkan ribuan terima kasih kepada Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) di atas pemberian dana penyelidikan DIP-2015-020. Terima kasih juga kepada Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan dan Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (CRIM) UKM di atas dokongan serta kemudahan yang disediakan. Penulis mengisytiharkan bahawa tidak ada konflik kepentingan dalam kajian ini.

RUJUKAN

1. Lee, T. K., Afiqah, S., Ahmad, A., Dahlan, H. M. & Rahman, M. Y. A. Temperature dependence of the conductivity of plasticized poly(vinyl chloride)-low molecular weight liquid 50% epoxidized natural rubber solid polymer electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry*, (2012)16: 2251–2260.
2. Ellis, B. L. & Nazar, L. F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, (2012) 16: 168–177.
3. Gray, F. M. An interpretation of raman spectral data for polymer electrolytes in the light of new evidence for ion association in dilute solution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, (1991) 29, 1441–1445.
4. Stephan, A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries *European Polymer* (2006) 42: 21–42.
5. Noor, S. A. M., Ahmad, A., Talib, I. A. & Rahman, M. Y. A. Morphology, chemical interaction, and conductivity of a PEO-ENR50 based on solid polymer electrolyte. *Ionics*, (2009) 16:161–170.
6. Chu, P.P., Reddy, M.J., and Kao, H.M.. Novel composite polymer electrolyte comprising mesoporous structured SiO₂ and PEO/Li. *Solid State Ionics* (2003)156:141-153.
7. Ramesh, S. & Ling, O. P. Effect of ethylene carbonate on the ionic conduction in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) based solid polymer electrolytes. *Polymer Chemistry*, (2010) 1:, 702.

8. Ataollahi, N., Ahmad, A., Hamzah, H., Rahman, M. Y. A. & Mohamed, N. S. Preparation and Characterization of PVDF-HFP / MG49 Based Polymer Blend Electrolyte. *International Journal Electrochemical Science*, (2012). 7:6693–6703.
9. Latif, F., Aziz, M., Katun, N., Ali, A. M. M. & Yahya, M. Z. The role and impact of rubber in poly(methyl methacrylate)/lithium triflate electrolyte. *Journal of Power Sources*, (2006) 159:1401–1404.
10. Rahman, M. Y. A., Ahmad, A., Lee, T. K., Farina, Y., Dahlan, H. M., Thesis of LiClO₄ Salt Concentration Effect on the Properties of PVC-Modified Low Molecular Weight LENR50-Based Solid Polymer Electrolyte. Nasional, U. T. & Selangor, D. E. (2011).
11. Ataollahi, N., Ahmad, A., Hamzah, H., Rahman, M. Y. A. & Mohamed, N. S. Comparative study of the properties of plasticized (PVDF-HFP)-MG49-LiBF₄ blend polymer electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2015. 51: 227–235.
12. Ramesh, S. & Lu, S. Effect of lithium salt concentration on crystallinity of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) - based solid polymer electrolytes. *Journal of Molecular Structure*, (2011). 994: 403–409.
13. Ramesh, S. & Lu, S. C. A simple P(VdF-HFP)-LiTf system yielding highly ionic conducting and thermally stable solid polymer electrolytes. *Journal of Molecular Liquids*. (2013)177: 73–77.
14. Leew, D. M. De, Simenon, M. M. J., Brown, A. R. & Einerhand, R. E. F. Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices, *Synthetic Metals* (1997) 87: 53–59.