

PENGARUH PENAMBAHAN CELLULOSE ACETAT PADA KOMPOSIT POLYVINILIDENE FLUORIDE-SELULOSA ASETAT DOPING $\text{Al}(\text{OH})_3$ SEBAGAI SEPARATOR BATERAI LITHIUM ION

Yuniar isna susanto, Zainul Arifin Imam Supardi

Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya
yuniarsusanto@mhs.unesa.ac.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis pengaruh penambahan *cellulose acetat* (CA) terhadap karakteristik pori dan performa elektrokimia separator PVDF-CA/ $\text{Al}(\text{OH})_3$. Pembuatan separator baterai lithium ion dari polimer campuran PVDF dan CA yang didoping $\text{Al}(\text{OH})_3$ ini diadaptasi dari penelitian Jinqiang C dengan memvariasi massa CA 0,35 gr sebagai separator standar dan 0,52 gr sebagai separator penambahan massa CA. Hasil dari pengujian BET pada separator standart menunjukkan ukuran pori antara 3,58 – 3,90 nm dengan luas permukaan total 25,514 m^2/g , sedangkan separator dengan melakukan penambahan massa CA menunjukkan ukuran pori rentang 3,55 – 4,51 nm dengan luas permukaan total 17,348 m^2/g . Berdasarkan rentang ukuran pori tersebut kedua separator PVDF-CA/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ dikategorikan sebagai material mesopori. Loop yang terbentuk pada pengujian *Cyclic Voltametry* dengan adanya penambahan massa CA menandakan bahwa sampel separator tidak dapat sepenuhnya melewati ion dari anoda dan katoda. Hal tersebut, mengakibatkan adanya proses interkalasi yang terganggu sehingga separator tidak dapat digunakan untuk siklus yang lebih panjang.

Kata Kunci: separator, CA, BET, CV, Loop

Abstract

This research aims to analyze the effect of cellulose acetat (CA) addition on pore characteristics and electrochemical performance of PVDF-CA / $\text{Al}(\text{OH})_3$ separators. Making a lithium ion battery separator from a mixture of PVDF and CA polymers doped by $\text{Al}(\text{OH})_3$ was adapted from the Jinqiang C study by varying the mass of CA 0.35 gr as a standard separator and 0.52 gr as a mass addition separator CA. The results of BET testing on standard separators show pore sizes between 3.58 - 3.90 nm with a total surface area of 25,514 m^2 / g , while the separator by conducting CA mass addition shows pore sizes ranging from 3.55 to 4.51 nm with surface area a total of 17,348 m^2 / g . Based on the range of pore sizes both PVDF-CA / $\text{Al}(\text{OH})_3$ separators are categorized as mesoporous material. The loop formed in the *Cyclic Voltametry* test with the addition of the CA mass indicates that the separator sample cannot fully pass the ion from the anode and cathode. This, resulting in a disturbed intercalation process so that the separator cannot be used for a longer cycle.

Keywords: separator, CA, BET, CV, Loop

PENDAHULUAN

Separator merupakan *membrane permeable* yang ditempatkan diantara anoda dan katoda, separator memainkan peranan penting untuk mencegah hubungan arus pendek internal antara anoda dan katoda, dan memungkinkan terjadi *transport ion* melalui pori-pori membran yang saling berhubungan [1]. Separator komersial adalah separator yang sering digunakan yaitu separator dengan bahan *polyetilen* (PE) atau *polypropilena* (PP), separator komersial memiliki beberapa keunggulan yakni pada sifat mekanik yang baik, serta pada stabilitas elektrokimia. Sedangkan, kelemahan dari separator komersial adalah konduktivitas ion rendah, kompatibilitas rendah dan rasio penyusutan separator tinggi terutama pada suhu tinggi [2]. Hal ini dapat menurunkan nilai konduktivitas ion dan kebocoran

elektrolit yang tinggi. Oleh karena itu, dibutuhkan bahan yang memiliki konduktivitas ion tinggi dan dapat bertahan pada berbagai temperatur.

polyvinilidene fluoride (PVDF) merupakan salah satu jenis separator yang banyak digunakan dalam penelitian, PVDF menunjukkan keunggulan paada ketahanan panas dan konduktivitas ion tinggi yang menjadi salah satu bagian terpenting pada keamanan separator baterai lithium-ion [3]. Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Jinqiang C et al., 2017 dihasilkan separator PVDF-CA/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ dengan porositas tinggi (68,8%), serapan elektrolit tinggi (403,9%), unggul pada ketahanan termal dan konduktivitas ion baik (2,85 mScm^{-1}) [3]. Selanjutnya dengan penambahan selulosa asetat (CA) pada penelitian ini diadaptasi dari penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Weimin Kang et

al.,2016. Penelitian tersebut menghasilkan membran CA/PVDF dengan bervariasi rasio berat CA, Porositas membran komposit CA/PVDF meningkat dengan peningkatan kandungan CA [4]. Ukuran pori suatu bahan dapat diklasifikasikan menjadi 3 bagian : (1) bahan mikropori diameter pori antara 0–2 nm, (2) bahan mesopori dengan diameter pori 2–50 nm, (3) bahan makropori dengan diameter pori > 50 nm [5].

Separator baterai lithium-ion dari polimer campuran PVDF dan CA ini diperoleh melalui metode *Non-solvent induced phase separations* (NIPS) didoping $\text{Al}(\text{OH})_3$ dengan variasi massa CA (0,35 gr dan 0,52 gr) kemudian mencetak lembaran separator menggunakan *spin coating*. *Spin coating* merupakan salah satu proses pembentukan lapisan tipis dengan cara melakukan pemutaran (*spin*), bahan berupa larutan (*sol-gel*) diteteskan pada kaca substrat yang diletakkan pada piringan kemudian diputar dengan kecepatan dan waktu yang ditentukan [6].

METODE

2.1 Material

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1,4 gr PVDF, 0,175 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 0,35 gr dan 0,52 gr CA. pelarut yang digunakan yaitu 10,6 ml DMAc, 5 ml : 20 ml (DMAc : aquades).

2.2 Preparasi dari separator PVDF-CA/ $\text{Al}(\text{OH})_3$

Dalam penelitian ini pembuatan separator PVDF-CA/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ terbagi menjadi dua tahapan, yakni tahap pertama sintesis bahan separator dan pelapisan lembaran tipis separator. Sintesis bahan dimulai dari melarutkan 0,175 gr $\text{Al}(\text{OH})_3$ pada pelarut DMAc dengan keadaan *stirring* dan dilanjutkan *stirring* selama 30 menit. Kemudian mencampurkan 1,4 gr PVDF dan 0,35 gr CA dengan tetap melakukan *stirring* selama 24 jam pada suhu 70°C. selanjutnya larutan yang telah tercampur homogen di ultrasonifikasi selama 30 menit, larutan homogen kemudian didiamkan selama 24 jam dengan suhu ruangan hingga menjadi *sol-gel*. Untuk tahapan pelapisan lembaran separator dilakukan dengan menggunakan metode *spin coating*, *sol-gel* kemudian diteteskan (± 3 tetes) pada kaca substrat diatas *chuk spin coater*. Selanjutnya putar dengan kecepatan 827 rpm (*high*) selama 60 detik. Separator yang terbentuk berupa lembaran tipis yang kemudian direndam pada larutan koagulasi (DMAc : aquades = 1:4 V) selama 30 detik dengan tujuan untuk memisahkan lembaran separator dengan kaca substrat. Selanjutnya lembaran separator direndam kembali pada larutan aquades selama 48 jam. Setelah itu, lembaran separator dikeringkan dalam oven dengan suhu 60°C selama 12 jam. Selanjutnya pada separator dengan penambahan massa CA 0,52 gr

dilakukan preparasi sama halnya seperti pada separator standar dengan massa CA 0,35 gr.

2.3 Karakterisasi

Tahap selanjutnya yaitu pengujian separator PVDF-CA/ $\text{Al}(\text{OH})_3$, pada karakteristik pori separator diantaranya adalah luas permukaan, ukuran pori, dan volume pori dengan karakterisasi BET. Alat karakterisasi BET yang digunakan adalah mesin *Quantachrome Touchwin v1.2*, pada karakterisasi BET ukuran lembaran separator diperkecil sekitar 1 mm x 1 mm dengan suhu pemanasan $\leq 130^\circ\text{C}$ [3]. Untuk menghitung luas permukaan total menggunakan persamaan berikut :

$$S_{tot} = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (2.1)$$

Dengan:

W_m = berat gas nitrogen (adsorbate)

N = bilangan avogadro adsorpsi ($6,023 \times 10^{23}$)

A_{cs} = luas penampang adsorbat (nitrogen = $16,2 \text{ \AA}^2$)

M = berat massa adsorbat

Sedangkan untuk mengetahui performa elektrokimia pada penelitian ini dilakukan karakterisasi CV. Selain itu kereversibilitas separator dapat diketahui dari kurva yang dihasilkan pada karakterisasi CV. Larutan elektrolit yang digunakan berupa Na_2SO_4 1 M dan variasi rentang potensial window dari 0-5 volt serta elektroda bantu Ag/AgCl.

HASIL DAN PEMBAHASAN

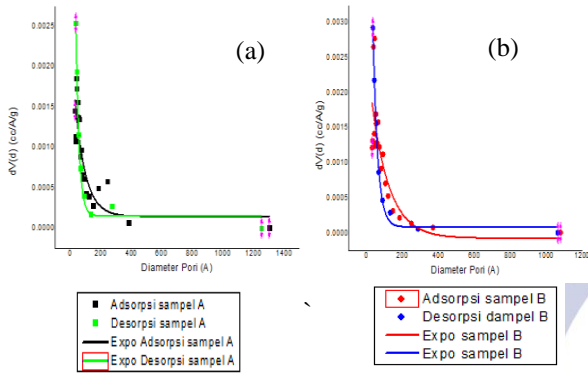
3.1 Analisa Hasil BET

Pada karakterisasi BET terjadi proses adsorpsi dan desorpsi dengan gas yang digunakan yaitu nitrogen (N_2), kemudian dapat diketahui porositas berupa diameter pori (\AA), luas permukaan (m^2/g), dan volume pori (cc/g). Dengan melakukan penambahan massa CA (sampel B) memberikan peningkatan pada diameter pori dibandingkan dengan separator standar (sampel A). Selain itu, adanya penambahan massa CA mengakibatkan penurunan volume pori pada separator penambahan massa CA. Berikut ini merupakan tabel perbandingan antara kedua separator saat terjadi adsorpsi yang ditunjukkan pada tabel 3.1 sebagai berikut:

Tabel 3.1 perbandingan sampel A dan B saat terjadi proses adsorpsi BET

	Adsorpsi	
	Sampel A	Sampel B
Diameter Pori (\AA)	39.034	45.189
Luas Permukaan (m^2/g)	74.882	85.491
Volume Pori (cc/g)	0.191	0.174

Dengan adanya peningkatan kandungan CA pada separator menjadikan diameter pori lebih tinggi yang dapat diartikan separator membangun lebih banyak ruang dalam struktur serat sehingga meningkatkan penyerapan elektrolit pada separator [4]. Selain itu, diperoleh grafik antara proses adsorpsi dan desorpsi yang ditunjukkan pada gambar 3.1 sebagai berikut :



Gambar 3.1. (a) grafik adsorpsi-desorpsi separator standart, (b) grafik adsorpsi-desorpsi separator penambahan massa CA

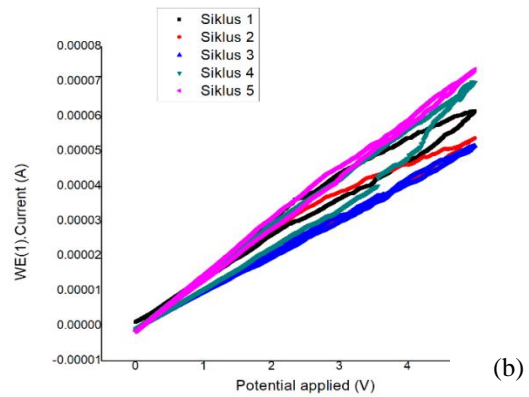
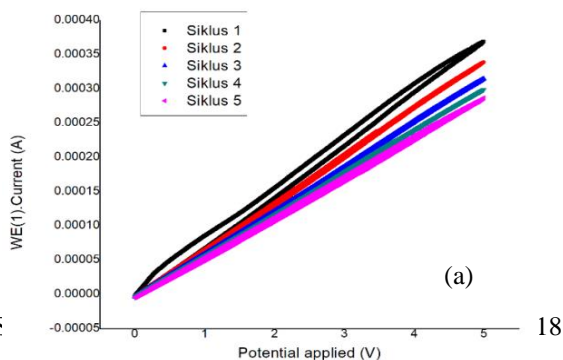
Berdasarkan hasil karakterisasi BET yang ditunjukkan pada gambar 3.1 berupa grafik adsorpsi dan desorpsi dapat ditentukan distribusi ukuran pori yang diperoleh dari data pada tabel 3.2 berikut :

Tabel 3.2 data distribusi ukuran pori pada proses adsorpsi-desorpsi

Separator	Adsorpsi (cc/Å/g)	D (Å)	Desorpsi (cc/Å/g)	D (Å)
Separator standart	0,00185	39,03	0,00254	35,82
Separator Penambahan CA	0,00277	45,18	0,00292	35,55

Sehingga ukuran pori untuk separator standart pada rentang diameter antara 35,82 – 39,03 Å atau 3,58 – 3,90 nm. Sedangkan pada separator penambahan CA rentang diameter antara 35,55 – 45,18 Å atau 3,55 – 4,51 nm. Dengan demikian, dapat ditentukan bahwa kedua separator termasuk katagori mesopori ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) [5].

3.2 Analisa Hasil CV



Gambar 3.2 Grafik hasil uji CV separator standart (a) dan separator penambahan CA (b) dalam 5 siklus.

Berdasarkan hasil karakterisasi CV diperoleh grafik hubungan antara potensial (V) dan arus (A) yang ditunjukkan pada gambar 3.2 diatas. Pada kedua grafik tersebut menunjukkan bahwa hasil karakterisasi berupa separator yang memiliki kurva histeresis yang *reversible*. Pada grafik (a) dengan separator standart pada siklus 1 terbentuk *loop* dengan jarak antara reaksi redoks kecil, *loop* dengan jarak kecil antara reaksi redoks menandakan bahwa semakin mudah ion lithium mengalami proses interkalasi pada separator [7]. Untuk siklus 2-5 tidak terbentuk *loop*, maka pada siklus tersebut separator dapat sepenuhnya dilewati ion tanpa ada ion yang terperangkap didalam separator. Selanjutnya pada grafik (b) dengan melakukan penambahan CA grafik yang diperoleh memiliki *loop* tiap siklusnya dengan jarak *loop* yang lebih besar dibandingkan separator standart. Semakin besar jarak *loop* maka akan semakin mempersulit ion melewati separator, hal tersebut mengakibatkan adanya proses interkalasi yang terganggu dan tidak maksimal sehingga separator dengan penambahan CA tidak bisa memiliki siklus hidupnya yang panjang.

KESIMPULAN

Pada penelitian ini menghasilkan separator PVDF-CA/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ dengan melakukan penambahan massa pada CA. Hasil penelitian yang diperoleh dengan adanya penambahan massa CA pada separator PVDF-CA/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ sebesar 0,52 gr yaitu meningkatkan diameter pori separator yang berarti separator dapat menyerap elektrolit lebih tinggi. Nilai porositas yang dihasilkan sebesar 7,78% dan nilai serapan elektrolit yaitu 35,14%. Sedangkan pada separator standart porositas sebesar 11,51% dan serapan elektrolit yaitu 26,78 %. Kemudian ukuran pori separator standart 0,35 gr antara 3,58-3,90 nm dengan luas permukaan 25,514 m^2/g , sedangkan untuk separator penambahan massa CA 0,52 gr ukuran pori antara 3.55-4,51 nm dengan luas permukaan 17,348 m^2/g . Loop histeresis yang terbentuk dengan adanya

penambahan CA dapat diartikan bahwa separator ini tidak dapat sepenuhnya melewati ion-ion lithium jika dikaitkan dengan prinsip kerja separator dimana berfungsi melewati ion dari anoda ke katoda [7]. hal tersebut mengakibatkan proses interkalasi yang terjadi pada baterai terganggu dan tidak maksimal sehingga separator tidak bisa memiliki siklus hidup yang panjang.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Wu, Q.-Y., Liang, H.-Q., Gu, L., Yu, Y., Huang, Y.-Q., & Xu, Z.-K. *PVDF/PAN blend separators via thermally induced phase separation for lithium ion batteries*. *J. polimer*, 107(2016)54-60.
- [2] Arora, P., & Zhang, Z. (2004). *Battery Separators*. *Chemical Reviews*, 4419-4462.
- [3] Cui, J., Liu, J., he, C., Li, J., & Wu, X. *Composite of polyvinylidene fluoride–cellulose acetate with $Al(OH)_3$ as a separator for high-performance lithium ion battery*. *Journal of Membrane Science*, 661-667(2017).
- [4] Kang, W., Ma, X., Zhao, H., Ju, J., Zhao, Y., & Cheng, B. (2016). *Electrospun cellulose acetate/poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membrane for polymer lithium-ion batteries*. *J Solid State Electrochem*.
- [5] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Et Al. *International Union Of Pure "Recommendations For The Characterization Of Porous Solids"*. *Pure And Appl.Chem*, 1739-1758(1994).
- [6] Pertiwi, P. K., Huda, I., Maulana, A., & Prajitno, G. *Pembentukan Lapisan Tipis Menggunakan Metode Spin Coating dan Larutan MMA*. *Fisika Laboratorium – Lab Optoelektronika*, 1-4(2015).
- [7] Lestariningsih, Titik., Sabrina, Qolby., & Majid, Nurhalis. *Penambahan TiO_2 Dalam Pembuatan Lembaran Polimer Elektrolit Berpengaruh Terhadap Konduktivitas Dan Kinerja Baterai Lithium*. *Jurnal Material dan Energi Indonesia* 01 (2017) 31 – 37.

