

MEMBRAN ELEKTROLIT UNTUK APLIKASI BATERAI ION LITHIUM

Marfuatun

Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

Abstrak

Membran elektrolit dikembangkan untuk mengganti larutan elektrolit di dalam baterai ion-lithium. Membran elektrolit di dalam baterai ion lithium mempunyai dua fungsi yaitu sebagai media untuk transport ion dan sebagai separator. Polimer yang digunakan untuk membuat membran elektrolit harus mempunyai kekuatan mekanik yang cukup tinggi untuk menahan tekanan antara katoda dan anoda, mempunyai kestabilan kimia dan konduktivitas ion yang cukup tinggi, mudah untuk dibuat dalam ukuran tipis, mempunyai kestabilan termal, mempunyai stabilitas dimensi atau ukuran, serta mampu membentuk antarmuka yang bagus dengan elektroda. Konduktivitas ionik membran elektrolit ditentukan oleh fasa elastomer dari polimer yang strukturnya amorf.

Kata kunci: membran elektrolit, baterai ion-lithium, konduktivitas ionik

Pendahuluan

Saat ini, penelitian di bidang energi menekankan pada penggunaan energi secara efisien. Efisiensi energi tersebut meliputi pengembangan sistem penyimpanan energi, salah satunya adalah baterai ion-lithium. Ada dua hal yang mendasari pengembangan baterai ion-lithium yaitu lithium merupakan unsur yang ringan sehingga aman diaplikasikan untuk sel-sel elektrokimia, serta mempunyai potensial oksidasi yang cukup tinggi sehingga ideal untuk baterai dengan densitas energi yang tinggi (Meyer, 2008). Namun, jika baterai ion-lithium tersebut menggunakan larutan elektrolit, maka kontak antara elektroda logam lithium dan larutan elektrolit dapat menyebabkan beberapa masalah, antara lain jika terjadi kebocoran maka akan menimbulkan api dan ledakan. Oleh karena itu, dikembangkan membran elektrolit untuk menggantikan elektrolit larutan tersebut.

Membran elektrolit adalah elektrolit bermatriks padatan yang merupakan larutan padat dari logam-logam alkali di dalam polimer (Yang dkk, 2003). Membran elektrolit mempunyai kelebihan antara lain konduktivitas ion dan densitas energinya cukup tinggi, anti bocor, bebas pelarut, mempunyai kestabilan elektrokimia, mudah diproduksi, dan ringan. Membran elektrolit di dalam baterai ion lithium mempunyai dua fungsi yaitu sebagai media untuk transport ion (pengganti larutan elektrolit) dan sebagai separator atau pemisah antara katoda dan anoda.

Membran elektrolit pertama kali dikembangkan oleh Wright pada tahun 1978 (Kim dan Kim, 1999). Membran dibuat dari campuran polietilen oksida (PEO) dan garam-garam dari logam alkali. PEO dikembangkan menjadi membran elektrolit karena mempunyai konduktivitas ion yang tinggi, toksisitas rendah, dan mempunyai kestabilan kimia yang cukup tinggi. Akan tetapi PEO mempunyai sifat mekanik yang kurang baik, membran yang dihasilkan bersifat rapuh, dan harganya relatif mahal. Selain itu, pada suhu tinggi, konduktivitas ion membran PEO akan cenderung turun, karena adanya proses pengurangan kelembaban (*dehumidification*) membran. Oleh karena itu dikembangkan membran elektrolit yang mempunyai konduktivitas tinggi, sifat mekanik yang kuat, mempunyai kestabilan termal dan dapat diproduksi secara murah. Berbagai polimer yang telah digunakan untuk membran elektrolit, misalnya poli(vinilidifluorida) (PVdF), Poli(vinil alkohol) (PVA), selulosa asetat, poliakrilonitril-metil metakrilat P(AN-MMA).

Baterai Ion-Lithium

Baterai didefinisikan sebagai suatu sel elektrokimia yang terhubung secara elektrik dan mempunyai terminal/kontak-kontak untuk menghasilkan energi listrik (Winter dan Brodd, 2004). Pada baterai, energi listrik dihasilkan dari perubahan energi kimia melalui reaksi redoks pada anoda dan katoda. Baterai merupakan suatu sistem tertutup, pengubahan dan penyimpanan energi terjadi pada kompartemen yang sama.

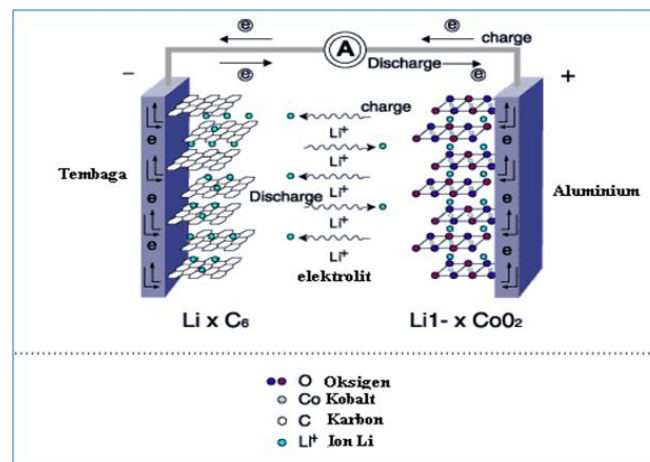
Secara umum, baterai dibagi menjadi tiga tipe, baterai primer, baterai sekunder dan baterai khusus (Winter dan Brodd, 2004). Baterai primer adalah baterai sekali pakai, proses yang terjadi di

dalam baterai hanya proses pengosongan (*discharged*). Contoh dari baterai primer adalah baterai karbon-seng (Lechanché) dan baterai alkalin. Baterai sekunder adalah baterai yang dapat diisi ulang kembali, proses pengisian ulang (*charge*) dilakukan dengan pembalikan aliran arus yang melalui sel. Baterai yang termasuk di dalam kelompok sekunder adalah baterai Nicad (nikel kadmium) dan baterai ion-lithium. Adapun baterai khusus ditujukan untuk memenuhi suatu tujuan tertentu, misalnya baterai nikel-hidrogen dan litium-iodin. Pada penelitian ini, dilakukan suatu pengembangan material pada baterai ion-lithium.

Baterai ion-lithium banyak digunakan pada alat-alat yang *portable*, aplikasi-aplikasi yang membutuhkan densitas energi dan efisiensi penyimpanan yang cukup tinggi. Alat-alat *portabel* tersebut antara lain laptop, telepon genggam, kamera digital dan lain-lain. Efisiensi dari baterai ion-lithium bisa mencapai 100%. Kelemahan dari baterai ion-lithium adalah membutuhkan biaya produksi yang tinggi, hal ini disebabkan oleh adanya sirkuit khusus untuk melindungi baterai dari bahaya yang ditimbulkan jika terjadi *overcharging* dan *undercharging*. Kelemahan lainnya adalah efisiensi siklus pemakaian yang semakin berkurang seiring dengan frekuensi pemakaian (Divya dan Østergaard, 2009).

Baterai ion-lithium pertama kali dibuat pada tahun 1960, yaitu ketika Laboratorium Bell mengembangkan anoda grafit sebagai alternatif pengganti logam lithium. Secara komersial, baterai ion-lithium diproduksi oleh Sony pada tahun 1990. Katoda pada baterai ini adalah lithium-logam oksida, misalnya LiCoO_2 , LiMnO_4 , dan LiNiO_2 . Anoda terbuat dari karbon grafit dengan struktur berlapis. Elektrolitnya terbuat dari garam lithium seperti LiPF_6 yang dilarutkan ke dalam pelarut organik seperti etilena karbonat, etil metal karbonat, atau dietil karbonat.

Pada baterai ion-lithium terjadi proses elektrokimia, yaitu proses sel galvanik dan sel elektrolisis. Ketika baterai digunakan (*discharged*), terjadi proses sel galvanik, sedangkan saat baterai diisi (*charged*), terjadi proses elektrolisis. Ketika baterai diisi, atom-atom lithium pada elektoda positif berubah menjadi ion dan bermigrasi melalui elektrolit menuju elektroda grafit. Ion-ion tersebut bergabung dengan elektron-elektron dari luar dan diendapkan pada lapisan-lapisan karbon sebagai atom lithium. Proses terjadi sebaliknya ketika baterai dipakai (Chen dkk, 2008). Skema baterai ion lithium dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema baterai ion lithium dengan anoda Li_xC_6 dan katoda $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.

Reaksi yang terjadi pada baterai ion-lithium saat *discharged* adalah:

- Elektroda negatif : $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow 6\text{C} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$ E = 0,1 V
- Elektroda positif : $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$ E = 3,8 - 4,5 V

Sedangkan reaksi yang terjadi pada saat *charged* adalah:

- Elektroda negatif : $6\text{C} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$ E = -0,1 V
- Elektroda positif : $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$ E = -3,8 - -4,5 V

Pada baterai, di antara anoda dan katoda ditempatkan suatu pemisah (separator). Separator ini berfungsi mencegah terjadinya hubungan arus pendek antara anoda dan katoda. Separator pada baterai ada beberapa jenis yang dibedakan berdasarkan sifat fisik dan kimianya (Arora dan Zhang,

2004). Jenis separator tersebut antara lain separator mikropori, produk teskil non tenun (*nonwovens*), membran penukar ion, membran cair berpendukung (*supported liquid membrane*), polimer elektrolit, dan konduktor ion padat. Separator mikropori dibuat dari berbagai jenis senyawa organik dan anorganik yang mempunyai diameter pori-pori antara 50-100Å. Material yang dikembangkan untuk separator mikropori misalnya polietilena (PE), polipropilena (PP), dan poli(vinil klorida) atau PVC. Separator non tenun biasanya dibuat secara langsung dari serat (*fiber*), misalnya selulosa dan PVA. Membran penukar ion umumnya dibuat dari polimer yang mempunyai diameter pori-pori kurang dari 20Å, misalnya PE, PP, dan film teflon. Membran cair berpendukung merupakan separator yang terdiri dari matriks padatan dan fasa cairan, dan dapat menjadi sistem tersebut dengan adanya gaya kapilaritas. Polimer elektrolit merupakan suatu pengomplekan dari polimer dan garam-garam logam alkali, misalnya PEO dan poli(propilena oksida) atau PPO. Polimer elektrolit ada dua macam yaitu berbentuk gel dan membran. Konduktor ion padat umumnya merupakan senyawa anorganik yang kedap air dan gas.

Membran Elektrolit

Membran elektrolit merupakan salah satu jenis dari polimer elektrolit. Polimer elektrolit sendiri didefinisikan sebagai suatu larutan dari garam-garam logam alkali yang ada didalam matriks polimer (Meyer, 1998). Pada awalnya, pendefinisian tersebut hanya digunakan untuk menyebut suatu gel elektrolit di dalam baterai ion-lithium. Akan tetapi pada perkembangan baterai, polimer elektrolit digunakan juga untuk menyebutkan suatu matriks padatan polimer yang mengandung garam-garam logam alkali (misal: garam lithium) atau membran elektrolit.

Prinsip dasar dari membran elektrolit adalah meningkatkan daya hantar dari matriks polimer dengan menambahkan garam atau asam kuat pada kondisi anhidrat. Kemampuan menghantarkan ion dari matriks polimer disebabkan adanya interaksi antara kation dengan elektron-elektron bebas pada suatu heteroatom: -O- pada eter, -S- pada sulfide, -N- pada amina, dan -P- pada fosfat (Poinsignon, 1989). Sifat dari membran elektrolit ditentukan oleh beberapa faktor, yaitu: kepolaran dari heteroatom, jarak antar heteroatom setelah adanya penambahan garam atau asam kuat, fleksibilitas rantai polimer, besarnya energi kohesif dari jaringan polimer, dan energi kisi dari garam.

Kation-kation dari logam alkali dan alkali tanah umumnya berinteraksi dengan gugus atom nitrogen dan oksigen. Adapun kation dari atom-atom yang mempunyai orbital "d" yang dapat terpolarisasi (misal Ag^+ dan Pb^{2+}) akan berinteraksi dengan gugus atom belerang dan fosfor. Struktur polimer yang paling banyak digunakan untuk membran elektrolit dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Struktur polimer untuk membran elektrolit

Struktur	Nama Polimer
$(-CH_2-CH_2O-)_n$	Polietilena oksida (PEO)
$(-CH(CH_3)-CH_2O-)_n$	Poli(propilena oksida) (PPO)
$(-CH_2-CH_2-NH-)_n$	Poli(etilena imina) (PEI)
$[(-CH_2-)_n-S-]_{2 < n < 6}$	Poli(alkilena sulfida)
$(-CH_2-CH(N)-)_n$	Poli(vinil pirolidon) (PVP)
$[(CH_3O-C_2H_4-OC_2H_4O)_2PN]$	Poli(bis metoksi etoksi)etoksi fosfazana

Tidak semua jenis polimer dapat dikembangkan menjadi membran elektrolit. Ada beberapa syarat dari membran elektrolit (Meyer, 1998; Arora dan Zhang, 2004) antara lain:

1. Mempunyai kekuatan mekanik yang cukup tinggi untuk menahan tekanan antara katoda dan anoda.
2. Mempunyai kestabilan kimia yang cukup besar. Membran harus inert, baik pada kondisi oksidasi maupun reduksi yang sangat kuat, dan tidak menghasilkan pengotor.
3. Mempunyai konduktivitas ion yang tinggi ($> 10^{-5} S cm^{-1}$), pada range suhu $-20^{\circ}C$ sampai dengan $60^{\circ}C$.

4. Kemudahan untuk dibuat dalam ukuran tipis (~ 40 μm). Semakin tipis membran, maka resistensinya semakin kecil. Selain itu, membran yang tipis tidak membutuhkan ruang yang besar di dalam rangkaian baterai, sehingga elektroda yang digunakan bisa lebih panjang yang akan meningkatkan kapasitas dari baterai.
5. Mempunyai kestabilan termal. Ketika dipanaskan membran tidak boleh menyusut dan mengkerut. Penyusutan maksimal yang diperbolehkan adalah 5% ketika dipanaskan pada kondisi vakum dengan suhu 90°C selama 60 menit.
6. Mempunyai stabilitas dimensi atau ukuran. Ketika membran dalam kondisi tidak digulung, membran harus tetap bisa dalam kondisi datar dan ujung-ujungnya tidak melengkung.
7. Mampu membentuk antarmuka yang bagus dengan elektroda untuk memudahkan aliran elektrolit atau mobilitas ion-ion.

Sejarah perkembangan membran elektrolit dimulai dengan pengembangan membran dari PEO. Saat ini, telah banyak dikembangkan membran elektrolit dengan menggunakan polimer lain yang mempunyai sifat yang lebih bagus dari membran elektrolit dari PEO murni. Beberapa membran elektrolit yang telah dikembangkan dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Membran elektrolit yang telah dikembangkan

Komposisi Membran Elektrolit	Sifat Membran
Polimer jaringan fosfat-polieter (PPNs)/ etilena karbonat/ LiCF_3SO_3	- Konduktivitas ioniknya $1,01 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$
P(VDF-HFP)/ LiClO_4	- Konduktivitas ioniknya $1,04 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ - Membran berpori
P(AN-MMA)	- Konduktivitas ioniknya $1,25 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ - Mempunyai kestabilan termal sampai suhu 300°C - Mempunyai diameter pori sekitar 0,5 μm
Selulosa Asetat/ LiClO_4	- Konduktivitas ioniknya $4,9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ - Dapat terbiodegradasi
Poliuretan termoplastik (TPU)/ LiClO_4	- Konduktivitas ioniknya $3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$
PVA/PEO/ LiClO_4	- Konduktivitas ioniknya $4,49 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ - Mempunyai sifat mekanik dan kestabilan termal yang bagus

Mekanisme Konduktivitas Ionik pada Membran Elektrolit

Secara umum, konduktivitas ionik membran elektrolit ditentukan oleh fasa elastomer dari polimer yang strukturnya amorf (Kim dan Kim, 1999). Adapun fasa kristalin dari polimer dapat menurunkan nilai konduktivitas membran. Oleh karena itu, polimer yang dikembangkan menjadi membran elektrolit adalah polimer yang mempunyai fasa amorf, misalnya PEO. Gugus eter pada PEO akan membentuk suatu koordinasi dengan garam lithium sehingga membentuk larutan homogen. Nilai T_g PEO yang rendah membuat membran dari PEO mempunyai nilai konduktivitas yang tinggi.

Kinerja baterai ion-lithium berdasarkan konduktivitas ionik, dalam hal ini ion Li^+ . Secara umum konduktivitas dipengaruhi oleh dua hal, yakni konsentrasi dari ion sebagai pembawa muatan dan mobilitas ion-ion tersebut (Ratna, dkk, 2007), sesuai dengan persamaan:

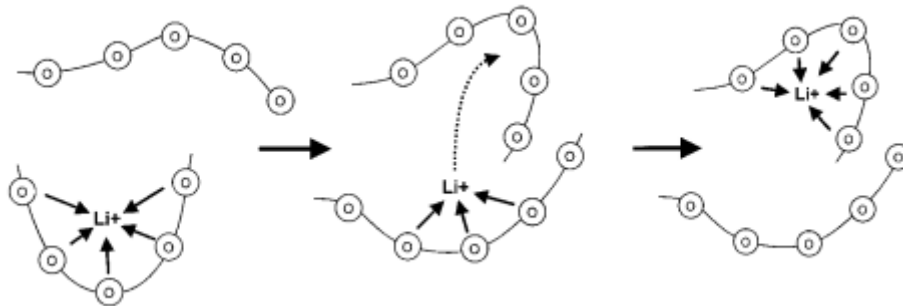
$$\sigma = \sum n_i z_i \mu_i$$

n_i adalah jumlah pembawa muatan, z_i adalah muatan dari ion-ion, dan μ_i adalah mobilitas dari ion-ion. Semakin besar jumlah ion Li^+ dalam membran, pada kondisi mobilitas ion yang sama, maka konduktivitasnya juga cenderung semakin meningkat. Tetapi jika kondisi mobilitas ion Li^+ berbeda, misalnya mobilitas ion semakin kecil, maka dapat dimungkinkan nilai konduktivitasnya tidak akan selalu meningkat. Pada membran elektrolit, bentuk pembawa muatannya antara lain, kation tunggal, anion tunggal, dan kluster-kluster ion. Konduktivitas ion-ion berhubungan dengan bagian-bagian dari polimer. Mobilitas dari pembawa muatan ditentukan oleh lingkungan pembawa

muatan tersebut, interaksi antara ion-ion dengan polimer, fleksibilitas rantai polimer dan karakteristik dari pembawa muatan, dan lain-lain.

Konsentrasi dan jenis garam lithium juga mempengaruhi konduktivitas ionik dari membran. Semakin tinggi konsentrasi garam lithium maka derajat disosiasinya semakin rendah (Meyer, 1998). Hal tersebut menjelaskan adanya konsentrasi garam yang optimum. Pada konsentrasi optimum tersebut, fraksi dari ion-ion bebas mencapai titik maksimumnya. Daya campur (*miscibility*) dari garam lithium pada larutan polimer akan menyebabkan perbedaan nilai konduktivitas ionik dari membran elektrolit.

Melalui simulasi Molekular Dinamik (MD), diketahui bahwa konduktivitas ionik pada membran elektrolit disebabkan oleh adanya konformasi dari rantai polimer (Yang dkk, 2003). Rantai-rantai dari polimer membentuk suatu lapisan-lapisan yang memungkinkan adanya mobilitas ion Li^+ . Mekanisme konduktivitas ionik pada membran PEO adalah setiap lima atom oksigen pada rantai PEO akan mengelilingi satu buah ion Li^+ (Meyer, 2008). Mobilitas ion Li^+ tersebut melalui proses loncatan (*hopping*) ion, mekanisme tersebut dapat dideskripsikan dengan Gambar 2. Konduktivitas ion Li^+ melalui proses pembentukan dan pemutusan ikatan koordinasi diantara kation-kation dan polimer. Hal tersebut mengakibatkan adanya volume bebas di antara kation dan polimer, yang digunakan untuk difusi ion jika ada pengaruh medan listrik.



Gambar 2. Mekanisme loncatan ion Li^+ di dalam segmen membran PEO
(Sumber: Meyer, 2008)

Konduktivitas ionik membran elektrolit dipengaruhi oleh suhu. Ada beberapa persamaan yang menyatakan hubungan antara konduktivitas ionik dengan suhu, antara lain persamaan Arrhenius, William-Landel-Ferry (WLF), dan Vogel-Tamman-Fulcher (VTF). Persamaan WLF banyak digunakan untuk menjelaskan hubungan antara konduktivitas ionik dengan suhu melalui model volume bebas (*free volum model*).

Kesimpulan

Membran elektrolit pada baterai ion-lithium mempunyai dua fungsi yaitu sebagai media untuk transport ion (pengganti larutan elektrolit) dan sebagai separator atau pemisah antara katoda dan anoda. Polimer yang digunakan untuk membuat membran elektrolit harus mempunyai kekuatan mekanik yang cukup tinggi untuk menahan tekanan antara katoda dan anoda, mempunyai kestabilan kimia dan konduktivitas ion yang cukup tinggi, mudah untuk dibuat dalam ukuran tipis, mempunyai kestabilan termal, mempunyai stabilitas dimensi atau ukuran, serta mampu membentuk antarmuka yang bagus dengan elektroda. Beberapa polimer yang telah dikembangkan sebagai membran elektrolit selain PEO antara lain PPNs, P(VDF-HFP), P(AN-MMA), Selulosa Asetat, dan TPU. Secara umum, konduktivitas ionik membran elektrolit ditentukan oleh fasa elastomer dari polimer yang strukturnya amorf dan terjadi melalui mekanisme loncatan ion Li^+ .

DAFTAR PUSTAKA

- Arora, P., Zhang, Z.J. (2004). Battery Separator, *Chemical Reviews*. **104**, 4419-4462
- Chen, H., Cong, T.N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., Din, Y. (2009). Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, **19**, 291-312

- Divya, K.C., Østergaard, J. (2009). Battery Energy Storage Technology for Power Systems—An overview. *Electric Power Systems Research*, **79**, 511–520
- Kim, J.Y., Kim, S.H. (1999). Ionic Conduction Behavior of Network Polymer Electrolytes Based on Phosphate and Polyether Copolymers. *Solid State Ionics*, **124**, 91-99
- Meyer, W.H. (1998). Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Material*, **10 (6)**, 439-448
- Poinsignon, C. (1989). Polymer Electrolytes. *Material Science and Engineering*, *B3*, 31-37
- Ratna, D., Divekar, S., Patchaiappan, S., Samui, A.B., Chakraborty, B.C. (2007). Poly(ethylene oxide)/Clay Nanocomposites for Solid Polymer Electrolyte Applications. *Polymer International*, **56**, 900-904
- Winter, M., Brodd, R.J. (2004). What Are Batteries, Fuel Cell, and Supercapacitors. *Chemical Reviews*, **104**, 4245-4269
- Yang, H.C., Huang, Q., Hua, C.H., Lan, Y.K., Chen, C.L. (2003). A Molecular Dynamics Simulation Study on Ion-Conducting Polymer sPBI-PS(Li⁺). *Journal of the Chinese Chemical Society*, **50**, 529-538