

KAJIAN KEKONDUKSIAN IONIK TERHADAP ADUNAN ELEKTROLIT  
POLIMER PVC-GETAH ASLI TEREPOKSI DAN PVDF-GETAH  
ASLI TEREPOKSI

CHEE LIP CHEW

Tesis ini dikemukakan  
sebagai memenuhi syarat penganugerahan  
ijazah Sarjana Sains (Kimia)

Fakulti Sains  
Universiti Teknologi Malaysia

OKTOBER 2005

Untuk semua ahli keluarga  
dan Jia Jia yang tersayang

## PENGHARGAAN

Penghargaan dan setinggi-tinggi jutaan terima kasih diucapkan kepada Prof. Madya Dr. Madzlan bin Aziz dan Prof. Madya Tuan Haji Jamil bin Yusof selaku penyelia dan penyelia bersama sepanjang tempoh penyelidikan ini yang telah banyak membantu dalam menyumbang idea, tunjuk ajar dan pandangan.

Tidak lupa juga ucapan terima kasih kepada pembantu-pembantu makmal di atas segala bantuan dan kerjasama yang diberikan kepada saya sepanjang penyelidikan ini dijalankan.

Jutaan terima kasih turut dihulurkan kepada kak Suhaila, kak Famiza, Azni dan Sofi yang sentiasa memberi bantuan dan tunjuk ajar dalam menyiapkan projek.

Penghargaan juga ditujukan kepada semua yang terlibat secara langsung atau tidak langsung terutamanya buat rakan-rakan seperjuangan dalam menempuh segala rintangan dan cabaran ketika menyiapkan projek ini.

## ABSTRAK

Kajian ini adalah memfokuskan kepada pembangunan elektrolit filem baru yang berasaskan kepada adunan poli (vinil klorida) (PVC)/getah asli epoksi (ENR-50) dan poli vinilidena fluorida (PVdF)/getah asli epoksi (ENR-50) dengan menggunakan teknik penuangan pelarut. Penggunaan litium triflat ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) dan litium imida ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ) sebagai garam pendop yang berfungsi menyediakan ion bagi proses konduksi ionik. Bahan pemplastik seperti etilena karbonat (EC) dan propilena karbonat (PC) digunakan bagi meningkatkan konduksian bagi elektrolit polimer filem. Dalam kajian ini, konduksian ionik, morfologi, spektroskopi FTIR dan sifat terma bagi sistem elektrolit polimer tanpa bahan pemplastik dan dengan bahan pemplastik telah dikaji. Nilai konduksian elektrik bagi semua sampel dikira daripada nilai rintangan pukal yang diperolehi daripada plot impedans kompleks dalam julat frekuensi di antara 1 Hz hingga 1MHz. Adunan sistem elektrolit polimer tanpa bahan pemplastik seperti PVC/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dan PVC/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  telah menunjukkan konduksian ionik pada julat  $10^{-11}$  hingga  $10^{-8}$  S/cm pada suhu bilik. Sementara bagi adunan sistem elektrolit polimer seperti PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dan PVdF/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  memberi nilai pada julat  $10^{-8}$  hingga  $10^{-5}$  S/cm pada suhu bilik. Dengan menggabungkan 100% EC/PC ke dalam sistem elektrolit polimer PVC/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dan PVC/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  menunjukkan konduksian ionik pada julat  $10^{-10}$  hingga  $10^{-6}$  S/cm pada suhu bilik. Elektrolit polimer dengan penambahan bahan pemplastik bagi sistem PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dan PVdF/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  telah mencatatkan pada bacaan  $10^{-6}$  hingga  $10^{-5}$  S/cm. Sistem elektrolit polimer gel bagi PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /EC/PC dan PVdF/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ /EC/PC turut menunjukkan nilai konduksian pada julat  $10^{-4}$  hingga  $10^{-3}$  S/cm pada suhu bilik.

## ABSTRACT

This research is focusing on the development of new thin film electrolytes based on poly (vinyl chloride) (PVC)/epoxidised natural rubber (ENR-50) blends and poly (vinylidene fluoride) (PVdF)/epoxidised natural rubber (ENR-50) blends by solvent casting method. Lithium triflate ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) and lithium imides ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ) were used as doping salt to provide ion for ionic conduction. Plasticizers such as ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC) are used to enhance the conductivity of the film polymer electrolyte. In this study the ionic conductivity, morphology, FTIR spectroscopy and thermal properties have been determined for both unplasticized and plasticized polymer electrolyte systems. The electrical conductivity of all samples were calculated using the bulk resistance values obtained from the complex impedance plot in the frequency range between 1 Hz to 1 MHz. Without any plasticizer, the PVC/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  and PVC/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  blend polymer electrolyte systems have ionic conductivities in the range  $10^{-11}$  to  $10^{-8}$  S/cm at ambient temperature. Meanwhile, the PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  and PVdF/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  blend polymer electrolyte systems exhibit ionic conductivities in the range  $10^{-8}$  to  $10^{-5}$  S/cm. Incorporating 100% of EC/PC by weight fraction of polymer to the polymer electrolyte systems PVC/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  and PVC/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  have ionic conductivity in the range  $10^{-10}$  to  $10^{-6}$  S/cm at ambient temperature. The PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  and PVdF/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  plasticizer blend polymer electrolyte system exhibit ionic conductivities in the range  $10^{-6}$  to  $10^{-5}$  S/cm. PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /EC/PC and PVdF/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ /EC/PC gel blend polymer electrolyte systems exhibit ionic conductivities in the range  $10^{-4}$  to  $10^{-3}$  S/cm at ambient temperature.

## KANDUNGAN

<b>BAB</b>	<b>PERKARA</b>	<b>HALAMAN</b>
	<b>PENGESAHAN PENYELIA</b>	i
	<b>TAJUK</b>	ii
	<b>PENGAKUAN</b>	iii
	<b>DEDIKASI</b>	iv
	<b>PENGHARGAAN</b>	v
	<b>ABSTRAK</b>	vi
	<b>ABSTRACT</b>	vii
	<b>KANDUNGAN</b>	viii
	<b>SENARAI JADUAL</b>	xiii
	<b>SENARAI RAJAH</b>	xviii
	<b>SENARAI SIMBOL</b>	xxiii
	<b>SENARAI LAMPIRAN</b>	xxvi
<b>1</b>	<b>PENDAHULUAN</b>	
1.1	Pengenalan	1
1.2	Elektrolit Polimer	2
1.3	Perkembangan Elektrolit Polimer	4
1.3.1	Elektrolit Polimer Konvensional	4
1.3.2	Elektrolit Polimer Bukan Konvensional	6
1.3.2.1	Elektrolit Gel Polimer	6
1.3.2.2	Elektrolit Polimer Komposit	7
1.3.2.3	Elektrolit Polimer Campuran	8

1.4	Klasifikasi Konduksian Elektrolit Polimer	8
1.5	Mekanisme Konduksian Ionik	10
1.5.1	Persamaan <i>Arrhenius</i> – Teori Fasa Pepejal	15
1.5.2	Persamaan <i>Vogel-Tamman-Fulcher</i> (VTF)	17
1.6	Kesan Penambahan Bahan Pemplastik	19
1.7	Implikasi Garam Ionik Terhadap Elektrolit Polimer	21
1.8	Kenyataan Masalah	22
1.9	Getah Asli Terepoksi	23
1.10	Polivinil Klorida (PVC)	25
1.11	Polivinilidena Fluorida (PVdF)	26
1.12	Objektif Penyelidikan	27
1.13	Skop Kajian	27
<b>2</b>	<b>METODOLOGI PENYELIDIKAN</b>	
2.1	Pengenalan	28
2.2	Spektroskopi Impedans	31
2.2.1	Jenis-jenis Plot bagi Spektroskopi Impedans	35
2.3	Mikroskopik Imbasan Elektron (SEM)	37
2.4	Analisis Kalorimetri Imbasan Pembezaan (DSC)	38
2.5	Spektrometer Inframerah Transformasi (FTIR)	42
<b>3</b>	<b>EKSPERIMEN</b>	
3.1	Pengenalan	43
3.2	Komposisi Elektrolit Polimer	44
3.3	Penyediaan Larutan Stok Polimer	46
3.4	Penyediaan Adunan Polimer	46
3.5	Penyediaan Filem Elektrolit Polimer	48

3.5.1	Filem Elektrolit Polimer Tanpa Bahan Pemplastik	49
3.5.2	Penentuan Nilai Konduksian Ionik Bagi Sistem Elektrolit Cecair	52
3.5.3	Filem Elektrolit Polimer Dengan Bahan Pemplastik	52
3.5.4	Elektrolit Polimer Gel	54
3.6	Teknik-teknik Pencirian	55
3.6.1	Spektroskopi Impedans	55
3.6.2	Spektrometer Inframerah Transformasi Fourier (FTIR)	57
3.6.3	Analisis Kalorimetri Imbasan Pembezaan (DSC)	58
3.6.4	Analisis Mikroskopik Imbasan Elektron (SEM)	58

#### **4 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN**

4.1	Pengenalan	59
4.2	Analisis Tahap Keserasian bagi Adunan Polimer	59
4.3	Pencirian Terhadap Elektrolit Polimer Tanpa Bahan Pemplastik	61
4.3.1	Elektrolit Polimer PVC/ENR-50/ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	61
	4.3.1.1 Pengukuran Konduksian Ionik	62
	4.3.1.2 Kajian SEM	66
4.3.2	Elektrolit Polimer PVC/ENR-50/LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	68
	4.3.2.1 Pengukuran Konduksian Ionik	69
	4.3.2.2 Kajian SEM	74
4.3.3	Elektrolit Polimer PVdF/ENR-50/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	76
	4.3.3.1 Pengukuran Konduksian Ionik	77



4.3.3.2	Kajian SEM	81
4.3.4	Elektrolit Polimer PVdF/ENR-50/LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83
4.3.4.1	Pengukuran Konduksian Ionik	84
4.3.4.2	Kajian SEM	88
4.4	Penentuan Nilai Konduksian Ionik Bagi Sistem Elektrolit Cecair	90
4.5	Pencirian Terhadap Elektrolit Polimer Dengan Bahan Pemplastik	91
4.5.1	Elektrolit Polimer PVC/ENR-50/ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /EC+PC	91
4.5.1.1	Pengukuran Konduksian Ionik	92
4.5.1.2	Kajian SEM	97
4.5.2	Elektrolit Polimer PVC/ENR-50/ LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /EC+PC	99
4.5.2.1	Pengukuran Konduksian Ionik	100
4.5.2.2	Kajian SEM	104
4.5.3	Elektrolit Polimer PVdF/ENR-50/ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /EC+PC	105
4.5.3.1	Pengukuran Konduksian Ionik	106
4.5.3.2	Kajian SEM	111
4.5.4	Elektrolit Polimer PVdF/ENR-50/ LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /EC+PC	112
4.5.4.1	Pengukuran Konduksian Ionik	113
4.5.4.2	Kajian SEM	118
4.6	Pencirian Terhadap Gel Elektrolit Polimer	120
4.6.1	Gel Elektrolit Polimer PVdF/ENR-50/ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /EC+PC	120
4.6.1.1	Pengukuran Konduksian Ionik	120
4.6.2	Gel Elektrolit Polimer PVdF/ENR-50/ LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /EC+PC	125
4.6.2.1	Pengukuran Konduksian Ionik	126
4.7	Kajian DSC bagi Sampel Elektrolit Polimer	131

4.8	Spektroskopi Infra Merah	134
4.8.1	Perbandingan FTIR Bagi PVC/ENR-50/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> dan PVC/ENR-50/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /EC/PC	134
4.8.2	Perbandingan FTIR Bagi PVC/ENR-50/LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dan PVC/ENR-50/LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /EC/PC	137
4.8.3	Perbandingan FTIR Bagi PVdF/ENR-50/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> dan PVdF/ENR-50/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /EC/PC	139
4.8.4	Perbandingan FTIR Bagi PVdF/ENR-50/LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dan PVdF/ENR-50/LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /EC/PC	141
4.8.5	Perbandingan FTIR Bagi Gel PVdF/ENR-50/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /EC/PC dan Gel PVdF/ENR-50/LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /EC/PC	143
<b>5</b>	<b>KESIMPULAN DAN CADANGAN</b>	
5.1	Kesimpulan	145
5.2	Cadangan	146
	<b>SENARAI DOKUMEN RUJUKAN</b>	149
	<b>LAMPIRAN</b>	158

## SENARAI JADUAL

NO. JADUAL	TAJUK	HALAMAN
1.1	Klasifikasi konduksian elektrolit polimer	9
3.1	Ciri-ciri polimer yang dipilih	43
3.2	Ciri-ciri bahan kimia yang digunakan	44
3.3	Contoh kiraan bagi sampel adunan polimer (AP 3)	47
3.4	Komposisi-komposisi adunan polimer dihasilkan	48
3.5	Komposisi filem elektrolit polimer yang terdiri daripada PVC dan ENR-50 yang didopkan dengan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	50
3.6	Komposisi filem elektrolit polimer yang terdiri daripada PVC dan ENR-50 yang didopkan dengan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	50
3.7	Komposisi filem elektrolit polimer yang terdiri daripada PVdF dan ENR-50 yang didopkan dengan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	51
3.8	Komposisi filem elektrolit polimer yang terdiri daripada PVdF dan ENR-50 yang didopkan dengan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	51
3.9	Nisbah peratusan bagi sistem EC/PC $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ dan EC/PCLiN( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) <sub>2</sub>	52
3.10	Komposisi filem elektrolit polimer dengan bahan pemplastik yang terdiri daripada PVC dan ENR-50 yang didopkan dengan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	53

3.11	Komposisi filem elektrolit polimer dengan bahan pemplastik yang terdiri daripada PVC dan ENR-50 yang didopkan dengan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	53
3.12	Komposisi filem elektrolit polimer dengan bahan pemplastik yang terdiri daripada PVdF dan ENR-50 yang didopkan dengan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	53
3.13	Komposisi filem elektrolit polimer dengan bahan pemplastik yang terdiri daripada PVdF dan ENR-50 yang didopkan dengan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	54
3.14	Komposisi gel elektrolit polimer yang terdiri daripada PVdF dan ENR-50 yang didopkan dengan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	55
3.15	Komposisi gel elektrolit polimer yang terdiri daripada PVdF dan ENR-50 yang didopkan dengan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	55
4.1	Ciri-ciri dan nilai suhu peralihan kaca bagi adunan polimer	60
4.2	Ciri-ciri bagi sistem elektrolit polimer yang didopkan dengan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	61
4.3	Nilai rintangan pukal dan konduksian ionik bagi sampel elektrolit polimer dengan luas permukaan $A = 3.142 \text{ cm}^2$ pada suhu $20^\circ\text{C}$	62
4.4	Konduksian ionik bagi elektrolit polimer pada suhu 293 K hingga 363K	64
4.5	Ciri-ciri sistem elektrolit polimer yang didopkan dengan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	69
4.6	Nilai rintangan pukal dan konduksian ionik bagi sampel elektrolit polimer dengan luas permukaan $A = 3.142 \text{ cm}^2$ pada suhu $20^\circ\text{C}$	70
4.7	Konduksian ionik bagi elektrolit polimer pada suhu 293 K hingga 363K	72
4.8	Ciri-ciri sistem elektrolit polimer yang didopkan dengan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	77

4.9	Nilai rintangan pukat dan konduksian ionik bagi sampel elektrolit polimer dengan luas permukaan $A = 3.142 \text{ cm}^2$ pada suhu $20^\circ\text{C}$	77
4.10	Konduksian ionik bagi elektrolit polimer pada suhu 293 K hingga 363K	79
4.11	Ciri-ciri sistem elektrolit polimer yang didopkan dengan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	84
4.12	Nilai rintangan pukat dan konduksian ionik bagi sampel elektrolit polimer dengan luas permukaan $A = 3.142 \text{ cm}^2$ pada suhu $20^\circ\text{C}$	84
4.13	Konduksian ionik bagi elektrolit polimer pada suhu 293 K hingga 363K	86
4.14	Nilai konduksian Ionik bagi sistem elektrolit cecair	91
4.15	Ciri-ciri sistem elektrolit polimer yang didopkan dengan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	92
4.16	Nilai rintangan pukat dan konduksian ionik bagi sampel elektrolit polimer dengan luas permukaan $A = 3.142 \text{ cm}^2$ pada suhu $20^\circ\text{C}$	93
4.17	Konduksian ionik bagi elektrolit polimer pada suhu 293 K hingga 363K	95
4.18	Ciri-ciri sistem elektrolit polimer yang didopkan dengan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	99
4.19	Nilai rintangan pukat dan konduksian ionik bagi sampel elektrolit polimer dengan luas permukaan $A = 3.142 \text{ cm}^2$ pada suhu $20^\circ\text{C}$	100
4.20	Konduksian ionik bagi elektrolit polimer pada suhu 293 K hingga 363K	102
4.21	Ciri-ciri sistem elektrolit polimer yang didopkan dengan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	106
4.22	Nilai ringan pukat dan konduksian ionik bagi sampel elektrolit polimer dengan luas permukaan $A = 3.142 \text{ cm}^2$ pada suhu $20^\circ\text{C}$	107

4.23	Konduksian ionik bagi elektrolit polimer pada suhu 293 K hingga 363K	109
4.24	Ciri-ciri sistem elektrolit polimer yang didopkan dengan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	113
4.25	Nilai rintangan pukal dan konduksian ionik bagi sampel elektrolit polimer dengan luas permukaan $A = 3.142 \text{ cm}^2$ pada suhu $20^\circ\text{C}$	114
4.26	Konduksian ionik bagi elektrolit polimer pada suhu 293 K hingga 363K	116
4.27	Ciri-ciri bagi sistem gel elektrolit polimer yang didopkan dengan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	120
4.28	Nilai rintangan puka dan konduksian ionik bagi sampel gel elektrolit polimer dengan luas permukaan $A = 3.142 \text{ cm}^2$ pada suhu $20^\circ\text{C}$	121
4.29	Konduksian ionik bagi gel elektrolit polimer pada suhu 293 K hingga 363K	123
4.30	Ciri-ciri sistem gel elektrolit polimer yang didopkan dengan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	126
4.31	Nilai rintangan pukal dan konduksian ionik bagi sampel gel elektrolit polimer dengan luas permukaan $A = 3.142 \text{ cm}^2$ pada suhu $20^\circ\text{C}$	127
4.32	Nilai rintangan pukal dan konduksian ionik bagi sampel gel elektrolit polimer dengan luas permukaan $A = 3.142 \text{ cm}^2$ pada suhu $20^\circ\text{C}$	129
4.33	Nilai suhu peralihan kaca bagi elektrolit polimer terpilih sahaja	132
4.34	Ciri-ciri FTIR bagi PVC/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ dan PVC/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /EC/PC	135
4.35	Ciri-ciri FTIR bagi PVC/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ dan PVC/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ /EC/PC	137
4.36	Ciri-ciri FTIR bagi PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ dan PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /EC/PC	139
4.37	Ciri-ciri FTIR bagi PVdF/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ dan PVdF/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ /EC/PC	141

4.38	Ciri-ciri FTIR bagi gel PVdF/ENR-50/LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dan gel PVdF/ENR-50/LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /EC/PC	143
------	---	-----

## SENARAI RAJAH

NO. RAJAH	TAJUK	HALAMAN
1.1	Struktur bagi PEO	5
1.2	Plot graf bagi $(\text{PEO})_{16}\text{LiClO}_4/\text{EC}(10\%)$ dan $(\text{PEO})_{16}\text{LiClO}_4$ yang menunjukkan Tabiat <i>Arrhenius</i> bagi suhu rendah dan Tabiat <i>Vogel-Tamman-Fulcher</i> (VTF) bagi suhu tinggi	11
1.3	Plot VTF bagi sistem $\text{PEO}/\text{LiClO}_4/\text{EC}$	12
1.4	Plot <i>Arrhenius</i> jenis ganda dua bagi contoh elektrolit polimer $\text{LiI-P}(\text{EO})_6\text{P}(\text{MMA})_6\text{P}(\text{EG})_{0.5}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6%)	13
1.5	Plot <i>Arrhenius</i> bagi $\log \sigma$ lawan $1000/T$ bagi $\text{P}(\text{EO})_{4.5}$ garam $\text{LiX}$ [ $\text{X}=\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{ClO}_4^-$ dan $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ]	14
1.6	Graf konduksian ionik melawan perubahan suhu bagi sistem garam polimer yang mematuhi tabiat WLF	15
1.7	Mekanisme perpindahan ionik dalam kekisi hablur	16
1.8	Pemindahan kation ke dalam koordinat ikatan polimer secara loncatan bagi elektrolit polimer yang dibantu oleh pergerakan ikatan polimer	18
1.9	Pemindahan kation dalam elektrolit polimer yang disebabkan oleh kesan kelompok ionik	19
1.10	Spesies ionik dalam kompleks polimer	21



1.11	1,4 cis-poli isoprena	23
1.12	Struktur bagi ENR-25 dan ENR-50	23
1.13	Struktur polivinil klorida	25
1.14	Struktur PVdF	26
2.1	Carta alir metodologi penyelidikan	30
2.2	Plot kompleks impedans bagi suatu elektrolit polimer	32
2.3	Plot kompleks impedans bagi elektrolit polimer	32
2.4	Plot impedans bagi sampel elektrolit polimer	33
2.5	Plot impedans dan keseimbangan litar	34
2.6	Plot impedans bagi PMMA-PEO-LiBF <sub>6</sub>	35
2.7	Plot impedans bagi PEO-LiClO <sub>4</sub>	35
2.8	Plot impedans bagi PAN-LiClO <sub>4</sub>	36
2.9	Plot impedans bagi PVC-LiBF <sub>4</sub> -DBP-Zr <sub>2</sub> O	36
2.10	Morfologi permukaan bagi ENR-50	37
2.11	SEM bagi elektrolit polimer PVC/PMMA	38
2.12	Gambar rajah skematik bagi alat DSC	39
2.13	Gambar rajah bagi DSC plot	40
2.14	Imbasan DSC bagi PMAAM-ko-PMMA Polimer	41
2.15	DSC bagi elektrolit polimer ABS/PMMA	41
2.16	Spektrum FTIR bagi kompleks PVC/PMMA/LiBF <sub>4</sub> /DBP	42
3.1	Kebuk sarung tangan ( <i>glove box</i> )	49
3.2	Lakaran peralatan <i>Frequency Response Analyzer</i> (FRA)	56

3.3	Parameter yang disetkan pada perisian <i>Frequency Response Analyser</i>	57
4.1	Plot impedans kompleks bagi sampel PE 5 pada suhu 20°C	63
4.2	Plot graf log $\sigma$ lawan $10^3/T$ bagi elektrolit polimer PVC/ENR-50 dengan peratusan LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> yang berbeza	66
4.3	SEM bagi elektrolit polimer PVC/ENR-50 /LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	67
4.4	Plot impedans kompleks bagi sampel PE 9 pada suhu 20°C	71
4.5	Plot graf log $\sigma$ lawan $10^3/T$ bagi elektrolit polimer PVC/ENR-50 dengan peratusan LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> yang berbeza	74
4.6	SEM bagi elektrolit polimer PVC/ENR-50 /LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	75
4.7	Plot impedans kompleks bagi sampel PE 13 pada suhu 20°C	78
4.8	Plot graf log $\sigma$ lawan $10^3/T$ bagi elektrolit polimer PVdF/ENR-50 dengan peratusan LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> yang berbeza	81
4.9	SEM bagi elektrolit polimer PVdF/ENR-50 /LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	82
4.10	Plot impedans kompleks bagi sampel PE 19 pada suhu 20°C	85
4.11	Plot graf log $\sigma$ lawan $10^3/T$ bagi elektrolit polimer PVdF/ENR-50 dengan peratusan LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> yang berbeza	88
4.12	SEM bagi elektrolit polimer PVdF/ENR-50 /LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	89
4.13	Plot impedans kompleks bagi sampel PE 23 pada suhu 20°C	94

4.14	Plot graf log $\sigma$ lawan $10^3/T$ bagi elektrolit polimer PVC/ENR-50/EC/PC dengan peratusan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ yang berbeza	96
4.15	SEM bagi elektrolit polimer PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /EC/PC	98
4.16	Plot impedans kompleks bagi sampel PE 29 pada suhu $20^\circ\text{C}$	101
4.17	Plot graf log $\sigma$ lawan $10^3/T$ bagi elektrolit polimer PVC/ENR-50 dengan peratusan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ yang berbeza	103
4.18	SEM bagi elektrolit polimer PVC/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ /EC/PC	105
4.19	Plot impedans kompleks bagi sampel PE 34 pada suhu $20^\circ\text{C}$	108
4.20	Plot graf log $\sigma$ lawan $10^3/T$ bagi elektrolit polimer PVdF/ENR-50/EC/PC dengan peratusan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ yang berbeza	110
4.21	SEM bagi elektrolit polimer PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /EC/PC	112
4.22	Plot impedans kompleks bagi sampel PE 40 pada suhu $20^\circ\text{C}$	115
4.23	Plot graf log $\sigma$ lawan $10^3/T$ bagi elektrolit polimer PVdF/ENR-50/EC/PC dengan peratusan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ yang berbeza	117
4.24	SEM bagi elektrolit polimer PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /EC/PC	119
4.25	Plot impedans kompleks bagi sampel PE 42 pada suhu $20^\circ\text{C}$	122
4.26	Plot graf log $\sigma$ lawan $10^3/T$ bagi elektrolit polimer PVdF/ENR-50/EC/PC dengan peratusan $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ yang berbeza	125
4.27	Plot impedans kompleks bagi sampel PE 49 pada suhu $20^\circ\text{C}$	128

4.28	Plot graf $\log \sigma$ lawan $10^3/T$ bagi gel elektrolit polimer PVdF/ENR-50/EC/PC dengan peratusan $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ yang berbeza	131
4.29	FTIR bagi sampel PVC/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	136
4.30	FTIR bagi sampel PVC/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /EC/PC	136
4.31	FTIR bagi PVC/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	138
4.32	FTIR bagi PVC/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ /EC/PC	138
4.33	FTIR bagi PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	140
4.34	FTIR bagi PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /EC/PC	140
4.35	FTIR bagi PVdF/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	142
4.36	FTIR bagi PVdF/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ /EC/PC	142
4.37	FTIR bagi gel PVdF/ENR-50/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /EC/PC	144
4.38	FTIR bagi gel PVdF/ENR-50/ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ /EC/PC	144

## SENARAI SIMBOL

$\sigma$	-	Konduksian ionik
$\lambda$	-	Panjang gelombang
$\mu_i$	-	mobiliti cas pembawa
$\eta_i$	-	kuantiti cas pembawa bagi ion jenis i
$\sigma_o$	-	Faktor sebelum pertumbuhan,
A	-	Luas permukaan sampel yang bersentuh dengan elektrod
AC	-	Arus ulang-alik
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Aluminium Oksida
AN	-	Akriomitril
B	-	Pemalar
C	-	Kapasitor
DBP	-	Dibutil ftalat
DC	-	Arus terus
DEC	-	Dietil karbonat
DMC	-	Dimetil karbonat
DME	-	Dimetil eter
DMF	-	N-dimetilformamida
DSC	-	Analisis Kalorimetri Imbasan Pembezaan
$E_a$	-	Tenaga pengaktifan
EC	-	Etilena karbonat
ENR-50	-	Getah asli terepoksi
FTIR	-	Spektrometer Inframerah Transformasi
$k$	-	Pemalar Boltzmann
K	-	Kelvin
$l$	-	Ketebalan sampel
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	-	Litium triflat

$\text{LiClO}_4$	-	Litium perklorat
$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	-	Litium N-amide
$M_n$	-	Berat monomer
MP	-	Metil fenol
$m_s$	-	Jisim bagi polimer
$m_T$	-	Jumlah jisim bagi bahan pemplastik dan polimer
$M_w$	-	Berat molekul
$MW_{EC}$	-	Jisim molar bagi EC
$MW_m$	-	Jisim molar bagi monomer
$MW_{PC}$	-	Jisim molar bagi PC
$MW_s$	-	Jisim molar bagi garam
Na	-	Natrium
$n_{EC}$	-	Bilangan atom oksigen aktif dalam EC
$n_m$	-	Bilangan atom oksigen aktif per unit monomer
$n_{PC}$	-	Bilangan atom oksigen aktif dalam PC
PAN	-	Poliakrilonitril
PC	-	Propilena karbonat
PDS	-	Polidimetilsiloksana
PEG	-	Polietilena glikol
PEGDA	-	Polietilena glikol diakrilat
PEGPM	-	Polietilena oksida graf polimethacrylate
PEI	-	Polietilena imina
PEM	-	Polietilena glikol monomethacrylate
PEO	-	Polietilena oksida
PMMA	-	Polimetilmetakrilat
PPO	-	Polipirol oksida
PU	-	Poliuretana
PVA	-	Polivinil alkohol
PVC	-	Polivinil klorida
PVdF	-	Polivinilidena florida
PVIC	-	Polivinilena karbonat
$q_i$	-	Cas ion pembawa

PVIC	-	Polivinilena karbonat
$q_i$	-	Cas ion pembawa
R	-	Perintang
$R_b$	-	Rintangan (Ohm)
$R_c$	-	Rintangan antara muka elektrod-elektrolit
$R_g$	-	Rintangan sempadan butiran
SEM	-	Mikroskopik Imbasan Elektrton
T	-	Suhu eksperimen
$T_c$	-	Takat suhu penghabluran
$T_g$	-	Suhu peralihan kaca
$T_m$	-	Suhu lebur
$T_o$	-	Suhu rujukan
UV	-	Ultralembayung
VTF	-	Vogel-Tamman-Fulcher
WLF	-	William-Landel-Ferry
$Z'$	-	Impedans sebenar
$Z''$	-	Impedans khayalan

## SENARAI LAMPIRAN

LAMPIRAN	TAJUK	HALAMAN
A	Plot impedans bagi sampel elektrolit polimer yang terdiri daripada PVC/ENR-50/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	158
B	Plot impedans bagi sampel elektrolit polimer yang terdiri daripada PVC/ENR-50/LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> bagi sampel PE 6 pada julat suhu 20 – 90 °C	159
C	Plot impedans bagi sampel elektrolit polimer yang terdiri daripada PVC/ENR-50 dengan peratusan LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> yang berbeza pada suhu 20°C	160
D	Plot DSC bagi adunan polimer (AP 1)	161
D	Plot DSC bagi adunan polimer (AP 2)	161
E	Plot DSC bagi adunan polimer (AP 5)	162
E	Plot DSC bagi adunan polimer (AP 7)	162
F	Plot DSC bagi adunan polimer (AP 11)	163
G	Peralatan digunakan bagi mengukur konduksian ionik sampel	164
H	Senarai Pembentangan Kertas Kerja	165



## **BAB 1**

### **PENDAHULUAN**

#### **1.1 Pengenalan**

Elektrolit polimer merupakan bidang sains bahan yang merangkumi aspek elektrokimia, sains polimer, kimia organik dan kimia tak organik. Sejak dua dekad yang lalu, pengubahsuaian ke atas elektrolit polimer giat dilakukan supaya menghasilkan suatu kelas polimer konduksi. Wright merupakan orang yang pertama mengkaji bidang tersebut pada tahun 1973. Beliau mendapati bahawa kompleks PEO-Na menunjukkan nilai konduksian ionik yang agak tinggi. Ramai penyelidik telah mencebur diri dan giat melakukan penyelidikan dalam bidang elektrolit polimer hasil daripada pertemuan oleh Wright.

Elektrolit polimer mempunyai kepentingan penggunaan dalam peralatan elektronik seperti bateri litium sekunder (Sung *et al.*, 1998; Dissanayake *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 1999; Watanabe *et al.*, 1998; Alessandrini *et al.*, 2001), kapasitor (Pernaut *et al.*, 1996; Murata *et al.*, 1995) pengesan elektrokimia (Li *et al.*, 2001; Somani *et al.*, 2001) dan sel foto elektrokimia (Vincent, 1992). Armand (1978) mencadangkan bahawa elektrolit polimer adalah sesuai digunakan bagi menggantikan penggunaan berasaskan elektrolit cecair. Ini disebabkan oleh penggunaan yang berasaskan cecair dalam sesuatu peranti elektronik telah menimbulkan masalah-masalah seperti pengkakisian atau pembocoran berlaku

yang disebabkan oleh tindak balas antara pelarut kuat dengan bekas ataupun kandungan cecair tersebut adalah bersifat toksik dan mudah terbakar.

Elektrolit polimer dapat beroperasi pada suhu agak tinggi iaitu antara 60 °C hingga 100 °C dan mempunyai sifat fleksibel di mana boleh dibentuk mengikut kehendak rekaan. Selain daripada itu, elektrolit polimer boleh mengelakkan kebocoran berlaku pada bateri kerana tiada elektrolit cecair yang digunakan (Linden, 1995). Di samping itu, elektrolit polimer turut menunjukkan sifat kesesuaian dengan elektrod dan berupaya memberi ketumpatan tenaga yang lebih tinggi berbanding dengan bateri litium ion yang menggunakan elektrolit cecair (Gauthier, 1989). Konduksian ionik sesuatu elektrolit polimer itu adalah amat penting bagi tujuan penggunaannya dalam sesuatu peranti elektronik. Polimer yang mempunyai rangkaian penyumbang elektron adalah sesuai dijadikan sebagai elektrolit polimer.

Memandangkan permintaan terhadap elektrolit polimer bertambah maka penyelidikan terhadap polimer seperti PAN (Edmonson *et al*, 1996), PMMA (Sekhon *et al*, 1998) dan PVC (Langmaier *et al*, 1997) sebagai hos dalam sistem elektrolit giat dilakukan. Antara organisasi-organisasi yang giat melakukan penyelidikan dalam bidang tersebut adalah USABC di USA, NEDO di Jepun dan JOULE di Eropah.

## **1.2 Elektrolit Polimer**

Elektrolit polimer pepejal boleh dikelaskan sebagai bahan yang berkeadaan pepejal di mana ia berkemampuan menunjukkan konduksian arus elektrik dengan cara pergerakan ion dan berfungsi sama seperti larutan elektrolit (Scrosati, 1993; Millet *et al.*, 1996; Nishimura, 1996). Berikut adalah beberapa kriteria yang membolehkan elektrolit polimer berfungsi sebagai bahan pemisah dan bahan elektrolit dalam sistem bateri litium (Koksbang, 1994). Antaranya ialah

- i. Memiliki nilai konduksian ionik yang baik iaitu melebihi nilai konduksian  $10^{-4}$  S/cm daripada suhu  $-40$  °C hingga  $90$  °C supaya mengurangkan rintangan dalaman dalam sistem bateri litium dan seterusnya memberi kesan kepada peningkatan ketumpatan arus.
- ii. Mencapai keserasian bagi nombor pemindahan ion litium dan dihadkan kepada pengutuban kepekatan.
- iii. Mempunyai penyesuaian voltan elektrokimia yang stabil dalam proses tindak balas cas dan penyahcas dalam elektrod.
- iv. Mempunyai kestabilan terma yang baik sehingga  $90$  °C.
- v. Mesti serasi dengan bahan-bahan elektrod dan komponen-komponen yang lain digunakan dalam sistem bateri.

Sistem polimer yang menunjukkan nilai konduksian ionik yang tinggi adalah disebabkan oleh penambahan bahan tambahan seperti bahan tak organik atau bahan pemplastik ke dalam matriks polimer tersebut (Andrew *et al.*, 1995) Elektrolit polimer yang mengandungi kation atau anion yang bebas bergerak akan bertindak sebagai bahan konduktor dalam medium elektrolit polimer. Konduksian ionik bagi sesuatu polimer bergantung kepada kepekatan dan mobiliti sesuatu ion. Dari segi fizikalnya, elektrolit polimer kelihatan sebagai bahan fasa pepejal tetapi struktur dalaman adalah bersifat seperti fasa cecair yang memberi kesan kepada perubahan nilai konduksian.

Menurut Linden (1995), ciri-ciri yang harus dimiliki oleh sesuatu polimer untuk berfungsi sebagai hos dalam sesuatu elektrolit polimer ialah:

- i. Mempunyai atom atau kumpulan atom yang cukup untuk menderma elektron supaya boleh berlaku pembentukan ikatan koordinasi dengan kation.
- ii. Mempunyai halangan yang kecil terhadap pemutusan ikatan supaya pergerakan bahagian ikatan polimer boleh berlaku.
- iii. Mempunyai jarak yang sesuai antara pusat koordinat kerana ini adalah penting dalam pembentukan multi ikatan ion secara intra polimer.

- iv. Mempunyai suhu peralihan kaca yang rendah bagi tujuan penyeberangan ion dengan mudah.

Antara polimer yang memenuhi ciri-ciri tersebut ialah PEG, PMMA (Sekhon *et al.*, 1998), dan PEO (Linden, 1995). Polimer tersebut telah menunjukkan nilai konduksian yang baik apabila didopkan dengan garam litium.

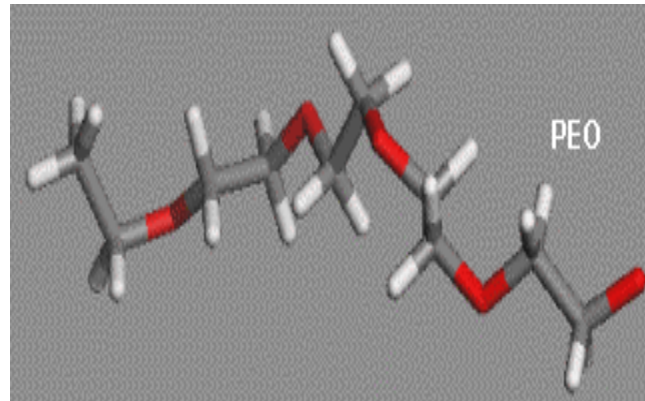
### 1.3 Perkembangan Elektrolit Polimer

Elektrolit polimer merupakan kajian yang baru dalam bidang ionik fasa pepejal. Terdapat ramai penyelidik dalam pengkhususan berlainan turut giat dalam mengkaji dan menyelidik untuk menghasilkan elektrolit polimer yang baru berasaskan kepada teori-teori yang dikemukakan oleh penyelidik. Wright (1975) merupakan orang yang pertama menemui polimer bersifat konduktor ionik sejak dua dekad yang lalu. Berikutan penemuan ini, penyelidikan dan pembangunan dalam bidang elektrolit polimer turut giat dilakukan bagi menghasilkan kelas elektrolit polimer yang memenuhi kriteria-kriteria yang diperlukan bagi penggunaan dalam peralatan elektrokimia dan peralatan elektronik. Sistem elektrolit polimer boleh dibahagi kepada dua kumpulan utama iaitu elektrolit polimer konvensional dan elektrolit polimer bukan konvensional.

#### 1.3.1 Elektrolit Polimer Konvensional

Polietilena oksida (PEO) merupakan polimer lurus dengan unit ulangan  $\text{—(CH}_2\text{—CH}_2\text{O)—}$  dan mempunyai fasa hablur yang tinggi iaitu 70 % hingga 85 % (Gray, 1997). PEO menunjukkan nilai  $T_m$  pada 65 °C sementara nilai  $T_g$  adalah pada  $-60$  °C. Di samping itu, sifat dielektrik yang malar bagi PEO adalah rendah ( $\sim 5$  hingga 8). Elektrolit polimer yang pertama adalah hasil daripada PEO dengan

berat molekul 100,000. Berikutan daripada penemuan tersebut, kumpulan logam alkali turut dikaji bagi membentuk kompleks PEO (Ferry *et al.*, 1999). Pada umumnya bagi pembentukan sesuatu elektrolit polimer, polimer yang dipilih mesti mempunyai keupayaan koordinat dengan kation.



**Rajah 1.1** Struktur bagi PEO

Elektrolit polimer bagi sistem kompleks PEO dengan garam litium mempunyai nilai konduksian ionik dalam julat  $10^{-7}$  hingga  $10^{-8}$  S/cm pada suhu bilik (Sun *et al.*, 1999). Sementara itu, sistem kompleks PEO dengan garam litium boleh menunjukkan nilai konduksian pada  $10^{-5}$  S/cm pada suhu  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  tetapi sifat mekanikalnya telah musnah. Fasa hablur yang tinggi bagi PEO telah mengurangkan sifat konduksian ionik pada suhu bilik. Sementara itu, taut silang antara ikatan pada elektrolit polimer telah menghadkan pergerakan ikatan setempat dan turut menjejaskan nilai konduksian (Angell, 1983).

Terdapat beberapa faktor yang memberi kesan kepada konduksian ionik bagi sistem kompleks PEO. Antaranya ialah PEO mempunyai fasa amorfus yang rendah (Berthies *et al.*, 1983), ion mobiliti adalah terhad yang bergantung kepada pergerakan segmen pada rangkaian utama polimer (Gray, 1991) dan mempunyai nombor perpindahan cas yang rendah (Reiche *et al.*, 1995). Jadi, terdapat beberapa usaha dilakukan bagi mengatasi masalah ini. Antaranya ialah modifikasi ke atas PEO (Gray, 1997), penambahan bahan seramik ke dalam kompleks

elektrolit polimer untuk meningkatkan konduksian ionik (Scrosati *et al.*, 2000). Di samping itu, penambahan bahan pemplastik seperti propilena karbonat (PC), etilena karbonat (EC) ke dalam matriks elektrolit polimer turut memberi kesan kepada peningkatan konduksian ionik (Bandara *et al.*, 1998).

Selain daripada kompleks PEO, beberapa polimer yang lain turut dikaji. Antaranya ialah PMMA (Bohnke *et al.*, 1993; Quartarone *et al.*, 1998), PVC (Sung *et al.*, 1998), PAN (Abraham *et al.*, 1990; Starkey *et al.*, 1997), PVdF (Voice *et al.*, 1994; Fuller *et al.*, 1997) dan PU (Venugopal *et al.*, 1996) telah dikaji bagi kesesuaian penggunaan dalam peralatan elektrokimia.

### **1.3.2 Elektrolit Polimer Bukan Konvensional**

Generasi kedua bagi elektrolit polimer telah diperkenalkan pada tahun 90 an dan telah dikategorikan sebagai elektrolit polimer bukan konvensional. Terdapat tiga kumpulan elektrolit polimer bukan konvensional iaitu elektrolit gel polimer, elektrolit polimer komposit dan adunan-aduan elektrolit polimer.

#### **1.3.2.1 Elektrolit Gel Polimer**

Elektrolit gel polimer telah digunakan dalam bateri polimer pepejal (Murai *et al.* 1997; Nashiura *et al.*, 1998; Hikmat *et al.*, 1999). Sistem elektrolit gel polimer telah menunjukkan konduksian ionik yang lebih tinggi berbanding dengan sistem elektrolit polimer konvensional (Kim *et al.*, 1999; Yavaroy *et al.*, 1999). Elektrolit gel polimer ditakrifkan sebagai pemelarutan garam litium ke dalam larutan berkutub dan ditambah dengan bahan polimer.

Bahan pemplastik berasal daripada kumpulan organik digunakan untuk menambahkan keanjalan bagi bahan polimer. Larutan berkutub seperti dimetil karbonat (DMC), etilena karbonat (EC), propilena karbonat (PC) dan sebagainya telah ditambahkan kepada matriks polimer untuk menghasilkan elektrolit gel polimer. Kuantiti bahan pemplastik yang ditambahkan adalah 40 wt% hingga 80 wt% ke dalam suatu matriks polimer dan perubahan dalam nilai konduksian yang telah mencatat iaitu pada nilai  $10^{-3}$  S/cm (Wang *et al.*, 2000). Terdapat beberapa bahan polimer telah dikaji bagi menghasilkan elektrolit gel polimer bagi kegunaan dalam bateri litium. Antaranya ialah PVdF (Wang *et al.*, 2000), PMMA (Yarovoy *et al.*, 1999) dan PAN (Ostrovskii *et al.*, 1998).

Terdapat beberapa cara dalam menghasilkan elektrolit gel polimer (Kono *et al.*, 2000; Jiang *et al.*, 1997; Matsumoto *et al.*, 1995). Pertama ialah hos polimer dilarutkan ke dalam larutan garam litium dan dipanaskan pada suhu rendah. Setelah dibiarkan bagi pengewapan pelarut berlaku filem gel polimer akan didapati. Cara kedua adalah melibatkan proses pengaktifan di mana filem polimer dicelup ke dalam larutan elektrolit. Elektrolit gel polimer yang dihasilkan melalui cara ketiga ialah melibatkan proses pemanasan ke atas larutan yang mengandungi bahan seperti polimer, garam litium dan bahan pemplastik dan sambil dikacau sehingga membentuk larutan homogen. Larutan ini akan dituang ke dalam bekas bagi menghasilkan filem elektrolit. Teknik yang seterusnya bagi menghasilkan elektrolit gel polimer adalah teknik persilangan-UV.

### **1.3.2.2 Elektrolit Polimer Komposit**

Elektrolit polimer komposit dihasilkan melalui penambahan bahan tambahan seperti bahan seramik ke dalam elektrolit polimer. Kuantiti peratusan yang ditambahkan adalah 10% hingga 20%. Tujuan penambahan bahan seramik ini adalah untuk meningkatkan nilai konduksian bahan elektrolit polimer menerusi penambahan dalam fasa amorfus bagi suatu elektrolit polimer. Interaksi antara

bahan seramik dengan elektrolit polimer tidak begitu jelas (Wieczorek *et al.*, 1989). Elektrolit polimer komposit bagi sistem PEO telah dikaji (Wieczorek, 1990; Weston, 1982). Sistem elektrolit polimer komposit bagi PVdF-HFP turut dikaji (Abraham *et al.*, 2000). Bahan yang digunakan adalah komponen seramik tak organik iaitu bahan konduksi Li<sup>+</sup> oksida.

### 1.3.2.3 Elektrolit Polimer Campuran

Sistem elektrolit polimer campuran adalah terdiri daripada larutan homogen yang mengandungi dua atau lebih bahan komponen yang larut dalam pelarut. Dalam penyediaan elektrolit polimer campuran, PEO biasanya digunakan sebagai hos utama dan akan diadunkan dengan bahan polimer yang lain bagi memberi kelebihan seperti peningkatan dalam sifat elektrokimia, memperbaiki struktur dan sifat mekanikal. Sistem elektrolit polimer campuran PEO/PVdF telah menunjukkan peningkatan dalam konduksian ionik dan sifat mekanikal (Jacob *et al.*, 1999). Nilai konduksian ionik bagi sistem PVdF-LiClO<sub>4</sub>:PEO (80:20) adalah  $2.0 \times 10^{-5}$  S/cm pada suhu 30 °C. Di samping itu, PEO/PMMA (Quartartone *et al.*, 1998) dan PVC/PMMA (Stephan, 2000) turut dikaji.

## 1.4 Klasifikasi Konduksian Elektrolit Polimer

**Jadual 1.1** adalah senarai bagi jenis-jenis elektrolit polimer yang dibincangkan sebelum ini. Terdapat lima jenis elektrolit polimer buat masa sekarang. Antaranya ialah elektrolit polimer pepejal, elektrolit gel, campuran polimer, elektrolit polimer berplastik, dan polimer seramik.



**Jadual 1.1** : Klasifikasi konduksian elektrolit polimer

Komposisi Elektrolit	Nilai Konduksian (S cm <sup>-1</sup> )	Suhu (°C)	Rujukan
<i>Elektrolit Polimer Pepejal</i>			
PVdF-LiBF <sub>4</sub>	$3.6 \times 10^{-7}$	30	Jacob <i>et al.</i> , 1999
(PEO) <sub>10</sub> LiClO <sub>4</sub>	$6.0 \times 10^{-6}$	40	Capuano <i>et al.</i> , 1991
PEO/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (EO:Li <sup>+</sup> 9:1)	$5.1 \times 10^{-6}$	40	Evans <i>et al.</i> , 1987
PPO-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	$\sim 10^{-4}$	25	Koksbang <i>et al.</i> , 1994
(PTHF) <sub>8</sub> -LiClO <sub>4</sub>	$1.9 \times 10^{-3}$	25	Alamgir <i>et al.</i> , 1991
(PDOL) <sub>8</sub> -LiClO <sub>4</sub>	$4.3 \times 10^{-6}$	25	Alamgir <i>et al.</i> , 1991
PEM22/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	$6.0 \times 10^{-6}$	20	Bannister <i>et al.</i> , 1984
PEEEVE/LiClO <sub>4</sub> (O/Li = 8)	$1.0 \times 10^{-5}$	25	Pantaloni <i>et al.</i> , 1989
Poli(1,3-dioxalane)	$4.3 \times 10^{-6}$	30	Alamgir <i>et al.</i> , 1991
PVIC-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	$\sim 10^{-7}$	40	Koksbang <i>et al.</i> , 1994
PDMS-LiClO <sub>4</sub>	$1.0 \times 10^{-6}$	25	Koksbang <i>et al.</i> , 1994
MEEP-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	$3.0 \times 10^{-5}$	30	Koksbang <i>et al.</i> , 1994
<i>Elektrolit gel</i>			
PVC/EC/PC/LiClO <sub>4</sub>	$1.2 \times 10^{-4}$	20	Nazri <i>et al.</i> , 1989
PVdF/PC/LiClO <sub>4</sub>	$3.0 \times 10^{-6}$	20	Jacob <i>et al.</i> , 1999
PAN/EC/LiClO <sub>4</sub>	$2.0 \times 10^{-4}$	25	Koksbang <i>et al.</i> , 1994
PEGPM/PC/LiClO <sub>4</sub>	$4.7 \times 10^{-3}$	25	Ue <i>et al.</i> , 1993
PMMA/PC/LiClO <sub>4</sub>	$3.9 \times 10^{-3}$	25	Bohnke <i>et al.</i> , 1992
PEGDA/EC/PC/LiClO <sub>4</sub>	$4.0 \times 10^{-3}$	20	Abraham <i>et al.</i> , 1993
<i>Campuran Polimer</i>			
PEO/SMPEO-LiClO <sub>4</sub>	$1.6 \times 10^{-5}$	25	Arbizzani <i>et al.</i> , 1990
PEO/MEEP-LiBF <sub>4</sub>	$2.4 \times 10^{-5}$	25	Abraham <i>et al.</i> , 1993
PEO/MEEP-LiASF <sub>6</sub>	$2.0 \times 10^{-7}$	25	Abraham <i>et al.</i> , 1993
PEO/MEEP-LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$6.7 \times 10^{-5}$	20	Abraham <i>et al.</i> , 1988

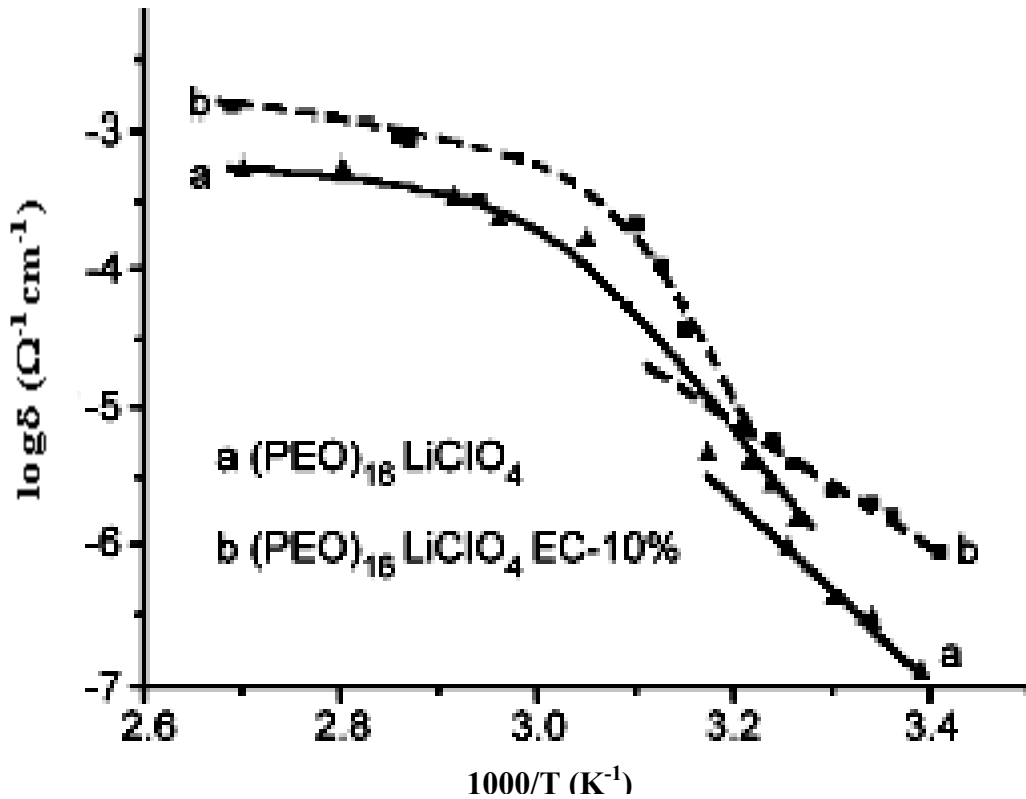
PPO/MEEP-LiBF <sub>4</sub>	$4.0 \times 10^{-7}$	25	Abraham <i>et al.</i> , 1989
PEO/PAAM-LiClO <sub>4</sub>	$3.4 \times 10^{-5}$	16	Wieczorek <i>et al.</i> , 1992
<i>Elektrolit Polimer Berplastik</i>			
PVC, LiBF <sub>4</sub> , DBP	$1.5 \times 10^{-7}$	30	Golodnisky <i>et al.</i> , 1996
PMMA, LiBF <sub>4</sub> , DBP	$6.9 \times 10^{-6}$	30	Rajendran <i>et al.</i> , 2000
PEO, LiClO <sub>4</sub> , EC	$2.7 \times 10^{-4}$	30	Reddy <i>et al.</i> , 1998
PEO, 12C4, LiClO <sub>4</sub>	$5.0 \times 10^{-5}$	20	Koksbang <i>et al.</i> , 1994
PVIC, 12C4, LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-7}$	20	Koksbang <i>et al.</i> , 1994
<i>Polimer Seramik</i>			
PMMA-LiBF <sub>4</sub> -DBP + ZrO <sub>3</sub>	$4.6 \times 10^{-5}$	30	Rajendran <i>et al.</i> , 2000
PEO-PMMA + MgO	$2.0 \times 10^{-4}$	25	Quartrone <i>et al.</i> , 1998
(PEO) <sub>10</sub> LiClO <sub>4</sub> + $\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	$5.0 \times 10^{-7}$	25	Koksbang <i>et al.</i> , 1994

## 1.5 Mekanisme Konduksian Ionik

Menurut Ratner (1987), mekanisme konduksian ionik bagi elektrolit polimer dapat ditentukan berdasarkan kepada graf konduksian ( $\sigma$ ) melawan suhu (T). Elektrolit polimer akan menunjukkan salah satu cirinya daripada lima ciri berdasarkan graf konduksian melawan suhu. Berikut adalah lima ciri-ciri bagi mekanisme konduksian ionik bagi elektrolit polimer.

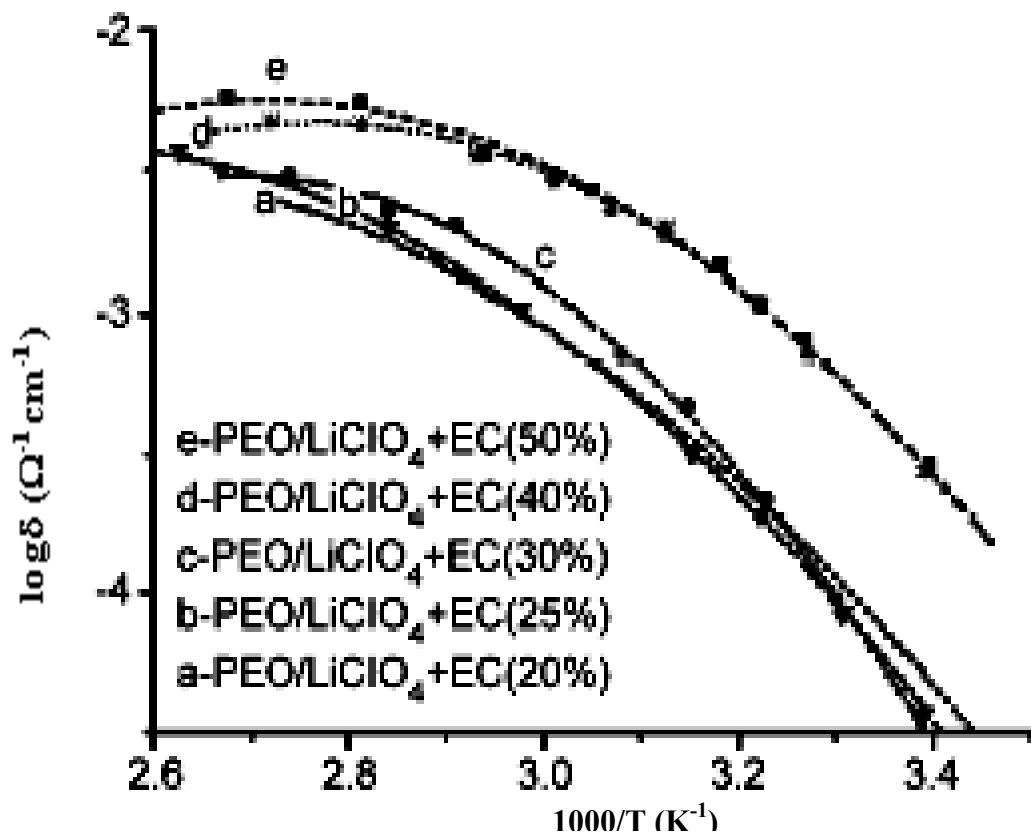
- i. Tabiat *Arrhenius* bagi suhu rendah dan tabiat *Vogel-Tamman-Fulcher* (VTF) bagi suhu tinggi. **Rajah 1.2** menunjukkan graf bagi (PEO)<sub>16</sub>LiClO<sub>4</sub>/EC(10%) dan (PEO)<sub>16</sub>LiClO<sub>4</sub>. Graf konduksian melawan suhu ini mempunyai dua bahagian yang jelas terbahagi iaitu pada bahagian suhu rendah dan bahagian suhu tinggi. Pada bahagian suhu rendah, peningkatan dalam nilai konduksian berlaku sejajar dengan peningkatan dalam suhu sehingga 65 °C dan pada suhu ini adalah sejajar dengan takat

lebur bagi PEO. Hubungan linear antara suhu dengan konduksian telah menunjukkan konsep *Arrhenius*. Sementara bagi kawasan yang bersuhu tinggi, perubahan konduksian adalah selanjur dengan peningkatan suhu. Maka tabiat VTF adalah bergantung kepada perubahan suhu secara selanjur.



**Rajah 1.2** Plot graf bagi  $(\text{PEO})_{16}\text{LiClO}_4/\text{EC}(10\%)$  dan  $(\text{PEO})_{16}\text{LiClO}_4$  yang menunjukkan Tabiat *Arrhenius* bagi suhu rendah dan Tabiat *Vogel-Tamman-Fulcher* (VTF) bagi suhu tinggi (Qian *et al.*, 2002).

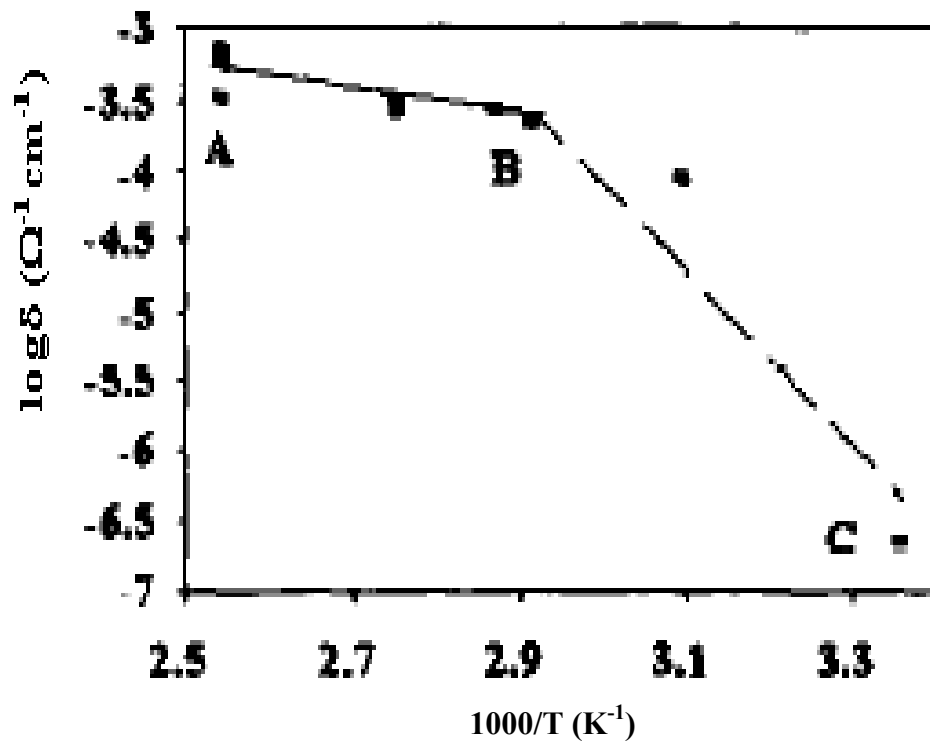
- ii. Tabiat *Vogel-Tamman-Fulcher* (VTF) menyeluruh adalah merangkumi semua perubahan dalam suhu. Sistem  $(\text{PEO})_{16}\text{LiClO}_4\text{-x-EC}$  [93] di mana x adalah peratus berat bagi EC telah mematuhi tabiat ini. **Rajah 1.3** menunjukkan sistem PEO yang mematuhi hubungan VTF di mana perubahan konduksian adalah sejajar dengan perubahan suhu.



**Rajah 1.3** Plot VTF bagi sistem PEO/LiClO<sub>4</sub>/EC (Qian *et al.*, 2002).

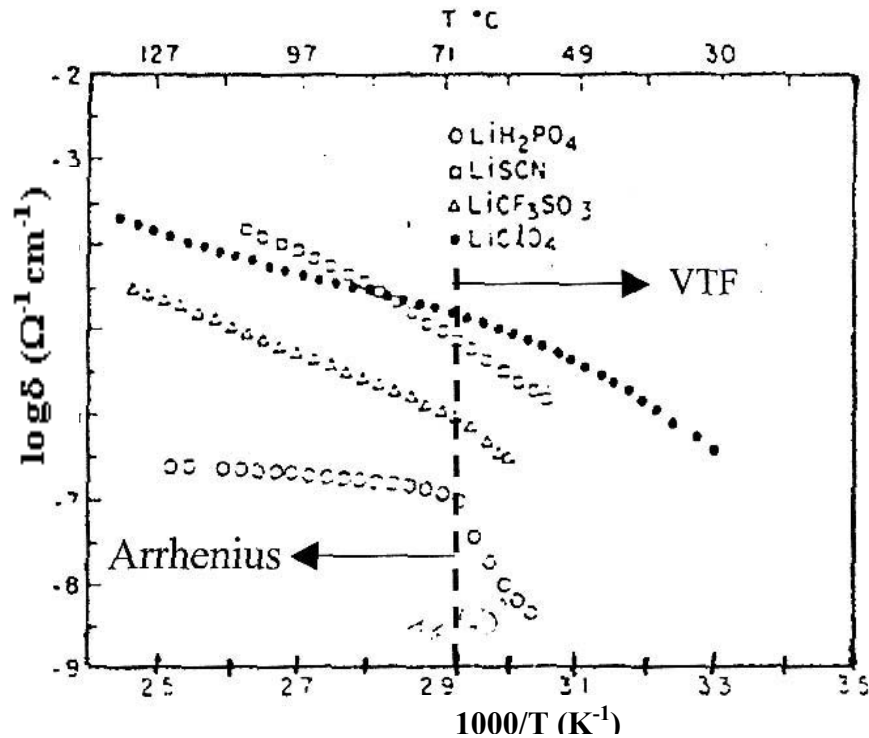
- iii. Tabiat *Arrhenius* menyeluruh bagi sistem elektrolit polimer yang mempunyai dua tenaga pengaktifan  $E_a$  yang berbeza. Iaitu tenaga pengaktifan yang tinggi bagi suhu yang kurang daripada nilai  $T_g$  sementara tenaga pengaktifan yang rendah bagi suhu melebihi nilai  $T_g$ . **Rajah 1.4** menunjukkan *Arrhenius* jenis ganda dua bagi contoh elektrolit polimer  $\text{LiI-P(EO)}_6\text{P(MMA)}_6\text{P(EG)}_{0.5}\text{-Al}_2\text{O}_3$  (6%) [64]. Bahagian garis cerun AB menunjukkan proses konduksian berlaku dalam fasa pepejal dan

penyatuan ionik dalam fasa cecair. Sementara bahagian garis cerun BC adalah menunjukkan kehadiran  $E_a$  bagi lektrolit polimer pepejal.



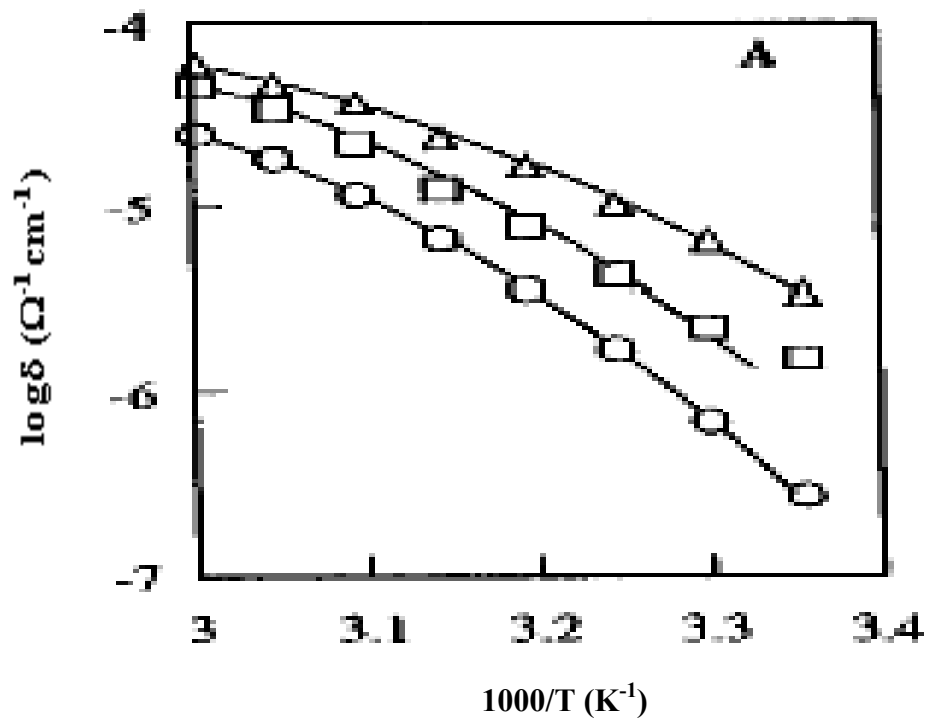
**Rajah 1.4** Plot *Arrhenius* jenis ganda dua bagi contoh elektrolit polimer LiI-P(EO)<sub>6</sub>P(MMA)<sub>6</sub>P(EG)<sub>0.5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6%) (Golodnitsky *et al.*, 1996)

- iv. Tabiat VTF bagi suhu yang melampaui nilai  $T_g$  tetapi tabiat *Arrhenius* pada suhu tinggi. **Rajah 1.5** menunjukkan contoh sistem polimer PEO yang mempunyai tabiat ini (Ratner *et al.*, 1987).



**Rajah 1.5** Plot *Arrhenius* bagi  $\log \sigma$  lawan  $1000/T$  bagi  $P(EO)_{4.5}$  garam  $LiX$  [ $X=H_2PO_4^-$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_4^-$  dan  $CF_3SO_3^-$ ] (Ratner *et al.*, 1987).

- v. Tabiat *William-Landel-Ferry* (WLF) merupakan tabiat selain daripada tabiat *Arrhenius* atau tabiat VTF bagi semua suhu. Tabiat WLF adalah kesan daripada pergerakan segmen polimer. **Rajah 1.6** menunjukkan plot graf konduksian ionik bagi sistem garam polimer yang melawan perubahan suhu dan didapati bahawa garisan kecerunan lengkungan ke bawah telah menerangkan tabiat WLF (Suzuki *et al.*, 2000).



**Rajah 1.6** Graf konduksian ionik melawan perubahan suhu bagi sistem garam polimer yang mematuhi tabiat WLF (Suzuki *et al.*, 2000)

### 1.5.1 Persamaan *Arrhenius* – Teori Fasa Pepejal

Persamaan *Arrhenius* menjelaskan bahawa perbezaan antara  $\ln \sigma T$  melawan  $10^3/T$  menunjukkan garis lurus dan teori ini praktikal bagi elektrolit polimer di bawah nilai  $T_g$ . Berikut adalah persamaan *Arrhenius*:

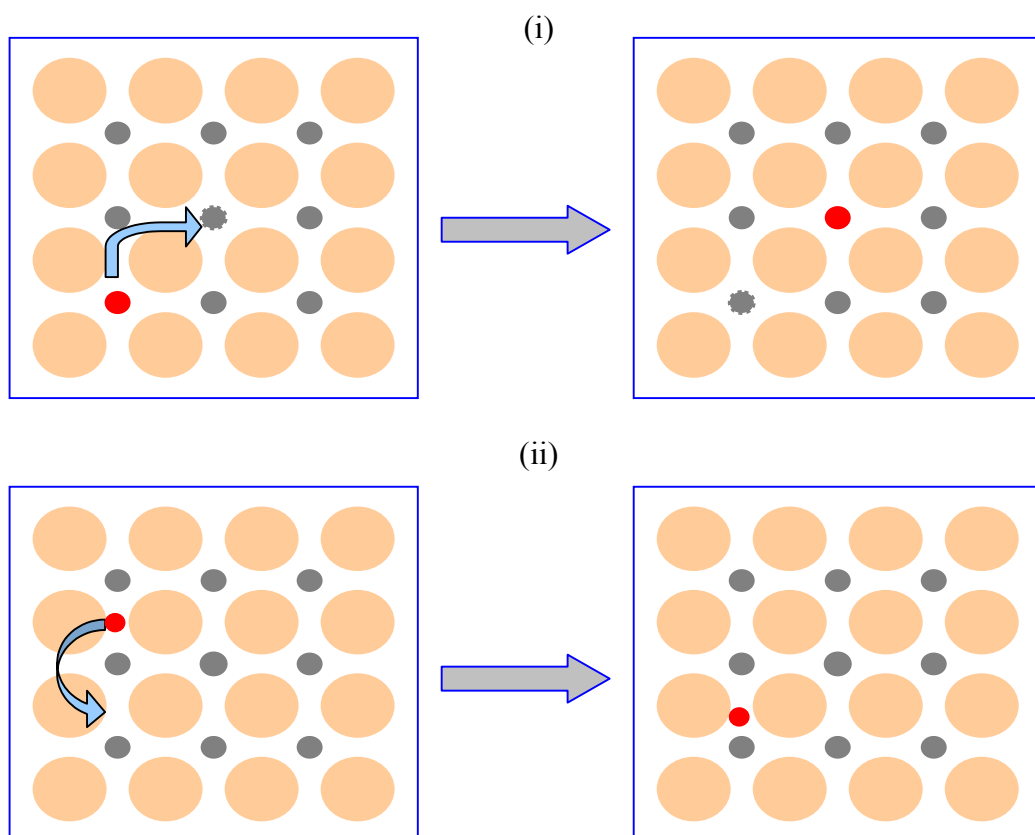
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right] \quad (1.1)$$

dimana  $\sigma_0$  = faktor sebelum pertumbuhan,  
 $E_a$  = tenaga pengaktifan  
 $k$  = pemalar *Boltzmann*

Tabiat *Arrhenius* bagi elektrolit polimer di bawah nilai  $T_g$  boleh diterangkan dengan penarikan pasangan ion berlaku disebabkan pembentukan mekanisme perpindahan ion ke dalam bahagian yang sempit secara tidak langsung. Sementara bagi tabiat *Arrhenius* yang melebihi nilai  $T_g$  adalah melibatkan mekanisme perpindahan ion ke dalam atom jiran secara kerjasama.

Mekanisme peresapan ionik dalam bahan polimer adalah serupa dengan mekanisme hablur ionik di mana kewujudan kecelaan dalam tingkap kekisi. **Rajah 1.7** menunjukkan cara-cara perpindahan ion berlaku dalam hablur ionik. Menurut Ricket (1973), mekanisme perpindahan ion adalah seperti berikut:

- i. Mekanisme kekosongan iaitu melibatkan pengisian ion ke dalam tingkap kekisi jiran yang kosong.
- ii. Mekanisme penyempitan adalah melibatkan perpindahan ion ke dalam bahagian yang sempit secara tidak langsung



**Rajah 1.7** Mekanisme perpindahan ionik dalam kekisi hablur



### 1.5.2 Persamaan *Vogel-Tamman-Fulcher* (VTF)

Penggunaan persamaan *Vogel-Tamman-Fulcher* (VTF) adalah sesuai bagi sistem amorfus yang mempunyai kepelbagaian suhu. Berikut adalah persamaan VTF:

$$\sigma T = \sigma_o \exp \left[ \frac{-B}{(T - T_o)} \right] \quad 1.2$$

dimana      B      = pemalar  
                  T<sub>o</sub>    = suhu rujukan  
                  T      = suhu eksperimen

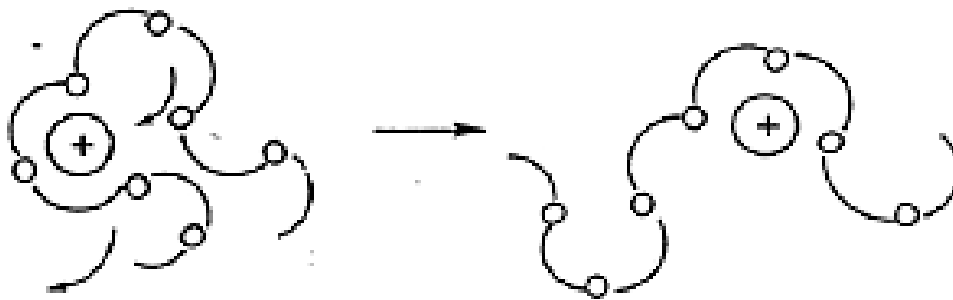
Tabiat VTF menjelaskan bahawa pemindahan ion dalam matriks pekat adalah menyerupai konduksian ionik dalam keadaan cecair dan ia tidak dibantu oleh kesan haba. Di samping itu, tabiat *Arrhenius* tidak merupai tabiat VTF di mana penyerapan ion tidak bercas berlaku adalah melalui medium berselerak yang dipengaruhi oleh medan elektrik.

Model isipadu bebas merupakan penyelesaian yang mudah bagi memahami pemindahan ion melalui penyesuaian konduksian ionik dalam sistem cecair di mana berlakunya penyebaran semula bagi isipadu bebas dengan sistem. Sementara itu, peningkatan suhu turut memberi kesan kepada suatu material berkembang dan seterusnya mewujudkan kekosongan setempat yang membenarkan pergerakan segmen bagi ion yang hadir dalam suatu polimer.

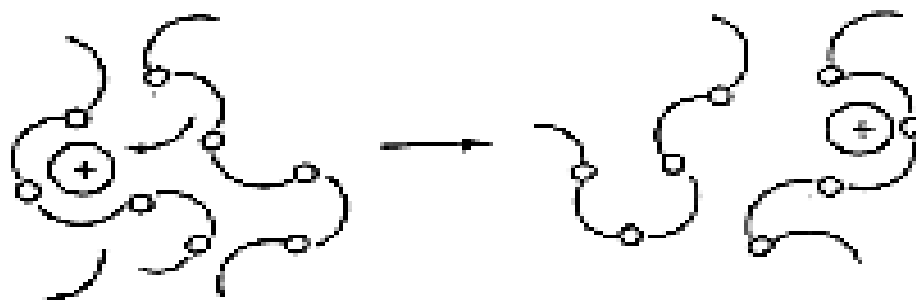
Mekanisme pergerakan ion yang fleksibel dalam matriks polimer adalah bergantung kepada kepekatan garam yang hadir dalam matriks polimer tersebut. Menurut Gray (1997), daripada bukti pembelauan sinar-X mendapati bahawa oksigen eter sahaja adalah berikatan dalam koordinatnya dengan kation bagi kompleks hablur garam PEO. Walau bagaimanapun, ini hanya boleh dapat diterangkan dengan stoikiometri kompleks hablur dan tidak semestinya bagi

semua kandungan kepekatan garam. Namun begitu, loncatan antara ikatan dalaman adalah lebih penting daripada loncatan antara ikatan luaran dan pemindahan ion-ion daripada ikatan ke ikatan dapat berlaku.

Menurut Gray (1997), kelemahan utama konsep model isipadu bebas adalah tidak melibatkan kesan kinetik yang mengaitkan dengan makromolekul dan kesan mikroskop seperti saiz ion, pasangan ion, pengutuban ion, kepekatan ion ataupun struktur polimer yang memberi kesan kepada proses konduksian ionik. **Rajah 1.8** menunjukkan pemindahan kation ke koordinat dalam ikatan polimer yang sama atau kepada ikatan polimer jiran secara loncatan.



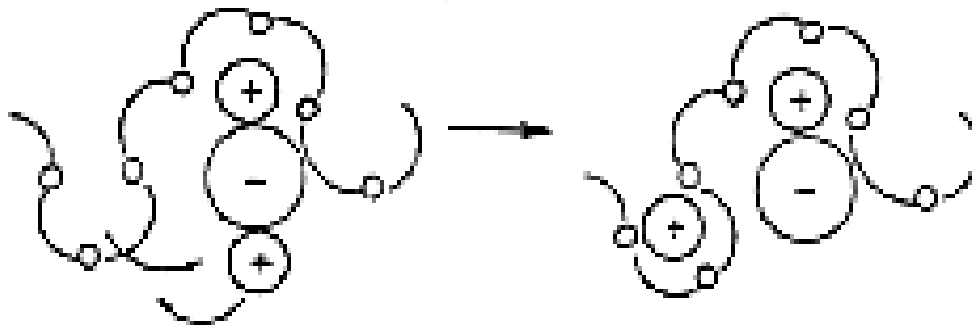
a) Pemindahan kation dalam ikatan polimer yang sama secara loncatan



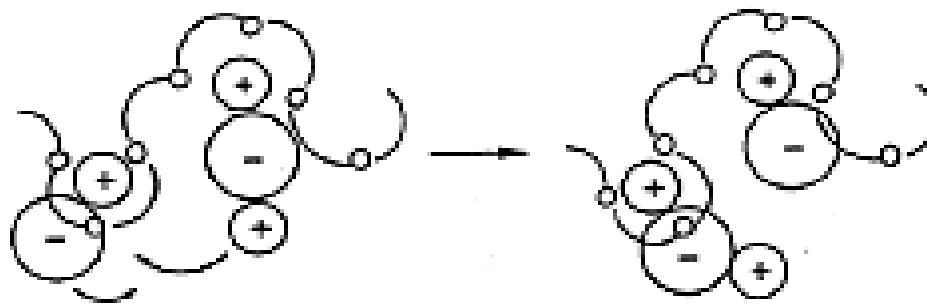
b) Pemindahan kation kepada ikatan polimer jiran secara loncatan

**Rajah 1.8** Pemindahan kation ke dalam koordinat ikatan polimer secara loncatan bagi elektrolit polimer yang dibantu oleh pergerakan ikatan polimer (Gray, 1997).

Di samping itu, pemindahan kation secara berkelompok turut boleh berlaku di mana polimer berfungsi sebagai tempat berlabuh bagi ion-ion seperti yang ditunjukkan bagi **Rajah 1.9**.



a) Pemindahan ion berkelompok dalam ikatan polimer yang sama secara loncatan



b) Pemindahan ion secara loncatan bagi ion berkelompok

**Rajah 1.9** Pemindahan kation dalam elektrolit polimer yang disebabkan oleh kesan kelompok ionik (Gray, 1997).

## 1.6 Kesan Penambahan Bahan Pemplastik

Bahan pemplastik mempunyai jisim molekul yang rendah, tidak mudah meruap dan kebanyakan berkeadaan cecair di mana ia berkemampuan memperbaiki keanjalan bagi suatu hos polimer (Morita *et al.*, 2000). Penambahan bahan pemplastik dalam kuantiti yang sedikit dikatakan berkemampuan

mengurangkan nilai suhu peralihan kaca ( $T_g$ ) bagi suatu elektrolit polimer. Ini adalah disebabkan oleh pengurangan daya kohesi antara penarikan ikatan polimer (Gray, 1987).

Bahan pemplastik dengan saiz molekul yang kecil berbanding dengan molekul polimer adalah lebih senang menembusi ke matriks polimer dan membentuk daya tarikan antara molekul bahan pemplastik dengan segmen ikatan. Daya tarikan tersebut akan mengurangkan daya kohesi antara ikatan polimer sambil meningkatkan mobiliti segmen dan seterusnya meningkatkan konduksian (Morita *et al.*, 2000; Gray, 1987; Binesh *et al.*, 1999; Sukeshini *et al.*, 1998).

Mekanisme konduksian ion bagi elektrolit polimer seperti PEO-MX adalah bergantung kepada pergerakan segmen polimer dan kelikatan suatu elektrolit polimer (Gray, 1987; Binesh *et al.*, 1999). Penambahan bahan pemplastik membantu meningkatkan keanjalan ikatan setempat dan seterusnya memberi kesan kepada nilai konduksian.

Perubahan seperti peningkatan keanjalan ikatan turut disebabkan oleh kesan perubahan suhu peralihan kaca ( $T_g$ ). Bagi elektrolit polimer yang bernilai  $T_g$  rendah adalah mempunyai ikatan yang lebih fleksibel sementara elektrolit polimer yang bernilai  $T_g$  tinggi pula mempunyai ikatan yang lebih kaku.

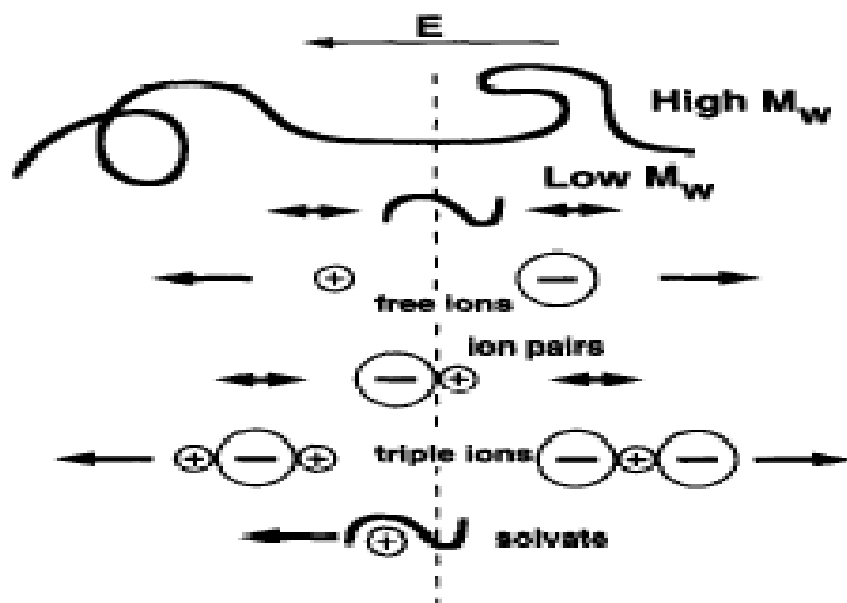
Maka secara keseluruhannya, semakin rendah nilai  $T_g$  bermakna lebih senang pergerakan ikatan berlaku dan seterusnya memberi kesan kepada peningkatan nilai konduksian. Berikut adalah cara-cara bagi bahan pemplastik berfungsi dalam meningkatkan nilai konduksian suatu elektrolit polimer;

1. Mengurangkan atau merendahkan nilai  $T_g$
2. Mengurangkan kelikatan suatu elektrolit.
3. Menambahkan kandungan fasa amorfus bagi suatu elektrolit polimer.

### 1.7 Implikasi Garam Ionik Terhadap Elektrolit Polimer

Elektrolit polimer adalah hasil daripada interaksi antara garam alkali dengan sesuatu makro molekul. Untuk menentukan kesan penambahan garam ionik dalam suatu elektrolit polimer terhadap perubahan nilai konduksian ionik adalah berpandukan kepada konsep pergerakan ion-ion dalam matriks polimer di mana tanpa kehadiran pelarut ataupun bahan pemplastik.

Menurut Pearson's dan teori asid-alkali. Untuk membentuk suatu kompleks elektrolit polimer, polimer adalah berfungsi sebagai alkali lewis dan kation daripada garam ion adalah berfungsi sebagai asid lewis. Terdapat beberapa faktor yang menghadkan elektrolit polimer berbanding elektrolit cecair adalah dari segi morfologi fasa hablur, berat molekul, pemalar dielektrik yang rendah. Di samping itu, faktor seperti penceraian garam ionik kepada ion bebas atau pasangan ion turut memberi kesan yang ketara bagi membezakan antara elektrolit polimer dan elektrolit cecair. Secara keseluruhannya, nilai konduksian ionik bagi elektrolit polimer adalah lebih rendah berbanding dengan elektrolit cecair pada suhu bilik adalah disebabkan faktor-faktor yang dinyatakan sebelum ini. **Rajah 1.10** menunjukkan spesies ionik yang hadir dalam kompleks polimer.



**Rajah 1.10** Spesies ionik dalam kompleks polimer (Baril *et al.*, 1997).

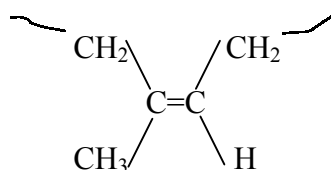
## 1.8 Kenyataan Masalah

Masih terdapat masalah-masalah yang perlu diatasi walaupun banyak kajian dilakukan terhadap peningkatan keupayaan elektrolit polimer sebagai peranti elektrokimia. Antara masalah yang perlu ditangani ialah:

- i. Menghasilkan elektrolit polimer yang mempunyai nilai konduksian yang tinggi. Konduksian ionik adalah bergantung kepada kepekatan garam litium yang didopkan ke dalam sesuatu elektrolit polimer. Akan tetapi kepekatan ion yang tinggi akan menyebabkan penyatuan semula ion berlaku. Jadi, kepekatan garam litium didopkan harus pada tahap optimum dan keserasian dengan sesuatu elektrolit polimer yang digunakan (Vincent, 1989).
- ii. Menghasilkan elektrolit polimer yang dapat beroperasi pada suhu yang lebih rendah (0 °C hingga -40 °C) dalam sesuatu sistem bateri. Supaya nilai konduksian ionik bagi sesuatu elektrolit polimer pada suhu 25 °C dapat dikekalkan pada takat beku (Gauthier et al., 1989).
- iii. Menghasilkan suatu elektrolit polimer di mana hanya satu ion sama ada kation atau anion berfungsi sebagai pengalir ionik bergantung kepada keperluan penggunaan dalam sistem peranti elektrokimia. Seperti hanya kation  $\text{Li}^+$  sahaja diperlukan dalam sistem bateri litium.

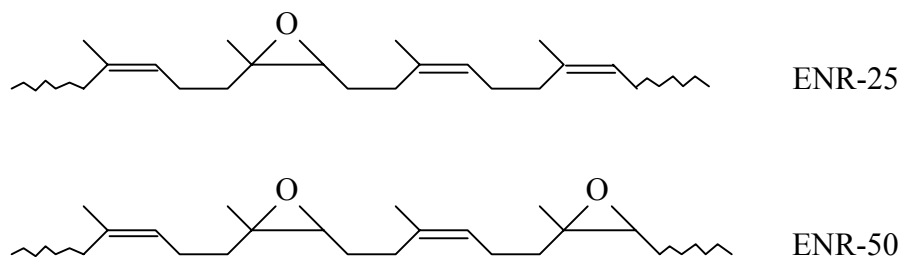
## 1.9 Getah Asli Terepoksi

Getah asli merupakan biopolimer dan ia juga dikenali sebagai 1,4-cis-poli-isoprena. **Rajah 1.11** menunjukkan struktur bagi getah asli. Getah asli ini adalah berasal daripada pokok getah dan nama saintifik adalah *Havea brasiliensis*. Namun begitu, getah ini turut boleh disintesis melalui proses pempolimeran daripada monomer isoprena ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ) dan hasilnya dinamakan sebagai getah sintetik.



**Rajah 1.11** 1,4 cis-poli isoprena

Getah asli terepoksi merupakan getah asli yang telah diproses dengan cara pengeposian ke atas getah asli. Getah asli terepoksi merupakan ko-polimer rawak di mana ia merupakan perantaraan isopropana dan unit isopropana epoksi. Getah asli terepoksi mempunyai sifat-sifat seperti penentang minyak, mengurangkan peresapan udara dan penebat haba dan elektrik yang baik (Gelling, 1985). Namun begitu ENR telah ditambahkan dengan bahan seperti bahan anti pengoksidaan dan bahan beralkali bagi mengurangkan proses penuaan berlaku (Gelling *et al.*, 1985). Terdapat tiga jenis getah asli terepoksi yang boleh didapati di pasaran iaitu ENR-25, ENR-50 dan ENR-60. Gred-gred ini adalah berdasarkan kepada tahap peratusan proses pengeposian ke atas sesuatu getah asli. **Rajah 1.12** adalah menunjukkan dua jenis struktur getah asli epoksi yang ada di pasaran.



**Rajah 1.12** Struktur bagi ENR-25 dan ENR-50

Polimer semula jadi ini akan bercampur dengan polimer sintetik supaya menghasilkan filem elektrolit polimer. Pemilihan getah asli terepoksi-50 sebagai bahan ko-polimer dalam penghasilan filem elektrolit polimer kerana ia mempunyai suhu peralihan kaca yang rendah iaitu  $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Getah asli ini mempunyai sifat elastomer dan elastik yang baik. Maka ia akan memberi sentuhan yang baik antara permukaan elektrod dalam bateri. Memandang Malaysia merupakan negara yang mempunyai bahan mentah ini, maka adalah wajar penyelidikan dilakukan demi mengeksploitasi sepenuhnya bahan mentah ini.

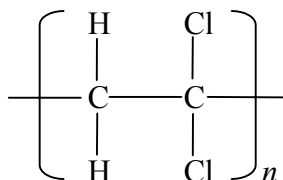
Razali *et al.* (2001) telah melakukan kajian terhadap beberapa jenis getah asli terepoksi. Antaranya ialah ENR-25, ENR-50 dan MG-49. Getah asli terepoksi tersebut akan dijadikan sebagai hos utama dalam penghasilan filem elektrolit polimer. Filem elektrolit polimer yang dihasilkan boleh dibahagikan kepada dua kumpulan iaitu filem elektrolit polimer yang mengandungi bahan pemplastik dan satu kumpulan yang lagi tidak mengandungi bahan pemplastik. Kedua-dua kumpulan ini telah didopkan dengan garam litium. Filem elektrolit polimer yang tanpa bahan pemplastik menunjukkan nilai konduksian pada julat  $10^{-6}$  hingga  $10^{-5}$  S/cm pada suhu bilik. Sementara filem elektrolit polimer yang mengandungi bahan pemplastik menunjukkan nilai konduksian pada julat  $10^{-5}$  hingga  $10^{-4}$  S/cm pada suhu bilik.

Terdapat banyak adunan polimer berdasarkan kepada ENR dengan polimer banyak dilaporkan. Antaranya ialah kloroprena (Ismail *et al.*, 2001), PVC (Ratnam, 2002; Perera *et al.*, 2001) dan poli (asid etilena-co-akrolik) (Mohanty *et al.*, 1996). Walau bagaimanapun adunan-adunan ini adalah bukan untuk sistem elektrolit polimer. Namun begitu, terdapat juga laporan-laporan mengenai penggunaan getah asli terepoksi dalam sistem elektrolit polimer turut dilaporkan sejak kebelakangan ini. Antaranya ialah adunan PEO/ENR (Glasse *et al.*, 2002) dan PMMA *grafted* getah asli (MG-49) (Razali *et al.*, 2001). Memandangkan ia semakin mendapat perhatian di kalangan penyelidik maka kajian yang selanjutnya harus dilakukan bagi mengenal pasti potensinya.



### 1.10 Polivinil Klorida (PVC)

Polivinil klorida (PVC) adalah polimer yang terdiri daripada unit-unit ulangan vinil klorida. Polimer ini dihasilkan melalui kaedah pemolimeran.



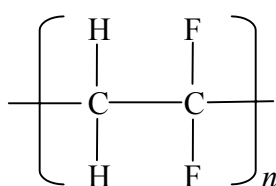
**Rajah 1.13** Struktur polivinil klorida

PVC menunjukkan konduksian yang sangat rendah dengan nilai lebih kurang  $10^{-8}$  S/cm pada suhu bilik tanpa didopkan dengan sebarang bahan tak organik. Antara kajian modifikasi dilakukan terhadap PVC supaya konduksiannya dapat ditingkatkan ialah menerusi penambahan satu atau lebih garam litium seperti litium triflat ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), litium perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) dan litium nitrat ( $\text{LiNO}_3$ ). Pengkopolimeran dengan beberapa polimer seperti polivinil asetat (PVA), polietilena oksida (PEO) dan poliakril nitril (PAN). Penambahan bahan pemplastik seperti dimetil karbonat (DMC), etilena karbonat (EC) dan propilena karbonat (PC) (Langmaier et al., 1997).

Polimer ini adalah peka kepada wap air, cahaya, oksigen dan suhu. Pendedahan kepada faktor tersebut akan menyebabkan perubahan secara fizikal. Antara perubahannya ialah warna polimer akan menjadi semakin gelap dan semakin rapuh. Ini disebabkan oleh proses penyahklorinan polimer dan proses pengoksidaan berlaku. Kegunaan komersial bagi PVC adalah dalam pembuatan barangan plastik, penebat wayar, kabel elektrik dan sebagainya. PVC merupakan jenis polimer daripada kumpulan amorfus. Antara sifat-sifat fizikal yang dimiliki oleh PVC ialah mempunyai nilai suhu peralihan kaca yang rendah iaitu pada suhu  $82^\circ\text{C}$  yang dapat membantu dalam kajian konduksian ion. PVC turut memiliki sifat elastik dan fleksibel yang tinggi akan memberi kesan penyentuhan yang baik terhadap elektrod katod dan anod dalam sistem bateri.

### 1.11 Polivinilidena Fluorida (PVdF)

Pemilihan PVdF sebagai hos polimer dalam penyediaan elektrolit polimer kerana bahan tersebut mempunyai kelebihan dari segi sifat kepelbagaian yang menarik. Elektrolit polimer yang berasaskan kepada penggunaan PVdF dikatakan mempunyai kestabilan anodik yang tinggi disebabkan oleh faktor seperti pendermaan elektron daripada kumpulan berfungsi ( $\text{—C—F}$ ) yang tinggi. **Rajah 1.14** adalah struktur bagi PVdF.



**Rajah 1.14** Struktur PVdF

Di samping itu, PVdF mempunyai nilai dielektrik yang tinggi iaitu  $\epsilon = 8.4$  dan berfungsi membantu dalam proses pengionan bagi garam litium serta menyediakan pembawa cas yang berkepekatan tinggi. Watanabe *et al.* telah melakukan kajian terhadap PVdF pada tahun 1981. Beliau telah mendapati PVdF boleh membentuk campuran filem yang homogen daripada garam litium, EC atau PC dalam kuantiti yang tertentu.

Tsuchida *et al.* (1983) turut mengkaji sistem PVdF berplastik. Sistem tersebut telah ditambahkan dengan 30 mol%  $\text{LiClO}_4$  dan didapati bahawa nilai konduksian ionik meningkat menurut urutan seperti  $\text{DMF} > \gamma\text{-butyrolactone} > \text{EC} > \text{PC} > \text{PEG 400} > \text{PPG 1000}$ . Perubahan ini lebih dikawal oleh kesan kepekatan sesuatu sistem berbanding dengan nilai dielektrik bagi suatu pemplastik. Nilai konduksian ionik elektrolit polimer adalah bergantung kepada mobiliti ion dalam suatu material. Jiang *et al.* telah melakukan kajian terhadap membran elektrolit yang mengandungi PVdF, EC, PC, dan  $\text{LiX}$  ( $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{PF}_6$  atau  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ) dan mendapati bahawa nilai konduksian ionik adalah bergantung kepada perubahan nisbah berat PVdF/(EC+PC) yang digunakan.

### 1.12 Objektif Penyelidikan

Penyelidikan ini adalah mengkaji kesesuaian getah asli terepoksi berfungsi sebagai salah satu hos polimer dalam membentuk sistem elektrolit polimer bagi kegunaan dalam sistem bateri litium. Getah asli terepoksi akan bercampur dengan polimer sintetik seperti PVC dan PVdF. Berikut adalah beberapa objektif penyelidikan yang harus dicapai. Antaranya ialah;

1. Menghasilkan elektrolit polimer yang baru menerusi teknik pencampuran antara dua bahan utama iaitu polimer sintetik dan polimer semula jadi.
2. Mengoptimumkan nisbah keserasian antara dua polimer tersebut supaya mempunyai sifat fizikal dan kimia yang baik.
3. Menghasilkan filem elektrolit polimer yang mempunyai nilai konduksian yang tinggi.

### 1.13 Skop Kajian

1. Hos polimer yang digunakan adalah PVC mw 100,000, PVdF mw 534,000 dan ENR-50. Garam yang digunakan adalah  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dan  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ .
2. Kaedah pembentukan elektrolit polimer adalah melalui kaedah penuangan.
3. Konduksian ionik elektrolit polimer diukur menggunakan kaedah spektroskopi impedans. Di samping itu, pencirian menggunakan kaedah SEM, FTIR dan DSC turut dilakukan terhadap elektrolit polimer.

memudaratkan kesihatan kepada para pengusaha pada masa yang akan datang. Maka dengan itu, kajian terhadap teknik penyediaan filem elektrolit polimer harus dilakukan bagi menggantikan teknik penuangan. Namun begitu, filem elektrolit polimer yang dihasilkan menggunakan teknik penyediaan yang baru harus setara atau lebih baik daripada teknik penuangan.

Kajian yang mendalam harus dilakukan berpandukan kepada beberapa cadangan yang telah dikemukakan sebelum ini supaya boleh menghasilkan suatu kelas elektrolit polimer yang mempunyai nilai konduksian ionik pada  $1 \times 10^{-3}$  atau  $1 \times 10^{-2}$  S/cm. Cadangan yang seterusnya adalah melibatkan kajian terhadap kesesuaian penggunaan filem elektrolit polimer dalam sistem sel litium. Kajian ini adalah penting supaya filem elektrolit polimer yang dihasilkan adalah sesuai dengan elektrod litium dan menjamin keupayaan serta jangka hayat yang panjang bagi sesuatu bateri litium cas semula.

## SENARAI DOKUMEN RUJUKAN

- Abraham, K.M. and Alamgir, M. (1990). Li<sup>+</sup>-Conductive Solid Polymer Electrolytes with Liquid-like Conductivity. *Journal of the Electrochemical Society*. 137. 1657-1658.
- Abraham, K.M., Alamgir, M. and Reynolds, R.K. (1989). Polyphosphazane-poly(olefine oxide) Mixed polymer electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*. 136. 3576-3582.
- Abraham, K.M., Alamgir, M., and Perotti, S.J. Perotti. (1988). Rechargeable Solid State Li Batteries Utilizing Polyphosphazane-poly(ethylene oxide) Mixed Polymer electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*. 135. 535-536.
- Abraham, K.M., and Alamgir, M. (1993) Ambient Temperature Rechargeable Polymer Electrolyte Batteries. *Journal of Power Sources*. 43-44. 195-208.
- Alamgir, M., Moulton, R.D. and Abraham K.M. (1991). Li<sup>+</sup>-conductive Polymer Electrolytes Dereved From Poly(1,3-dioxolane) and polytetrahydrofuran. *Electrochemical Society*. 138. 1918-1922.
- Alessandrini, F., Conte, M., Passerini, S. and Prosini, P.P. (2001). Overview of ENEA's Projects on Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, 97-98. 768-771.
- Andrew, X., Vicedo, T. and Fringant, C. (1995). Plasticization of Cross-linked Polymer Electrolytes. *Journal of Power Sources*, 54. 487-490.
- Angell, C. A. (1983). Fast Ion Motion in Glassy and Amorphous Materials. *Solid State Ionics*. 9-10(1): 3-16.
- Arbizzani, C., Mastragostino, M. Hamaide, T and Guyot, A. (1990). An All Solid State Polymer-polymer Electrolyte-lithium Rechargeable Battery for Room Temperature Applications. *Electrochimica Acta*. 35. 1781-1785.

- Armand, M.B., Chabagno, J.M. and Duclot, M. (1978). In ext. Abst of Second International Meeting on Solid Electrolytes. 20-22 Sept. Scotland, St. Andrew
- Armand, M.B., Chabagno, J.M. and Duclot, M. (1979). Polyethers as Solid Electrolytes. In. Vashita, P., Mundy, Shenoy, J.N., G.K. *Fast Ion Transport in Solids*. Amsterdam: Elsevier. 131.
- Bandara, L. R. A. K., Dissanayake, M. A. K. L. and Mellander, B. (1998). Ionic Conductivity of Plasticized (PEO)-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Electrolytes. *Electrochimica Acta*. 10-11(43): 1447-1451
- Bannister, D.J., Davies, G.R., Ward, I.M. and McIntyre, J.E. (1984). Ionic Conductivity of Poly(methoxy polyethylene glycol monomethacrylate) Complexes with LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>. *Polymer*. 25. 1600-1602.
- Baril, D., Michot, C. and Armand, M. B., (1997). Electrochemistry of Liquid vs. Solid: Polymer Electrolytes. *Solid State Ionic*. 94. 34-47.
- Berthier, C., Gorecki, W., Minier, M., Armand, M.B., Chabagno, J.M. and Rigaud, P. (1938). Microscopic investigation of Ionic Conductivity in Alkali Metal Salts Poly(ethylene oxide) Adducts. *Solid State Ionic*. 11(1): 91-95.
- Best, A. S., Ferry, A., MacFarlane, D. R. and M. Forsyth (1999). Conductivity in Amorphous Polyether Nanocomposite Materials. *Solid State Ionics*. 3-4(126): 269-276.
- Binesh, N. and Bhat, S.V. (1999). Effect of Plasticizers on Protonic Conductivity of Polymer Electrolyte (PEG)<sub>100</sub> NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>. *Solid State Ionic*. 122. 291-299.
- Bohnke, O., Frand, G., Rezrazi, M., Rousselot, C. and Truche, C. (1993). Fast Ion Transport in New Lithium Electrolytes Gelled with PMMA. 1. influence of Polymer Concentration. *Solid State Ionic*. 66(1-2): 97.
- Bohnke, O., Frand, G., Rezrazi, M., Rousselot, C. and Truche, C. (1993). Fast Ion Transport in New Lithium Electrolytes Gelled with PMMA. 2. influence of Polymer Concentration. *Solid State Ionic*. 66(1-2): 105-112.
- Bohnke, O., Rousselot, C. Gillet, P.A. and Truche, C. (1992). Gel Electrolyte for Solid State Electrochromic Cell. *Journal of The Electrochemical*. 139. 1862-1865.
- Bruce, P.G. and Abrahams, I. (1991). A Defect Cluster Model for Ion Migration in Solid Electrolytes, *Journal of Solid State Chemistry*, 95. 74-92.

- Capuano, F., Groce, F. and Scrosati, B. (1987). Electrochemical Characterization of a Class of Low Temperature Conducting electrolytes. *Electrochemical Acta*. 34. 635-640.
- Chen-Yang, Y.W., Chen, H.C., Lin, F.J. and Chen, C.C. (2002). Polyacrylonitrile Electrolyte 1. A Novel High-conductivity Composite Polymer electrolytes based on PAN, LiClO<sub>4</sub>, and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Ionic*. 150. 327-335.
- David L. (1995). *Handbook of Batteries*. 2<sup>nd</sup> Ed., New York: McGraw-Hill. 36.13-36.17.
- Denis O., Lena M. T., Giovanni B. A. and Scrosati B. (1998). An electrochemical and Raman spectroscopical study of gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Solid State Ionics*. 1-2(106): 19-24
- Dissanayake, M.A.K.L. and Frech, R. (1995). Infrared Spectroscopic Study of The Phase and Phase Transitions in Poly(ethylene oxide) and Poly(ethylene oxide)- Lithium trifluoromethanesulfonate Complexes. *Macromolecules*, 28. 5312-5319.
- Djurado, D., Delabouglise, D., Caix-cecillon, C., Cecchetto, L., Decker, I. and Petit, J.P. (2002). Optical Modulation of Ionic Conductivity of PEO and Azobensene-based electrolytes. *Solid State Ionic*. 154-155. 29-35.
- Edmonson, C.A., Wintersgill, M.G., Fontanella, J.J., Gerace, F., Scrosati, and Greenbaum, S. G. (1996). *Solid State Ionic*. 85. 173-179.
- Evans, J., Vincent, C.A. and Bruce, P.G. (1987). Electrochemical Measurement of transference Number in Polymer Electrolytes. *Polymer*. 28. 2324-2328.
- Gadjourova, Z., Andrev, Y.G., Tunstall, D.P. and Bruce P.G. (2001). Ionic Conductivity in Crystalline Polymer Electrolytes. *Nature*. 412. 520-523.
- Gauthier, M., Belanger, A., Kapper, B. and Vassort, (1989). Solid Polymer Electrolyte Lithium Batteries. In. Mac Callum J. R and Vincent C.A. *Polymer Electrolyte Review*. 2<sup>nd</sup> Ed. London:Elsevies Applied Sciences. 138-172.
- Gelling, I.R. and Morrison, N.J. (1985). Sulfur Vulcanisation and Oxidative aging of ENR. *Rubb. Chem. Technol*. 58. 243.
- Gelling, I.R. and Portes, M. (1985). In: Roberts AD. Ed. *Natural Rubber Science and Technology*. Oxford: Oxford Press Oxford.

- Gelling, I.R., (1985). Epoxidised Natural Rubber in PVC-Rubber Composites. *NR Technology*. 16. 1.
- Glasse, M.D., Idris, R., Iatham, R.J., Linford, and Selingwein W.S. (2002). Polymer Electrolytes Based On Modified Natural Rubber. *Solid State Ionic*. 147. 289-294.
- Golodnitsky, D., Ardel, G. and Peled, E. (1996). Effect of Plasticizers On The CPE Conductivity and on the Li-CPE Interface. *Solid State Ionics*. 85. 231-238.
- Gray, F.M. (1987). *Polymer Electrolyte Review*. London: Elsevier Applied Sciences. 139-172.
- Gray, F.M. (1990). Conductance and Conductivity Species in A Amorphous Polyether-LiClO<sub>4</sub> System At Very Low Salt Concentration. *Solid State Ionics*. 40/41. 637-640.
- Gray, F.M. (1991). *Solid Polymer Electrolyte, Fundamentals and Technological Application*. New York: Vch Publishers. Inc.
- Gray, F.M. (1997). *Polymer Electrolyte*. The Royal Society of Chemistry; London.
- Han, H.S., Kang, H.R., Kim, S.W and Kim, H.T. (2002). Phase Separated Polymer Electrolyte Based on Poly(vinyl chloride)/Poly(ethyl methacrylate) Blend. *J. Power Sources*. 112:461-468.
- Hikmat S. Hilal, Mohammad A. Suleiman, Waheed J. Jondi, Shukri Khalaf and Moayyad M. Masoud. (1999). Poly(siloxane)-supported Decacarbonyldimanganese Catalyst for Terminal Olefin Hydrosilylation Reactions: The Effect of the Support on the Catalyst Selectivity, Activity and Stability. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1(144) 47-59.
- Holliday, L. (1975). *Ionics Polymers*. London: Applied Science Publishers Ltd.
- Hou, X. and Siow, K.S. (2000). Mechanical Properties and Ionic Conductivities of Plasticized Polymer Electrolytes Based on ABS/PMMA Blends. *Polymer*. 41: 8689-8696.
- Huang, H., and Wunder, S.L. (2001). Preparation of Microporous PVdF Based Polymer Electrolytes. *Journal of Power Sources*. 97-98. 649-653.



- Ismail, H. and Suzaimah, S. (2000). Styrene-Butadiene Rubber/ Epoxidized Natural Blends: Dynamic properties, Curing Characteristics and Swelling Studies. *Polymer Testing*. 19. 879-888.
- Jacob, M.M.E. (1999). *Characterization of Poly(vinylidene fluoride) Based Electrolytes and Batteries*. Universiti Malaya: PhD Thesis.
- Johnson, T. and Thomas, S. (2000) Effect of Epoxidation on The Transport Behavior and Mechanical properties of Natural Rubber. *Polymer*. 41:7511-7522
- Koksbang, R., Olsen, I.I. and Shackle, D. (1994). Review of Hybrid Polymer Electrolytes in Rechargeable Lithium Batteries. *Solid State Ionic*. 69. 320-335
- Kuo, S.W., Kao, H.C. and chang, F.C. (2003). Thermal Behavior and Specific Interaction in High Glass Transition Temperature PMMA Copolymer. *Polymer*. 44: 6873-6882.
- Langmaier, J., Opekar, F. and Samec, Z. (1997). Amperometric Solid State NO<sub>2</sub> Sensor Based on Plasticized PVC Matrix Containing A Hydrophobic Electrolyte. *Sens. Actuators*. B41. 1-6.
- Langmaier, J., Samec, Z., and Opekar, F. (1997). Amperometric Solid NO<sub>2</sub> Sensor Based on Plasticized PVC Mtrix Contaning A Hydrophobic Electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 41(1-3): 1-6.
- Lee, M.H., Kim, H.J., Kim, E., rhee, S.B and Moon, M.J. (1996). Effect of Phase Separation on Ionic Conductivity of Poly(methyl methacrylate) –based Solid Polymer Electrolyte. *Solid State Ionics*. 85: 91-98.
- Lee, Y.G. and Park J.K. (2001). Electrochemical characteristics of Polymer Electrolytes Based on P(VdF-co-HFP)/PMMA Ionomer Blend for PLIB. *Journal of Power Sources*. 97-98. 616-620.
- Li, Y., Yang, M.J., Camoioni, N. and Miceli, G.C. (2001). Humidity Sensors Based on Polymer Solid Electrolytes: Investigation on The Capacitive and Resistive Devices Construction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77. 625-631.
- Linden, D. (1995). *Handbook of Batteries*. Inc: McGraw-Hill.
- Liu, Y., Lee, J.Y. and Hong, L. (2002). Synthesis Characterization and Electrochemical Properties of Poly(methylmethacrylate)-grafted-

- poly(vinylidene fluoride- hexafluoropropylene) Gel Electrolytes. *Solid State Ionic*. 150. 317-326.
- MacCallum, J.R. and Vincent, C. A. (1987). *Polymer Electrolyte Review-1*. London: Elsevier Applied Science.
- Millet, P., Andolfatto, F. and Durand, R. (1996). Design and Performance of A Solid Polymer Electrolytes Water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*. 21. 87-93.
- Mohanty, S., Nando, G.B., Vijayan, K. and Neelakanthan, N.R. (1996). Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Miscible Blends of Epoxidized Natural Rubber and Poly(ethylene-co-acrylic acid). *Polymer*. 37(24): 5387-5394.
- Mohd Zu Azhan Yahya, (2002). *Characterization of New Polymer Electrolytes Based on Chitosan-Fatty Acid-Salt Complexes for Lithium Batteries*. Universiti Malaya: Ph.D.
- Morita, M., Araki, F., Kashiwamura, K., Yoshimoto, N. and Ishikawa, M. (2000). Ionic Structure and Conductance Behaviour of Plasticized polymeric Electrolytes Containing Multivalent Cations. *Electrochimica Acta*. 113. 179-186.
- Murata, K. (1995). An Overview of The Research and Development of Solid Polymer Electrolytes Batteries. *Electrochimica Acta*. 40. 2177-2184.
- Nazri, G.A. and Meibuhr, S.G. (1989). Effect of  $\gamma$ - Radiation on the Structure and Ionic Conductivity of 2-(-2-methoxy-ethoxy-ethoxy)polyphosphazane +  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . *Journal of the Electrochemical Society*. 136. 2450-2454.
- Nishimura, Y. (1996). Solid Polymer Electrolyte  $\text{CO}_2$  Reduction. *Fuel and Energy Abstracts*. 87-93.
- Pantaloni, S., Passerini, S., Croce, F. and Scrosati, B. (1989). Electrochemical Characterization of a Class of Low Temperature Conducting polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta*. 34. 635-640.
- Perera, M.C.S., Ishiaku, U.S and Ishak, Z.A.M. (2000). Thermal Degradation of PVC/ENR-50 Binary Blends and PVC/ENR-50/NBR Ternary Blends by DMA. *Solid State NMR*. 37(1): 167-178.

- Pernaut, J.M. and Goulart, G. (1996). Electrochemical Capacitor Using Polymer/carbon Composites. *Journal of Power Sources*. 55. 93-96.
- Qian, X., Gu, N., Cheng, Z., Yang, X., Wang, E., and Dong, S. (2002). Plasticizer Effect on the Ionic Conductivity of PEO-based Polymer Electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*. 74. 98-103.
- Quartrone, E., Mustarelli, P. and Magistris, A. (1998). PEO-based Composite Polymer Electrolytes. *Solid State Ionic*. 110. 1-14.
- Rajendran, S. and Uma, T. (2000). Effect of Ceramic Oxide on PMMA Based Polymer Electrolyte System. *Material Letters*. 45. 191-196.
- Rajendran, S. and Uma, T. (2000). Effect of ZrO<sub>2</sub> on Conductivity of PVC-LiBF<sub>4</sub>-DBP Polymer Electrolyte. *Materials Letters*. 44. 208-214.
- Rajendran, S., Kannan, R., Mahendran, O. (2001). Ionic Conductivity Studies in Poly(methylmethacrylate)-polyethylene oxide Hybrid Polymer Electrolytes with Lithium Salts. *Journal of Power Sources*. 96. 406-410.
- Ramesh, S., Yahaya, A.H., Arof, A.K. (2002). Miscibility Studies of PVC Blends (PVC/PMMA and PVC/PEO) based Polymer Electrolytes, *Solid State Ionics*. 148: 483-486.
- Ratnam, C.T. (2002). Enhancement of PVC/ENR Blend properties by Electron Beam Irradiation: Effect of Stabilizer Content and Mixing Time. *Polymer Testing*. 21. 93-100.
- Ratner, M.A. (1987). Polymer Electrolytes Review I. In. MacCallum, J.R., and Vincent, C.A. UK:Elsevier. 98-103.
- Razali Idris, Glasse, M. D., Latham, R. J., Linford, R. G. and Schlindwein, W. S. (2001). Polymer Electrolyte Based On Modified Natural Rubber for Use In Rechargeable Lithium Batteries. *Power Sources*. 94. 206-211.
- Reddy, M. J., and Rao, U.V.S. (1998). Study of the Plasticizer Effect on a (PEO + NaYF<sub>4</sub>) Polymer Electrolytes and its use in Electrochemical Cell. *Journal of Materials Science Letter*. 17. 55-63.
- Reiche, A., Steurich, T., Sandner, B., Lobitz P. and Fleischer. G. (1995). Ion Transport in Gel Electrolytes. *Electrochimica Acta*. 13-14(40): 2153-2157
- Rickert, H. (1973). In. Fast Ion Transport in Solid, Solid State Batteries and Devices. (Eds.) *W. Van Gool*. Amsterdam: North-Holland Publisher. 1-17.

- Scrosati, B. (1993). *Applications of Electroactive Polymers*. London: Chapman and Hall.
- Sekhon, S. S. and Sandhar, G. S. (1998). Effect of SiO<sub>2</sub> on Conductivity of PEO-AgSCN Polymer Electrolytes. *European Polymer Journal*. 3-4(34): 435-438
- Sekhon, S.S., Pradeep and Agnihotry, S.A. (1998). Fast Ion Conducting Lithium Electrolyte Gelled with PMMA. *Proceeding of The 6<sup>th</sup> Asean Conference on Ionic*. Singapore: World Scientific. 217-222.
- Shawna Raye Starkey and Roger Frech. (1997). Plasticizer Interactions with Polymer and Salt in Propylene Carbonate-poly(acrylonitrile)-Lithium triflate. *Electrochimica Acta*. 3(42): 471-474.
- Solid State Ionics, Volume 118, Issues 3-4, 2 March 1999, Pages 301-310*
- Yarovoy, Y. K., Wang H. P. and Wunder, S. L. (1999). Dynamic mechanical spectroscopy and conductivity studies of gel electrolytes based on stereocomplexed poly(methyl methacrylate). 3-4(118) 301-310.
- Somani, P.R., Viswanath, A.K., Aiyer R.C. and Radhakrishna, S. (2001). Charge Transfer-ferming Dyes Incorporated in Solid Polymer Electrolytes for Optical Humidity Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 80. 141-148.
- Stephan, A.M., Kumar, T.P., Renganthan, N.G., Pitchumani, S. Thirunakaran, R. and Muniyandi, N. (2000). Ionic Conductivity and FTIR Studies on Plasticized PVC/PMMA Blend Polymer Electrolytes. *Journal of Power Sources*. 89. 80-87.
- Sung, H.Y., Wong, Y.Y. and Wan, C.C. (1998). Preparation and Characterization of Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) Based Gel Electrolytes for Li-ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 145. 1207-1211.
- Suzuku, M., Yoshida, T., Koyama, M., Hanabusa, K. and Shirai, H. (2000). Ionic Conduction in Partially Phosphotylated Poly(vinyl Alcohol) as Polymer Electrolytes. *Polymer*. 41. 4531-4536.
- Ue, M., Kaitoh, M., Yasukawa, E., and Mori, S. (1993). A New Gelling Agent and its Application as a solid Electrolyte for Lithium Batteries. *Electrochimica Acta*. 38. 1301-1302.
- Vincent, C.A. (1989). Some Effects of Ion-polymer and Ion-ion Interaction on Charge Transport in Polymer Electrolyte. *Polymer prep*. 30. 422-423.

- Vincent, C.A. (1992). Polymer Electrolyte: New Materials for Applied Electrochemistry. *Chemistry and Industry*. 16. 602-604.
- Voice, A. M., Southall, J. P., Rogers, V., Matthews, K. H., Davies, G. R., McIntyre, J. E. and Ward, I. M. (1994). Thermoreversible Polymer Gel Electrolytes. *Polymer*. 16(35): 3363-3372.
- Wang, C. and Wei, Y. (1999). Poly(ethylene oxide)-silica Hybrid Materials for Lithium Battery Application. *Materials Letters*. 39. 206-210.
- Watanade, M., Ucida, H. and Emori, M. (1998). Polymer Electrolyte Membranes Incorporated with Nanometer-size Particles of Pt and/or Metal-Oxides: Experimental Analysis of the Self-humidification and Suppression of Gas-crossover in Fuel Cell. *Journal physics and Chemistry B*, 102. 3129-3137.
- Weston, J.E and Steel, B.C.H. (1982). Effects of Preparation Method On Properties of Lithium Salt-Poly(ethylene oxide) Polymer Electrolytes. *Solid State Ionic*. 7. 81-88.
- Wieczorek, W., Such, K. Florjanczyk, Z. and Przulski, J. (1992). Application of Acrylic Polymer in Blend-based Polymeric electrolytes. *Electrochimica Acta*. 37. 1565-1567.
- Wright, P.V., Parker, J.M. and Fenton, D.E. (1975). *Polymer*. 14. 589-592.
- Yahya, M.Z.A, Arof, A.K. (2002). Effect of Oleic Acid Plasticizer On Chitosan-Lithium Acetate Solid Polymer Electrolytes. *European Polymer Journal*. 38. 1191-1197.