

Elektrolit Pepejal Polimer 49% Poli (Metil Metakrilat) Cangkukan Getah Asli - Litium Tetrafluoroborat

(Solid Polymer Electrolyte 49% Poly(Methyl Methacrylate)-Grafted
Natural Rubber-Lithium Tetrafluoroborate)

AZIZAN AHMAD*, POW CHEE LIEN & MOHD SUKOR SU'AIT

ABSTRAK

Potensi 49% poli(metil metakrilat) cangkukan getah asli (MG49) sebagai elektrolit pepejal polimer untuk diaplikasi dalam sistem peranti elektrokimia telah dikaji. Filem MG49 dengan garam LiBF_4 sebagai dopan disediakan dengan menggunakan teknik pengacuan larutan. Kekonduksian ion yang diuji dengan menggunakan alat spektroskopi impedans elektrokimia menunjukkan kekonduksian optimum pada penambahan 25% bt garam LiBF_4 , dengan nilai kekonduksian ion, $1.49 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ pada suhu bilik. Pemerhatian struktur dan morfologi dijalankan dengan menggunakan analisis pembelauan sinar-X dan mikroskopi imbasan elektron. Hasil menunjukkan pengkompleksan dan penghabluran berlaku dalam sistem polimer elektrolit. Hal ini menyebabkan nilai kekonduksian elektrik yang rendah didapati walaupun telah mencapai tahap optimum penambahan garam LiBF_4 .

Kata kunci: 49% poli(metil metakrilat) cangkukan getah asli; litium tetrafluoroborat; elektrolit pepejal polimer

ABSTRACT

The potential of 49% poly(methyl methacrylate) grafted natural rubber (MG49) as a solid polymer electrolyte film for application in electrochemical device system has been investigated. The MG49 films with LiBF_4 as a doping salt were prepared by solution casting technique. The ionic conductivity investigated by electrochemical impedance spectroscopy showed the optimum ionic conductivity was given by 25 wt% of LiBF_4 salt loading with ionic conductivity value, $1.49 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ at room temperature. The observation on structural and morphology studies have been done by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Results showed that complexation and crystallization occurred in polymer electrolyte system. This gave low electrical conductivity value even though the addition of LiBF_4 salt has reached the optimum level.

Keywords: 49% poly(methyl methacrylate)-grafted natural rubber (MG49); lithium tetrafluoroborate; solid polymer electrolyte

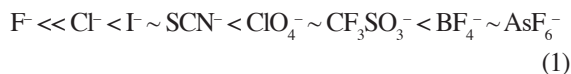
PENDAHULUAN

Potensi bahan polimer untuk diaplikasikan sebagai elektrolit dalam sistem peranti elektrokimia telah menarik perhatian saintis di seluruh dunia semenjak penemuan oleh Fenton et al. (1973). Beliau mendapati polimer poli(etilena oksida) (PEO) mampu mengkonduksikan ion dalam keadaan pepejal apabila garam didopkan ke dalam sistem polimer. Kajian pada masa kini tidak terhad kepada bahan polimer termoplastik seperti PEO, poli(metil metakrilat) (PMMA), poli(vinil klorida) (PVC), dan poli(vinilidena florida) (PVdF) serta campuran di antara dua polimer termoplastik seperti PEO-PMMA (Such et al. 1989), PMMA-PVdF (Rajendran et al. 2002b) dan PVC-PMMA (Uma et al. 2003; Elizabeth et al. 2004), malahan merangkumi bahan elastomer getah yang selama ini dianggap sebagai penebat yang baik juga mampu memberikan nilai kekonduksian ion yang lebih baik berbanding bahan polimer termoplastik setelah garam litium didopkan ke dalam sistem elastomer.

Walau bagaimanapun, elastomer sintetik seperti poli(stirena-*co*-butadiena) (SBR) dan poli(akrilonitril-*co*-butadiena) (NBR) (Cho et al. 2007) tidak menjadi pilihan kerana memberikan sifat mekanikal yang lemah (Idris et al. 2000), manakala getah asli (NR) pula memberikan sifat melekit dan tidak serasi dengan kebanyakan polimer induk serta tidak mengandungi kumpulan berpolar untuk membantu kepada pergerakan ion dalam sistem SPE (Li et al. 2007). NR terubah suai seperti 25% NR terepoksida (ENR25), 50% NR terepoksida (ENR50), 30% PMMA cangkukan NR (MG30) dan 49% PMMA cangkukan NR (MG49) adalah lebih baik kerana mengandungi kumpulan berpolar untuk membantu kepada pergerakan ion. Namun begitu filem ENR memberikan permukaan yang agak melekit berbanding filem MG seterusnya menyebabkan filem yang bersifat fleksibel dan elastik sukar dicapai. Elastomer MG memberikan sifat yang lebih fleksibel dan elastik yang dibekalkan oleh bahagian getah, manakala cangkukan monomer MMA bertindak sebagai bahagian

keras yang menjadi tulang belakang rantai polimer di samping membekalkan tapak pengangkutan ion (Kamuta et al. 2005). NR terubah juga sesuai digunakan sebagai elektrolit polimer kerana mempunyai suhu peralihan kaca (T_g) yang rendah di mana ia turut membantu kepada mobiliti ion. Keelastikan yang baik wujud dalam bentuk rata, nipis dan fleksibel seperti kertas. NR terubah suai juga memberikan lekatan yang baik antara lapisan elektrolit dengan elektrod dalam sistem bateri (Idris et al. 2000).

Garam litium tetrafluoroborat (LiBF_4) digunakan sebagai dopan kepada sistem SPE MG49 kerana garam jenis ini mempunyai tenaga kekisi hablur yang rendah (Fried 2003). Anion yang bersaiz besar biasanya mempunyai tenaga kekisi yang rendah. Nilai tenaga kekisi yang rendah ini memudahkan penguraian garam dan kelarutannya dalam matriks polimer (Famiza 2006). Menurut Gray (1997), kestabilan anion dalam pelarut yang kurang berkutub seperti tetrahidrofuran, asetonitril, atau pelarut polimer lain sangat bergantung kepada penyerakan cas. Anion yang besar dengan penempatan semula cas memerlukan keterlarutan yang sedikit. Beliau telah mengelaskan anion-anion mengikut susunan saiz tertentu seperti berikut:



METADOLOGI

BAHAN

49% poli(metil metakrilat) cangkukan getah asli (MG49) diperolehi daripada Green HPSP (M) Sdn.Bhd, pelarut toluena dan tetrahidrofuran (THF) dibekalkan oleh System manakala garam LiBF_4 (98%) pula dibekal oleh Aldrich. Kesemua bahan digunakan tanpa melalui proses penulenan selanjutnya.

PENYEDIAAN SAMPEL

Filem elektrolit pepejal disediakan dengan menggunakan teknik pengacuanan larutan. MG49 (3 g) dilarutkan dalam 75 mL toluena di dalam kelalang kon selama 24 jam tanpa pengacuan. Seterusnya, MG49 dikacau selama 24 jam sehingga larutan yang likat dan homogen dihasilkan. Pada masa yang sama, 5% bt garam LiBF_4 dilarutkan dalam 4 mL THF di dalam kelalang kon yang berbeza dan dikacau selama 12 jam sehingga melarut. Kemudian, larutan garam dicampurkan ke dalam larutan MG49 sedikit demi sedikit. Campuran larutan seterusnya dikacau semula selama 24 jam. Larutan elektrolit yang terhasil kemudiannya dituang ke dalam piring petri kaca dan dibiarkan meruap pada suhu bilik sehingga filem terbentuk. Pengeringan selanjutnya dijalankan di dalam ketuhar vakum pada suhu 50°C selama 48 jam untuk menyingkirkan pelarut yang masih terperangkap. Sampel seterusnya disimpan dalam desikator untuk pencirian selanjutnya. Kaedah penyediaan ini diulang dengan menggunakan peratus berat garam LiBF_4 yang berbeza pada nisbah 10% bt hingga 30% bt.

PENCIRIAN

Nilai kekonduksian elektrik diukur dengan menggunakan spektroskopi impedans elektrokimia arus ulang alik (EIS) model SI 1255 bersama penganalisis resonan berfrekuensi tinggi (HFRA) dan pengantara muka elektrokimia dari jenama Solartron Schlumberger SI 1286 pada julat frekuensi 6500 Hz - 0.1 Hz dengan amplitud getaran 2500 mV. Filem berdiameter 16 mm diapitkan di antara dua keluli tahan karat dan disambung ke HFRA dan pengantaramuka elektrokimia. Nilai kekonduksian dikira menggunakan persamaan $\sigma = [l/(A.R_b)]$ dengan l ialah ketebalan dan A ialah luas permukaan sampel. Nilai kerintangan pukal (R_b) pula diperolehi daripada nilai titik persilangan pada paksi nyata plot impedans. Pembelau sinar-X Siemens model D5000 digunakan untuk mengenal pasti fasa hablur/amorfus dalam kompleks polimer elektrolit pada kandungan garam berbeza. Difraktogram diambil pada sudut pembelauan 2θ daripada julat 2° sehingga 80° pada kadar $0.05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$.

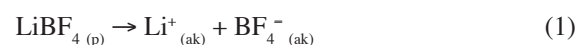
Pemerhatian morfologi permukaan filem polimer elektrolit dijalankan dengan menggunakan mikroskopi imbasan elektron (SEM) model Philips XL30 dengan pembesaran sebanyak 2000 kali pada voltan pecutan sebanyak 17 kV. Filem terlebih dahulu dipatahkan dengan menggunakan cecair nitrogen dan disadurkan dengan lapisan emas nipis. Kesemua analisis dijalankan pada suhu bilik.

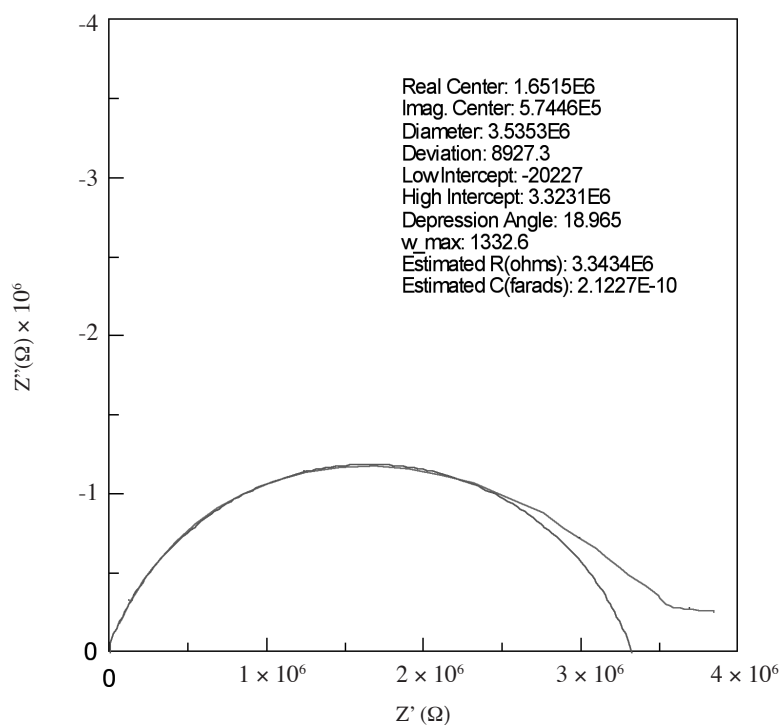
HASIL DAN PERBINCANGAN

KEKONDUKSIAN ION

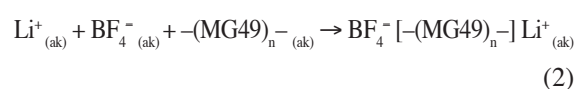
Plot impedans tipikal ditunjukkan pada Rajah 1. Plot impedans kompleks menunjukkan dua kawasan yang jelas. Kawasan semi bulatan dalam julat frekuensi tinggi mewakili proses kekonduksian yang berlaku dalam kompleks manakala kawasan garis linear dalam julat frekuensi rendah pula disumbang oleh kesan elektrod (Kim et al. 1999; Rajendran et al. 2002a). Nilai kekonduksian ion dan nisbah atom oksigen kepada ion litium [O/Li^+] dalam SPE MG49- LiBF_4 ditunjukkan pada Jadual 1 serta diterjemahkan pada Rajah 2.

Kekonduksian sampel MG49 tanpa kandungan garam (0% bt) memberikan nilai kekonduksian ion, $1.54 \times 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Rajah 2 menunjukkan nilai kekonduksian ion meningkat dengan peningkatan penambahan peratus garam sehingga peratus optimum dicapai. Peningkatan kekonduksian ion ini disebabkan oleh pertambahan komposisi garam LiBF_4 yang terurai menjadi spesis ion Li^+ dan BF_4^- . Penguraian ion ini menyebabkan kewujudan spesis pengangkut cas di dalam elektrolit polimer yang membantu kepada peningkatan nilai kekonduksian (Wang et al. 2006). Mekanisme penguraian garam LiBF_4 dan pengkompleksan dengan polimer induk ditunjukkan dalam persamaan berikut seperti yang dicadangkan oleh Ahmad et al. (2007):

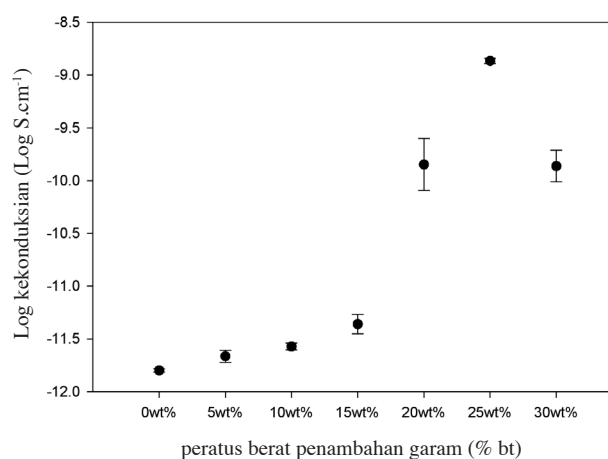


RAJAH 1. Plot impedans tipikal MG49-LiBF₄JADUAL 1. Nisbah [O/Li⁺] dan nilai kekonduksian ion MG49-LiBF₄

Peratus berat LiBF ₄ (wt %)	Nisbah [O/Li ⁺]	Kekonduksian, σ (S.cm ⁻¹) $\sigma = d/A.R$
0wt%	-	1.54×10^{-12}
5wt%	23/1	2.14×10^{-12}
10wt%	11/1	2.98×10^{-12}
15wt%	8/1	5.25×10^{-12}
20wt%	6/1	1.21×10^{-10}
25wt%	5/1	1.49×10^{-9}
30wt%	4/1	1.98×10^{-10}



Kekonduksian optimum didapati pada penambahan 25% bt garam LiBF₄ dengan nilai kekonduksian ion 1.49×10^{-9} S.cm⁻¹. Nilai kekonduksian ion yang optimum ini menunjukkan jumlah maksimum interaksi berkesan di antara atom oksigen dengan ion litium di dalam elektrolit. Nisbah atom oksigen kepada ion litium untuk penambahan garam LiBF₄ yang optimum ialah 5 atom oksigen bagi setiap ion litium [5/1]. Perbezaan nilai [O/Li⁺] disebabkan oleh perbezaan penambahan kepekatan garam LiBF₄ ke dalam sistem elektrolit. Interaksi yang wujud diterangkan oleh analisis FTIR (Alias et al. 2005; Kamuta et al. 2005; 2006; Ali et al. 2006; 2008).

RAJAH 2. Graf log kekonduksian MG49-LiBF₄ melawan % bt garam LiBF₄

Seterusnya, nilai kekonduksian ion didapati menurun selepas penambahan garam LiBF_4 melepasi tahap optimum (Rajah 2). Menurut Whang et al. (1994), penambahan seterusnya ini memberikan nilai kekonduksian ion yang lebih rendah disebabkan oleh faktor pengumpulan ion dan pembentukan pasangan ion. Kesan pasangan ion ini berlaku dalam elektrolit setelah takat tepu kandungan garam dicapai (Whang et al. 1994). Faktor-faktor ini menyebabkan kesesakan ion dalam sistem dan mengurangkan pergerakan segmen rantai polimer. Akibatnya, bilangan pengangkut cas berkurang dan seterusnya merendahkan mobiliti ion dan mengurangkan nisbah interaksi berkesan $[\text{O}/\text{Li}^+]$ (Rajendran et al. 2007). Nisbah $[\text{O}/\text{Li}^+]$ yang lebih pula memberi ruang kosong yang luas untuk pengangkut cas dan segmen rantai bergerak dengan lebih bebas seterusnya meningkatkan mobiliti ion ke tahap optimum (Kumar et al. 2002).

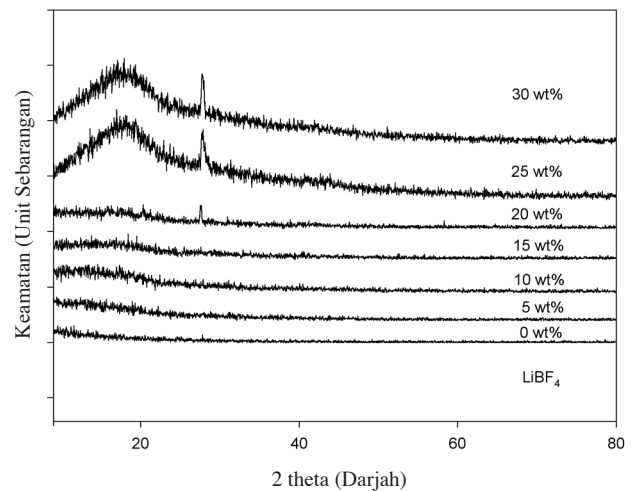
Walaupun kekonduksian optimum didapati dalam kajian ini, akan tetapi nilai kekonduksian ion ini masih rendah berbanding kajian oleh Idris et al. (2001) ke atas sistem MG49 dengan penambahan 20% bt garam LiCF_3SO_3 iaitu $3.7 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ dan Alias et al. (2005) ke atas sistem MG49 dengan penambahan 30% bt garam LiCF_3SO_3 iaitu $1.76 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$.

ANALISIS SINAR-X

Analisis pembelauan sinar-X (XRD) digunakan untuk menentukan struktur dan kehabluran polimer induk dengan memerhatikan kehadiran fasa hablur atau amorfus dalam filem elektrolit polimer. Rajah 3 menunjukkan difraktogram SPE MG49- LiBF_4 dan garam LiBF_4 . Fasa hablur ditunjukkan oleh puncak-puncak tajam yang mempunyai keamatan yang tinggi manakala fasa amorfus pula dikatakan hadir apabila keamatan puncak-puncak ini menjadi semakin mendatar (Wang et al. 2006). Melalui Rajah 3 didapati puncak-puncak tajam yang mewakili fasa hablur meningkat dengan penambahan peratus berat garam LiBF_4 . Penambahan garam ini mengurangkan fasa amorfus elastomer MG49 seperti yang diperhatikan dalam difraktogram SPE MG49- LiBF_4 . Garam LiBF_4 tulen memberikan nilai-nilai puncak keamatan yang tinggi pada 21.4° , 23.6° , 26.8° , 28.2° , 32.0° , 32.8° , 39.9° , 44.6° dan 54.9° seperti yang ditunjukkan pada Rajah 3. Walau bagaimanapun, puncak-puncak berkeamatan tinggi garam LiBF_4 tidak dapat diperhatikan dalam sistem SPE MG49 pada penambahan 5 hingga 15% bt garam. Ini kerana garam LiBF_4 terurai menjadi ion Li^+ dan BF_4^- dan membentuk kompleks garam dengan elastomer MG49 seperti yang ditunjukkan oleh persamaan (1) dan (2). Pengkompleksan yang berlaku ini membantu kepada peningkatan kekonduksian sistem SPE MG49. Kehadiran puncak garam LiBF_4 hanya dapat diperhatikan hadir pada penambahan 20 hingga 30% bt garam LiBF_4 di sekitar sudut 28° sahaja. Kandungan garam yang tinggi ini menyebabkan proses penghabluran berlaku. Nilai kekonduksian ion optimum yang didapati daripada analisis kekonduksian adalah pada penambahan 25% bt garam LiBF_4 dengan nilai

kekonduksian ion $1.49 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$. Rajah 3 menunjukkan penambahan garam LiBF_4 paling optimum memberikan sifat hablur ke atas sistem SPE MG49. Walaupun sistem yang berhablur ini memberikan kekonduksian ion paling optimum namun nilai kekonduksian ini masih lagi terlalu rendah berbanding dapatan kajian terkebelakang ke atas sistem MG49 (Idris et al. 2001; Alias et al. 2005). Nilai kekonduksian ion yang rendah ini disebabkan oleh proses penghabluran garam yang berlaku dalam sistem polimer elektrolit (Su'ait et al. 2009). Menurut Gray (1997), nilai kekonduksian yang lebih tinggi boleh didapati pada fasa amorfus berbanding fasa hablur.

Penambahan garam LiBF_4 selepas 25% bt memberikan nilai kekonduksian ion yang lebih rendah disebabkan garam telah mencapai takat tepu. Kebanjiran spesis pembawa cas secara berlebihan ini akan membawa kepada kecenderungan sebahagian ion-ion Li^+ dan BF_4^- untuk bergabung dan seterusnya menggalakkan proses penghabluran semula garam LiBF_4 (Su'ait et al. 2009). Kehadiran ion-ion yang bergabung ini menghalang pergerakan rantai polimer seterusnya menyekat keupayaan sebahagian ion lain untuk bergerak di dalam elektrolit polimer dan menyebabkan kekonduksian ion dalam sistem berkurang (Andreev et al. 2000; Wickham et al. 2007). Garam litium memberi kesan kepada nilai kekonduksian keseluruhan melalui pembentukan kompleks hablur, taut silang di antara molekul dalam rantai polimer dan darjah penguraian-bilangan pembawa cas dalam SPE (Gray 1997).



RAJAH 3. Difraktogram SPE MG49- LiBF_4

MORFOLOGI PERMUKAAN

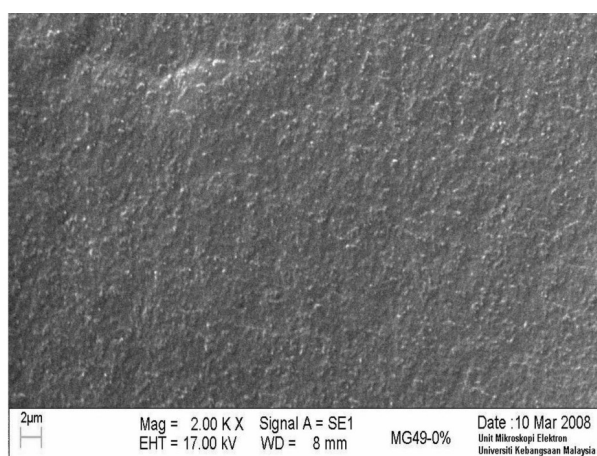
Mikroskopi elektron imbasan digunakan untuk memerhatikan morfologi permukaan elektrolit polimer. Rajah 4 (a) menunjukkan morfologi permukaan MG49 yang homogen tanpa garam litium. permukaan yang kasar dan rata ini mewakili fasa amorfus MG49. Rajah 4 (b) menunjukkan MG49 dengan kehadiran 10% bt garam LiBF_4 . Didapati taburan garam dalam matriks

MG49 adalah tidak sekata tetapi memberikan permukaan yang lebih licin berbanding permukaan MG49 dalam Rajah 4(a). Penambahan garam LiBF_4 dalam Rajah 4 (b) juga menampakkan dua kawasan yang jelas iaitu kawasan yang lebih cerah dan kawasan yang lebih gelap. Kawasan cerah yang berdekatan dengan kawasan yang lebih gelap disumbang oleh kehadiran garam LiBF_4 . Kehadiran garam LiBF_4 mewujudkan fasa yang berbeza pada kawasan yang lebih cerah iaitu fasa hablur dan kawasan yang lebih gelap mewakili fasa amorfus (Monikowska et al. 2007). Morfologi permukaan sistem MG49 dengan penambahan 15% bt garam LiBF_4 dalam Rajah 4(c) menjadi lebih tersusun, teratur dan selari. Kehadiran kawasan yang lebih cerah juga semakin bertambah dengan peningkatan garam. Ini disebabkan oleh kehadiran struktur hablur yang mampu tersusun dengan teratur. Difraktogram MG49- LiBF_4 pada Rajah 3 menunjukkan proses penghabluran telah berlaku pada penambahan 20% bt dan permulaan proses penghabluran ini sebenarnya berlaku lebih awal pada 15% bt garam LiBF_4 . Permulaan proses ini tidak dapat ditunjukkan oleh

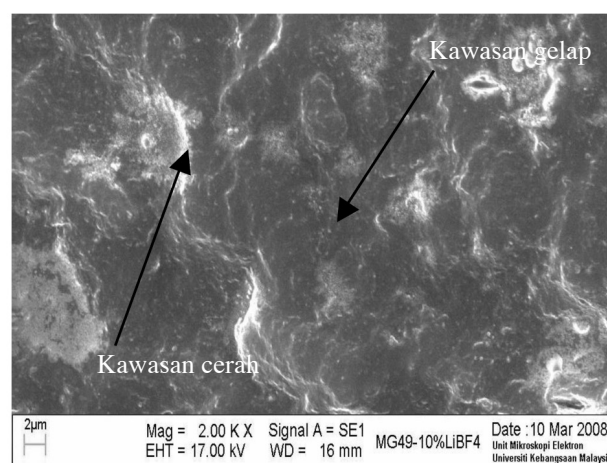
difraktogram pada Rajah 3 kerana puncak garam LiBF_4 ini bertindih dengan puncak-puncak MG49.

Morfologi permukaan sistem yang tersusun ini pada Rajah 4(c) dapat menggambarkan kedudukan polimer induk dan garam litium dalam kompleks polimer. Kawasan yang lebih tinggi mewakili kawasan polimer induk manakala kawasan yang lebih rendah diwakili oleh ruang-ruang kosong untuk anion dari garam litium seperti yang dicadangkan oleh Andreev et al. (2007). Simulasi kedudukan polimer induk yang mengandungi atom oksigen dari kumpulan eter berinteraksi dengan ion litium di dalam elektrolit ditunjukkan pada Rajah 5 (Andreev et al. 2007). Mekanisma yang berlaku adalah melibatkan loncatan ion untuk mengisi ruang kosong seperti yang dicadangkan oleh teori *Arrhenius* dan model isipadu bebas (Christy 1960; Rickett 1973; Chee Lip Chew 2005; Famiza Latif 2006). Mekanisma ini ditunjukkan pada Rajah 6.

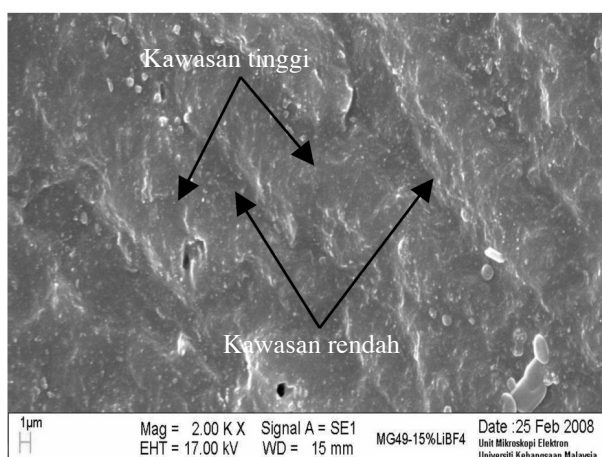
Rajah 4(d) pula menunjukkan morfologi permukaan bagi sistem yang mempunyai kekonduksian ion paling



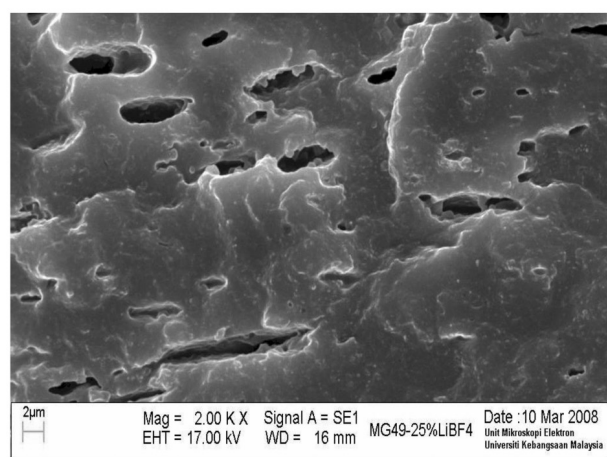
(a)



(b)

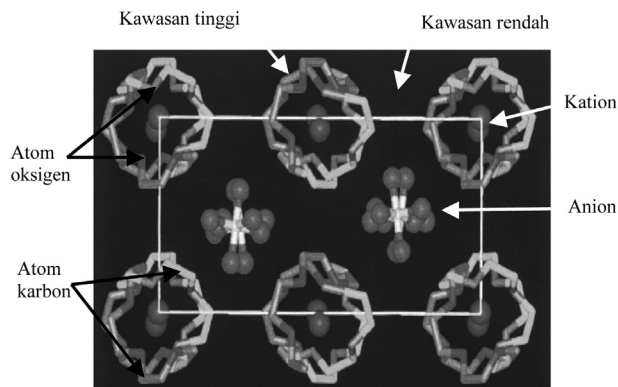


(c)

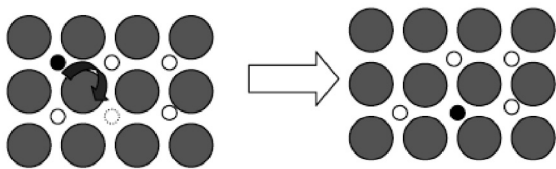


(d)

RAJAH 4. Mikrograf SEM bagi filem (a) MG49 - 0% bt LiBF_4 (b) MG49 - 10% bt LiBF_4 (c) MG49 - 15% bt LiBF_4 (d) MG49 - 25% bt LiBF_4



RAJAH 5. Struktur PEO-LiAsF₆ (Andreev et al. 2007)



RAJAH 6. Mekanisma Kekosongan dari teori Arrhenius

optimum. Didapati morfologi permukaan sistem dengan penambahan 25% bt garam LiBF₄ memberikan satu permukaan yang meliputi keseluruhan polimer induk. Permukaan ini dikenal pasti sebagai kesan penghabluran garam LiBF₄ dalam sistem elektrolit MG49. Penambah garam seterusnya akan menyebabkan sistem menjadi lebih tepu seterusnya menyebabkan ion cenderung untuk bergumpal. Ini akan menyebabkan kesesakan ion dalam sistem serta mengurangkan pergerakan segmen rantai polimer. Hal ini akan membawa kepada penghabluran semula garam LiBF₄. Akibatnya, bilangan pengangkut cas berkurang dan seterusnya merendahkan mobiliti ion (Tang et al. 2007).

Walaupun sistem yang lebih berhablur ini memberikan kekonduksian ion paling optimum dengan nilai kekonduksian ion $1.49 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ dengan penambahan 25% bt garam LiBF₄ namun nilai kekonduksian ini masih lagi terlalu rendah berbanding dapatan kajian oleh Idris et al. (2001) dan Alias et al. (2005) ke atas sistem MG49. Nilai kekonduksian ion yang rendah ini disebabkan oleh proses penghabluran garam yang berlaku dalam sistem polimer elektrolit dan ketidakhadiran bahan pemplastik seperti propilena dan etilena karbonat. Menurut Gray (1997), nilai kekonduksian yang lebih tinggi boleh didapati pada fasa amorfus berbanding fasa hablur.

KESIMPULAN

Filem elektrolit pepejal polimer MG49 yang didop dengan garam LiBF₄ berjaya disediakan dengan menggunakan kaedah pengacuanan larutan. Kekonduksian ion paling optimum adalah pada penambahan 25% bt garam

LiBF₄ dengan nilai kekonduksian ion $1.49 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$. Walaupun sistem ini memberikan kekonduksian ion yang optimum namun nilai kekonduksiannya masih rendah disebabkan oleh proses penghabluran yang berlaku dalam sistem polimer elektrolit seperti yang telah dibuktikan oleh pemerhatian struktur menggunakan XRD dan pemerhatian morfologi menggunakan SEM.

PENGHARGAAN

Penulis mengucapkan jutaan terima kasih kepada Universiti Kebangsaan Malaysia kerana membenarkan kajian ini dijalankan dengan menggunakan segala kemudahan yang ada.

RUJUKAN

- Ahmad, A., Rahman, M.Y.A. & Ali, M.L.M. 2007. Solid Polymeric Electrolyte of PVC-ENR-LiClO₄. *Ionics* 13: 67-70.
- Ali, A.M.M., Yahya, M.Z.A., Bahron, H. & Subban, R.H.Y. 2006. Electrochemical Studies on Polymer Electrolytes Based on Poly(Methyl Methacrylate)-Grafted Natural Rubber for Lithium Polymer Battery. *Ionics* 12: 303-307.
- Ali, A.M.M., Subban, R.H.Y., Bahron, H., Winie, T., Latif, F. & Yahya, M.Z.A. 2008. Grafted Natural Rubber-Based Polymer Electrolytes, ATR-FTIR and Conductivity Studies. *Ionics* 14: 491-500.
- Alias, Y., Ling, I. & Kumutha, K. 2005. Structural and Electrochemical Characteristics of 49% PMMA Grafted Polyisoprene (MG49)-LiCF₃SO₃-PC Based Polymer Electrolytes. *Ionics* 11: 414.
- Andreev, Y.G. & Bruce, P.G. 2000. Polymer Electrolyte Structure and its Implications. *Journal of Electrochimica Acta* 45: 1417-1423.
- Chee Lip Chew. 2005. Kajian Kekonduksian Ionik Terhadap Adunan Elektrolit Polimer PVC-Getah Asli Terepoksida dan PVDF-Getah Asli Terepoksida. Tesis Sarjana, Universiti Teknologi Malaysia.
- Cho, M., Seo, H., Nam, J., Choi, H., Koo, J. & Lee, Y. 2007. High Ionic Conductivity and Mechanical Strength of SPE Based on NBR/Ionic Liquid and its Application to an Electrochemical Actuator. *Journal of Sensors and Actuators B* 128: 70-74.
- Christy, R.W. 1960. Ionic Materials. Dlm. *Thermoelectric Materials and Devices*, Cadoff, I.B. & Miller, E. (pnyt.). Hlm. 174-175. New York: Reinhold Publishing.
- Elizabeth, R.N., Kalyanasundaram, S., Gopalan, A., Saito, Y. & Stephen, A.M. 2004. Preparation and Characterisation of PVC/PMMA Blend Polymer Electrolytes Complexed with Li(C₂F₅SO₂)₂. *Journal of Polimeros: Ciencia e Tecnologia* 14: 1-7.
- Famiza Latif. 2006. Preparation and Characterization of PMMA/ENR50 based Solid Electrolytes for Lithium-Ion Secondary Battery. Tesis Ph.D. Universiti Teknologi Malaysia.
- Fenton, D.E., Parker, J.M. & Wright, P.V. 1973. Complexes of Alkali Metal Ions with PEO. *Journal of Polymer* 14: 589.
- Fried, J.R. 2003. *Polymer Science and Technology*. Ed. ke-2. Portland: Prentice Hall. Hlm 524.
- Gray, F.M. 1997. *Polymer Electrolytes*. London: RSC Material Monographs.
- Idris, R., Glasse, M.D., Latham, R.J., Linford, R.G. & Schlindwein, W.S. 2000. Polymer Electrolytes Based on

- Modified Natural Rubber for use in Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of Power Sources* 94: 206-211.
- Kamuta, K., Alias, Y. & Said, R. 2005. FTIR and Thermal Studies of Modified Natural Rubber Based SPE. *Ionics* 11: 472-476.
- Kamuta, K. & Alias, Y. 2006. FTIR Spectra of Plasticized Grafted Natural Rubber-LiCF₃SO₃ Electrolytes. *Journal of Spectrochimica Acta Part A* 64: 442-447.
- Kim, C., Lee, G., Liou, K., Ryu, K.S., Kang, S.G. & Chang, S.H. 1999. Polymer Electrolytes Prepared by Polymerizing Mixtures of Polymerizable PEO-Oligomers, Copolymer of PVDC and PAN, and LiCF₃SO₃. *Solid State Ionics* 123: 251-257.
- Kumar, B., Rodrigues, J.S. & Koka, S. 2002. The crystalline to amorphous transition in PEO-based Composite Electrolytes: Role of Lithium Salts. *Journal of Electrochimica Acta* 47: 4125-4231.
- Li, W., Yang, M., Yuan, M., Tang, Z. & Zhang, J.Q. 2007. Dual-Phase Polymer Electrolytes Based on Blending Poly(MMA-g-NBR) and PMMA. *Journal of Applied Polymer Science* 106: 3084-3090.
- Monikowska, E.Z., Florajmczyk, Z., Jonska, E.R., Werbanowska, A., Tomaszewska, A., Langwald, N., Golodnitsky, D., Peled, E., Korvasky, R., Chung, S.H. & Greenbaum, S.G. 2007. Lithium ion Transport of Solid Electrolytes Based on PEO/CF₃SO₃Li and Aluminum Carboxylate. *Journal of Power Source* 173: 734-742.
- Rajendran, S., Babu, R.S. & Sivakumar, P. 2007. Effect of Salt Concentration on Poly (Vinyl Chloride)-Poly(Acrylonitrile) Based Hybrid Polymer Electrolytes. *Journal of Power Sources* 170: 460-464.
- Rajendran, S., Mahendran, O. & Kannan, R. 2002a. Characterisation of [(1-x)PMMA-xPVdF] Polymer Blend Electrolyte with Li⁺ ion. *J. Fuel* 81: 1077-1081.
- Rajendran, S., Mahendran, O. & Kannan, R. 2002b. Ionic Conductivity Studies in Composite Solid polymer electrolyte Based on PMMA. *Journal of Physics and Chemistry of Solid* 63: 303-307.
- Rickett, H. 1973. *Dlm Fast Ion Transport In Solids, Solid State Batteries and Devices*, edited by Van Gool, W. Amsterdam: North-Holland Publisher. Hlm 1-17.
- Su'ait, M.S., Ahmad, A., Hamzah, H. & Yusri, M.Y.A. 2009. Preparation and Characterization of PMMA-MG49-LiClO₄ Solid Polymeric Electrolyte. *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (in press).
- Such, K., Florianczyk, Z., Wiecek, W. & Przulski, J. 1989. SPE Based on PEO-PMMA Blends and Ethylene Oxide Copolymers. In. *International Symposium on Polymer Electrolytes*. 2nd edited by Scrosat, B. (pnyt.). 119-127.
- Tang, Z., Wang, J., Chen, Q., He, W., Shen, C., Mao, X. & Zhang, J. 2007. A Novel PEO-Based Composite Polymer Electrolyte with Absorptive Glass Mat for Li-ion Batteries. *Journal of Electrochimica Acta* 52: 6637-6643.
- Uma, T., Mahalingam, T., Rajendran, S. & Stimming, U. 2003. Structural and Ionic Conductivity Studies of SPE Based on PVC and PMMA Blends. *Ionics* 9: 274-281.
- Wang, H.X., Wang, Z.X., Li, H., Meng, Q.B. & Chen, L.Q. 2006. Ion Transport in Small-Molecule Electrolytes Based on LiI/3-Hydroxypropionitrile with High Salt Contents. *Journal of Electrochimica Acta* 52: 2039-2044.
- Whang, Wha-Tzong., Yang, Li-Huy. & Fan, Yu-Wen. 1994. Effect of Poly(Vinylidene Fluoride) on the Ionic Conductivity and Morphology of PEO-salt Polymer Electrolytes. *Journal of Applied Polymer Science* 54: 923-933.
- Wickham, J.R., Mason, R.N. & Rice, C.V. 2007. Solid-State NMR Studies of the Crystalline and Amorphous Domains within PEO and PEO: LiTf Systems. *Journal of Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 31: 184-192.
- Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan
Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 Bangi, Selangor D.E.
Malaysia

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: azizan@ukm.my

Diserahkan: 16 Februari 2009

Diterima: 19 Jun 2009