

## ABSTRAK

# PENGEMBANGAN BIOPOLIMER ELEKTROLIT PADAT BERBASIS PADUAN TURUNAN SELULOSA BERISI CAIRAN ION UNTUK APLIKASI BATERAI ION LITUM

Oleh

**Sun Theo Constan Lotebulo Ndruru**

**NIM: 30515002**

**(Program Studi Doktor Kimia)**

Salah satu kelemahan baterai ion litium yang telah dikembangkan secara komersial terletak pada penggunaan cairan sebagai sumber elektrolitnya. Elektrolit cair yang digunakan pada baterai ion litium konvensional bersifat korosif, mudah menguap dan dapat terbakar apabila digunakan pada suhu yang tinggi. Upaya yang dilakukan dalam penyelesaian permasalahan penggunaan elektrolit cair tersebut dapat dilakukan dengan pengembangan polimer elektrolit padat.

Aspek karakteristik, lingkungan dan biaya menjadi perhatian utama dalam pengembangan polimer elektrolit padat. Kombinasi pendekatan fisik dan pendekatan kimia seperti teknik paduan (*blending*) turunan selulosa dan penggunaan aditif cairan ion dalam pembuatan membran biopolimer elektrolit dalam penelitian ini merupakan terobosan baru dalam bidang polimer elektrolit untuk menghasilkan material dengan karakteristik terbaik. Peningkatan nilai tambah limbah produk lokal Indonesia kulit buah kakao (KBK) menjadi turunan selulosa, suatu komponen polimer elektrolit, dipandang mampu menurunkan biaya produksi dan menekan permasalahan lingkungan yang diakibatkan penggunaan bahan-bahan polimer yang tidak ramah lingkungan, seperti polietilena (PE), polipropilena (PP), polietilena oksida (PEO).

Penelitian ini mempelajari karakteristik biopolimer elektrolit dari paduan turunan selulosa, yaitu metil selulosa (*methyl cellulose*, MC) komersial dan karboksimetil selulosa (*carboxymethyl cellulose*, CMC) dari mikrokristalin selulosa (MCC) komersial dan selulosa kulit buah kakao (KBK) (*Theobroma cacao* L.). Terdapat empat (4) tahapan utama dalam pengembangan biopolimer elektrolit padat dalam penelitian ini, yaitu isolasi selulosa dari kulit buah kakao (KBK), sintesis karboksimetil selulosa (CMC) dari mikrokristalin selulosa (MCC) komersial dan KBK, sintesis cairan ion serta pembuatan biopolimer elektrolit padat. Biomassa KBK berasal dari Kepulauan Nias (Sumatera Utara) dan dimurnikan menjadi selulosa menggunakan metode MAE (*microwave-assisted extraction*). Metode MAE terdiri dari perlakuan NaOH dan proses pemutihan (*bleaching*). Rendemen selulosa KBK yang diperoleh sebesar 25,22% dengan ukuran partikel rata-rata sebesar 5617 nm dan indeks kristalinitasnya sebesar 40,48%.

Biopolimer CMC dan MC adalah eter selulosa yang penting dan memiliki sifat-sifat unggul antara lain biokompatibel, ramah lingkungan, sifat termal yang baik dan kelarutan yang baik dalam air, sehingga dapat diterapkan dalam berbagai keperluan,

termasuk untuk pembuatan membran polimer elektrolit. MC diperoleh secara komersial, sedangkan CMC disintesis dari MCC komersial dan selulosa-KBK. Sintesis CMC dilakukan dengan menggunakan metode MAOS (*microwave-assisted organic synthesis*) pada daya 100 watt, dengan suhu 60 °C selama 1 jam. Produk CMC yang dihasilkan memiliki derajat substitusi sebesar 1,17 (analisis FTIR); 1,11 (analisis NMR) untuk CMC-KBK dan sedangkan derajat substitusi sebesar 1,75 (analisis FTIR); 1,41 (analisis NMR) diperoleh oleh CMC-MCC. Berat molekul CMC-MCC dan CMC-KBK berdasarkan perhitungan yang diperoleh berturut-turut adalah 36,48 kDa dan 21,25 kDa.

Cairan ion adalah jenis garam yang meleleh pada suhu ruang atau di bawah 100 °C dan dikenal memiliki sifat-sifat yang sangat unggul, antara lain konduktivitas tinggi, titik didih tinggi, ketahanan termal baik dan lain sebagainya, yang dapat memberikan pengaruh dan efek plastisasi pada membran polimer elektrolit. Cairan ion 1-etil-3-metilimidazolium asetat, [EMIm]Ac digunakan sebagai aditif pada sistem biopolimer elektrolit yang dikembangkan dalam penelitian ini. Cairan ion 1-etil-3-metilimidazolium bromida, [EMIm]Br sebagai prekursor disintesis menggunakan metode MAOS (*microwave assisted organic synthesis*) dengan pengaturan daya 100 watt, suhu 50 °C selama 15 menit. Selanjutnya cairan ion [EMIm]Ac disintesis melalui reaksi metatesis antara cairan ion [EMIm]Br dan kalium asetat (CH<sub>3</sub>COOK) pada suhu ruang selama 1 jam. Kedua cairan ion dianalisis gugus fungsi dan strukturnya masing-masing menggunakan FTIR dan NMR.

Pembuatan biopolimer elektrolit padat berbasis MC/CMC berisi cairan ion dilakukan menggunakan teknik cetak-tuang larutan (*solution casting technique*) pada suhu ruang. Berdasarkan karakteristik konduktivitas ion dan sifat mekaniknya, maka dipilih komposisi optimum membran paduan untuk menjadi polimer inang (*host polymer*) ion litium masing-masing MC/CMC-MCC (50/50), MC/CMC-KBK (50/50) dan MC/CMC-KBK (80/20). Penambahan garam LiClO<sub>4</sub> sebagai sumber ion litium sebesar 10% dapat meningkatkan nilai konduktivitas ion membran paduan MC/CMC, akan tetapi menurunkan kestabilan mekanik, derajat kristalinitas dan kestabilan termalnya untuk semua komposisi.

Kelemahan-kelemahan yang diakibatkan penambahan garam LiClO<sub>4</sub> pada polimer inang (*host polymer*) paduan MC/CMC diperbaiki dengan penambahan aditif cairan ion [EMIm]Ac. Cairan ion [EMIm]Ac (10-15%) mampu meningkatkan kestabilan mekanik dan kestabilan termal membran paduan MC/CMC-MCC (50/50), MC/CMC-KBK (50/20) dan MC/CMC-KBK (80/20) meningkat secara signifikan tanpa mengganggu nilai konduktivitas ionnya. Semua karakteristik berdasarkan konduktivitas ion, sifat mekanik dan sifat termal didukung pula dengan analisis kristalinitas dan morfologi permukaan serta penampang melintang untuk masing-masing keadaan optimum dari membran paduan MC/CMC yang dipreparasi. Adapun membran dengan karakteristik yang terbaik dari semua komposisi adalah membran paduan MC/CMC-KBK (50/50) + 10% LiClO<sub>4</sub> + 10% [EMImAc].

Berdasarkan temuan-temuan penelitian, pengaruh penambahan cairan ion ke dalam paduan MC/CMC yang terkompleks garam LiClO<sub>4</sub> menghasilkan karakteristik

polimer elektrolit padat yang ideal yaitu konduktivitas ion yang tinggi dengan kestabilan mekanik dan termal yang baik. Penelitian ini berhasil mengefektifkan penggunaan polimer alam berbasis turunan selulosa dan cairan ion yang aman dan ramah lingkungan sehingga mampu menekan permasalahan lingkungan. Desain proses produksinya yang efisien dapat diajukan untuk menggantikan proses penerapan polimer sintetik dari fraksi minyak bumi sebagai separator dan sekaligus sebagai sumber ion litium pada sel baterai ion litium.

**Kata Kunci:** baterai ion litium, biopolimer elektrolit, cairan ion, kulit buah kakao, microwave, separator, turunan selulosa.



## **ABSTRACT**

### **SOLID BIOPOLYMER ELECTROLYTES DEVELOPMENT BASED ON CELLULOSE DERIVATIVES BLEND DOPED WITH IONIC LIQUID FOR LITHIUM-ION BATTERIES APPLICATION**

By

**Sun Theo Constan Lotebulo Ndruru**

**NIM: 30515002**

**(Doctoral Program in Chemistry)**

*One of the lithium-ion batteries drawbacks that have been commercially developed occurs at the using of liquid as electrolytes source. Liquid electrolytes that used in conventional Li-ion batteries are corrosive, volatile and flammable when operated at high temperatures. To overcome the issue of liquid electrolyte utilization, it can be employed by solid polymer electrolytes.*

*Characteristics, environment and cost of production aspects are to be the main attention to develop the biopolymer electrolyte membranes. The combination of cellulose derivatives blend technique and the use of additives of ionic liquid to exhibit the best characteristics in this research is a novelty in polymer electrolyte fields. Increasing of the added value of Indonesia local product waste of pod husk kakao to be cellulose derivative, a polymer electrolyte component, can decrease the cost of production and press environmental problems caused by unfriendly materials such as polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polyethylene oxide (PEO).*

*This research studied the characteristics of biopolymer electrolytes from cellulose derivative blends of commercial methyl cellulose (MC) and carboxymethyl cellulose (CMC) from both commercial microcrystalline cellulose (MCC) and pod husk kakao [*Theobroma cacao* L. (TCL)]. Cellulose was isolated from KBK waste from Nias Island, North Sumatera, with microwave-assisted extraction (MAE) method through NaOH treatment at 50 °C for 30 minutes, bleaching temperature 60 °C for 1 hour using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, with the yields of 25.22%, the average particles size is 5617,9 nm, the crystallinity index is 40.48%.*

*CMC and MC are important cellulose ethers and having appealing properties such as biocompatible, environmentally friendly, good thermal stabilities and good solubility in water, so they can be applied in various applications, such as polymer electrolyte membranes preparation. MC was obtained commercially, while CMC was synthesized from cellulose-KBK. The synthesis of CMC using the MAOS (microwave-assisted organic synthesis) method was conducted at 100 watts, temperature 60 °C for 1 hour, and DS 0.86 from KBK and 1.75 from MCC commercial. Based on the calculation, M<sub>v</sub> of CMC-MCC and CMC-KBK exhibit 36,476.56 Da and 21,251.28 Da, respectively.*

*Ionic liquids are a type of salt that melts at room temperature or below 100 °C with have outstanding properties, such as high conductivity, high boiling point, good thermal resistance, etc., which can give a plasticizing effect to the solid polymer electrolyte membrane. A 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, [EMIm]Ac ionic liquid was used as plasticizers and filler in biopolymer electrolyte system in this study. A 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide, [EMIm]Br ionic liquid was synthesized using MAOS (microwave-assisted organic synthesis) method with 100 watts, a temperature of 50 °C for 15 minutes. Meanwhile, the [EMIm]Ac ionic liquid was synthesized through a metathesis reaction between [EMIm]Br ionic liquid and potassium acetate at room temperature for 1 hour. Both of ionic liquids were analyzed by FTIR and NMR to confirm the functional groups and molecular structure.*

*Solid biopolymer electrolyte membranes based on MC/CMC blend doped with ionic liquid were conducted using casting solution technique at room temperature. According to ionic conductivities and mechanical properties, selected optimum condition of polyblend membrane to be polymer host to lithium- ion i.e. MC/CMC-MCC (50/50), MC/CMC-KBK (50/50) and MC/CMC-KBK (80/20). The 10% LiClO<sub>4</sub> salt introduction as Li-ion sources enhance MC/CMC blend membrane ionic conductivities, however, it decreases the mechanical stability, crystallinity index and thermal stability for all compositions.*

*The weakness of LiClO<sub>4</sub> impact to MC/CMC blend polymer host was overcome by ionic liquid incorporation. Presence of [EMIm]Ac ionic liquid (10-15%) improve the mechanical properties and thermal stability of MC/CMC-MCC (50/50) blend, MC/CMC-KBK (50/20) blend dan MC/CMC-KBK (80/20) blend significantly, without disturbing their ionic conductivities. All the characteristics of ionic conductivities, mechanical properties and thermal stability were supported by crystallinity analysis and SEM of surface and cross-section morphology in each optimum condition of prepared MC/CMC-based solid biopolymer electrolyte. From all of compositions, the best characteristics is MC/CMC-KBK (50/50) + 10% LiClO<sub>4</sub> + 10% [EMImAc] biopolymer electrolyte membrane.*

*Based on research findings, ionic liquid introduction effect to LiClO<sub>4</sub>-complexed MC/CMC blend produce ideal solid polymer electrolyte characteristics, they are ionic conductivities, good mechanical properties and thermal stability. This work used cellulose derivative-based biopolymer as well as safety and environmentally friendly ionic liquid effectively so that the environmental problems overcome. The efficient production process design can be proposed to replace fossil fuel-based synthetic polymer applied as separator and also Li-ion source (electrolyte) for Li-ion batteries application.*

*Keywords: biopolymer electrolyte, cellulose derivatives, ionic liquids, lithium-ion batteries, microwave, pod husk kakao, separator.*