



Preparasi Polimer Elektrolit PVC/PEG – LiClO₄ : Efek Surfaktan Dan Filler Hidroksiapatit Tulang Sapi Terhadap Konduktivitas Ionik

Ghufi₄ra*, Eka Angasa, Shafaa Bhrenasj Fatimah dan Sutra Elviyanti

*corresponding author. Email: ghufira@gmail.com

Jurusan Kimia, Universitas Bengkulu, Indonesia

Diterima 8 Mei 2016; Disetujui 30 Juni 2016

Abstrak - Hidroksiapatit dari limbah tulang sapi telah berhasil di preparasi dan digunakan sebagai filler pada polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄. Jumlah hidroksiapatit divariasikan terhadap % berat total PVC/PEG-LiClO₄ yaitu 2,5 %, 5,0 %, 7,5 %, 10,0 % dan 12,5 %. Nilai konduktivitas ionik tertinggi didapatkan dengan variasi hidroksiapatit 10 % sebesar $1,494 \times 10^{-6}$ S/cm. Polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP(10 %) digunakan untuk melihat pengaruh penambahan surfaktan deterjen dan surfaktan alami dari lidah buaya. Polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP(10 %) dengan penambahan surfaktan deterjen 0,04 g memberikan nilai konduktivitas ionik sebesar $3,56 \times 10^{-5}$ S/cm. Sedangkan dengan penambahan surfaktan lidah buaya 0,10 g diperoleh nilai konduktivitas ionik sebesar $8,59 \times 10^{-6}$ S/cm.

Kata Kunci: hidroksiapatit, polimer elektrolit, surfaktan, konduktivitas ionik

1. Pendahuluan

Baterai litium sudah menjadi kebutuhan dasar manusia dalam setiap aktivitasnya. Baterai litium yang banyak digunakan saat ini adalah polimer ion litium. Secara umum konsep transport ion Li⁺ di dalam polimer elektrolit berhubungan dengan relaksasi lokal dan pergerakan tersegmentasi dari rantai polimer. Baterai polimer ion litium itu sendiri terbuat dari ion litium yang di holding ke polimer elektrolit. Matriks pengisi yang digunakan dalam pembuatan baterai polimer ion litium umumnya adalah polimer sintetik [1].

Modifikasi polimer ion litium telah banyak diteliti, salah satunya adalah dengan modifikasi filler untuk meningkatkan konduktivitas ionik polimer ion litium tersebut. Dalam laporan penelitian terdahulu telah disintesis polimer elektrolit PVC dengan zeolit alam (bentonit). Bentonit lokal Bengkulu digunakan sebagai filler anorganik yang ramah lingkungan. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa polimer elektrolit PVC-bentonit (10 %)- LiClO₄ memiliki nilai konduktivitas ionik maksimum sebesar $4,86 \times 10^{-3}$ S.Cm-1 [2].

Material anorganik alami lain yang dapat dimanfaatkan sebagai filler adalah hidroksiapatit. Hidroksiapatit alami

dapat diperoleh dari tulang sapi baik segar maupun kering. Tulang sapi kering memiliki kandungan mineral sebesar 65% hingga 70%, bahan organik 30% hingga 35% serta abu yang mengandung kalsium 37% dan fosfor 18,5% [3]. Yang et al. (2008) meneliti tentang membran komposit polimer PVA-HAP yang dirangkaikan dengan direct borohydride fuel cells (DBFCs), hasilnya memberikan nilai konduktivitas ionik yang tinggi sebesar 10-2 S/cm [4]. Karuppasamy et al, (2013) melakukan penelitian tentang sifat kelistrikan dari filler nano-bio keramik hidroksiapatit yang digabungkan dengan polimer elektrolit PMMA (polimetilmetakrilat)-LiBOB (litium bisoksalatoborat) [5]. Penambahan filler nano-hidroksiapatit meningkatkan konduktivitas ionik secara signifikan yaitu sebesar 10-4,8 S/cm, dan menghalangi kecenderungan tata ulang dari matriks polimer. Berdasarkan sifat ini maka hidroksiapatit diharapkan dapat digunakan sebagai filler (pengisi) pada polimer ion litium untuk meningkatkan sifat-sifat konduktivitas ionik dari polimer ion litium itu sendiri.

Usaha lain yang dilakukan untuk meningkatkan konduktivitas ionik suatu polimer elektrolit adalah menambahkan wax surfaktan. Menurut Decker (2010) suatu polimer elektrolit ion litium dapat mengalami

penurunan konduktivitas ionik karena adanya pasivasi oleh ion litium pada permukaan polimer elektrolit tersebut. Decker meneliti pengaruh penambahan wax surfaktan pada pembuatan polimer elektrolit untuk menghambat terjadinya pasivasi tersebut. Hasilnya menunjukkan bahwa wax surfaktan dapat meningkatkan konduktivitas ionik dari polimer elektrolit ion litium [6]. Dalam bidang elektrokimia surfaktan bisa dikembangkan pada pembuatan baterai polimer ion litium, karena adanya interaksi antarmuka antara surfaktan dan larutan elektrolit dan fenomena electrical double layer dari surfaktan tersebut [7].

2. Metode

Alat Dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitis, kaca arloji, gelas beaker ukuran 100 mL dan 500 mL, spatula, gelas ukur 10 mL dan 25 mL, pipet tetes, mortar, magnetic stirrer, desikator, X-Ray Difraksi (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), dan peralatan pengukur konduktivitas ionik (Spektroskopi Impedansi).

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah akuades, polyvinylchloride (PVC), polyethyleneglycol (PEG), tetrahidrofuran (THF), aseton, LiClO₄, akuades, NaOH, tulang sapi dan surfaktan dari tumbuhan lidah buaya dan surfaktan dari deterjen.

Preparasi Hidroksiapatit (HA) dari tulang sapi

Limbah tulang sapi dicuci bersih dan dikikis sampai didapatkan serbuk. Serbuk tulang sapi dicuci dengan NaOH dan akuades kemudian dikeringkan. Serbuk tulang sapi kering di kalsinasi pada suhu 800oC selama 3 jam. Kemudian diayak untuk mendapatkan ukuran partikel yang sama. Hidroksiapatit yang diperoleh kemudian di analisa dengan XRD.

Pembuatan Polimer Elektrolit PVC/PEG – HA – LiClO₄

a. Tanpa Surfaktan

Sebanyak 1,0 g PVC dan 0,6 g PEG dilarutkan dalam 10 mL tetrahidrofuran (THF) dan diaduk dengan magnetic stirrer sampai terbentuk larutan yang homogen, kemudian ditambahkan LiClO₄ sebanyak 0,125 g. Pengadukan dilanjutkan sampai terbentuk larutan yang kental dan homogen. Kemudian ditambahkan hidroksiapatit

sebanyak 2,5 %, 5 %, 7,5 %, 10 %, 12,5 % (variasi % berat) sambil terus diaduk selama 6 jam. Campuran yang sudah homogen di ultrasonikasi untuk menghilangkan gas terlarut, dituang ke cawan petri dan dibiarkan kering pada suhu kamar sampai terbentuk film.

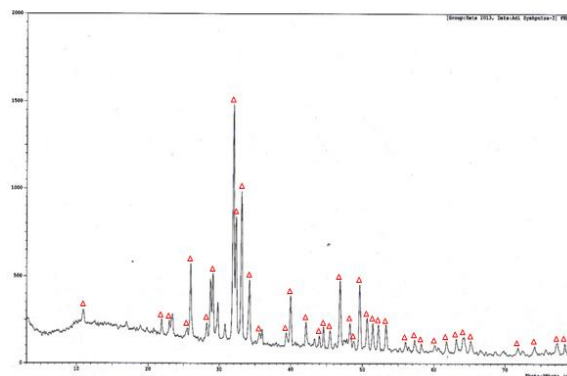
b. Pengaruh Surfaktan

Cara yang sama dilakukan untuk pembuatan polimer elektrolit PVC/PEG-HA-LiClO₄ tanpa surfaktan. Surfaktan yang digunakan dua jenis yaitu deterjen dan lidah buaya. Surfaktan ditambahkan dengan variasi 0,2 g, 0,4 g, 0,6 g, 0,8 g dan 1,0 g.

3. Hasil dan Diskusi

Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Tulang Sapi

Hidroksiapatit hasil preparasi dari limbah tulang sapi dianalisa dengan XRD. Gambar 1 menunjukkan pola XRD hidroksiapatit hasil preparasi. Difraktogram hidroksiapatit hasil preparasi memperlihatkan adanya puncak-puncak yang sempit serta intensitas yang tinggi. Identifikasi fasa terhadap pola difraktogram dilakukan dengan cara membandingkan difraktogram hasil preparasi dengan difraktogram standar JCPDS no. 9-432 untuk hidroksiapatit murni. Berdasarkan hasil perbandingan ini mayoritas puncak memiliki kemiripan, pada difraktogram hidroksiapatit terdapat puncak-puncak yang lain yang bukan fasa HAP, sehingga pada sampel hidroksiapatit ini masih terdapat pengotor yang kemungkinan adalah senyawa organik yang terdapat dalam tulang, sedangkan puncak dengan intensitas yang kecil dianggap sebagai noise



Gambar 1. Pola XRD untuk hidroksiapatit hasil preparasi

Konduktivitas Ionik Polimer Elektrolit Padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP

Pengukuran konduktivitas ionik dilakukan untuk mengetahui nilai konduktivitas ionik dari polimer elektrolit padat yang dihasilkan dan kontribusi gugus ionik pada polimer elektrolit tersebut. Sebagai pembanding standar konduktivitas ionik digunakan Nafion (Sulfonated Polytetrafluoro Ethylene) NR212 Dupont. Nafion merupakan pilihan membran yang dapat digunakan untuk sel bahan bakar dan dapat dipakai sebagai suatu standar dalam industri karena Nafion memiliki konduktivitas proton yang tinggi (0,1 S/cm pada suhu 25oC), dan kekuatan mekanik yang baik. Nilai konduktivitas ionik Nafion NR212 Dupont adalah sebesar $7,76 \times 10^{-2}$ S/cm. Nilai konduktivitas ionik polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP ditunjukkan pada Tabel 1.

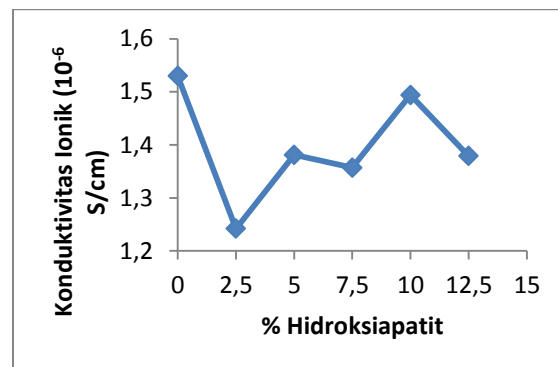
Tabel. 1. Nilai Konduktivitas Ionik

Polimer Elektrolit PVC/PEG-LiClO ₄ -HAP (% HAP)	Rata-rata Nilai Konduktivitas Ionik (S/Cm)
0,0	$1,530 \times 10^{-6}$
2,5	$1,242 \times 10^{-6}$
5,0	$1,381 \times 10^{-6}$
7,5	$1,357 \times 10^{-6}$
10,0	$1,494 \times 10^{-6}$
12,5	$1,379 \times 10^{-6}$

Berdasarkan data pada Tabel 1 dan grafik pada Gambar 2, dapat dilihat bahwa polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄ dengan 0,0 % hidroksiapatit memberikan nilai konduktivitas ionik paling tinggi yaitu sebesar $1,53 \times 10^{-6}$ S/cm. Penambahan hidroksiapatit ke dalam polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP memperlihatkan peningkatan nilai konduktivitas ionic sampai penambahan 10 % HAP dengan nilai konduktivitas ionic sebesar $1,494 \times 10^{-6}$ S/cm.

Nilai konduktivitas ionik dari polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP cukup tinggi jika dibandingkan dengan PVC yang memiliki nilai konduktivitas ionik sebesar 10^{-8} S/cm dan PEG yang memiliki nilai konduktivitas sebesar $1,67 \times 10^{-7}$ S/cm. Menurut Rajendran et al. (2008), dalam polimer elektrolit dengan campuran polimer, salah satu komponen bertindak sebagai plastisizer untuk mengurangi fasa non-konduksi sehingga mengakibatkan peningkatan nilai konduktivitas

ionik [8]. Oleh karena itu kombinasi sistem polimer elektrolit dengan campuran polimer dapat meningkatkan kinerja polimer elektrolit itu sendiri. Disamping itu peningkatan konduktivitas ionik dapat terjadi karena hidroksiapatit yang berfungsi sebagai filler dapat meningkatkan nilai konduktivitas ionik dari polimer elektrolit tersebut.



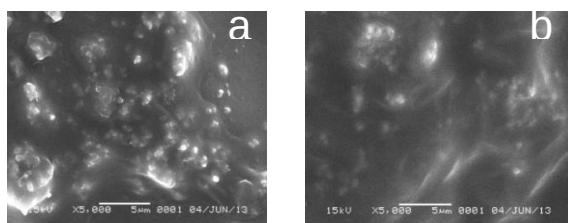
Gambar 2. Grafik Hubungan Konduktivitas Ionik Terhadap Penambahan HAP

Konduktivitas ionik dalam polimer elektrolit dipercaya terjadi karena adanya interaksi asam basa Lewis antara garam dan pelarut polimer. Konduktivitas ionik tergantung pada seluruh pergerakan ion dan polimer yang ditentukan oleh volume bebas disekitar rantai polimer [5]. Dalam sistem polimer elektrolit, partikel padat yang ditambahkan ke dalam polimer dan bergabung dengan polimer tuan rumah (host polymer) disebut sebagai filler. Penambahan filler pada suatu polimer elektrolit dapat menyebabkan terjadinya transpor ion yang didominasi oleh kation, yaitu ion Li⁺ [9].

Pada penelitian Karuppasamy (2013), digunakan PMMA sebagai polimer, hidroksiapatit sebagai filler dan lithium bisoxalatoborate (LiBOB) sebagai garamnya. Filler mempunyai pusat dasar yang dapat bereaksi dengan asam Lewis pada pusat rantai polimer dan mengakibatkan reduksi fasa kristalin dari host polymer. Interaksi antara filler dan PMMA-LiBOB menunjukkan adanya peningkatan nilai konduktivitas pada polimer elektrolit. Hal ini disebabkan karena filler meningkatkan promosi sejumlah muatan dalam matriks PMMA yang menghasilkan volume bebas disekitar rantai polimer. PPMA memiliki sejumlah kecil carrier (pembawa) dimana hidroksiapatit tergabung didalamnya sehingga membantu menurunkan energi carrier ionik. Hal ini menyebabkan transpor ionik lebih cepat dan lebih mudah

[5]. Penjelasan ini sesuai dengan hasil yang didapatkan, bahwa nilai optimum konduktivitas ionik diperoleh dengan penambahan 10 % HAP. Penambahan 12,5 % HAP pada polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP menyebabkan turunnya nilai konduktivitas ionik. Menurut Karuppasamy, et al. (2013), menurunnya konduktivitas ionik disebabkan karena reassociation dari ion ke agregat netral sehingga mengurangi mobilitas ion secara keseluruhan dan derajat kebebasan [5].

Pada Gambar 3 dapat terlihat pada permukaan polimer elektrolit PVC/PEG-LiClO₄-HAP baik permukaan atas maupun permukaan bawah terdapat gumpalan-gumpalan. Gumpalan ini diduga merupakan partikel hidroksiapatit yang terdispersi pada matrik polimer. Partikel hidroksiapatit mengalami agglomerasi sehingga terbentuk gumpalan pada polimer elektrolit. Agglomerasi filler ini membantu meningkatkan konduktivitas ionik polimer elektrolit PVC/PEG-LiClO₄-HAP.



Gambar 3. Foto SEM polimer elektrolit dengan perbesaran 5000x (a) Permukaan atas (b) Permukaan bawah

Berdasarkan nilai konduktivitas ionik yang paling tinggi, maka untuk melihat pengaruh surfaktan digunakan polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP dengan 10 % HAP. Surfaktan yang digunakan adalah surfaktan sintetik yang terdapat dalam deterjen dan surfaktan alami dari tumbuhan lidah buaya (*Aloe vera*).

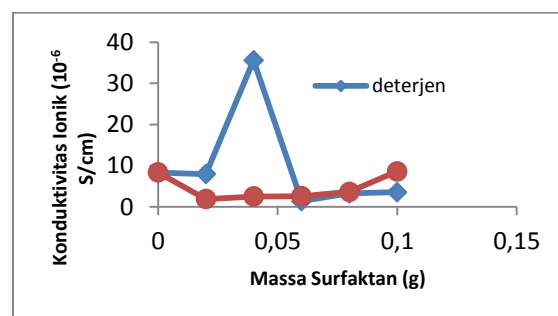
Konduktivitas ionik dari polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP dengan penambahan surfaktan dari deterjen dan surfaktan alami dari lidah buaya dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Nilai Konduktivitas Ionik dengan Penambahan Surfaktan Deterjen dan Surfaktan Lidah Buaya

Massa Surfaktan (g)	Rata-rata Nilai Konduktivitas Ionik (S/Cm)	
	Deterjen	Lidah buaya
0,00	$8,32 \times 10^{-6}$	$8,32 \times 10^{-6}$

0,02	$7,95 \times 10^{-6}$	$1,89 \times 10^{-6}$
0,04	$3,56 \times 10^{-5}$	$2,51 \times 10^{-6}$
0,06	$1,39 \times 10^{-6}$	$2,59 \times 10^{-6}$
0,08	$3,26 \times 10^{-6}$	$3,65 \times 10^{-6}$
0,10	$3,55 \times 10^{-6}$	$8,59 \times 10^{-6}$

Berdasarkan Gambar 4 dapat dilihat bahwa film polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP dengan penambahan surfaktan dari deterjen memberikan nilai konduktivitas ionik tertinggi pada variasi surfaktan 0,04 g yaitu sebesar $3,56 \times 10^{-5}$ S/cm. Sedangkan dengan penambahan surfaktan dari lidah buaya memberikan nilai konduktivitas ionik tertinggi sebesar $8,59 \times 10^{-6}$ S/cm dengan penambahan 0,10 g getah lidah buaya. Kedua nilai konduktivitas ionik ini lebih tinggi dari polimer elektrolit tanpa adanya surfaktan.



Gambar 4. Pengaruh penambahan berat surfaktan terhadap konduktivitas ionik polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP

Surfaktan sintetik yang digunakan dalam penelitian ini adalah surfaktan yang berasal dari deterjen yang dijual di pasar dan warung sekitar Kota Bengkulu. Bahan aktif yang terdapat pada deterjen tersebut adalah LAS (linear alkil sulfonat). LAS merupakan surfaktan anionik. Menurut Holmberg et al. (2002), pada sistem surfaktan-polimer dalam larutan berair, adanya surfaktan mengakibatkan terjadinya interaksi antara polimer dan surfaktan. Pada konsentrasi tertentu akan terjadi critical association concentration (CAC) yang menyebabkan terjadinya penyerangan polimer oleh surfaktan, hal ini menyebabkan aktivitas surfaktan tetap dan menurunkan tegangan permukaan. Ketika polimer jenuh dengan surfaktan, konsentrasi surfaktan dan aktivitasnya akan meningkat lagi sehingga menurunkan tegangan permukaan sampai konsentrasi surfaktan mencapai critical micelle concentration (CMC). Pada keadaan ini

tegangan permukaan menjadi konstan dan misel dari surfaktan mulai terbentuk. Surfaktan ionik memberikan interaksi yang cukup berarti terhadap polimer dalam memicu pembentukan agregat, sedangkan surfaktan non ionik sangat jarang menunjukkan interaksi dengan polimer [10].

Penjelasan di atas analog dengan hasil yang didapatkan dalam penelitian ini. Sistem polimer-surfaktan dalam pembuatan polimer elektrolit mengakibatkan terjadinya agregasi surfaktan. Agregasi surfaktan menyebabkan terjadinya interaksi elektrostatis antara polimer dan surfaktan. Surfaktan ionik cenderung untuk berasosiasi dengan polimer non ionik. Semakin rendah kepolaran polimer maka semakin kuat asosiasinya sehingga interaksi elektrostatis juga semakin kuat. Hal ini mengakibatkan semakin tingginya nilai konduktivitas ionik dari polimer elektrolit PVC/PEG-LiClO₄-HAP. Interaksi elektrostatis pada antar muka polimer dan surfaktan diduga mampu menghambat pasivasi elektrolit pada permukaan polimer elektrolit.

Sedangkan surfaktan alami pada polimer elektrolit PVC/PEG-LiClO₄-HAP memberikan nilai konduktivitas ionik yang sedikit lebih tinggi. Surfaktan alami yang digunakan adalah surfaktan dari tumbuhan lidah buaya yaitu saponin. Saponin terdiri dari gugus kepala yang hidrofobik disebut dengan aglikon dengan satu atau lebih rantai oligosakarida hidrofilik yang dihubungkan dengan ikatan glikosida pada aglikon, dan memiliki aktivitas permukaan yang kuat [11].

Saponin merupakan surfaktan non ionik. Surfaktan non ionik tidak menunjukkan interaksi yang berarti dengan polimer. Meningkatnya nilai konduktivitas ionik pada polimer elektrolit PVC/PEG-LiClO₄-HAP kemungkinan hanya sedikit dipengaruhi oleh surfaktan. Kontribusi filler hidroksiapatit diduga memberi peranan yang lebih besar terhadap nilai konduktivitas ionik.

4. Kesimpulan

Polimer elektrolit PVC/PEG-LiClO₄-HAP dengan nilai konduktivitas ionik tertinggi diperoleh pada variasi HAP 10 % sebesar $1,494 \times 10^{-6}$ S/cm. Surfaktan dari deterjen memberikan pengaruh cukup besar terhadap konduktivitas ionik polimer elektrolit padat PVC/PEG-

LiClO₄-HAP yaitu $3,56 \times 10^{-5}$ S/cm. Surfaktan alami dari lidah buaya dapat sedikit meningkatkan konduktivitas ionik polimer elektrolit padat PVC/PEG-LiClO₄-HAP yaitu $8,59 \times 10^{-6}$ S/cm.

Daftar Pustaka

- [1] Ahmad, Azizan, Mohammad Y.A.R, Siti A.M.N, Mohammad R.A.B, 2009. Preparation and Characterization of PVC-Al₂O₃-LiClO₄ Composite Polymeric Electrolyte. Sains Malaysia. 38. 483-487
- [2] Ghufira, Yudha, P. S, Angasa, E, Ariesta, J. 2012. Electrochemistry Study on PVC-LiClO₄ Polymer Electrolyte Supported by Bengkulu Natural Bentonite for Lithium Battery. Aceh International Journal of Science and Technology, 1: 26-29
- [3] Keene, B. E, Knowlton, K. F, McGilliard, M. L, Lawrence, L. A, Richardson, S. M. N, Wilson, J. H, Rutledge, A. M., 2004. Measure of Bone Mineral Content in Mature Dairy Cows. J. Dairy Sc., 87, 3816-3825.
- [4] Yang, C. C, Lee, Y. J, Chiu, S. J, Lee, K. T, Chien, W. C, Lin, C. T, Huang, C. A, 2008. Preparation of a PVA/HAP Composite Polymer Membrane for a Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC). Journal of Applied Electrochemistry, 38 (10), 1329-1337
- [5] Karuppasamy, K, Linda, T, Thanikaikarasan S, Balakumar, S, Mahalingam, T, Sebastian, P.J, Shajan, X.S, 2013, Electrical and Dielectric Behaviour of Nano-bio Ceramic Filler Incorporated Polymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. J. New Mat. Electrochem Systems, 16, 115-120
- [6] Decker, D.S, Dale T, 2010, Blooming of wax surfactants to surface of polymer electrolytes to stabilize passivation at the lithium electrode/polymer interface, The 15th International Meeting on Lithium Batteries, Abstract no. 175
- [7] Rosen, Milton J., 2004, Surfactant and Interfacial Phenomena, 3rd edition, John Wiley & Sons, New Jersey
- [8] Rajendran, S, M. Ramesh Prabhu, M. Usha Rani. 2008. Characterization of PVC/PEMA Based Polymer Blend Electrolytes. Int. J. Electrochem. Sci. 3. 282-290 2008
- [9] Srun, Jun. Kim, D.W. Lee, S.D. Cheong, M.C. Nguyen, D.Q. Cho, B.W. Kim, H.S. 2009. Fillers

for solid state polymer electrolytes : Highlight.
Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 30, no. 10

- [10] Holmberg, K, Jonsson, B, Kronberg, B, Lindman, B. 2002, Surfactans and Polymers in Aqueous Solution. John Wiley & Son, New York, pp. 277, 280.
- [11] Golemanov, K, Tcholakova, S, Denkov, N, Pelan, E, Stoyanov, S.D. 2013, Remarkably High Surface Visco-elasticity of Adsorption Layers of Triterpenoid Saponins, Soft Matter, Vol. 9. 5738