

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan teknologi di bidang penyimpanan energi seperti baterai semakin pesat seiring dengan meningkatnya kebutuhan akan energi listrik. Baterai merupakan salah satu sumber energi listrik yang berperan penting dalam mengoperasikan peralatan elektronik seperti kamera digital, ponsel pintar, laptop dan kendaraan listrik berbasis baterai. Berdasarkan prinsip pengoperasiannya, baterai diklasifikasikan menjadi dua jenis yaitu baterai sekali pakai dan baterai yang dapat diisi ulang. Baterai ion litium (BIL) merupakan salah satu jenis baterai isi ulang yang paling banyak dimanfaatkan karena memiliki kerapatan energi dan daya yang tinggi (Suhaimi *et al.*, 2020), desain ringan, tidak ada efek memori (Polu dan Rhee, 2017) serta waktu pakai baterai yang lama (Jinisha *et al.*, 2017). Terdapat empat komponen utama dalam BIL yaitu anoda, katoda, separator dan elektrolit.

Elektrolit merupakan salah satu komponen yang memengaruhi kinerja BIL karena berfungsi sebagai media transfer ion litium antara anoda dan katoda, serta sebaliknya. Elektrolit yang digunakan pada BIL komersial adalah elektrolit cair karena memiliki konduktivitas tinggi (Akhlaq *et al.*, 2023) dan sifat antar-muka yang baik dengan permukaan elektroda (Yao *et al.*, 2019). Namun di sisi lain, elektrolit cair masih menggunakan pelarut organik yang beracun, mudah terbakar, volatil, kekuatan tarik yang buruk serta bersifat korosif sehingga mudah mengalami kebocoran (Mindemark *et al.*, 2015). Berdasarkan hal tersebut maka dikembangkanlah polimer elektrolit.

Polimer elektrolit merupakan komponen krusial dalam BIL karena mampu berperan sebagai elektrolit dan separator. Penggunaan polimer elektrolit bertujuan meningkatkan keamanan pada BIL karena mencegah beberapa masalah seperti kebocoran elektrolit, korslet internal, penggunaan pelarut korosif dan produksi gas berbahaya (Ngai *et al.*, 2016). Polimer elektrolit juga menawarkan karakteristik dan kinerja yang sangat baik, seperti rentang stabilitas elektrokimia yang lebar, desain ringan, kemudahan dalam pemrosesan, kestabilan termal yang baik dan volatilitas yang rendah (Xiao *et al.*, 2014), sehingga berpotensi sebagai pengganti elektrolit cair. Namun, yang menjadi tantangan dalam pengembangan polimer elektrolit padat adalah penggunaan polimer sintetik (*nonbiodegradable*) yang dapat menimbulkan masalah baru di lingkungan seperti pemanasan global dan pencemaran air. Penggunaan polimer alam (biopolimer) sebagai matriks dalam pengembangan polimer elektrolit padat menjadi pilihan karena selain melimpah, biopolimer juga menawarkan interaksi kimia seperti ikatan hidrogen dan interaksi van der Waals melalui beragam gugus fungsi dan strukturnya. Interaksi-interaksi tersebut dapat meningkatkan fleksibilitas rantai matriks utama pada polimer elektrolit padat. Beberapa biopolimer yang biasa digunakan sebagai matriks polimer

elektrolit padat antara lain pati (Willfahrt *et al.*, 2019), kitosan (Zhou *et al.*, 2023), alginat (Zeng *et al.*, 2020), selulosa (Fu *et al.*, 2022) dan lain-lain.

Selulosa merupakan homopolimer yang terdiri dari unit-unit D-glukopiranososa yang diikat oleh ikatan β -1,4-glikosidik. Selulosa termasuk dalam makromolekul yang melimpah di alam, dapat diperoleh dengan mudah, murah, terbarukan, memiliki kekuatan mekanik dan stabilitas termal yang baik (Jabbour *et al.*, 2013). Meskipun demikian pengaplikasian selulosa masih sangat terbatas karena memiliki sifat kristalinitas yang tinggi sehingga tidak mudah larut pada pelarut umum. Oleh sebab itu, agar dapat diaplikasikan menjadi polimer elektrolit padat maka selulosa harus dimodifikasi terlebih dahulu menjadi turunannya. Beberapa turunan selulosa yang banyak dikembangkan sebagai polimer elektrolit antara lain; metil selulosa (MC), karboksimetil selulosa (CMC), hidroksipropil metil selulosa (HPMC), etil selulosa (EC) (Asmoro *et al.*, 2018), hidroksi etil selulosa (HEC), selulosa asetat (CA) (Candido dan Gonçalves, 2016) dan lain-lain. Selulosa dapat diperoleh dari berbagai jenis tumbuhan seperti kayu dan kapas (Singh dan Singh, 2013), batang pisang (Silviani, 2021), rumput gajah (Rahim *et al.*, 2021), serabut kelapa sawit (Pujokaroni *et al.*, 2022) dan juga pelepah nipah (Wijana *et al.*, 2013).

Nipah (*Nypa fruticans*) merupakan salah satu jenis tanaman dari banyak spesies palem yang tersebar luas di daerah Sumatera, Kalimantan, Jawa, Maluku Sulawesi, dan Papua. Kolaka menjadi salah satu daerah di Indonesia yang memiliki populasi tanaman nipah yang luas tetapi kurang dimanfaatkan oleh masyarakat setempat. Berdasarkan penelitian yang telah dilaporkan, terdapat beberapa manfaat dari serat pelepah nipah di antaranya sebagai penghasil garam (Subiandono *et al.*, 2011), bahan baku pembuatan kertas (Sugiarto, 2013), desalinasi (Hidayat *et al.*, 2014) flokulan (Yunita, 2020), dan biosorben untuk menurunkan kadar logam berat air merkuri (Ikhsan *et al.*, 2021). Berdasarkan penelitian Wijana *et al.* (2013) kandungan selulosa pada serat pelepah nipah sebesar 36,5% dan berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Yunita (2020) kandungan CMC yang diperoleh dari selulosa serat pelepah nipah sebesar 38,4%. Berdasarkan nilai kandungan selulosa dan CMCnya maka yang menjadi kebaruan dalam penelitian ini adalah pemanfaatan pelepah nipah sebagai alternatif bahan baku pada pembuatan membran polimer elektrolit.

Salah satu metode yang banyak digunakan dalam pembuatan dan optimasi polimer elektrolit padat antara lain campuran fisik dua atau lebih jenis polimer (paduan polimer/ *blend polymer*), taut silang (*cross-linking*), penambahan pemlastis (*plasticizer*), pengisi (*filler*), garam, dan cairan ion (Ngai *et al.*, 2016). Menurut Brza *et al.* (2020) paduan polimer menunjukkan sifat lebih unggul dari polimer tunggal, disebabkan paduan polimer menawarkan kestabilan mekanik dan termal yang baik, serta dianggap sebagai metode yang murah dan mudah untuk dilakukan. Beberapa penelitian yang telah mengembangkan polimer elektrolit padat dengan metode paduan polimer antara lain PEO/PVP (Jinisha *et al.*, 2017), PEO/PVDF (Patla *et al.*, 2018), PVA/MC (Shamsuri *et al.*, 2020), PVA/PVP (Irfan *et al.*, 2021), MC/CMC (Ndruru *et al.*, 2022a), dan lain-lain. Salah satu syarat utama dalam memadukan dua atau lebih polimer adalah kemampuannya untuk bercampur

dengan baik, seperti CMC dan polivinil alkohol (PVA). Paduan CMC/PVA banyak dipelajari dan disukai sebagai polimer induk untuk pengembangan polimer elektrolit padat seperti yang dipelajari pada penelitian-penelitian sebelumnya (Saadiyah *et al.*, 2019, Mazuki *et al.*, 2020, Al-Muntaser *et al.*, 2022, El-Naggar *et al.*, 2022). Sehingga dalam penelitian ini dikembangkan polimer elektrolit berbasis paduan CMC dari selulosa pelepah nipah dengan PVA yang belum pernah dilaporkan sebelumnya.

CMC merupakan salah satu biopolimer yang diperoleh dari modifikasi selulosa. CMC dikenal sebagai turunan selulosa yang melimpah, berbiaya rendah, tidak beracun, bersifat amorf, stabil secara termal, *biodegradable*, dapat bercampur dengan berbagai garam, dan menunjukkan kemampuan pembentukan film yang baik (Ndruru *et al.*, 2022a, Saadiyah *et al.*, 2019). Berdasarkan strukturnya, perbedaan antara CMC dan selulosa terletak pada gugus hidroksil (-OH) pada selulosa C2, C3, dan C6 yang telah tersubstitusi oleh gugus karboksimetil (Abdulhameed *et al.*, 2019). Substitusi gugus -OH pada selulosa meningkatkan kepolaran dan menurunkan kristalinitas, sehingga mempermudah CMC larut dalam air dan meningkatkan pemanfaatannya dalam berbagai bidang. Berdasarkan studi sebelumnya, sumber CMC dapat diperoleh dari selulosa biomassa seperti limbah pertanian (Moussa *et al.*, 2019), sekam padi (Abdulhameed *et al.*, 2019), pisang (Alabi *et al.*, 2020), jerami (Masrullita *et al.*, 2022), rumput gajah (Rahim *et al.*, 2021), kulit durian (Safitri *et al.*, 2017), pelepah nipah (Yunita, 2020), dan lain-lain. Selain itu, terdapat beberapa penelitian di bidang membran polimer elektrolit yang telah memadukan CMC dengan polimer lainnya, seperti polietilen oksida (PEO) (Rajeh *et al.*, 2019), kappa karagenan (Zainuddin *et al.*, 2020), metil selulosa (MC) (Ndruru *et al.*, 2022a), kitosan (Bósquez-Cáceres *et al.*, 2023), polivinil alkohol (PVA) (Ndruru *et al.*, 2024a), dan lain-lain.

PVA merupakan polimer yang disintesis melalui hidrolisis sebagian dan hidrolisis sempurna dari polivinil asetat (PVAc) (Aruldass *et al.*, 2019). PVA hidrolisis sempurna memiliki tingkat hidrolisis $\geq 98\%$ dan hampir seluruh gugus asetatnya (-OCOCH₃) telah tersubstitusi dengan gugus hidroksil, sedangkan PVA hidrolisis sebagian memiliki tingkat hidrolisis 80-90% sehingga masih mengandung gugus asetat (-OCOCH₃) dalam rantai polimernya. Jenis PVA yang digunakan dalam penelitian ini adalah PVA hidrolisis sebagian karena memiliki kelarutan yang lebih baik dibandingkan PVA hidrolisis sempurna. PVA banyak dimanfaatkan dalam beberapa perangkat energi termasuk sel bahan bakar dan baterai isi ulang disebabkan memiliki kelarutan yang sangat baik dalam air karena mampu membentuk ikatan hidrogen (-OH) dengan molekul air. Selain itu PVA menunjukkan kompatibilitas yang baik dengan berbagai jenis garam melalui interaksi ion-dipol dengan ion positif (Ndruru *et al.*, 2024a). Keunggulan lain yang ditawarkan oleh PVA memungkinkan terjadinya gerak segmen (*segmental motion*) selama pembentukan ikatan hidrogen antara kedua polimer (Saadiyah dan Samsudin, 2018). Beberapa penelitian memanfaatkan PVA sebagai *host polymer* antara lain PVA/MC (Shamsuri *et al.*, 2020), PVA/PVP (Irfan *et al.*, 2021), PVA/kitosan (Brza *et al.*, 2020, Fabiani *et al.*, 2021), dan lain-lain, sedangkan untuk polimer campuran CMC/PVA

sebagai *host* yang pernah dipelajari antara lain (Mazuki *et al.*, 2020, Saadiah dan Samsudin, 2018, Zulkifli *et al.*, 2020, Sallal *et al.*, 2022, Abou Taleb *et al.*, 2009).

Pemilihan garam litium menjadi pertimbangan dalam menghasilkan polimer elektrolit yang berkinerja baik. Beberapa jenis garam litium, seperti litium perklorat (LiClO_4), litium triflat (LiCF_3SO_3), litium tetrafluoroborat (LiBF_4) dan lain-lain sangat disukai sebagai sumber ion-ion litium dalam polimer elektrolit. Litium perklorat (LiClO_4) merupakan salah satu jenis garam litium yang memiliki energi disosiasi dan konduktivitas yang tinggi, energi kisi kristal yang rendah, serta mudah larut pada sebagian besar pelarut (Brza *et al.*, 2020). Penambahan garam LiClO_4 sebagai sumber ion litium (Li^+) dalam pembuatan membran polimer elektrolit padat telah dilakukan oleh penelitian-penelitian terdahulu (Brza *et al.*, 2020), (Fabiani *et al.*, 2021) dan (Ndruru *et al.*, 2022b). Akan tetapi, ion-ion litium cenderung mengalami pemasangan kembali dengan ion *counternya* (*ion-pair*) dan menghasilkan aglomerasi yang tidak menguntungkan pada kinerja polimer elektrolit. Pencegahan dan penekanan pembentukan ion-pair dan aglomerasi ion dapat dilakukan dengan menggunakan pemlastis (*plasticizer*) karena mampu meningkatkan fleksibilitas rantai utama polimer elektrolit sehingga membantu meningkatkan mobilisasi ion-ion di dalamnya.

Gliserol sebagai pemlastis dapat meningkatkan karakteristik polimer elektrolit terutama pada parameter konduktivitas ion. Hal ini disebabkan gliserol menawarkan sifat konstanta dielektrik yang tinggi sehingga mampu memperlemah gaya tarik kation-anion garam menghasilkan ion bebas yang lebih banyak (Brza *et al.*, 2020) dan meningkatkan interaksi serta kompleksasi dengan gugus-gugus polar pada polimer elektrolit padat. Penggunaan gliserol sebagai pemlastis pada membran polimer elektrolit padat telah dilakukan pada penelitian-penelitian terdahulu (Gupta dan Varshney, 2017), (Rasali dan Samsudin, 2018), (Gulati *et al.*, 2019), (Hamsan *et al.*, 2020), dan (Fabiani *et al.*, 2021).

Penelitian ini bertujuan untuk membuat membran polimer elektrolit padat berbasis CMC dari pelepah nipah dan PVA terkompleks garam litium dan terplastisasi gliserol. Penelitian ini akan mengkaji pengaruh LiClO_4 dan gliserol sebagai pemlastis terhadap polimer elektrolit padat berbasis paduan CMC dan PVA untuk meningkatkan performa fisiko-kimia dari membran polimer tersebut. Karakterisasi dalam penelitian ini mencakup analisis gugus fungsi, studi kompleksasi, analisis impedansi, analisis kristalinitas, analisis mekanik, dan analisis termal.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian pada latar belakang maka yang menjadi rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. bagaimana karakteristik selulosa yang diperoleh dari pelepah nipah?,
2. bagaimana karakteristik CMC yang diperoleh dari selulosa pelepah nipah?,
3. bagaimana karakteristik membran matriks polimer berbasis CMC pelepah nipah dan PVA?,

4. bagaimana pengaruh LiClO_4 terhadap membran polimer elektrolit padat berbasis CMC pelepah nipah dan PVA?,
5. bagaimana pengaruh gliserol terhadap membran polimer elektrolit padat berbasis CMC pelepah nipah dan PVA terkompleks LiClO_4 terplastisasi gliserol?.

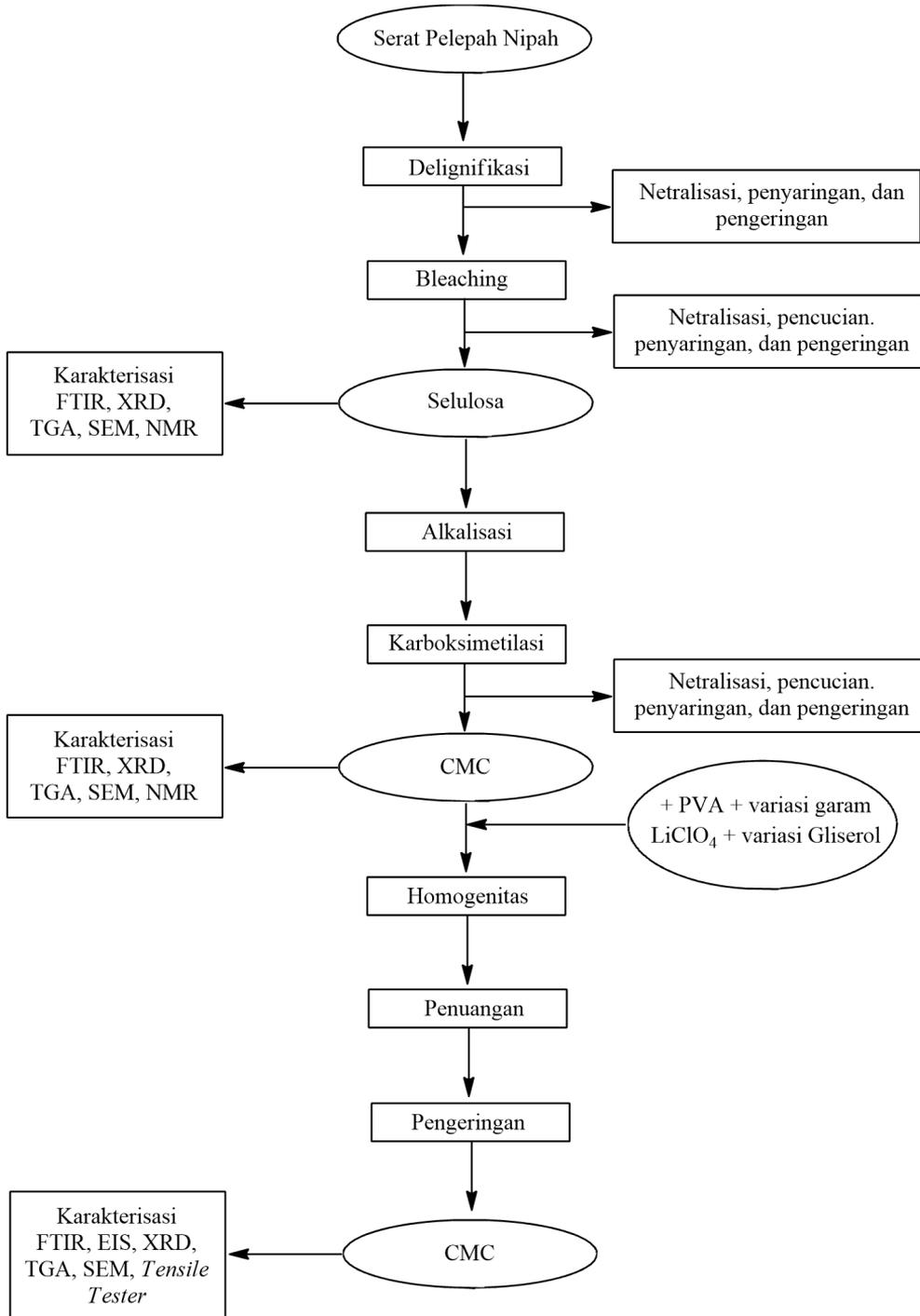
1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah maka tujuan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. mengisolasi dan mengkarakterisasi selulosa dari pelepah nipah,
2. mensintesis dan mengkarakterisasi CMC dari pelepah nipah,
3. mengevaluasi karakteristik membran matriks polimer berbasis CMC pelepah nipah dan PVA,
4. mengevaluasi pengaruh LiClO_4 terhadap karakteristik membran polimer elektrolit padat berbasis CMC pelepah nipah dan PVA,
5. mengevaluasi pengaruh gliserol terhadap karakteristik membran polimer elektrolit padat berbasis CMC pelepah nipah dan PVA terkompleks LiClO_4 terplastisasi gliserol.

1.4 Manfaat Penelitian

1. Manfaat dari penelitian ini secara khusus untuk memberikan wawasan terkait proses isolasi selulosa, sintesis CMC, pembuatan dan karakterisasi membran polimer elektrolit padat CMC pelepah nipah dan PVA terkompleksasi LiClO_4 serta memperoleh hasil evaluasi pengaruh penambahan pemlastis gliserol terhadap sifat-sifat membran polimer elektrolit.
2. Manfaat penelitian ini di bidang industri dan masyarakat untuk menghasilkan produk selulosa yang bernilai tinggi dari biomassa pelepah nipah (meningkatkan nilai tambah ekonomi terhadap residu tanaman nipah), membran polimer elektrolit padat dari paduan polimer CMC pelepah nipah dan PVA yang belum dikenal secara luas di masyarakat sehingga ke depannya dapat dikembangkan sebagai salah satu material elektrolit padat yang dapat diaplikasikan pada baterai ion litium.



Gambar 1. Karangka Berpikir

1.5 Hipotesis

Berdasarkan rumusan masalah yang diungkapkan di atas, maka yang menjadi hipotesis dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Selulosa sebagai produk isolasi dan pemurnian dari pelepah nipah memiliki karakteristik fisikokimia yang tidak berbeda signifikan dengan selulosa dari penelitian-penelitian sebelumnya;
2. Karboksimetil selulosa (CMC) sebagai produk karboksimetilasi dari selulosa pelepah nipah memiliki karakteristik fisikokimia yang tidak berbeda signifikan dengan CMC dari penelitian-penelitian sebelumnya dan dapat membentuk film tipis;
3. Paduan polimer dengan variasi komposisi CMC pelepah nipah dan PVA dapat menghasilkan matriks polimer untuk membran polimer elektrolit padat dengan karakteristik yang baik;
4. Membran polimer elektrolit padat berbasis CMC pelepah nipah dan PVA terkompleks garam litium perklorat menghasilkan karakteristik konduktivitas ion yang memenuhi parameter fisik sebagai membrane polimer elektrolit padat baterai ion litium;
5. Gliserol dapat meningkatkan lebih lanjut karakteristik fisikokimia membran polimer elektrolit padat berbasis CMC pelepah nipah dan PVA terkompleks garam litium perklorat.

BAB II

METODE PENELITIAN

2.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Oktober 2023 – Agustus 2024 di Laboratorium Karakterisasi Kimia Maju, Organisasi Riset Nanoteknologi dan Material (ORNM), Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN), Kawasan Sains dan Teknologi B.J. Habibie, Serpong, Tangerang Selatan. Pengambilan sampel penelitian pelepah nipah dilakukan di Sungai Puuroda, Desa Totobo, Kecamatan Pomalaa, Kabupaten Kolaka, Sulawesi Tenggara.

2.2 Alat dan Bahan Penelitian

2.2.1 Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain mesin penghalus (*grinder*), konduktometer, pH meter, perangkat refluks, pengaduk magnet, micrometer sekrup, *hot plate*, pengaduk magnet, neraca analitik, oven, termometer, ayakan ukuran 60 mesh, corong, cawan petri, viskometer Ostwald (Merk: *Pyrex*) dan peralatan gelas lainnya. Instrumen karakterisasi yang digunakan dalam penelitian ini di antaranya analisis gugus fungsi menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) (Bruker Tensor II) pada interval bilangan gelombang $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, analisis struktur molekul selulosa dan CMC menggunakan $^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C-NMR}$ (Bruker Ascend 700 MHz) dan *solid-state* $^1\text{H-NMR}$ / *solid-state* $^{13}\text{C-NMR}$ (JEOL ECZR 500 MHz), konduktivitas ion diukur dengan menggunakan metode *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) dengan tipe (LCR Hi-tester Hioki 3532-50) pada rentang 42 Hz - 1 MHz, kekuatan tarik membran dianalisis dengan menggunakan metode uji tarik (*tensile testing*) (UTM 1-kN), pengukuran kristalinitas menggunakan *X-Ray Deiffraction* (XRD Smartlab Rigaku, sumber: sinar-X tembaga, Cu) pada rentang $2\theta = 3\text{-}90^\circ$, termal menggunakan *Thermogravimetric Analysis* (TGA) tipe (Linseis, STA PT 1600) dan morfologi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) tipe (JEOL JSM-6360LA) untuk berbagai perbesaran.

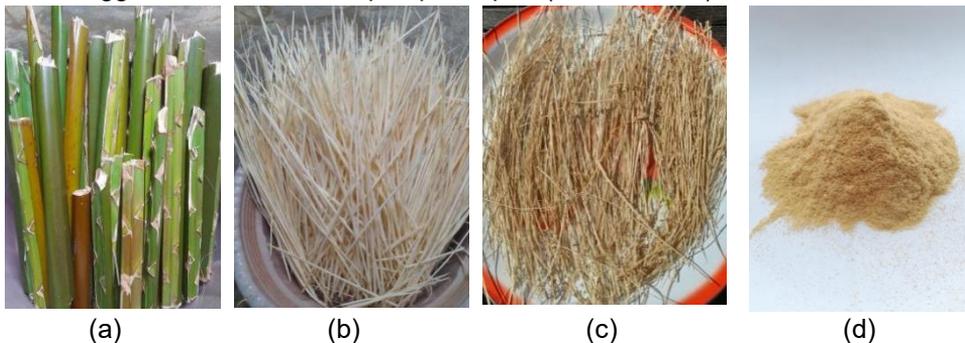
2.2.2 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serat pelepah nipah diperoleh dari Desa Totobo (Kecamatan Pomalaa, Kabupaten Kolaka, Provinsi Sulawesi Tenggara, Indonesia), hidrogen peroksida (H_2O_2 35% merek Sigma Aldrich), natrium hidroksida (NaOH 99 % merek CDH), kalium hidroksida (KOH 85%-90% merek HIMEDIA), metanol (99.8% merek Sigma Aldrich), monokloro asetat (MCA 99% merek CDH), polivinil alkohol (PVA) (merek HIMEDIA, Hidrolisis sebagian: 86%/mol), litium perklorat (LiClO_4 99.99% merek Sigma Aldrich), asam asetat glasial (CH_3COOH 99 % merek Sigma Aldrich), akuades (diperoleh dari Pusat Penelitian Laboratorium Kimia).

2.3 Prosedur Penelitian

2.3.1 Isolasi Selulosa dari Pelepah Nipah

Proses isolasi selulosa diawali dengan preparasi sampel, di mana pelepah nipah dicuci dengan air sampai bersih, lalu dikupas dan dipotong kecil-kecil, selanjutnya dikeringkan di bawah terik matahari dan dilanjutkan dengan proses penghalusan menggunakan grinder. Serbuk yang dihasilkan diayak dengan ayakan ukuran 60 *mesh* hingga dihasilkan serbuk pelepah nipah (Yunita, 2020).



Gambar 2. (a) Pelepah nipah, (b) pelepah nipah yang telah dikupas dan dipotong-potong, (c) pelepah nipah yang telah dikeringkan, dan (d) serbuk pelepah nipah yang telah dihaluskan

Isolasi selulosa dilakukan dengan dua tahap yaitu delignifikasi dan pemutihan (*bleaching*). Proses delignifikasi dilakukan dengan membuat 2.500mL larutan KOH 10%, kemudian dimasukkan ke dalam reaktor yang telah diatur suhunya hingga mencapai 75°C. Selanjutnya dimasukkan 250 gram serbuk serat pelepah nipah dan dibiarkan hingga mencapai suhu 150°C dengan tekanan 4 barr. Setelah itu campuran dibiarkan selama 30 menit. Campuran kemudian dinetralkan dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 75°C selama 24 jam hingga diperoleh produk delignifikasi.

Proses pemutihan dilakukan dengan menimbang 10 gram produk delignifikasi dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 1000 mL. Setelah itu ditambahkan larutan hidrogen peroksida (H_2O_2) 10% sebanyak 500 mL dengan bantuan pemanasan menggunakan *hotplate* pada suhu 75°C selama 3-4 jam hingga pulp berwarna putih. Pulp yang dihasilkan disaring hingga diperoleh residu. Residu tersebut kemudian dinetralkan menggunakan akuades dan dicuci dengan etanol teknis sebanyak 50 mL, selanjutnya dikeringkan menggunakan oven pada suhu 60°C selama 24 jam hingga terbentuklah selulosa (Ndruru *et al.*, 2024b).

2.3.2 Penentuan kandungan lignin

Penentuan kandungan lignin dalam pelepah nipah mengacu pada metode yang telah dikembangkan oleh Vierra *et al.* (2007) dalam Ndruru *et al.*, (2022). Sebanyak 1 gram serat pelepah nipah (SPN) dimasukkan ke dalam gelas kimia 100 mL dan kemudian ditambahkan 7,5 mL asam sulfat (H_2SO_4) 72% sambil diaduk

menggunakan pengaduk magnet pada suhu ruang selama 1 jam. Selanjutnya larutan yang terbentuk ditambahkan 280 mL akuades dan dibiarkan hingga terjadi pengendapan residu. Endapan yang diperoleh disaring dengan 250 mL akuades dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 50°C selama 24 jam.

2.3.3 Sintesis Karboksimetil Selulosa (CMC) dari Pelepah Nipah

Metode sintesis CMC dalam penelitian ini mengacu pada metode yang dikembangkan oleh Moussa *et al.* (2019), dengan beberapa modifikasi. Sintesis CMC dilakukan dengan dua proses yaitu proses alkalisasi dan karboksimetilasi. Proses alkalisasi dilakukan dengan memanaskan 10 mL isopropanol hingga mencapai suhu 70-80°C, kemudian ditambahkan 1 gram selulosa pelepah nipah dan diaduk selama 1 jam. Selanjutnya ditambahkan 10 mL NaOH 40% dan diaduk selama 14 jam pada suhu 70-80°C. Campuran lalu ditambahkan 4 gram monokloroasetat (MCA) dan diaduk selama 8 jam pada suhu 70-80°C. Produk hasil pemanasan kemudian dinetralkan menggunakan asam asetat (CH₃COOH) glasial 10%. Produk kemudian dicuci dengan metanol sebanyak 50 mL, dan dilanjutkan dengan etanol teknis sebanyak 100 mL, kemudian disaring serta dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam.

2.3.4 Pentuan Viskositas Selulosa dan CMC Serat Pelepah Nipah

Metode viskositas pada penelitian ini merujuk pada penelitian yang telah dilakukan oleh Kasrawati *et al.* (2023) dengan beberapa modifikasi. 1 mL pelarut murni Cupri Etilen Diamin (CED) dimasukkan ke dalam viskometer Ostwald. Selanjutnya tarik larutan CED menggunakan bola karet (*bulp*) hingga batas atas, kemudian dilepas, catat waktu yang dibutuhkan untuk larutan mengalir dari batas atas sampai ke batas bawah tabung viskometer, perlakuan yang sama diulangi sebanyak tiga kali (Kasrawati *et al.*, 2023).

Penentuan waktu alir untuk selulosa dilakukan dengan menimbang selulosa dengan variasi massa 0,005; 0,01; 0,03; dan 0,05 gram. Selanjutnya dimasukkan ke dalam gelas kimia 100 mL, ditambahkan larutan CED sebanyak 50 mL dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* hingga homogen. Larutan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam viskometer Ostwald. Selanjutnya tarik larutan menggunakan bola karet (*bulp*) hingga batas atas, lalu dilepas, catat waktu yang dibutuhkan untuk larutan mengalir dari batas atas sampai ke batas bawah tabung viskometer (Kasrawati *et al.*, 2023).

Penentuan waktu alir untuk CMC dilakukan dengan menimbang CMC dengan variasi massa 0,005; 0,01; dan 0,05 gram. Selanjutnya dimasukkan ke dalam gelas kimia 100 mL, ditambahkan akuades sebanyak 50 mL dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* hingga homogen. Larutan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam viskometer Ostwald. Selanjutnya tarik larutan menggunakan bola karet (*bulp*) hingga batas atas, kemudian dilepas, catat waktu yang dibutuhkan untuk larutan mengalir dari batas atas sampai ke batas bawah tabung viskometer (Safitri *et al.*, 2017).

2.3.5 Pembuatan Polimer Induk (Matriks) Berbasis CMC/PVA

Pembuatan matriks paduan polimer karboksimetil selulosa/polivinil alkohol (CMC/PVA) dilakukan dengan teknik *casting solution*. Langkah awal yang dilakukan adalah melarutkan 1 gram CMC ke dalam 40 mL akuades (sebagai kontrol). Langkah selanjutnya adalah memvariasikan rasio campuran CMC/PVA dengan perbandingan 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, dan 20/80% (b/b). Masing-masing dari komposisi tersebut dilarutkan ke dalam 30 mL akuades. Campuran kemudian diaduk selama 24 jam pada suhu 50°C dengan menggunakan *magnetic stirrer* hingga homogen. Campuran selanjutnya dituang ke permukaan cawan petri yang telah disiapkan, lalu dikeringkan menggunakan oven pada suhu 50-60°C. Matriks paduan polimer CMC/PVA yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan instrumen FTIR dan EIS (Ndruru *et al.*, 2022b). Komposisi terbaik diperoleh pada variasi CMC/PVA 50/50 (% b/b) berdasarkan konduktivitas menggunakan metode EIS yang kemudian dikarakterisasi lanjut menggunakan XRD, TGA, SEM-EDX, dan *tensile tester*.

2.3.6 Pembuatan Membran Polimer Elektrolit Padat CMC/PVA Terkompleks LiClO₄

Pembuatan membran polimer elektrolit padat CMC/PVA terkompleks LiClO₄ dilakukan dengan melarut CMC/PVA 50/50 (% b/b) ke dalam 40 mL akuades. Setelah kedua polimer tersebut homogen selanjutnya menambahkan LiClO₄ dengan variasi komposisi 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 (% b/b) sambil diaduk selama 24 jam pada suhu 50°C. Campuran yang terbentuk dituangkan ke permukaan cawan petri yang telah disiapkan, lalu dikeringkan menggunakan oven pada suhu 50-60°C. Matriks paduan polimer CMC/PVA yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan instrumen FTIR dan EIS (Ndruru *et al.*, 2022b). Komposisi terbaik diperoleh pada variasi CMC/PVA-LiClO₄-20% (b/b) berdasarkan konduktivitas menggunakan metode EIS yang kemudian dikarakterisasi lanjut menggunakan XRD, TGA, SEM-EDX, dan *tensile tester*.

2.3.7 Pembuatan Membran Polimer Elektrolit Padat LiClO₄- CMC/PVA Terplastisasi Gliserol

Pembuatan membran polimer elektrolit padat CMC/PVA-LiClO₄ terplastisasi gliserol dilakukan dengan melarut CMC/PVA 50/50 (%b/b) yang dilanjutkan dengan penambahan LiClO₄ sebanyak 20 (%b/b). Campuran kemudian diaduk hingga homogen dan dilanjutkan dengan penambahan gliserol dengan dengan variasi komposisi 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 (% b/b). Membran yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan instrumen FTIR dan EIS (Ndruru *et al.*, 2022b). Komposisi terbaik diperoleh pada variasi CMC/PVA/LiClO₄/gliserol-25% berdasarkan konduktivitas menggunakan metode EIS yang kemudian dikarakterisasi lebih lanjut menggunakan XRD, TGA, SEM-EDX, dan *tensile tester*.

2.4 Karakterisasi

Instrumen yang digunakan dalam penelitian ini antara lain FTIR, NMR, EIS, XRD, *tensile tester*, TGA, dan SEM-EDX masing-masing digunakan untuk menganalisis gugus fungsi, struktur molekul, konduktivitas, kristalinitas, kuat tarik, sifat termal, dan morfologi permukaan sampel-sampel yang digunakan ataupun diperoleh dalam setiap tahapan.

2.4.1 Analisis Gugus Fungsi dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Sampel berupa serbuk padat seperti serat pelepah nipah (SPN), selulosa SPN, CMC SPN, PVA komersial, LiClO_4 , dan berbentuk cair seperti gliserol diletakkan pada kristal ATR dan ditekan menggunakan alat pres putar. Sampel kemudian dikenakan sinar inframerah pada instrumen FTIR hingga diperoleh data berupa persen transmittan (%T) pada bilangan gelombang $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Analisis FTIR dilakukan di gedung SBSN, Pusat Riset Kimia, Badan Riset dan Inovasi Nasional.



Gambar 3. Instrumen FTIR

2.4.2 Analisis Struktur Molekul Selulosa dan CMC dengan *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR)

Analisis struktur molekul menggunakan NMR padat dilakukan dengan serbuk selulosa serat pelepah nipah dimasukkan ke dalam rotor menggunakan corong khusus. Selanjutnya sampel ditekan hingga batas tutup dengan hati-hati, kemudian pinggiran rotor dan dinding dalamnya dibersihkan dari sisa-sisa sampel. Setelah itu, tutup rotor dan masukkan ke dalam tabung khusus NMR untuk dianalisis.



(a) NMR-padat



(b) NMR-cair

Gambar 4. Instrumen NMR (a) NMR padat dan (b) NMR cair

Analisis struktur molekul menggunakan NMR cair dilakukan dengan menimbang 2 gram serbuk CMC serat pelepah nipah. Selanjutnya dilarutkan dengan pelarut khusus NMR yaitu D_2O di dalam *tube* NMR, dicukupkan volumenya hingga 4 cm dari panjang *tube*, diinjeksikan ke dalam tabung injeksi dan dianalisis menggunakan spektroskopi NMR dengan agilent 500 MHz. Analisis NMR dilakukan di Pusat Riset Kimia, Badan Riset dan Inovasi Nasional.

2.4.3 Analisis Konduktivitas Ion Membran dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

Analisis konduktivitas ion pada sampel membran paduan polimer elektrolit padat CMC/PVA-- $LiClO_4$ dan CMC/PVA-- $LiClO_4$ terplastisasi gliserol dilakukan menggunakan EIS dengan cara menyisipkan membran polimer pada arus $10 \mu A$ dengan frekuensi 42 Hz – 1 MHz. Aplikasi LCR akan secara otomatis menyimpan data frekuensi dan parameter kelistrikan hasil pengukuran sampel di komputer, setelah itu data konduktivitas ion dianalisis menggunakan hukum *Joncher Power Law* untuk mendapatkan nilai konduktivitas ion DC.



Gambar 5. Instrumen EIS

2.4.4 Analisis Kristalinitas Membran dengan *X-Ray Diffraction* (XRD)

Analisis kristalinitas pada sampel SPN, selulosa SPN, CMC SPN, PVA serta membran paduan polimer elektrolit padat CMC/PVA-- $LiClO_4$ dan CMC/PVA-- $LiClO_4$ terplastisasi gliserol dianalisis menggunakan XRD Smartlab Rigaku, sumber sinar-X tembaga, Cu. Intensitas relatif yang dihasilkan dari proses difraksi diperoleh pada sudut 2θ : 3° - 90° . Pengujian XRD dilakukan di Laboratorium Fisika, Badan Riset dan Inovasi Nasional, dan di Laboratorium Survei Geologi, Bandung.

2.4.5 Analisis sifat mekanik

Analisis sifat mekanik pada sampel membran paduan polimer elektrolit padat CMC/PVA--LiClO₄ dan CMC/PVA--LiClO₄ terplastisasi gliserol menggunakan *tensile tester*. Sampel membran dipotong dengan ukuran 1 × 5 cm, ditekan menggunakan *dumbbell*, lalu dijepit dengan jarak cekungan sebesar 10 mm. Sel beban diatur sebesar 5000N dengan kecepatan penarikan sebesar 10 mm/min pada suhu ruang. Data yang dihasilkan berupa perpanjangan putus (%) sebagai sumbu x dan kuat tarik (MPa) sebagai sumbu y.

2.4.6 Analisis Kestabilan Termal Membran dengan *Thermogravimetric Analysis (TGA)*

Analisis kestabilan termal dilakukan terhadap SPN, selulosa SPN, CMC SPN, PVA komersial, serta membran paduan polimer menggunakan TGA/DTG yang terdapat di Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (MIPA), Universitas Negeri Sebelas Maret, Surakarta. Sampel ditimbang 2-10 mg dan kemudian ditempatkan pada wadah silika. Sampel kemudian dipanaskan pada kisaran suhu kamar 25°C – 600°C dengan kecepatan pemanasan 10°C/min dalam kondisi gas nitrogen.

2.4.7 Analisis Morfologi Membran dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)*

Analisis morfologi pada sampel membran paduan polimer CMC/PVA--LiClO₄ dan CMC/PVA--LiClO₄ terplastisasi gliserol dilakukan dengan menggunakan JEOL JSM-6360LA. Analisis SEM dilakukan pada morfologi permukaan dan penampang pada tegangan 10 kV dan perbesaran 5000. Pengujian SEM dilakukan di Laboratorium Fisika, Badan Riset dan Inovasi Nasional.



Gambar 6. Instrumen SEM

2.5 Analisis Data

2.5.1 Perhitungan Derajat Substitusi (DS) CMC Serat Pelepah Nipah (SPN)

Derajat substitusi CMC SPN dihitung dengan menggunakan pendekatan FTIR. Perhitungan nilai DS didasarkan pada perbandingan gugus karboksimetil dalam CMC yang diamati pada spektrum FTIR seperti yang ditunjukkan pada persamaan (1):

$$DS = \frac{A_{1606}}{A_{2927}} - B \quad (1)$$

keterangan:

A_{1606} = absorbansi pada 1606 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur dari gugus karboksil (COO^-);

A_{2927} = absorbansi pada 2927 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur dari gugus C-H alkana;

B = tetapan numerik terhadap A_{1606}/A_{2927} selulosa, bernilai nol (0).

2.5.2 Penentuan Berat Molekul Selulosa dan CMC Serat Pelepah Nipah

Penentuan berat molekul (M_v) CMC serat pelepah nipah dilakukan dengan pendekatan viskometri. Pendekatan viskometri menggunakan *viscometer Oswald* berdasarkan data waktu alir larutan CMC dan pelarutnya, serta nilai η_{sp} dan η_{red} masing-masing konsentrasi larutan CMC ($C = 0,005; 0,01; 0,05 \text{ g/100 mL}$) (Zikrillah *et al.*, 2023).

$$\eta_{sp} = \frac{t_l - t_0}{t_0} \quad (3)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (4)$$

dengan:

t_l = waktu alir larutan polimer

t_0 = waktu alir pelarut

C = konsentrasi larutan polimer

η_{sp} = viskositas spesifik

η_{red} = viskositas tereduksi

Data η_{red} yang diperoleh dialurkan grafik η_{red} vs C , sehingga diperoleh grafik $y = mx + c$ (dimana $c = \eta_{red}$)

Diketahui persamaan:

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (5)$$

$$(K = 1,70 \times 10^{-2} \frac{dL}{g}; \alpha = 0,91)$$

dengan:

$[\eta]$ = viskositas

M_v = massa molekul relative rata-rata viskositas
 K dan α = konstanta Mark-Houwling untuk sistem pelarut-solut tertentu

2.5.3 Perhitungan Konduktivitas Ion

Konduktivitas ion dihitung dengan menggunakan rumus

$$\sigma = \left(\frac{t}{R \times A} \right) \quad (6)$$

keterangan:

σ = konduktivitas ion (S/cm);
 R = hambatan total (Ω);
 t = ketebalan membran;
 A = luas elektroda ($l \times t$) (cm^2) (Saadiyah *et al.*, 2021).

2.5.4 Perhitungan Ion Bebas dan Ion Kontak

Perhitungan ion bebas dan ion kontak diukur dengan menggunakan luas pita dengan persamaan:

$$\text{Persentasi dari ion bebas (\%)} = \frac{A_f}{A_f + A_c} \times 100\% \quad (7)$$

$$\text{Persentasi dari ion kontak (\%)} = \frac{A_c}{A_f + A_c} \times 100\% \quad (8)$$

dengan:

A_c = area total yang sesuai dengan daerah ion kontak
 A_f = area yang sesuai dengan daerah ion bebas (Zulkifli *et al.*, 2020).

2.5.5 Perhitungan Koefisien Difusi Ion, Jumlah Ion dan Mobilitas Ion

Koefisien difusi ion (D), jumlah ion (η) dan mobilitas ion (μ) dapat dihitung menggunakan rumus;

$$\eta = \frac{M \times N_A}{V_{Total}} \times \text{ion bebas (\%)} \quad (9)$$

$$\mu = \frac{\sigma}{\eta e} \quad (10)$$

$$D = \frac{\mu kT}{e} \quad (11)$$

Keterangan:

M = jumlah mol;
 N_A = bilangan Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);
 V_{Total} = volume total dari sampel
 T = suhu mutlak (273°C);
 K = konstanta Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)
 e = muatan elektron ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$).

2.5.6 Perhitungan Kuat Tarik

Kekuatan tarik dari membran paduan polimer elektrolit padat dihitung dengan menggunakan persamaan (Ndruru *et al.*, 2022)

$$\sigma = \frac{m \times g}{t \times l} \quad (12)$$

keterangan:

σ = kekuatan tarik (MPa);

m = massa (kg);

g = gaya gravitasi (9.8 m/s²);

t = ketebalan membran (mm);

l = lebar membran (mm).

2.5.7 Perhitungan Derajat Kristalinitas

Persentase kristalinitas ($C_{r.I}$) sampel dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$C_{r.I} = \frac{A_c}{A_t} \times 100\% \quad (13)$$

keterangan:

A_c = area kristalin

A_t = total area kristalin (Saadiyah *et al.*, 2021).