

Gugus Fungsi Kitosan/LiOH Terdispersi Silika Fly Ash untuk Membran Polimer Elektrolit Padat

Kartika Sari^{1*}, Sudaryanto², Abiyyu Sayyid Muwaffaq¹, Sulis Marsudi¹

¹Jurusan Fisika FMIPA Universitas Jenderal Soedirman, Purwokerto

²Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN), Puspitek, Tangerang

Email : kartika.sari@unsoed.ac.id

Abstract: Solid electrolyte membranes based on environmentally friendly materials using coal ash waste (fly ash) in the form of silica are being developed. Synthesis and characterization of solid polymer membranes based on chitosan and LiOH with the addition of silica (SiO_2) from fly ash aim to increase ionic conductivity and membrane stability. Variations in the composition of the addition of fly ash silica of 2% (S2), 4% (S4), and 6% (S6) to the mass of chitosan using the solution casting method. Meanwhile, testing to determine the functional groups of the membrane uses Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The FTIR results for samples (S2), (S4), and (S6) show a shift in wave numbers in the O–H, N–H, C=O, and Si–O groups which strengthen molecular interactions and increase the potential for ion conductive pathways. The EIS results show that the composition of 6% fly ash silica produces the best impedance. This result is characterized by a semicircle curve shape, which indicates a more efficient ionic relaxation process. The addition of silica fly ash can improve the chemical structure and increase the interaction between molecules. Thus, the chitosan/LiOH solid electrolyte polymer membrane dispersed silica fly ash can be used as one of the safe and efficient solid electrolyte materials for lithium batteries.

Keywords: chitosan/LiOH, fly ash silica, solid electrolyte polymer membrane

Abstrak: Membran elektrolit padat berbasis bahan ramah lingkungan menggunakan limbah abu bakar batu bara (fly ash) dalam bentuk silika sedang dikembangkan. Sintesis dan karakterisasi membran polimer padat berbasis kitosan dan LiOH dengan penambahan silika (SiO_2) dari fly ash bertujuan untuk meningkatkan konduktivitas ionik dan stabilitas membran. Variasi komposisi penambahan silika fly ash sebesar 2% (S2), 4% (S4), dan 6% (S6) terhadap massa kitosan menggunakan metode solution casting. Sedangkan, Pengujian untuk menentukan gugus fungsi membran menggunakan spektroskopi Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) dan Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Hasil FTIR untuk sampel (S2), (S4), dan (S6) menunjukkan pergeseran bilangan gelombang pada gugus O–H, N–H, C=O, dan Si–O yang memperkuat interaksi molekuler serta meningkatkan potensi jalur konduktif ion. Hasil EIS menunjukkan bahwa komposisi silika fly ash 6% menghasilkan impedansi terbaik. Hasil ini ditandai dengan bentuk kurva semicircle, yang mengindikasikan proses relaksasi ionik yang lebih efisien. Penambahan silika fly ash dapat memperbaiki struktur kimia dan meningkatkan interaksi antar molekul. Sehingga, membran polimer elektrolit padat kitosan/LiOH terdispersi ilika fly ash dapat digunakan sebagai salah satu material elektrolit padat yang aman dan efisien untuk baterai lithium.

Kata kunci: Kitosan/LiOH, Silika fly ash, Membran polimer elektrolit padat

1. PENDAHULUAN

Baterai lithium-ion merupakan salah satu baterai yang digunakan untuk penyimpanan energi yang paling dominan saat ini. Baterai lithium-ion memiliki keunggulan seperti densitas energi tinggi, umur pakai panjang, serta bobot ringan dibandingkan baterai lainnya. Baterai ini banyak digunakan pada perangkat elektronik dan kendaraan listrik (Barbosa et al., 2022). Kekurangan baterai elektrolit cair yaitu menimbulkan risiko seperti kebocoran, bersifat toksik, dan mudah terbakar. Sehingga, untuk mengatasi masalah tersebut maka digunakanlah membran polimer elektrolit padat (SPE). Potensi polimer alami dan biopolimer digunakan sebagai bahan penyusun SPE yang ramah lingkungan (Borah et al., 2020). Kitosan merupakan salah satu material alam yang banyak digunakan untuk pembuatan membran polimer padat baterai (Sari et al., 2022).

Kitosan merupakan salah satu biopolimer multifungsi yang memiliki kandungan sifat antimikroba, antioksidan, dan dapat sebagai pembawa obat (Shi et al., 2021). Kitosan digunakan dalam gel polimer elektrolit untuk baterai lithium-ion (Sari et al., 2023). Modifikasi kitosan dengan Lithium hydroxide (LiOH) banyak digunakan dalam sistem penyimpanan energi karena stabilitas kimia dan potensi elektrokimianya. LiOH berfungsi sebagai produk utama yang mendukung ion Li^+ (Berghuis et al., 2020). LiOH dapat diregenerasi melalui proses elektrokimia yang efisien dari adsorben CO_2 . Oleh karena itu, pemanfaatan LiOH dalam sistem membran kitosan berfungsi untuk meningkatkan konduktivitas ionik serta memperkuat sifat elektrokimia dari bahan polimer elektrolit padat. Untuk meningkatkan konduktivitas ionik membran, maka digunakanlah doping silika fly ash (Kang et al., 2022). Silika fly ash merupakan salah satu limbah industri semen yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan penguat dalam baterai. Silika dalam fly ash memiliki struktur nanopori yang dapat menstabilkan elektroda, mencegah ekspansi volume, serta meningkatkan konduktivitas ionik (Kim et al., 2019). Oleh karena itu, silika fly ash dapat dimanfaatkan sebagai bahan aditif pada membran kitosan-LiOH untuk meningkatkan kestabilan mekanik, daya serap ion, dan efisiensi konduktivitas dalam sistem elektrolit padat (Khuyen et al., 2020).

Hasil penelitian menggunakan material PEO/PVA dengan penambahan garam lithium berupa LiOH dan metode solution casting menunjukkan peningkatan konduktivitas ionik dari $1,56 \times 10^{-5}$ S/cm menjadi $2,18 \times 10^{-5}$ S/cm (Sari et al., 2020). Hasil penelitian dari (Zhang et al., 2016) tentang pembuatan membran elektrolit padat menggunakan cellulose nanofibrils (CNF), polyethylene oxide (PEO), dan garam LiTFSI dengan metode infiltrasi vakum menghasilkan konduktivitas ionik membran sebesar $3,1 \times 10^{-5}$ S/cm pada suhu ruang. Nilai konduktivitas tersebut lebih tinggi dibandingkan dari PEO murni sebesar $4,8 \times 10^{-6}$ S/cm. Hasil penelitian menggunakan bahan poly ethylene oxide (PEO) dan poly propylene carbonate (PPC) menggunakan metode solution casting menunjukkan penambahan PPC sebanyak 50% dapat menurunkan kristalinitas PEO, dan meningkatkan konduktivitas ionik hingga $2,04 \times 10^{-5}$ S/cm pada suhu 25°C (Schweiger et al., 2022). Hasil penelitian Yadav et al, (2022) menggunakan PVDF-HFP dan garam LiTFSI menggunakan teknik hot press rolling sebagai perlakuan tambahan menghasilkan konduktivitas ionik membran dari $5,75 \times 10^{-4}$ S/cm menjadi $6,56 \times 10^{-4}$ S/cm pada suhu 60°C . Penelitian yang telah dilakukan (Marf et al., 2020) membuat membran ramah lingkungan berbasis methylcellulose (MC) yang didoping dengan ammonium nitrate (AN) menggunakan metode solution casting. Dengan komposisi 2 gram MC dengan 25% AN menghasilkan konduktivitas ionik sebesar $3,5 \times 10^{-7}$ S/cm pada suhu ruang.

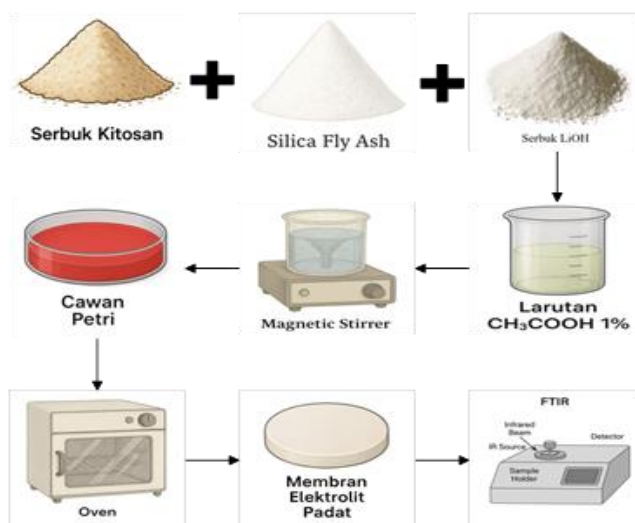
Penelitian yang akan dilakukan yaitu fabrikasi membran polimer elektrolit padat kitosan/LiOH yang terdispersi silika fly ash. Variasi silika fly ash yang digunakan sebesar 2%

(S2), 4% (S4), dan 6% (S6) (b/b) dari massa kitosan. Hal yang diharapkan dari penambahan silika fly ash terdispersi pada membran polimer elektrolit padat kitosan/LiOH yaitu dapat meningkatkan nilai konduktivitas ionik. Metode yang dilakukan dalam sintesis membran polimer elektrolit padat adalah metode solution casting. Karakterisasi yang digunakan yaitu Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) untuk mengidentifikasi keberadaan gugus fungsi dan Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) untuk menentukan nyquist plot pada membran polimer elektrolit kitosan/LiOH/Silika fly ash..

2. METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan adalah kitosan, Silika Fly ash, Lithium Hidroksida (LiOH), Natrium Hidroksida (NaOH), aquades, CH_3COOH 1%, Perkamen, plastic wrap, plastik klip, alumunium foil, dan silica gel. Alat yang digunakan adalah neraca digital, gelas beaker, gelas ukur, cawan petri, ayakan/mesh, magnetic stirrer, magnetic bar, oven/pengering, spatula, alat uji FTIR, dan alat uji EIS. Sedangkan, pembuatan dan pengujian sintesis membran polimer elektrolit kitosan/LiOH terdispersi Silika fly ash dilakukan di Laboratorium Fisika Inti dan Material, Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jenderal Soedirman Purwokerto, dan Pusat Riset Material Maju (PRMM) Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN) Tangerang.

Fabrikasi membran polimer elektrolit padat dilakukan dengan variasi komposisi silika fly ash sebesar 2%, 4%, dan 6% (b/b) dari massa kitosan. Kitosan sebanyak 2 gram ditambahkan ke dalam larutan, dan diaduk selama 2 jam hingga homogen. Garam LiOH sebanyak 10% (b/b) dicampur dan diputar selama 3 jam hingga homogen. Kemudian, larutan dituangkan ke cawan petri dan dikeringkan menggunakan oven sampai terbentuk membran. Desain penelitian fabrikasi membran kitosan/LiOH terdispersi silika fly ash pada Gambar 1.



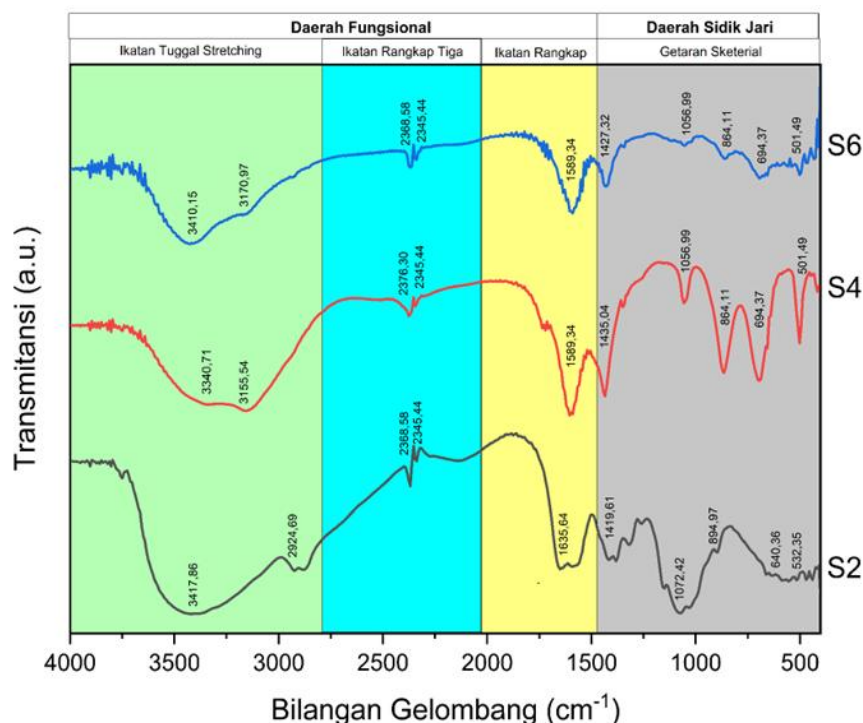
Gambar 1. Desain Fabrikasi Membran Polimer Elektrolit Kitosan/ LiOH/silika fly ash

Hasil fabrikasi berupa membran dilakukan pengujian menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Pengujian FTIR menggunakan spektroskopi Fourier Transform Infrared (FTIR) pada rentang panjang gelombang $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Pengujian FTIR ini dilaksanakan di Laboratorium Pusat Riset

Teknologi Bahan Maju Nuklir (PRT-BMN), Organisasi Riset Tenaga Nuklir (OR-TN), Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN) Analisis yang dilakukan berupa gugus fungsi dan impedansi membran. Pengujian EIS menggunakan Merk Hioki LCR-300 pada frekuensi 1 MHz. Pengujian EIS dilaksanakan di Laboratorium Pusat Riset Teknologi Bahan Maju Nuklir (PRT-BMN), Organisasi Riset Tenaga Nuklir (OR-TN), Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil penelitian berupa membran polimer elektrolit padat Kitosan/LiOH terdispersi silika fly ash dengan komposisi sebesar 2% (S2), 4% (S4), dan 6% (S6). Pengujian menggunakan Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Hasil pengujian FTIR ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektra FTIR untuk membran polimer elektrolit Kitosan/LiOH terdispersi silika fly ash sebesar 2%, 4%, dan 6%

Gambar 2 menunjukkan hasil spektra FTIR membran polimer elektrolit Kitosan/LiOH terdispersi SiO_2 dengan variasi komposisi 2%, 4%, dan 6%. Analisis gugus fungsi membran polimer elektrolit Kitosan/LiOH terdispersi SiO_2 pada Tabel 1. Perubahan struktur kimia dan interaksi antar gugus fungsi yang mempengaruhi performansi elektrokimia membran, khususnya konduktivitas ioniknya. Daerah bilangan gelombang tinggi $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, dan pita serapan lebar yang terletak pada kisaran $3397\text{--}3401\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi stretching gugus O–H dan N–H dari kitosan. Pergeseran bilangan gelombang pada perubahan konsentrasi SiO_2 menunjukkan terjadinya interaksi Hidrogen antara gugus hidroksil kitosan dan gugus silanol (Si–OH) silika. Interaksi tersebut dapat meningkatkan ikatan antar molekul, dan membantu pembentukan konduktif ion Li^+ melalui mekanisme hopping, sehingga mendukung peningkatan konduktivitas ionik.

Vibrasi stretching C–H yang muncul stabil pada bilangan gelombang 2925–2936 cm^{-1} menunjukkan stabilitas rantai karbon kitosan. Pergeseran terjadi pada bilangan gelombang 1655–1595 cm^{-1} yang berkaitan dengan vibrasi gugus fungsi C=O atau C=C. Penurunan bilangan gelombang menunjukkan peningkatan interaksi elektrostatik antara gugus karbonil dan ion Li^+ atau partikel silika. Sementara itu, vibrasi bending C–H yang berada di sekitar bilangan gelombang 1456 cm^{-1} tampak tidak mengalami pergeseran, hal ini menunjukkan bahwa bagian struktural tidak banyak dipengaruhi oleh komposisi silika. Namun, daerah jari (fingerprint region) antara 1300–500 cm^{-1} menunjukkan struktur membran. Vibrasi C–O pada bilangan gelombang antara 1041–1045 cm^{-1} , gugus fungsi Si–O–Si pada bilangan gelombang 787–791 cm^{-1} , dan gugus fungsi Si–O pada bilangan gelombang sekitar 563 cm^{-1} berkaitan kuat seiring dengan peningkatan komposisi silika, dan menunjukkan adanya distribusi penyebaran SiO_2 yang baik dalam matriks kitosan.

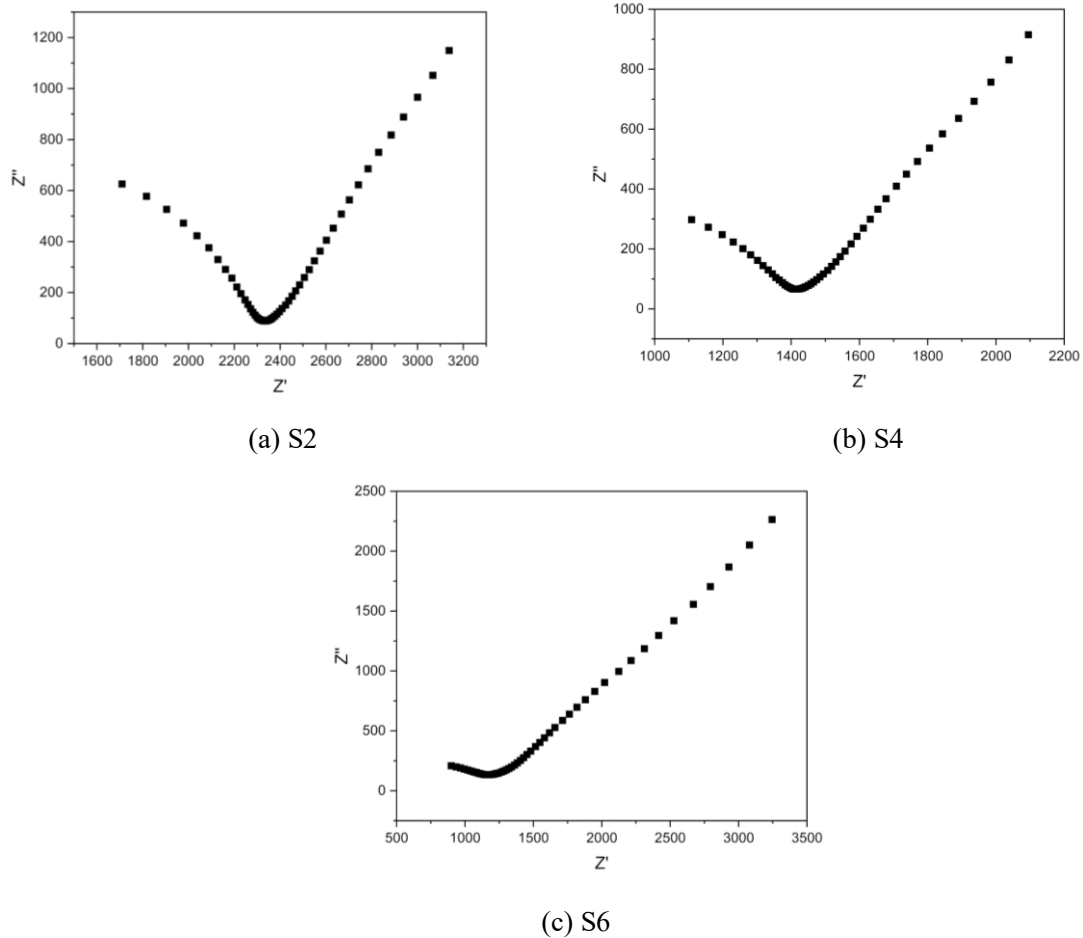
Tabel 1. Spektra gugus fungsi dan bilangan gelombang membran Kit/LiOH/silika fly ash

No	Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})			Jenis Vibrasi
		Kit/LiOH/silika <i>fly ash</i> 2%	Kit/LiOH/silika <i>fly ash</i> 4%	Kit/LiOH/silika <i>fly ash</i> 6%	
1	O-H/N-H	3397	3430.71	3410.15	Stretching
2	C-H	2925.54	2939.34	2935.44	Stretching
3	C=O / C=C	1655.34	1598.44	1597.66	Stretching
4	C-H	1456.34	1456.34	1456.34	Bending
5	C-O	1041.18	1045.98	1045.62	Bending
6	Si-O-Si	787.88	791.46	790.57	Stretching
7	Si-O	563.44	563.44	563.44	Stretching

Keberadaan gugus fungsi Si–O–Si dan Si–O berpengaruh terhadap konduktivitas ionik, karena struktur silika berpori dapat meningkatkan konduksi ion lithium, memperkuat stabilitas mekanik dan termal membran. Dengan demikian, peningkatan intensitas pita-pita tersebut dapat meningkatkan lintasan konduktif dari mobilitas ion. Hasil karakterisasi FTIR menunjukkan bahwa penambahan silika fly ash dalam komposisi yang tepat tidak hanya memperkaya struktur kimia membran, tetapi juga meningkatkan interaksi fungsional antar komponen aktif. Hal ini berkontribusi langsung terhadap peningkatan konduktivitas ionik seperti Gambar 3.

Gambar 3 menunjukkan hasil impedansi elektrokimia (EIS) membran Kitosan/LiOH terdispersi silika fly ash dengan variasi konsentrasi silika sebesar 2%, 4%, dan 6%. Hasil EIS menunjukkan adanya perbedaan karakteristik resistansi dan mekanisme konduksi. Untuk sampel (S2) menunjukkan kurva berbentuk busur yang tidak sempurna dengan nilai impedansi nyata (Z') berkisar antara 1000 hingga 2200 Ohm dan nilai impedansi imajiner (Z'') maksimum sekitar 300 Ohm. Hal ini mengindikasikan bahwa material masih memiliki resistansi internal yang tinggi dan jalur konduksi ion yang terbatas. Kurva yang landai dan tidak membentuk semicircle sempurna menunjukkan bahwa proses relaksasi ionik masih belum optimal dan adanya distribusi waktu relaksasi yang luas, sehingga konduktivitas ionik material ini tergolong rendah. Untuk membran S4 menunjukkan kurva mengalami pergeseran menjadi lebih linear dan tidak menunjukkan busur yang jelas. Rentang impedansi nyata meningkat menjadi sekitar 700 hingga lebih dari 3000 Ohm, sementara nilai Z'' tidak menunjukkan puncak yang tajam. Terjadi peningkatan resistansi total akibat kemungkinan overload dari SiO_2 yang menghambat pergerakan ion dalam matriks polimer. Bentuk kurva yang lebih menyerupai garis lurus

menunjukkan dominasi perilaku kapasitif dan resistansi polar yang tinggi, dan menunjukkan kurangnya struktur morfologi untuk jalur transfer ion. Sedangkan pada komposisi 6% silika, kurva EIS menunjukkan bentuk semicircle yang lebih sempurna dengan nilai Z' antara 1600 hingga 3200 Ohm dan Z'' maksimum mendekati 1200 Ohm. Adanya proses relaksasi ionik dan distribusi muatan yang lebih teratur. Meskipun nilai resistansinya masih tergolong tinggi, bentuk kurva yang lebih terdefinisi menunjukkan bahwa interaksi antara ion litium (Li^+) dengan matriks polimer lebih stabil.



Gambar 3. Nyquist Plot untuk membran polimer elektrolit Kitosan/LiOH terdispersi silika fly ash sebesar 2%, 4%, dan 6%

Penambahan silika dalam jumlah ini tampaknya berhasil meningkatkan struktur internal material serta mendukung pembentukan jalur konduktif yang lebih baik dibandingkan komposisi sebelumnya. Secara keseluruhan, peningkatan konsentrasi SiO_2 dengan konsentrasi 2% ke 6% memperlihatkan pengaruh yang signifikan terhadap struktur dan kinerja elektrokimia sistem. Komposisi 6% menunjukkan karakteristik impedansi yang paling baik di antara ketiganya, dengan relaksasi ionik yang lebih efisien dan kurva semicircle mendekati karakteristik ideal sistem elektrokimia. Resistansi masih tergolong tinggi, sehingga disarankan adanya modifikasi lebih lanjut, seperti penambahan bahan konduktif, untuk menurunkan resistansi dan meningkatkan konduktivitas ionik secara keseluruhan.

4. KESIMPULAN

Fabrikasi membran polimer elektrolit padat kitosan/LiOH terdispersi silika fly ash sebesar 2%, 4%, dan 6% berhasil dilakukan. Hasil pengujian FTIR menunjukkan adanya gugus fungsi hasil interaksi antara kitosan, LiOH, dan silika. Penambahan silika fly ash menyebabkan pergeseran bilangan gelombang pada gugus O–H, N–H, C=O, dan Si–O yang memperkuat interaksi molekuler, dan meningkatkan konduktif ion. Hasil pengujian EIS menunjukkan komposisi silika 6% menghasilkan impedansi yang paling baik, dimana bentuk kurva *semicircle*, yang menunjukkan proses relaksasi ionik. Nilai resistansi yang dihasilkan masih cukup tinggi, dimana penambahan silika fly ash dapat meningkatkan stabilitas kimia, struktur internal, dan konduktivitas ionik membran. Sehingga, membran kitosan/LiOH terdispersi silika fly ash dapat digunakan sebagai salah satu elektrolit padat yang aman, dan efisien untuk aplikasi baterai lithium-ion.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis Mengucapkan terima kasih kepada kementerian Ristek/BRIN melalui Universitas Jenderal Soedirman melalui Pendanaan BLU Skim Riset Dasar Unsoed Tahun 2024.

DAFTAR PUSTAKA

- Barbosa, J. C., Gonçalves, R., Costa, C. M., & Lanceros-Méndez, S. (2022). Toward Sustainable Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Omega*, 7(17), 14457–14464. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01926>
- Berghuis, N. T., Zulfikar, M. A., & Wahyuningrum, D. (2020). Synthesis of Chitosan Based Composite Membrane Using Sol-Gel Method As Fuel Cell Membrane At High Temperature. *Al-Kimiya*, 7(1), 35–46.
- Borah, R., Hughson, F. R., Johnston, J., & Nann, T. (2020). On battery materials and methods. *Materials Today Advances*, 6, 100046. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100046>
- Kang, Q., Li, Y., Zhuang, Z., Wang, D., Zhi, C., Jiang, P., & Huang, X. (2022). Dielectric polymer based electrolytes for high-performance all-solid-state lithium metal batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 69, 194–204. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.01.008>
- Khuyen, N. Q., Kiefer, R., Zondaka, Z., Anbarjafari, G., Peikolainen, A. L., Otero, T. F., & Tamm, T. (2020). Multifunctionality of polypyrrole polyethyleneoxide composites: Concurrent sensing, actuation and energy storage. *Polymers*, 12(9), 1–14. <https://doi.org/10.3390/POLYM12092060>
- Kim, J. Y., Shin, D. O., Chang, T., Kim, K. M., Jeong, J., Park, J., Lee, Y. M., Cho, K. Y., Phatak, C., Hong, S., & Lee, Y. G. (2019). Effect of the dielectric constant of a liquid electrolyte on lithium metal anodes. *Electrochimica Acta*, 300, 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.113>
- Marf, A. S., Abdullah, R. M., & Aziz, S. B. (2020). Structural, morphological, electrical and electrochemical properties of PVA: CS-based proton-conducting polymer blend electrolytes. *Membranes*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/membranes10040071>
- Sari, K., Halifah, R., Fisika, J., & Jenderal, U. (2023). *Variation in Weight of Rice Husk Ash Using the Sol-Gel Method for Synthesis Silica Powder*.
- Sari, K., Setiabudi, A., Halifah, R., A'yun, N. A. Q., & Sunardin. (2022). Gugus Fungsi,

- Struktur Morfologi dan Konduktivitas Ionik Membran Polimer Elektrolit Padat Kitosan/LiOH/ZnO. *Prosiding Seminar Nasional Fisika*, 1(1), 190–199.
- Sari, K., Sunardi, S., Utomo, A. B. S., Toruan, P. L., Yulianti, E., & Mashadi, M. (2020). Sifat Optik Dan Permittivitas Listrik Membran Polimer Padat Kitosan/Peo. *Sainmatika: Jurnal Ilmiah Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam*, 17(2), 97. <https://doi.org/10.31851/sainmatika.v17i2.4987>
- Schweiger, L., Hogrefe, K., Gadermaier, B., Rupp, J. L. M., & Wilkening, H. M. R. (2022). Ionic Conductivity of Nanocrystalline and Amorphous Li₁₀GeP₂S₁₂: The Detrimental Impact of Local Disorder on Ion Transport. *Journal of the American Chemical Society*, 144(22), 9597–9609. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c13477>
- Shi, X., Esan, O. C., Huo, X., Ma, Y., Pan, Z., An, L., & Zhao, T. S. (2021). Polymer Electrolyte Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 85, 100926. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100926>
- Zhang, J., Ma, C., Liu, J., Chen, L., Pan, A., & Wei, W. (2016). Solid polymer electrolyte membranes based on organic / inorganic nanocomposites with star-shaped structure for high performance lithium ion battery. *Journal of Membrane Science*, 509, 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.049>