

BAB III

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui potensi cairan ionik cis-oleil-imidazolinium asetat sebagai pelarut dalam proses exfoliasi grafit menjadi grafena. Pelaksanaan penelitian ini dimulai pada bulan Januari sampai Juni tahun 2014. Tahap-tahap yang dilakukan dalam penelitian ini adalah sintesis cairan ionik, karakterisasi struktur cairan ionik, preparasi material grafit, proses exfolasi grafit dengan metode pelarutan (ultrasonikasi dan gelombang mikro) dan elektrokimia. Seluruh tahapan penelitian ini dilakukan di Laboratorium Riset Kimia Material Jurusan Pendidikan Kimia Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Pendidikan Indonesia. Karakterisasi struktur dan sifat material hasil penelitian tersebut, dilakukan di beberapa laboratorium. Karakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*, *Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis (TG-DTA)* dan *Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis)* dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik Instrumen FPMIPA UPI. Karakterisasi menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)* dilakukan di laboratorium Kimia Fisika dan Material ITB. Karakterisasi *Scanning Electron Microscope (FE-SEM)* di Hiroshima University dan *X-ray diffraction (XRD)* dilakukan di LIPI Bandung.

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan untuk tahapan preparasi dan sintesis cairan ionik cis-oleil-imidazolinium asetat, preparasi sampel grafit dan exfolasi sampel grafit menggunakan cairan ionik cis-oleil-imidazolinium-asetat antara lain : *microwave* LG 850W, alat-alat gelas, satu set alat refluks, pemanas mantel, termometer raksa, *magnetic stirrer*, pemanas listrik, corong Buchner, pompa vakum, satu set alat

Sendy Arfian Saputra, 2014

Potensi Cairan Ionik CIS-OLEIL-IMIDAZOLINIUM Asetat Sebagai Pelarut Dalam Proses Exfoliasi Grafit Menjadi Grafena

rotary evaporator, neraca analitik, aluminium foil, wrapping plastic, oven, alat ultrasonik, dan power supply.

Sendy Arfian Saputra, 2014

Potensi Cairan Ionik CIS-OLEIL-IMIDAZOLINIUM Asetat Sebagai Pelarut Dalam Proses Exfoliasi Grafit Menjadi Grafena

Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu | perpustakaan.upi.edu

Peralatan yang digunakan untuk karakterisasi yaitu Melting Point Apparatus (SHIMADZU), TG-DTA (SHIMADZU), FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400), EIS (LCR-Meter), UV-Vis (SHIMADZU), XRD (7000 SHIMADZU MAXIMA) dan SEM (S5000 20 kV).

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk sintesis cairan ionik *cis*-oleil-imidazolinium asetat dan proses exfoliasi grafit antara lain asam oleat-*cis ekstrak pure* (Merck), metil iodida p.a (Aldrich), dietilenatriamina p.a (Aldrich), metilen klorida teknis (Bratachem), etil asetat teknis (Bratachem), metanol teknis (Bratachem), perak asetat p.a. (CV. Agung Menara), membrane selulosa-nitrat 0.45 μ m (Schleicher & Schuell), grafit sintetis (PT. Rimi Perdana Teknik), dan grafit baterai baru dan limbah.

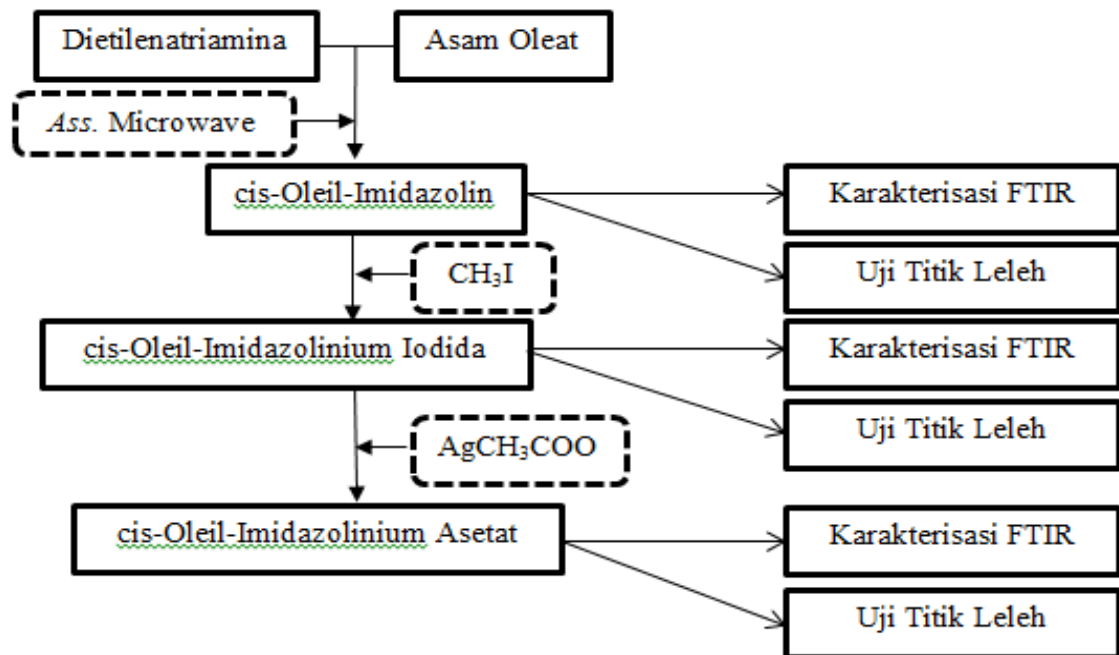
3.2 Metode Penelitian

Sistematika penelitian dibagi dalam empat tahap, yaitu preparasi (sintesis) cairan ionik *cis*-oleil-imidazolinium asetat, karakterisasi struktur cairan ionik *cis*-oleil-imidazolinium asetat, proses exfoliasi grafit dengan metode pelarutan dan elektrokimia menggunakan cairan ionik *cis*-oleil-imidazolinium asetat, dan tahap karakterisasi grafit sebelum dan sesudah proses exfoliasi dengan menggunakan cairan ionik *cis*-oleil-imidazolinium asetat.

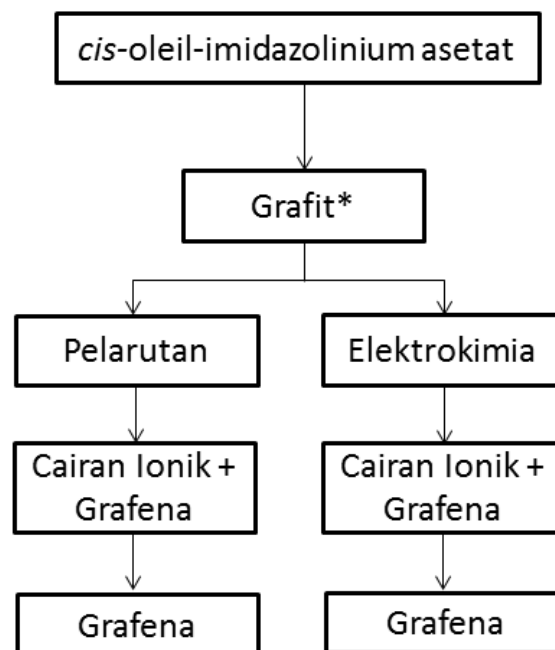
Secara keseluruhan penelitian dapat digambarkan seperti bagan alir pada **Gambar 3.1. dan 3.2.**

Sendy Arfian Saputra, 2014

Potensi Cairan Ionik CIS-OLEIL-IMIDAZOLINIUM Asetat Sebagai Pelarut Dalam Proses Exfoliasi Grafit Menjadi Grafena



Gambar 3.1. Proses Preparasi (Sintesis) Cairan Ionik cis-oleil-imidazolium-asetat



Sendy Arfian Saputra, 2014

Potensi Cairan Ionik CIS-OLEIL-IMIDAZOLINIUM Asetat Sebagai Pelarut Dalam Proses Exfoliasi Grafite Menjadi Grafena

<p>*Sumber Grafit : - Grafit Sintetik - Grafit Limbah Baterai - Grafit Baterai Baru</p>	<p>Karakterisasi : Titik Leleh, FTIR, XRD, SEM, TG-DTA, EIS, UV-Vis</p>
---	---

Gambar 3.2. Proses Exfoliasi Grafit menggunakan Cairan Ionik *cis*-oleil-imidazolinium asetat

3.3 Preparasi (Sintesis) *cis*-oleil-imidazolinium asetat

Sintesis cairan ionik *cis*-oleil-imidazolinium asetat dilakukan dengan mensintesis *cis*-imidazolin, metilasi-kuartenerisasi, dilanjutkan dengan proses pergantian anion. Sintesis *cis*-oleil-imidazolin dilakukan dengan metode yang merujuk pada penelitian Bajpai dan Tyagi (2008) menggunakan bantuan *microwave*, Sementara untuk mensintesis *cis*-oleil-imidazolinium Iodida digunakan metode refluks merujuk pada pengembangan yang dilakukan oleh Mudazkir (2008). Pergantian anion yang dilakukan memanfaatkan prinsip metatesis anion dan asam basa *Lewis* (Chen *et al*, 2007) untuk mensintesis *cis*-oleil-imidazolinium asetat.

3.3.1 Sintesis *cis*-oleil-imidazolin

Ke dalam gelas kimia *pyrex* berukuran 100 mL dimasukkan 20 mmol (2,06 gram) dietilenatriamina (DETA), 40 mmol (11,29 gram) asam lemak *cis*-oleat dan diaduk hingga merata. Campuran pereaksi diradiasi menggunakan *microwave* pada daya 800 watt selama 30 detik, kemudian didinginkan hingga mencapai suhu ruangan. Setelah mencapai suhu ruangan (25°C), campuran dipindahkan ke dalam labu dasar bulat leher tiga yang kemudian ditambahkan 80mL etil asetat dan dipanaskan hingga 40°C (titik didih etilasetat), selama 30 menit. Campuran yang didapat disaring dalam keadaan panas menggunakan corong buchner yang dihubungkan dengan pompa vakum, kemudian dipekatkan dengan *evaporator* untuk memisahkan pelarut etil asetat. Hasilnya dikarakterisasi dengan menggunakan instrumentasi FTIR dan di uji titik lelehnya.

Sendy Arfian Saputra, 2014

Potensi Cairan Ionik CIS-OLEIL-IMIDAZOLINIUM Asetat Sebagai Pelarut Dalam Proses Exfoliasi Grafit Menjadi Grafena

3.3.2 Sintesis cis-oleil-imidazolinium-Iodida

Sebanyak 1 mol (13,65 gram) *cis*-oleil-imidazolin ditambahkan metilen klorida hingga larut dan dimasukkan ke dalam labu dasar bulat leher tiga yang telah dilapisi dengan *aluminium foil*. kemudian ditambahkan 2 mol (6,17 gram) metil iodida. Selanjutnya campuran di refluks pada suhu konstan 40°C sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 4 jam. Hasilnya didinginkan hingga mencapai suhu ruangan, dan selanjutnya dikeringkan menggunakan *rotatory evaporator* pada suhu 80 °C selama 2 jam. Selanjutnya dilakukan pengeringan didalam lemari asam. Hasilnya dikarakterisasi menggunakan instrumentasi FTIR dan diuji titik lelehnya.

3.3.3 Sintesis cis-oleil-imidazolinium asetat

Sebanyak 10 mmol (7,4390 gram) *cis*-oleil imidazolinium iodida dimasukkan ke dalam gelas kimia yang telah dibungkus oleh *aluminium foil* kemudian dilarutkan dalam 100 mL metanol dan ditambahkan 10 mmol (1,67 gram) AgCH₃COO. Campuran diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 4 jam. Hasil yang diperoleh didekantasi, disaring menggunakan membran selulosa-nitrat (PTFE). Pelarut pada filtrat kemudian diuapkan dengan cara disimpan di dalam lemari asam hingga jenuh. Hasil yang diiperoleh dikarakterisasi menggunakan instrumentasi FTIR dan diuji titik lelehnya.

3.4 Proses Exfoliasi Grafit menggunakan Cairan Ionik cis-oleil-imidazolinium asetat

3.4.1 Preparasi Grafit

Sampel grafit yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari 3 macam, yaitu grafit sintetik, grafit baterai baru dan grafit limbah baterai. Grafit sintetik telah berbentuk serbuk halus. Sampel grafit baterai baru dan limbah baterai

Sendy Arfian Saputra, 2014

Potensi Cairan Ionik CIS-OLEIL-IMIDAZOLINIUM Asetat Sebagai Pelarut Dalam Proses Exfoliasi Grafit Menjadi Grafena

diambil dari elektroda baterai. Elektroda tersebut dibersihkan kemudian di *grinding* menggunakan lumpang & alu sampai berbentuk serbuk halus. Ketiga sampel grafit, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 40⁰C. Sampel grafit yang telah kering disaring menggunakan penyaring berukuran 100 mesh.

3.4.2 Proses Exfoliasi Grafit Menggunakan Metode Pelarutan

Proses exfoliasi yang pertama digunakan metode pelarutan. Sebanyak 1 gram cairan cis-oleil-imidazolinium asetat masing-masing dimasukkan kedalam 5 buah botol vial. Ketiga sampel grafit (sintetik, baterai baru dan limbah baterai) ditimbang dengan komposisi masing-masing 0,1% ; 0,5% ; 1% ; 1,5 % dan 2% dari total masa cairan ionik (1 gram) yang digunakan. Botol vial yang telah berisi cairan ionik cis-oleil-imidazolinium asetat dimasukkan kedalam alat ultrasonik kemudian sedikit demi sedikit sampel grafit dimasukkan kedalam botol vial tersebut. Campuran tersebut diberi energi ultrasonik selama 1-2 jam. Campuran hasil dari proses sonikasi kemudian dimasukkan kedalam *oven microwave* yang diset pada daya yang rendah sebesar 100 watt. Selama pemanasan dalam *microwave*, botol vial yang berisi campuran tersebut dikeluarkan, dikocok, dan dimasukkan kembali ke dalam microwave sampai serbuk grafit tersebut melarut seluruhnya.

3.4.3 Proses Exfoliasi Grafit Menggunakan Metode Elektrokimia

Proses exfoliasi yang kedua digunakan metode elektrokimia. Metode ini menggunakan sampel grafit (sintetik, limbah baterai dan baterai baru) sebagai elektroda sementara cairan ionik cis-oleil-imidazolinium-asetat dan air sebagai elektrolitnya. Sampel grafit di buat pelet sebelum digunakan sebagai elektroda.

Sampel grafit (elektroda) di jepit menggunakan penjepit yang telah dihubungkan dengan kabel. Kemudian dimasukkan kedalam elektrolit yang berisi cairan ionik dan air dengan komposisi 1 : 1. Tegangan statis (arus DC) sebesar

Sendy Arfian Saputra, 2014

Potensi Cairan Ionik CIS-OLEIL-IMIDAZOLINIUM Asetat Sebagai Pelarut Dalam Proses Exfoliasi Grafit Menjadi Grafena

15 volt diaplikasikan pada kedua elektroda grafit. Pada kondisi arus listrik yang mengalir, anoda akan terkorosi sehingga akan timbul endapan hitam. (liu, et al, 2008). Campuran kemudian dipisahkan dengan cara di sentrifuse pada 15000 rpm. Campuran kemudian disaring untuk mendapatkan endapan grafit hasil exfoliasi. (Jiong, 2009).

3.5 Tahapan Karakterisasi

Pengaruh proses exfoliasi grafit menggunakan cairan ionik cis-oleil-imidazolinium asetat dikaji pada batasan gugus fungsi, struktur permukaan, kristalinitas & indeks kristalinitasnya dan nilai konduktivitas. Analisis gugus fungsi grafit menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Analisis kristalinitas dan Indeks kristalinitas grafit menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Analisis struktur permukaan grafit menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Analisis transisi elektronik dilakukan dengan menggunakan *ultraviolet-Visible (UV-Vis)*. Analisis dekomposisi termal grafit dilakukan menggunakan *Thermogravimetric Differential Thermal Analysis* (TG-DTA). Sementara untuk pengukuran nilai konduktivitas menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Semua proses karakterisasi tersebut bertujuan untuk membandingkan sampel grafit sebelum dan sesudah proses exfoliasi sehingga dapat diketahui pengaruh cairan ionik cis-oleil-imidazolinium asetat terhadap proses exfoliasi grafit.

3.5.1 Karakterisasi Struktur

3.5.1.1 Analisis *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Karakterisasi menggunakan FTIR bertujuan untuk membandingkan spektra sebelum dan sesudah proses exfoliasi grafit menggunakan cairan ionik cis-oleil-imidazolinium asetat. Analisis ini menggunakan instrumentasi FTIR-8400 merk SHIMADZU. Gugus fungsional dari spektra FTIR yang dihasilkan memberikan

Sendy Arfian Saputra, 2014

Potensi Cairan Ionik CIS-OLEIL-IMIDAZOLINIUM Asetat Sebagai Pelarut Dalam Proses Exfoliasi Grafit Menjadi Grafena

informasi kekhasan pola spektra FTIR dari gugus fungsional yang ada dalam sampel grafit sebelum dan sesudah proses exfoliasi. Berdasarkan spektra yang dihasilkan tersebut, akan diperoleh adanya kesesuaian ataupun perbedaan puncak dari gugus fungsi yang teramati dalam spektra tersebut sehingga perubahan struktur grafit sebelum dan sesudah proses exfoliasi dapat dijelaskan.

3.5.1.2 Analisis X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui kesesuaian dan perubahan struktur dari grafit sebelum dan sesudah proses exfoliasi menggunakan *cis-oleil-imidazolinium-asetat*. Kesesuaian struktur tersebut dapat dilihat dari nilai indeks kristalinitas, ukuran kristalin, dan jarak antar *layer* dari sampel grafit tersebut. Analisis ini menggunakan instrumentasi *X-Ray Diffraction (XRD) 7000 SHIMADZU MAXIMA*.

Data Indeks kristalinitas, ukuran kristalin, dan jarak antar *layer* dari sampel grafit sebelum dan sesudah exfoliasi akan menjelaskan pengaruh cairan ionik *cis-oleil-imidazolinium-asetat* terhadap proses exfoliasi grafit tersebut. Indeks kristalinitas, ukuran kristalin, dan jarak antar *layer* dari sampel dihitung dengan menggunakan persamaan berikut :

- a. Persamaan % indeks kristalinitas :

$$CI (\%) = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\%$$

Keterangan : I_c adalah Intensitas kristalin dan I_a adalah Intensitas Amorf (Yue,2007) .

- b. Persamaan pengukuran ukuran kristalin (menggunakan persamaan *Scherrer*) :

$$L_c = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Keterangan : L_c = ukuran kristalin (nm) K = Faktor koreksi
 λ = panjang gelombang *X-Ray* yang digunakan (nm)

Sendy Arfian Saputra, 2014

Potensi Cairan Ionik CIS-OLEIL-IMIDAZOLINIUM Asetat Sebagai Pelarut Dalam Proses Exfoliasi Grafit Menjadi Grafena

β = sudut koreksi pada setengah luas daerah puncak maksimum (radian)

θ = sudut difraksi *Bragg* (Ferret, 1998)

c. Persamaan pengukuran jarak antar layer pada struktur grafit dan grafena :

$$n \lambda = 2d_{002} \sin \theta$$

Keterangan : n = Orde refleksi

λ = Panjang gelombang sinar-x yng digunakan (nm atau Å)

d_{002} = Jarak antar layer pada kristal grafit (nm atau Å)

Θ = Sudut difraksi Bragg

3.5.1.3 Analisis *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Karakterisasi menggunakan SEM bertujuan untuk mengetahui morfologi struktur permukaan dari grafit sebelum dan sesudah proses exfoliasi dengan *cis-oleil-imidazolinium-asetat*. Analisis ini menggunakan SEM S5000 20 kV dengan pembesaran 10-100.000 kali. Analisis ini menunjukkan gambaran secara mikroskopis grafit hasil exfoliasi. Keberhasilan exfoliasi grafit menggunakan *cis-oleil-imidazolinium-asetat* ditunjukkan dengan terpisahnya *layer* grafena dari tumpukannya sebagai unit penyusun grafit.

3.5.1.3 Analisis *Ultraviolet – Visible* (UV-Vis)

Analisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis dilakukan untuk mengetahui serapan maksimum dan transisi elektronik grafit dan grafena/cairan ionik yang telah di larutkan dalam etanol. Analisis ini dilakukan pada rentang panjang gelombang 200-400 nm. Analisis ini juga digunakan untuk mengetahui homogenitas dan kelarutan dari grafena/cairan ionik dalam etanol supaya tidak terjadi agregasi kembali partikel grafit yang telah terexfoliasi.

3.5.2 Karakterisasi Fisiko-Kimia

Sendy Arfian Saputra, 2014

Potensi Cairan Ionik CIS-OLEIL-IMIDAZOLINIUM Asetat Sebagai Pelarut Dalam Proses Exfoliasi Grafit Menjadi Grafena

sebagai fungsi dari suhu maupun waktu direkam secara otomatis. Sementara pada DTA diukur perbedaan suhu (ΔT) antara suhu sampel dengan suhu material rujukan yang inert (Setiabudi, 2012). Jadi analisa TG-DTA dalam penelitian ini digunakan untuk mengetahui suhu dekomposisi dari grafit sebelum dan sesudah proses exfoliasi menggunakan cairan ionik.

Pada prinsipnya, sampel dengan berat beberapa miligram dipanaskan pada laju konstan (berkisar 1-20°C/menit) hingga suhu tertentu dalam aliran gas N_2 , dimulai dari suhu 50°C – 1000°C. Pengujian TG-DTA ini dilakukan di laboratorium kimia instrumen FPMIPA UPI Bandung dengan menggunakan alat TG-DTA SHIMADZU tipe DTG-60H.

Sendy Arfian Saputra, 2014

Potensi Cairan Ionik CIS-OLEIL-IMIDAZOLINIUM Asetat Sebagai Pelarut Dalam Proses Exfoliasi Grafit Menjadi Grafena

Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu | perpustakaan.upi.edu