

# PENCIRIAN ELEKTROLIT POLIMER PEPEJAL POLI(PROPILENA GLIKOL)-blok-POLI(L-ASID LAKTIK) DENGAN CECAIR IONIK 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIUM KLORIDA

Siti Sarah Hazwanee Zulkepli<sup>1</sup>, Nur Hasyareeda Hassan<sup>2</sup>, Farah Hannan Anuar<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Jabatan Sains Kimia, Fakulti Sains dan Teknologi,

<sup>2</sup>Pusat Penyelidikan Polimer, Fakulti Sains dan Teknologi,

Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

\*Pengarang utama: farahhannan@ukm.edu.my

## Abstrak

Elektrolit polimer pepejal (EPP) berasaskan poli(propilena glikol)-blok-poli(L-asid laktik) (PPG-PLLA) sebagai hos polimer dan 1-butil-3-metilimidazolium klorida, [Bmim]Cl sebagai cecair ionik dihasilkan dan dicirikan dalam kajian ini. Agen gandingan heksametilena diisosianat dan mangkin timah(II)-etilheksanoat turut digunakan dalam penyediaan EPP. Sampel telah disediakan dengan kaedah pengacuanan larutan dan [Bmim]Cl divariasi dari 0 hingga 50 bt.%. Kesan penambahan [Bmim]Cl telah dikaji ke atas interaksi kimia, kekonduksian ionik, kekristalan dan morfologi bagi EPP PPG-PLLA/[Bmim]Cl. Analisis spektroskopi jelmaan Fourier inframerah menunjukkan anjakan nombor gelombang kumpulan berfungsi C=O, C-O dan regangan CH<sub>3</sub>-N bagi hos polimer yang menunjukkan berlakunya interaksi antara hos polimer dan cecair ionik. Analisis kekonduksian ionik EPP PPG-PLLA mencapai nilai yang tertinggi iaitu  $1.22 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> pada 20 bt.% [Bmim]Cl. Peratus kehabluran PPG-PLLA dapat diperhatikan berkurang dengan penambahan cecair ionik melalui analisis pembelauan sinar-X. Analisis morfologi menunjukkan dengan kehadiran cecair ionik, EPP mempunyai permukaan yang lebih homogen.

**Kata Kunci:** Elektrolit polimer pepejal, poli(propilena glikol), poli(L-asid laktik), cecair ionik, kekonduksian ionik

## Abstract

Solid polymer electrolyte (SPE) based on poly(propylene glycol-block)-poly(L-lactic acid) (PPG-PLLA) as a polymer host and 1-butyl-3-metilimidazolium chloride, [Bmim]Cl as ionic liquid is prepared and characterised in this research. Hexamethylene diisocyanate as coupling agent and stannous(II)-ethylhexanoate catalyst were also used in the preparation of SPE. The sample was prepared by solution casting and [Bmim]Cl was varied from 0 to 50 wt.%. The effect of the addition of [Bmim]Cl was studied on the chemical interaction, ionic conductivity, crystallinity and morphology of PPG-PLLA/[Bmim]Cl. Fourier transform infrared spectroscopy analysis showed a shift in the wavenumbers for C=O, C-O and CH<sub>3</sub>-N functional groups stretchings which indicate the occurrence of interaction between polymer host and ionic liquid. Ionic conductivity of PPG-PLLA SPE achieved the highest value of  $1.22 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> at 20 wt.% [Bmim]Cl. The reduction in the percentage crystallinity of PPG-PLLA by the addition of ionic liquid can be observed through X-ray diffraction analysis. Morphological analysis showed that at the presence of ionic liquid, the SPE exhibited more homogenous surfaces.

**Keywords:** Solid polymer electrolyte, poly(propylene glycol), poly(L-lactic acid), ionic liquid, ionic conductivity

## Pengenalan

Elektrolit polimer pepejal (EPP) adalah pepejal yang mengandungi hos polimer dan garam. Kajian terhadap EPP bermula dengan pembuktian pengaliran ion oleh kompleks polimer poli(etilena oksida), PEO-garam oleh Fenton et al. pada 1973 dan Wright pada 1975. Dalam aplikasi bateri ion litium, usaha telah ditumpukan kepada peningkatan kekonduksian ion, kekuatan mekanik dan kestabilan terma. Elektrolit dalam bentuk pepejal adalah lebih sesuai digunakan dalam sistem bateri litium (Armand et al. 1978). Walau bagaimanapun, kajian-kajian yang dijalankan sehingga kini masih perlu penambahbaikan terutama dalam menghasilkan elektrolit polimer pepejal yang baik dan berkualiti tinggi. Kajian berkaitan EPP lebih

diberi perhatian dalam penggunaan bateri disebabkan kelebihannya berbanding elektrolit cecair seperti lebih stabil, lebih fleksibel, tiada kebocoran dan mempunyai rintangan haba yang baik. Antara kelebihan EPP yang lain adalah julat suhu operasi yang luas, kurang meruap, mudah untuk dikendali dan kekonduksian ionik yang tinggi pada suhu yang optimum (Noor et al. 2010).

Poli(etilena glikol) (PEG) atau poli(etilena oksida) (PEO) telah dikaji secara meluas dan merupakan salah satu polimer yang paling kerap digunakan dalam penghasilan EPP. Disebabkan PEG bersifat separa hablur, kekonduksian ionik yang tinggi sukar diperolehi. Pengkopolimeran antara polimer amorfus poli(D,L-laktida) dengan PEG telah dijalankan untuk memperbaik kekonduksian ionik. Pendopan hos polimer dengan 25 bt.% litium iodida menghasilkan kekonduksian ionik yang optimum iaitu  $4.16 \times 10^{-6}$  S cm $^{-1}$  pada suhu bilik (Tan et al. 2014). Kaedah lain untuk menghasilkan EPP dengan kekonduksian tinggi ialah memilih polimer dengan struktur yang hampir sama dengan PEG, contohnya poli(propilena glikol) (PPG). PPO mempunyai struktur tulang belakang yang sama seperti PEO, dan elektrolit PPO adalah amorfus. Penggunaan PPG yang mempunyai  $T_g$  60-75°C pada julat berat molekul dari 150 g/mol kepada 4000 g/mol tidak memenuhi ciri-ciri untuk mendapatkan filem EPP yang baik (Piorkowska et al. 2006).

Pendekatan lain adalah mengubah suai polimer untuk membentuk kopolimer blok, kopolimer cabang atau rangkaian taut silang untuk mengurangkan kehabluran dan menambah baik fleksibiliti rantai. Maka poli(L-asid laktik) (PLLA) diterokai untuk penghasilan EPP yang mempunyai sifat fizikal yang lebih baik. Polimer yang boleh terurai telah dipilih supaya tidak mencemarkan alam sekitar (Chew et al. 2013). PLA merupakan termoplastik rapuh yang mempunyai kekuatan dan modulus yang tinggi, tetapi kekonduksian ionik yang rendah. Namun begitu, kajian menggunakan EPP PPG-PLLA/etilena karbonat/LiClO<sub>4</sub> menunjukkan kekonduksian ionik bernilai  $4.59 \times 10^{-5}$  S cm $^{-1}$  (Manap et al. 2019).

1-Butil-3-metilimidazolium klorida, [Bmim]Cl dipilih sebagai cecair ionik yang akan digunakan bersama larutan polimer kerana keserasian dan keupayaan untuk mlarutkan biopolimer. Nilai kekonduksian ionik [Bmim]Cl yang tinggi amat penting untuk berfungsi sebagai pembawa cas dalam sistem. [Bmim]Cl bukan sahaja bertindak sebagai pembawa cas malah sebagai pemplastik dengan fasa amorfus (Shamsudin et al. 2015). Kegunaan pemplastik seperti etilena karbonat, propilena karbonat, dimetilena karbonat dan dietilena karbonat mendorong kepada beberapa masalah seperti mudah terbakar serta mudah meruap. Oleh itu, cecair ionik yang lebih stabil secara kimia dan tidak meruap digunakan untuk menggantikan pemplastik dalam penyediaan elektrolit polimer pepejal, contohnya [Bmim]Cl yang mempunyai kestabilan elektrokimia bernilai 2.5V (Giridhar et al. 2007). Penggunaan [Bmim]Cl dalam polimer elektrolit bukan hanya dapat meningkatkan kekonduksian ionik dan fasa amorfus dalam elektrolit tetapi juga meningkatkan kestabilan elektrokimia polimer elektrolit.

Dalam kajian ini, filem elektrolit polimer pepejal kopolimer berasaskan PPG-PLLA dengan cecair ionik, [Bmim]Cl dihasilkan dan kesan penambahan [Bmim]Cl terhadap interaksi, kekonduksian ionik dan morfologi EPP PPG-PLLA dikaji melalui spektroskopi jelmaan Fourier inframerah (FTIR), spektroskopi impedans elektrokimia (EIS), pembelauan sinar-X (XRD) dan analisis mikroskopi imbasan elektron (SEM).

## Bahan dan Kaedah

### Bahan Kimia

Bahan-bahan kimia yang digunakan untuk menghasilkan elektrolit polimer pepejal adalah poli(L-asid laktik) (PLLA) (ESUN, China), poli(propilena glikol) (PPG, M<sub>n</sub> 4000) dan timah(II)-etilheksanoat (Sn(Oct)<sub>2</sub>, Sigma Aldrich Sdn Bhd), 1-butil-3-metilimidazolium klorida ([Bmim]Cl, Behn Meyer), 1,6-heksametilena diisosianat (HMDI, Merck) dan diklorometana (DCM, R&M Chemicals). Bahan-bahan kimia tersebut digunakan secara terus tanpa proses penulenan.

### Sintesis PPG-PLLA

Hos polimer PPG-PLLA disintesis berpandukan kepada kajian terdahulu yang menggunakan nisbah berat PPG:PLLA sebanyak 60:40 bt.% (Manap et al. 2019). PLLA (0.8 g) dicampurkan ke dalam 20 mL DCM dan dikacau selama 2 jam bagi menghasilkan larutan yang homogen. Kemudian, PPG (1.2 g) ditambah ke dalam larutan PLLA diikuti dengan HMDI (0.14 g) dan Sn(Oct)<sub>2</sub> (0.075 g). Larutan dikacau selama 2 jam pada suhu 45°C untuk tindak balas pembentukan PPG-PLLA. Akhir sekali, larutan yang mengandungi PPG-PLLA disejukkan ke suhu bilik.

### Penghasilan Filem Elektrolit Pepejal PPG-PLLA/[Bmim]Cl

Penyediaan garam [Bmim]Cl dilakukan didalam kebuk vakuum bersarung tangan (*vacuum glove box*). Penambahan garam ke dalam larutan PPG-PLLA dilakukan di bawah gas nitrogen. Berikut merupakan langkah penyediaan EPP PPG-PLLA/10%[Bmim]Cl (Lajur 2 dalam Jadual 1). Sebanyak 0.2 g [Bmim]Cl dicampur dengan larutan PPG-PLLA dan dikacau selama 2 jam pada suhu bilik. Larutan yang dihasilkan dituang ke dalam acuan petri Teflon sebelum dibiar hingga kering. Filem yang terbentuk diasangkan dan dikeringkan dalam keadaan vakum.

Langkah ini diulang dengan menggunakan peratus berat (%) [Bmim]Cl berbeza seperti yang disenaraikan dalam Jadual 1 iaitu 0, 10, 20, 30, 40 dan 50 %. Kaedah ini menghasilkan filem EPP dengan ketebalan 0.15-0.33 mm.

Jadual 1. EPP PPG-PLLA dengan berat [Bmim]Cl yang berbeza

Sampel	[Bmim]Cl (g)
PPG-PLLA	0.0
PPG-PLLA/10%[Bmim]Cl	0.2
PPG-PLLA/20%[Bmim]Cl	0.4
PPG-PLLA/30%[Bmim]Cl	0.6
PPG-PLLA/40%[Bmim]Cl	0.8
PPG-PLLA/50%[Bmim]Cl	1.0

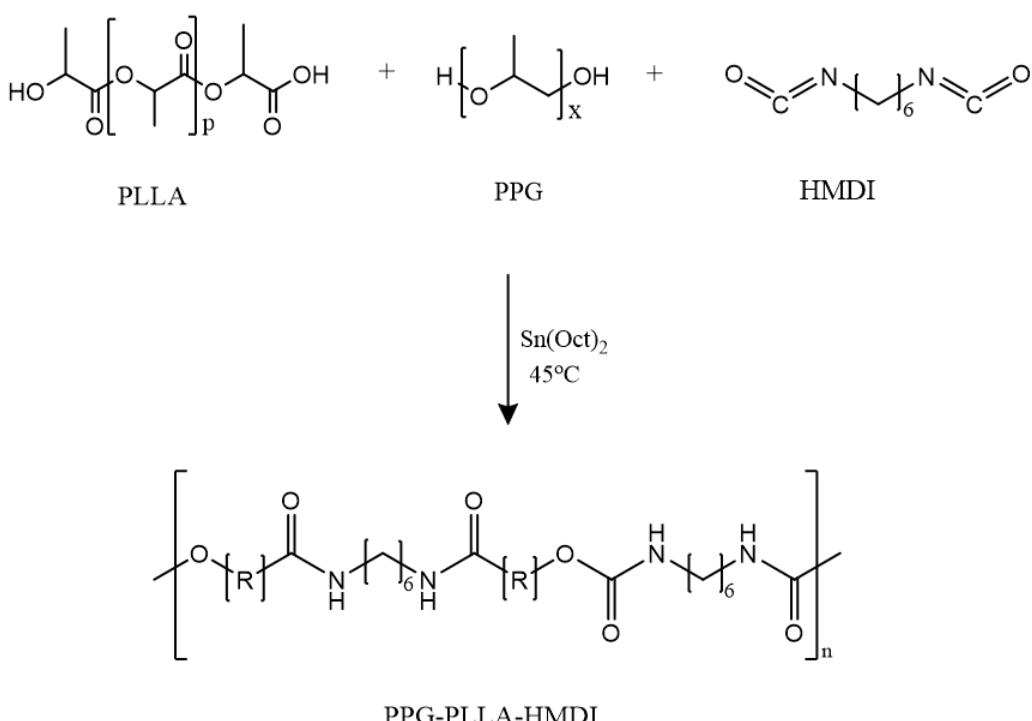
### Pencirian

Analisis FTIR dilakukan menggunakan spektrometer Perkin Elmer Spectrum 2000. Sampel dianalisis pada nombor gelombang 4000 hingga 650 cm<sup>-1</sup>. Analisis EIS dijalankan menggunakan HIOKI 3522 LCR Hi-tester berfrekuensi 50 Hz - 50 MHz. Sampel terlebih dahulu ditebus kepada bentuk filem bulat menggunakan penebus Kits-holes Falcon dan diapit di antara dua elektrod (luas permukaan 1.7671 cm<sup>2</sup>). Tiga sampel dianalisis dan bacaan EIS diambil sebanyak tiga kali bagi setiap sampel. Nilai kekonduksian ion ( $\sigma$ ) dikira menggunakan persamaan  $\sigma = t / R_b \cdot A$ , di mana  $t$  ialah ketebalan filem (cm),  $A$  adalah luas permukaan filem yang bersentuhan dengan elektrod (cm<sup>2</sup>) dan  $R_b$  ialah rintangan pukal (Ω). Analisis XRD dilakukan menggunakan Bruker AXS D8 Advance. Analisis dijalankan pada sudut pembelauan ( $2\theta$ ) 5° hingga 60° dengan kadar imbasan 0.05° per saat pada suhu bilik. Analisis SEM dilakukan menggunakan Leo 1450 VP SEM.

### Keputusan dan Perbincangan

#### Sintesis Hos Polimer PPG-PLLA

EPP PPG-PLLA dengan menggunakan nisbah berat PPG:PLLA yang malar iaitu 60:40 disediakan dengan menggunakan kaedah pengacuanan larutan. Skema tindak balas bagi sintesis polimer PPG-PLLA adalah seperti Rajah 1. Dalam kajian ini, PU dihasilkan berikutan penggunaan HMDI di mana isosianat bertindak balas dengan kumpulan hidroksil di kedua-dua hujung rantai PLLA atau PPG untuk menghasilkan ikatan uretana. Tindak balas yang berulang membentuk polieter-poliesther poliuretana di mana rantai PPG dan/atau PLLA dihubungkan oleh HMDI. Maka, PU yang mengandungi rangkaian uretana (-NHCO) dalam struktur molekul dihasilkan daripada tindak balas antara -OH dengan -NCO. Kewujudan kumpulan berfungsi baru uretana di dalam hasil tindak balas ditentukan menggunakan analisis FTIR yang akan diterangkan di dalam bahagian seterusnya.



R = PPG atau PLLA

Rajah 1. Tindak balas bagi penghasilan kopolimer PPG-PLLA

### Sifat Elektrolit Polimer

Komposisi PPG-PLLA bernisbah 60:40 digunakan untuk penyediaan EPP manakala peratus berat cecair ionik divariasikan pada 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % dan 50 %. Sampel-sampel EPP yang dihasilkan adalah berbentuk filem nipis lut Cahaya dengan permukaan yang rata dan fleksibel. Namun begitu, liang-liang terbentuk pada permukaan filem PPG-PLLA/50%[Bmim]Cl. Rajah 2 menunjukkan EPP PPG-PLLA/20%[Bmim]Cl.



Rajah 2. Filem EPP PPG-PLLA/20%[Bmim]Cl

### Analisis Spektroskopi Jelmaan Fourier Inframerah

Analisis FTIR digunakan bagi mengenal pasti struktur uretana yang terbentuk selepas tindak balas dan kesan penambahan [Bmim]Cl terhadap kumpulan berfungsi utama dalam hos polimer. Nombor gelombang bagi kumpulan berfungsi untuk spektrum PPG, PLLA dan PPG-PLLA dirumuskan dalam Jadual 2. Spektrum FTIR bagi PPG-PLLA menunjukkan kombinasi puncak serapan bagi PPG dan PLLA. Puncak yang diberi

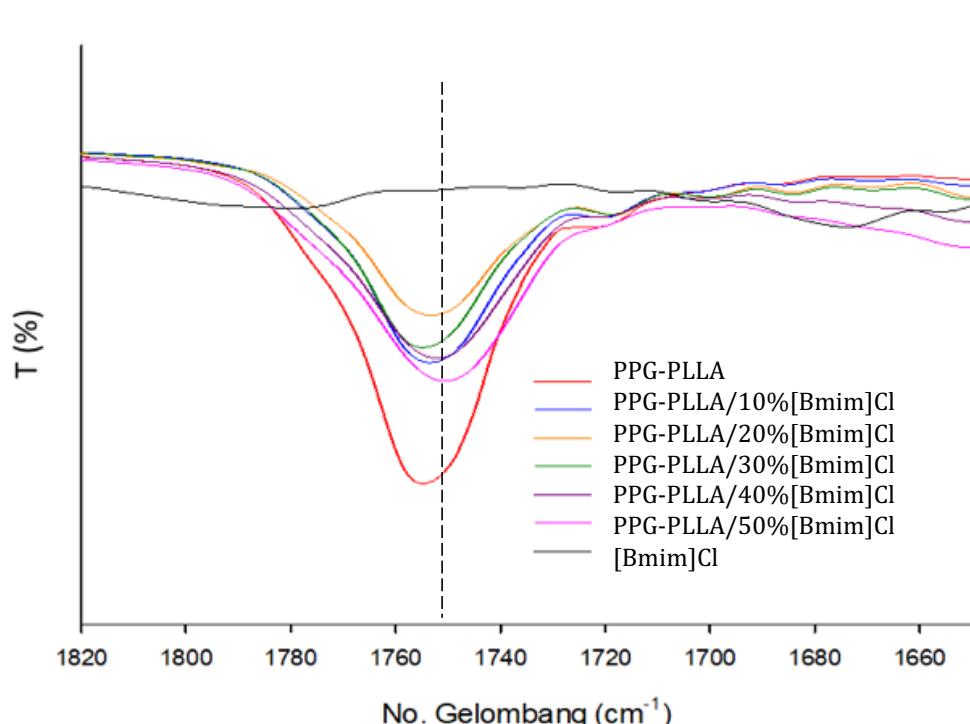
perhatian adalah puncak bagi kumpulan berfungsi C-O, C=O, N-H dan C-H. Puncak kumpulan berfungsi C-O muncul pada nombor gelombang  $1090\text{ cm}^{-1}$  bagi spektrum PPG,  $1082\text{ cm}^{-1}$  bagi spektrum PLLA dan sekitar  $1085\text{ cm}^{-1}$  bagi spektrum PPG-PLLA. Puncak kumpulan berfungsi C=O diperhatikan pada  $1744\text{ cm}^{-1}$  (PLLA) dan  $1753\text{ cm}^{-1}$  (PPG-PLLA). Seterusnya, puncak baru kumpulan berfungsi N-H uretana muncul pada nombor gelombang  $1577\text{ cm}^{-1}$  (PPG-PLLA). Ini menunjukkan berlakunya tindak balas pemanjangan rantai di antara PLLA dan PPG dengan menggunakan agen gandingan HMDI. Regangan C-H bagi  $\text{CH}_3$  dapat diperhatikan sekitar  $2850$  sehingga  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

Jadual 2. Nombor gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) bagi kumpulan berfungsi untuk spektrum PPG, PLLA dan PPG-PLLA

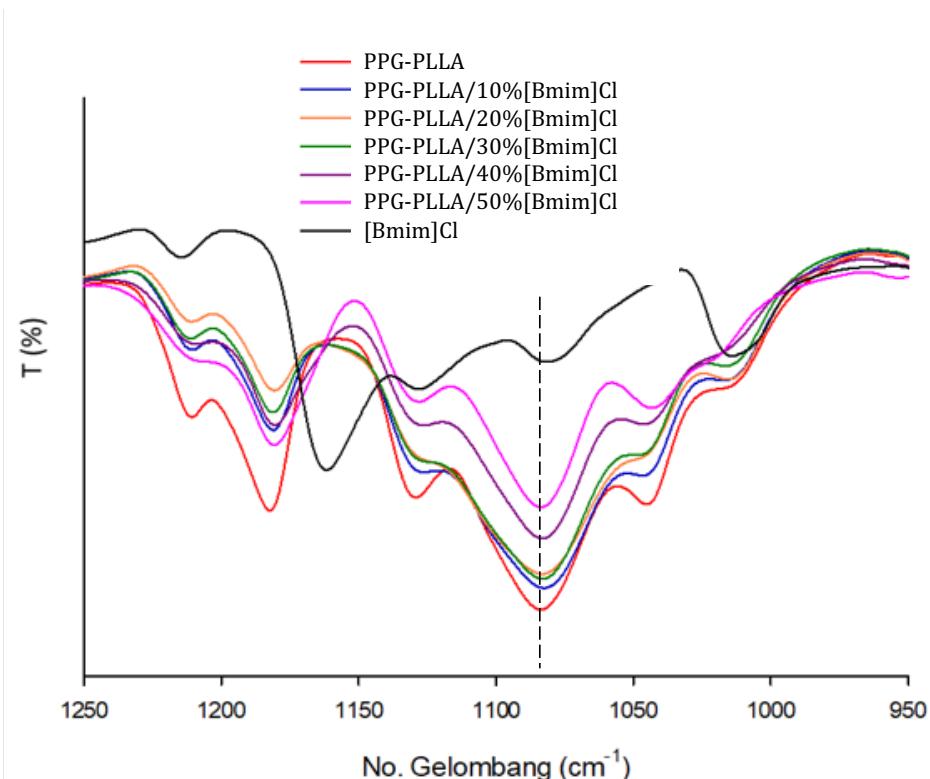
<b>Polimer / no. gelombang</b>	<b>C-H (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>C=O (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>N-H (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>C-O (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
<b>PPG</b>	2859, 2926, 2970	-	-	1090
<b>PLLA</b>	2844, 2922, 3000	1744	-	1082
<b>PPG-PLLA</b>	2862, 2926, 2965	1753	1577	1753

Rajah 3 menunjukkan spektrum FTIR dalam julat nombor gelombang  $1820\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$  bagi kumpulan berfungsi C=O bagi sampel PPG-PLLA/[Bmim]Cl dengan pelbagai peratus berat [Bmim]Cl. Apabila terdapat penambahan [Bmin]Cl, anjakan maksimum bagi puncak C=O dapat diperhatikan dari  $1755\text{ cm}^{-1}$  ke  $1743\text{ cm}^{-1}$ . Pemerhatian ini selari dengan kajian terdahulu (Manap et al. 2016) dalam sistem EPP PPG-PLLA/etilena karbonat/LiClO<sub>4</sub> yang melaporkan terdapat anjakan bagi kumpulan C=O dan C-O. Rajah 4 pula menunjukkan puncak kumpulan berfungsi C-O yang wujud dalam segmen PLLA dan PPG. Apabila terdapat penambahan [Bmim]Cl pada 10 hingga 50 %, anjakan maksimum berlaku dari  $1084\text{ cm}^{-1}$  ke  $1076\text{ cm}^{-1}$ . Anjakan yang berlaku bagi kedua-dua kumpulan berfungsi ini menunjukkan terdapat interaksi di antara cecair ionik dan polimer induk melalui ion imidazolium dengan atom oksigen dalam struktur PPG-PLLA untuk membentuk kompleks polimer-garam melalui ikatan koordinat.

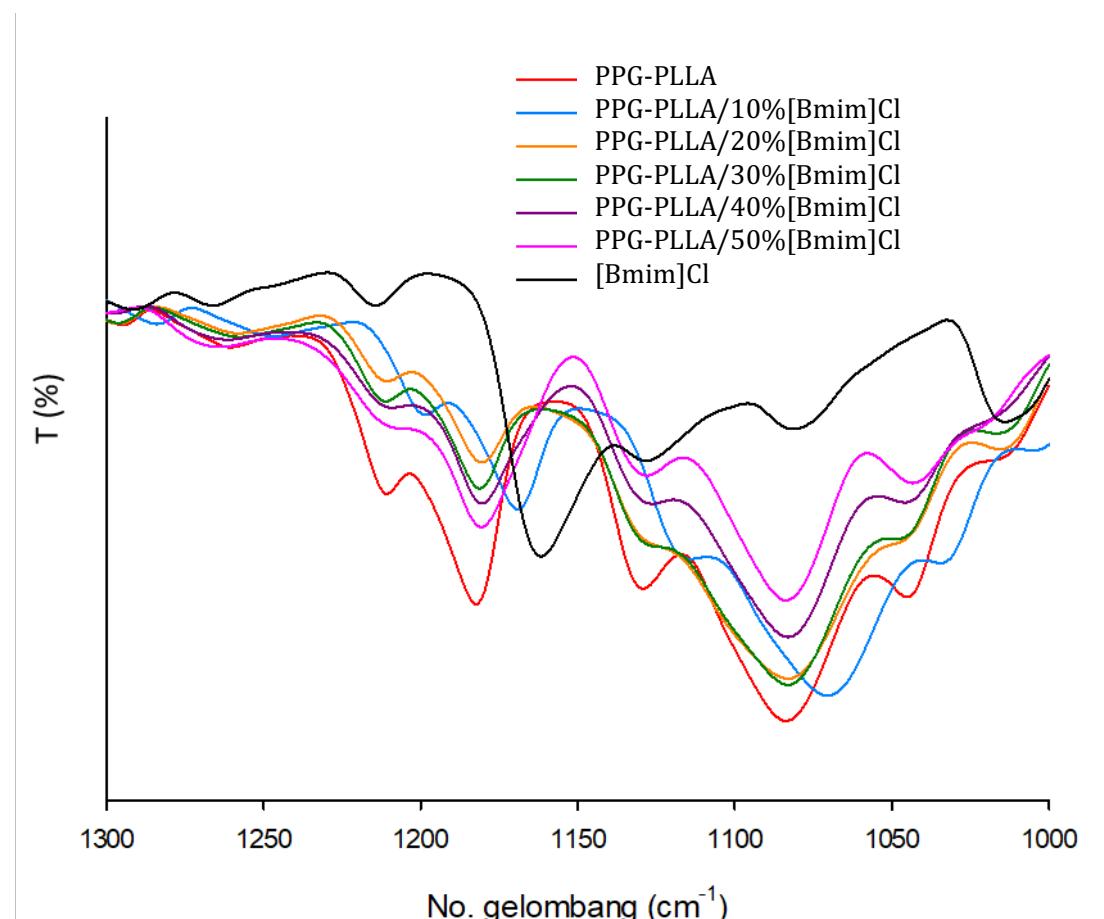
Kehilangan mod regangan C-Cl [Bmim] Cl pada  $790\text{ cm}^{-1}$  juga dapat diperhatikan. Ini menunjukkan pemisahan klorida dari [Bmim]Cl dan berinteraksi dengan polimer sebagai ion klorida (Jumaah et al. 2014). Hidrogen kedudukan C2 pada [Bmim]<sup>+</sup> merupakan hidrogen yang paling berasid (Avent et al. 1994) dan mempunyai kecenderungan yang tinggi untuk menderma hidrogen untuk membentuk ikatan hidrogen dengan C-O dan C=O. Interaksi yang berlaku menyebabkan anjakan puncak regangan CH<sub>3</sub>-N dari nombor gelombang  $1181\text{ cm}^{-1}$  kepada  $1169\text{ cm}^{-1}$  yang dapat diperhatikan pada Rajah 5 seperti kajian terdahulu (Liew et al. 2014).



Rajah 3. Spektrum FTIR EPP PPG-PLLA dengan pelbagai peratus berat [Bmim]Cl pada julat nombor gelombang kumpulan berfungsi C=O



Rajah 4. Spektrum FTIR EPP PPG-PLLA dengan pelbagai peratus berat [Bmim]Cl pada julat nombor gelombang kumpulan berfungsi C-O



Rajah 5. Spektrum FTIR EPP PPG-PLLA dengan pelbagai peratusan berat [Bmim]Cl pada julat nombor gelombang kumpulan berfungsi C-N

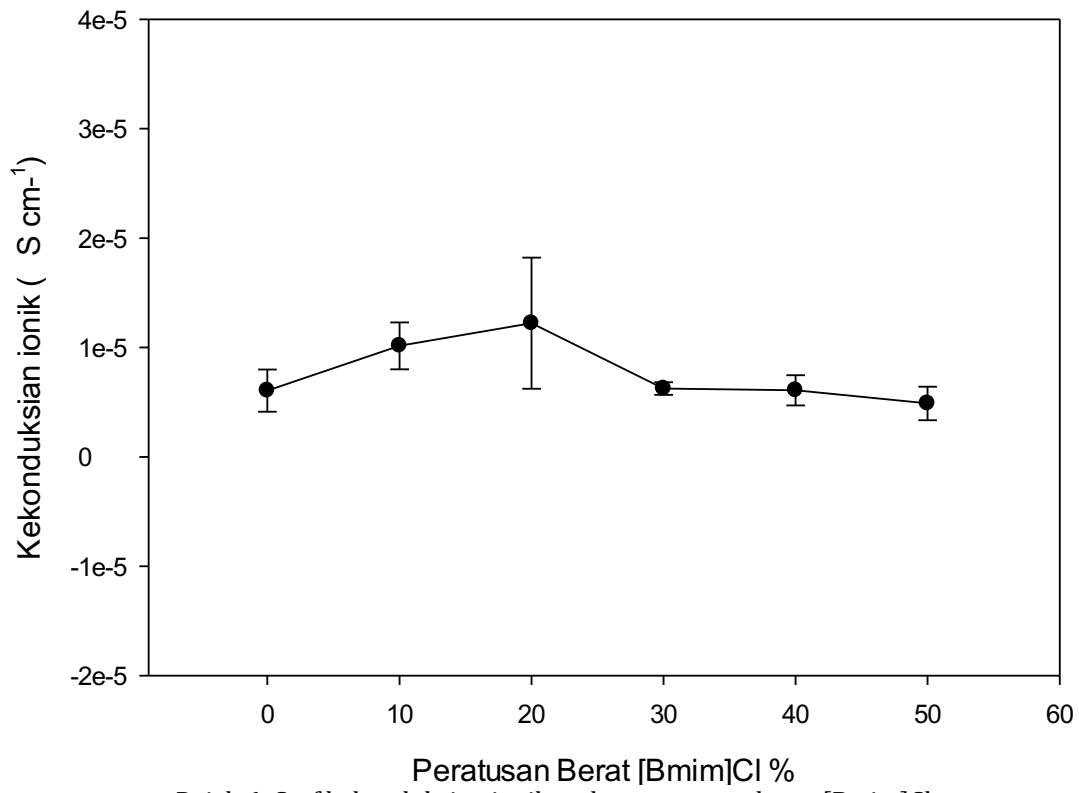
#### Analisis Spektroskopi Impedans Elektrokimia

Graf kekonduksian ionik melawan peratus berat [Bmim]Cl diplot untuk melihat kesan kandungan [Bmim]Cl yang didop terhadap kekonduksian ionik EPP PPG-PLLA. Berdasarkan Rajah 6, kekonduksian ionik filem EPP PPG-PLLA meningkat dengan peningkatan peratus [Bmim]Cl sehingga mencapai nilai optimum. Kekonduksian ionik bagi PPG-PLLA/10%[Bmim]Cl didapati meningkat sebanyak satu magnitud berbanding PPG-PLLA iaitu  $6.05 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ . Nilai kekonduksian ionik yang tertinggi adalah  $1.22 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  yang ditunjukkan oleh PPG-PLLA/20%[Bmim]Cl dan mula menurun dengan penambahan [Bmim]Cl sebanyak 30, 40 dan 50 %.

Peningkatan kekonduksian ionik adalah disebabkan peningkatan spesies pembawa ion dalam elektrolit yang disumbangkan oleh [Bmim]Cl yang mengalami pemisahan ion berikutnya kehadiran kumpulan berfungsi C=O daripada segmen PLLA dan C-O daripada segmen PPG. Spesies ini dikenali sebagai ion bebas yang dapat meningkatkan fasa amorfus dalam hos polimer dan menyebabkan pemindahan ion berlaku dengan lebih mudah. Penambahan [Bmim]Cl melebihi nilai optimum menyebabkan penurunan nilai kekonduksian ion. Fenomena ini berlaku kerana faktor penggumpalan ion dan pembentukan pasangan ion setelah sampai takat tepu kandungan garam dicapai (Wang et al. 1994). Hal ini secara tidak langsung menyebabkan kesesakan dalam sistem dan mengurangkan pergerakan dalam segmen rantai polimer.

Nilai kekonduksian ionik optimum untuk kajian ini berada dalam lingkungan nilai yang diperlukan bagi bateri iaitu  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  (Yue et al. 2016, Sudiarti et al. 2017). Ini menggambarkan terdapat interaksi berkesan maksimum di antara atom oksigen dan [Bmim]<sup>+</sup> dalam sistem EPP. Nilai kekonduksian ionik

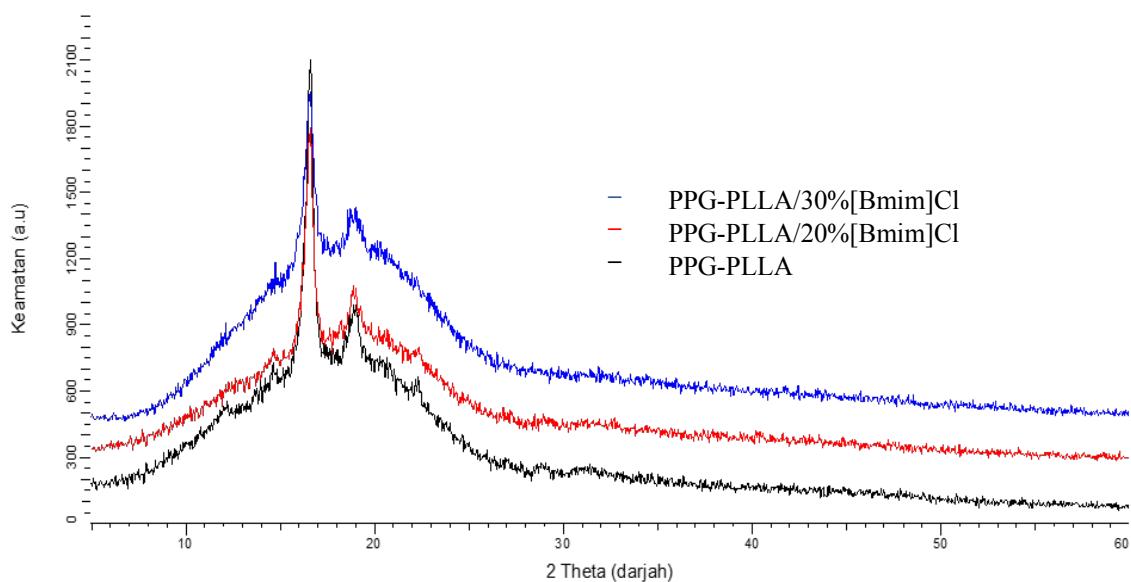
tertinggi yang diperolehi dalam kajian ini ( $1.22 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ) adalah lebih rendah jika dibandingkan dengan sistem EPP iota-karagenan dan [Bmim]Cl (Ghani et al. 2018) di mana kekonduksian ionik hos polimer tulen ialah  $7.57 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  dan mengalami peningkatan tertinggi hingga  $2.70 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  pada 70 % [Bmim]Cl.



Rajah 6. Graf kekonduksian ionik melawan peratus berat [Bmim]Cl

#### Analisis Pembelauan Sinar-X

Kesan peningkatan [Bmim]Cl terhadap perubahan kehabluran elektrolit polimer direkodkan. Rajah 7 menunjukkan difraktogram EPP PPG-PLLA, PPG-PLLA/20%[Bmim]Cl dan PPG-PLLA/30%[Bmim]Cl. PLLA adalah polimer separa hablur manakala PPG adalah polimer amorfus. PLLA tulen menunjukkan dua puncak yang merujuk kepada fasa hablur pada  $2\theta = 16.6^\circ$  dan  $19.1^\circ$  (Manap et al. 2019). Berdasarkan Rajah 6, terdapat dua bonggol berkeamatan tinggi dan rendah diperhatikan pada julat  $2\theta = 16-17^\circ$  dan  $18-19^\circ$ . Darjah kehabluran untuk PPG-PLLA tulen adalah 27.6 %. Nilai ini menurun kepada 24.3 % bagi sampel EPP PPG-PLLA/20%[Bmim]Cl dan kemudiannya meningkat ke 28.8 % (PPG-PLLA/30%[Bmim]Cl). Ini disokong oleh keputusan analisis EIS di mana kekonduksian ionik mula menurun pada 30 % [Bmim]Cl. Kedua-dua penurunan-peningkatan fasa hablur ini dilaporkan dalam kajian para penyelidik yang lain (Su'ait et al. 2014, Tan et al. 2014). Penurunan nilai darjah kehabluran dengan penambahan [Bmim]Cl ke dalam PPG-PLLA membuktikan [Bmim]Cl bukan sahaja bertindak sebagai pembawa cas malah memberikan sifat pemplastik kepada sistem polimer.

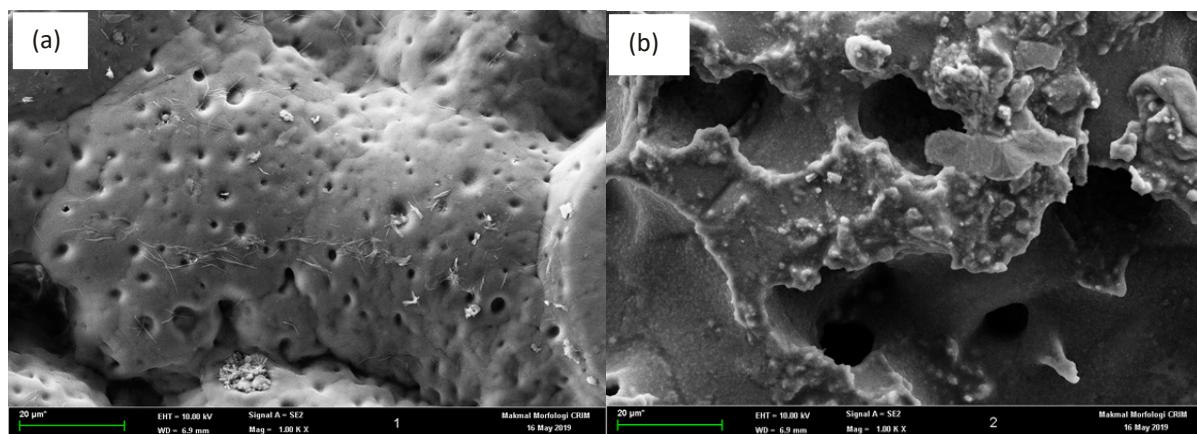


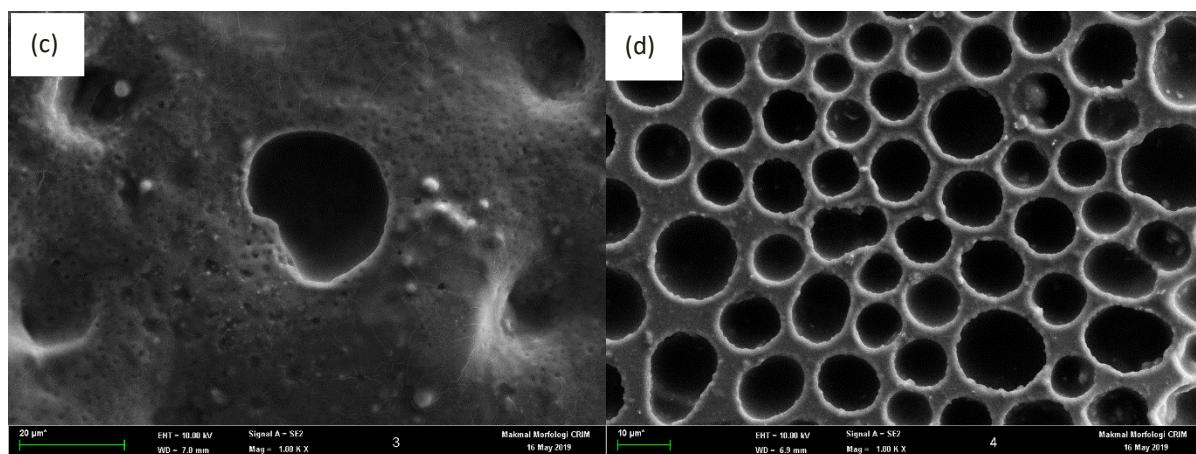
Rajah 7. Difraktogram XRD PPG-PLLA, PPG-PLLA/20%[Bmim]Cl dan PPG-PLLA/30%[Bmim]Cl

### Analisis Mikroskopi Imbasan Elektron

Analisis SEM pada permukaan filem EPP PPG-PLLA, PPG-PLLA/10%[Bmim]Cl, PLLA/20%[Bmim]Cl, PPG-PLLA/30%[Bmim]Cl dan PPG-PLLA/50%[Bmim]Cl ditunjukkan dalam Rajah 8 pada pembesaran 1.00k. Permukaan filem EPP PPG-PLLA tanpa kehadiran [Bmim]Cl (Rajah 8(a)) menunjukkan permukaan yang tidak sekata disebabkan oleh sifat separa hablur semulajadi polimer. Permukaan filem menjadi lebih licin dengan penambahan cecair ionik. Selepas penambahan 20 % [Bmim]Cl, dapat diperhatikan morfologi filem mengalami perubahan di mana penyusunan semula polimer telah berlaku seperti ditunjukkan dalam Rajah 8(b). Peningkatan [Bmim]Cl pada 30 % (Rajah 8(c)) telah menyebabkan morfologi elektrólit menjadi lebih homogen berbanding 20 % [Bmim]Cl. Pemerhatian ini menyokong analisis XRD yang menunjukkan penurunan sifat hablur dan peningkatan sifat amorfus. Kajian lepas juga menyatakan bahawa penambahan cecair ionik dapat meningkatkan sifat EPP seperti tahap kehabluran menurun dan menghasilkan permukaan yang lebih homogen (Wafi et al. 2018). Namun begitu pada penambahan 50 % [Bmim]Cl, filem menunjukkan permukaan yang tidak sekata di mana terdapat liang seperti ditunjukkan dalam Rajah 8(d). Pembentukan struktur berliang adalah suatu proses yang kompleks yang dipengaruhi oleh interaksi pelarut dengan polimer dan secara kinetiknya dikawal oleh kadar relatif sejatan pelarut.

Perubahan morfologi EPP PPG-PLLA/[Bmim]Cl telah menunjukkan sifat pemplastik [Bmim]Cl yang membantu meningkatkan kekonduksian ionik dengan peningkatan fasa amorfus. Penurunan sifat hablur disebabkan oleh penyebaran secara rawak dan penguraian cecair ionik yang menjadikan penyusunan sekata pada permukaan filem.





Rajah 8. Mikrograf SEM (a) PPG-PLLA, (b) PPG-PLLA/20%[Bmim]Cl, (c) PPG-PLLA/30%[Bmim]Cl dan (d) PPG-PLLA/50%[Bmim]Cl pada pembesaran 1000X

### Kesimpulan

Elektrolit polimer pepejal berasaskan PPG-PLLA sebagai polimer induk dengan pelbagai peratus berat [Bmim]Cl telah berjaya disediakan melalui kaedah pengacuanan larutan. Nilai kekonduksian ion tertinggi bagi EPP PPG-PLLA dicatatkan pada  $1.22 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> pada 20 bt.% [Bmim]Cl. Keputusan analisis FTIR mengesahkan hasil sintesis hos polimer PPG-PLLA. Fenomena pengkompleksan dan interaksi di antara ion imidazolium dengan matriks polimer juga dibuktikan melalui FTIR. Peningkatan kekonduksian ion berkait dengan peningkatan fasa amorfus dalam sampel seperti yang diperhatikan melalui analisis XRD. EPP mengandungi 20 bt.% [Bmim]Cl menunjukkan kehabluran yang paling rendah. Pemerhatian morfologi filem menunjukkan bahawa penambahan [Bmim]Cl dapat meningkatkan fasa amorfus serta mewujudkan interaksi antara hos polimer dan cecair ionik.

### Penghargaan

Pengarang ingin mengucapkan terima kasih kepada Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) kerana menyediakan kemudahan penyelidikan. Penyelidikan ini disokong oleh UKM dan Kementerian Pendidikan Malaysia melalui geran FRGS/1/2019/STG01/UKM/02/8.

### References

- Avent, A.G., Chaloner, P.A., Day, M.P., Seddon, K.R. & Welton, T., 1994. Evidence for hydrogen bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 23: 3405-3413.
- Chew, K.W., Ng, T.C. & How Z.H., 2013. Conductivity and Microstructure Study of PLA-based Polymer Electrolyte Salted with Lithium Perchlorate, LiClO<sub>4</sub>. *International Journal of Electrochemical Science*, 8: 6354-6364.
- Ghani, N.A.A., Anuar, F.H., Ahmad, A., Mobarak, N.N., Shamsudin, I.J., Dzulkipli, M.Z. & Hassan, N.H., 2019. Incorporating 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid into Iota Carrageenan Solid Biopolymer Electrolyte for Electrochemical Devices Application. *Sains Malaysiana*. Accepted for publication.
- Giridhar, P., Venkatesan, K.A., Srinivasan, T.G. & Rao, P.R.V., 2007. Electrochemical behavior of uranium(VI) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and thermal characterization of uranium oxide deposit. *Electrochimica Acta*, 52(9): 3006-3012.
- Jumaah, F., Mobarak, N.N. & Ahmad, A., Ghani, M.A. & Rahman, M.Y.A., 2014. Derivative of iota-carrageenan as solid polymer electrolyte. *Ionics*, 21(5): 1311-1320.
- Liew, C.-W., Ramesh, S. & Arof, A., 2014. A novel approach on ionic liquid-based poly (vinyl alcohol) proton conductive polymer electrolytes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(6): 2917-2928.
- Manap, S.M., Ahmad, A., Sarjadi, M.S. & Anuar, F.H., 2019. Effect of Plasticizers and Lithium Perchlorate on Poly(L-Lactic Acid)-Poly(Propylene Glycol) Solid Polymer Electrolyte. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 23(4):703-714.

- Manap, S.M., Ahmad, A. & Anuar, F.H., 2016. Characterization of Poly(L-lactide/Propylene Glycol) Based Polyurethane Films Using ATR-FTIR Spectroscopy. *AIP Conference Proceedings*, 1784, 030020.
- Shamsudin, I.J., Ahmad, A., Hassan, N.H. & Kaddami, H., 2015. Bifunctional ionic liquid in conductive biopolymer based on chitosan for electrochemical devices application. *Solid State Ionics*, 278: 11–19.
- Su'ait, M.S., Ahmad, A., Badri, K.H., Mohamed, N.S., Rahman, M.Y.A., Ricardo, C.L.A. & Scardi, P., 2013. The potential of polyurethane bio-based solid polymer electrolyte for photoelectrochemical cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–13.
- Sudiarti, T., Wahyuningrum, D., Bundjali, B. & Made Arcana, I., 2017. Mechanical strength and ionic conductivity of polymer electrolyte membranes prepared from cellulose acetate-lithium perchlorate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 223: 012052
- Tan, C.H., Ahmad, A. & Anuar, F.H., 2014. Synthesis and Characterization of Polylactide-Poly(ethylene glycol) Block Copolymer as Solid Polymer Electrolyte. *Asian Journal of Chemistry*, 26: S230-S236.
- Wafi, N.I.B., Wan Daud, W.R., Ahmad, A., Herianto, E. & Somalu, M.R., 2018, Effect of lithium hexafluorophosphate LiPF<sub>6</sub> and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [Bmim][TFSI] immobilized in poly(2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA. *Polymer Bulletin*, In press.
- Wang, H.X., Wang, Z.X., Li, H., Meng, Q.B. & Chen, L.Q., 2006. Ion transport in small-molecule electrolytes based on LiI/3-Hydroxypropionitrile with high salt content. *Electrochimica Acta*, 52: 2039-2044.
- Yue, L., Ma, J., Zhang, J., Zhao, J., Dong, S., Liu, Z., Cui, G. & Chen, L., 2016. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 5: 139-164.