

# Pengaruh Penambahan $\text{LiClO}_4$ pada Pembuatan Komposit Anoda Grafit Bermatrik Polimer

Bambang Prihandoko,\* Etty Marti Wigayati, dan Nurhayati  
 Pusat Penelitian Fisika - LIPI  
 Komplek PUSPIPTEK Tangerang - Banten 15314

## Intisari

Telah dilakukan penelitian tentang pengaruh penambahan  $\text{LiClO}_4$  pada pembuatan komposit anoda grafit bermatrik polimer. Komposit anoda grafit digunakan sebagai komponen baterai lithium. Komposit bermatriks polimer ini berbentuk lembaran tipis dan dapat diperoleh melalui proses pembuatan dengan metode *tape casting* yang menggunakan perangkat *doctor blade*. Ketipisan komposit anoda yang diperoleh berkisar sekitar  $60 \mu\text{m}$ . Penambahan  $\text{LiClO}_4$  dilakukan dalam 0, 2, 4, 6, 8 dan 10% berat dari campuran bahan keramikanya, yaitu serbuk grafit dan karbon black. Penambahan ini ternyata tidak mempengaruhi pada proses pembuatan dan hasil lembarannya tetap tipis dan merata, tidak ada penggumpalan. Hasil pengamatan XRD menunjukkan keberadaan lithium perklorat hidrat yang disebabkan adanya reaksi antara uap air dan  $\text{LiClO}_4$ . Komposisi nilai konduktivitas listrik bernilai optimum diperoleh pada penambahan 4%  $\text{LiClO}_4$ . Konduktivitas listrik komposit anoda meningkat dengan penambahan  $\text{LiClO}_4$  dan mencapai nilai optimum pada penambahan 4%  $\text{LiClO}_4$  yaitu sebesar  $3,8 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  untuk nilai konduktivitas total dan sebesar  $9,5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  untuk nilai konduktivitas elektron.

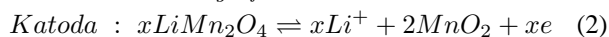
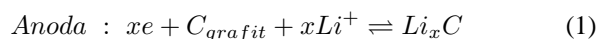
KATA KUNCI: grafit, anoda, baterai lithium

## I. PENDAHULUAN

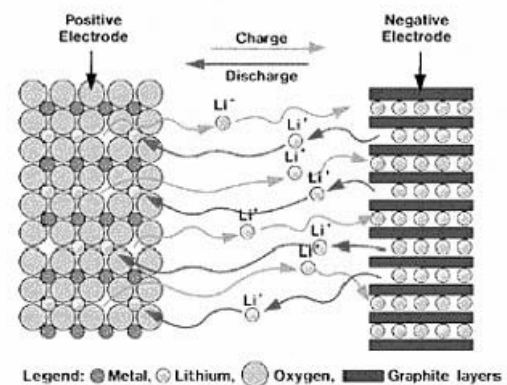
Baterai Lithium yang dapat diisi ulang dari berbagai jenis tipe yang ada, telah berkembang sangat pesat untuk diperkenalkan di pasaran, seperti diaplikasikan pada: handphone, laptop, kamera handycam bahkan sebagai penggerak mobil listrik. Baterai lithium *rechargeable* memiliki beberapa keunggulan yaitu memiliki densitas energi dan tegangan yang tinggi, lebih tahan lama dan ramah lingkungan. Berbeda dari jenis baterai *rechargeable* lainnya yaitu Ni-Cd, Ni-MH yang tidak ramah lingkungan karena mengandung bahan beracun.

Dalam kondisi *discharge* dan *recharge* baterai lithium bekerja menurut fenomena interkalasi, ion lithium bermigrasi dari katoda melalui elektrolit ke anoda demikian sebaliknya tanpa terjadi perubahan struktur kristal dari bahan anoda dan katoda. Ion-ion lithium bergerak secara spontan dari elektroda negatif ke elektroda positif selama *discharge* yang menyebabkan penyimpanan energi. Proses perpindahan ion lithium dari katoda ke anoda dan sebaliknya dapat dilihat di Gambar 1.

Reaksi redoks tersebut adalah :



Dalam proses migrasi yang berjalan secara difusi, reaksi kimia terjadi secara reversible dari kondisi charging atau pengisian ulang dan discharging atau kondisi pemakaian. Proses elektrokimia ini menghasilkan tegangan antara 3,6



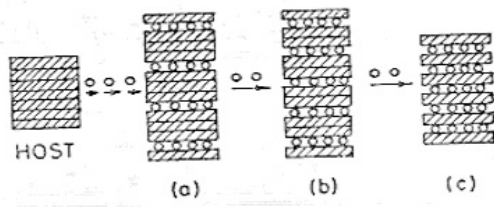
Gambar 1: Skematis proses interkalasi dalam baterai lithium [1]

sampai 4,2 Volt. Tegangan yang dihasilkan ini jauh lebih besar dibandingkan baterai accu atau metal hidrid. Proses terjadinya interkalasi dapat digambarkan dalam Gambar 2.

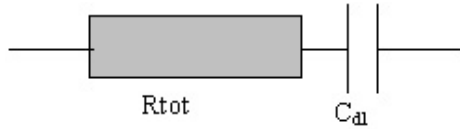
Keunggulan bahan anoda dan katoda terletak pada stabilitas kristal dari bahan anoda dan katoda. Bahan anoda yang sering digunakan sebagai komponen sel baterai lithium *rechargeable* adalah grafit/karbon dan logam lithium. Kedua material memenuhi syarat sebagai suatu material yang mempunyai *host* untuk proses interkalasi. Adapun perbandingan kemampuan masing-masing dapat dilihat di Tabel 1.

Logam lithium sangat reaktif, oleh karena itu terjadinya ledakan sangat mungkin terjadi. Masalah ini dapat diatasi dengan adanya teknologi *ion-lithium*. Pada baterai jenis ini elektroda negatif bukan dari logam lithium tapi dari bahan yang lebih aman seperti grafit atau karbon yang dapat menginterkalasi ion lithium. Kemampuan grafit sangat

\*E-MAIL: bambpri@fisika.lipi.go.id; bamb012@lipi.go.id



Gambar 2: Proses interkalasi dalam beberapa fase [2]



Gambar 3: Rangkaian sel elektrokimia sederhana [3].

jauh dibandingkan dengan logam lithium, walaupun kapasitas teoritis lithium hampir tiga kali dibandingkan grafit, namun kenyataannya kapasitas grafit masih lebih besar dibandingkan logam lithium. Selain data di atas, logam lithium sangat reaktif dan mudah meledak bila terkena api. Grafit mudah diperoleh dengan harga yang jauh lebih murah.

II. DASAR TEORI

Pergerakan elektron dan ionik dalam baterai lithium dapat diamati secara elektrokimiawi dengan menggunakan metoda EIS (*Electrochemical Impedance Spectrometry*). Impedansi elektrokimia biasa diukur dengan menggunakan sebuah tegangan AC (U) pada sebuah sel elektrokimia dan mengukur arus listrik yang melalui sel. Secara normal sebuah sel elektrokimia mirip dengan sebuah hambatan. Contohnya larutan elektrolit berkelakuan sebagai sebuah hambatan ohmik. Kapasitor juga merupakan element penting dalam impedansi elektrokimia spektroskopi- electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Ruang diantara elektroda dan larutan secara ideal berkelakuan sebagai sebuah kapasitor yang disebut kapasitansi keping ganda elektrik-electrical double layer capacitance. Besar impedansi kapasitor adalah  $1/\omega C$ , dan sudut fase  $90^\circ$  [3].

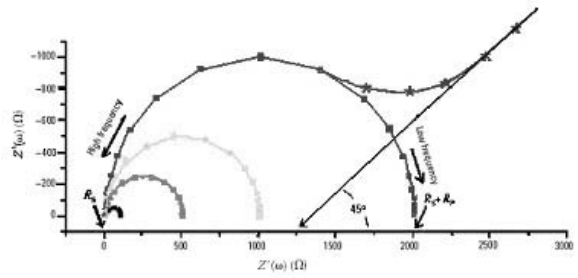
$$Z = \frac{1}{\omega C} \tag{3}$$

Sel elektrokimia sederhana berkelakuan seperti sebuah hambatan dan sebuah kapasitor.

$R_{sol}$  merupakan hambatan ohmik dari elektrolit dan  $C_{dl}$  merupakan kapasitansi keping ganda. Pada frekuensi tinggi, besar impedansi sel seperti ini sama dengan  $R_{tot}$  dengan sudut beda fase  $0^\circ$ . Pada frekuensi rendah impedansi akan bergantung pada frekuensi dan memiliki beda fase  $90^\circ$ . Pada frekuensi intermediat sudut fase akan berharga antara  $0^\circ$  dan  $-90^\circ$ .

Notasi untuk impedansi kompleks [3] adalah:

$$Z = Z' + iZ'' \tag{4}$$



Gambar 4: Grafik Nyquist dengan menunjukkan adanya impedansi Warburg [3]

dengan  $i = \sqrt{-1}$

Jika nilai impedansi real ( $Z'$ ) diproyeksikan pada sumbu-X dan nilai impedansi imajiner ( $Z''$ ) diroyeksikan pada sumbu-Y, maka akan diperoleh grafik seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. Grafik pada Gambar 4 disebut grafik Nyquist. Pada grafik terlihat nilai impedansi Warburg yang ditunjukkan oleh garis  $45^\circ$  pada frekuensi rendah. Impedansi Warburg disebabkan oleh transfer muatan ke dan dari elektroda. Dari Persamaan 3, maka impedansi sebuah sel elektrokimia [3] adalah:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + iZ''^2} \tag{5}$$

Maka notasi impedansi kompleks untuk sebuah sel elektrokimia [3] adalah :

$$Z = R_{total} - \frac{1}{\omega C dl} \tag{6}$$

Untuk mendapatkan nilai  $R_{tot}$ , maka kita harus mendapatkan  $Z'' = 0$  dengan cara melakukan ekstrapolasi membentuk setengah lingkaran seperti pada gambar di atas. Dari nilai  $Z = R_{tot}$  ini, kita dapat menentukan konduktifitas bahan dengan menggunakan persamaan :

$$R = \rho \frac{\ell}{A} \tag{7}$$

dengan:

- R = Resistivitas bahan (ohm)
- $\rho$  = Hambatan jenis bahan (ohm.m)
- $\ell$  = Tebal bahan (m)
- A = Luas penampang bahan ( $m^2$ )

Dikarenakan  $\sigma = 1/\rho$ , maka rumus Persamaan 7 menjadi:

$$\rho = \frac{\ell}{AR} \tag{8}$$

dengan  $\sigma =$  konduktifitas ( $\Omega^{-1} . m^{-1}$ ) atau (S/m)

Impedansi kompleks akan digunakan untuk menguji interaksi antara komponen elektroda dan elektrolit dalam kemampuan migrasi dari elektron dan ioniknya dalam penelitian ini

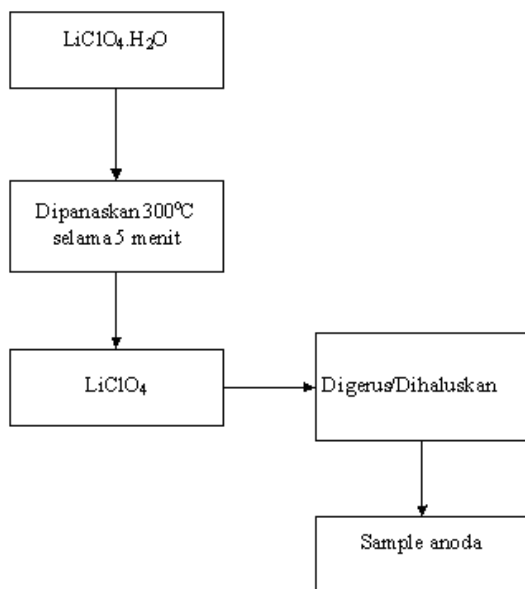
TABEL I: Perbedaan kemampuan bahan anoda carbon dan logam lithium [2]

Characteristics	Carbon	Metallic Lithium	Ratio (C/Li)
<b>Capacity</b>			
Theoretical density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2.25	0.53	
	(graphitic carbon)		
Practical density with conductive diluent	1.60	0.53	
Theoretical Capacity ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	373	3862	
Practical Capacity ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	316	772	
	(85% active material)	(5-fold excess Li)	
Theoretical Capacity ( $\text{mAh g}^{-3}$ )	837	2047	
Practical Capacity ( $\text{mAh g}^{-3}$ )	506	409	
Practical Capacity ratio			1.24
<b>Rate Capability (AA-size)*</b>			
Average cell voltage (V)	3.6	2.6	
Average drain at 1 h (mA)	300	100	
Average drain ratio			3.00
<b>Cumulative Energy (AA-size)*</b>			
Cell capacity (mAh)	600	600	
Energy per cycle (Wh)	2.16	1.56	
Cycle life	1200	200	
Cumulative energy (kWh)	2.59	0.312	
Cumulative energy ratio			8.3

\* Value base on non-optimized experimental cells.

### III. METODOLOGI PENELITIAN

Metoda yang digunakan dalam pembentukan keramik lembaran tipis adalah metode tape casting. Tape casting merupakan suatu teknik pembuatan yang khusus membentuk keramik dalam bentuk lembaran tipis dengan permukaan yang luas dan halus. Pembentukan sample atau proses tape casting dilakukan dengan menggunakan perangkat *doctor blade*. Keramik lembaran tipis yang dihasilkan dengan menggunakan



Gambar 5: Alur pemurnian  $\text{LiClO}_4$  dari unsur hidrat.

proses tape casting bersifat lentur seperti karet mempunyai permukaan yang halus dan rata. Lembaran hasil produk dapat dibuat sebagai bahan konduktor, resistor dan kapasitor dalam bentuk lapisan.

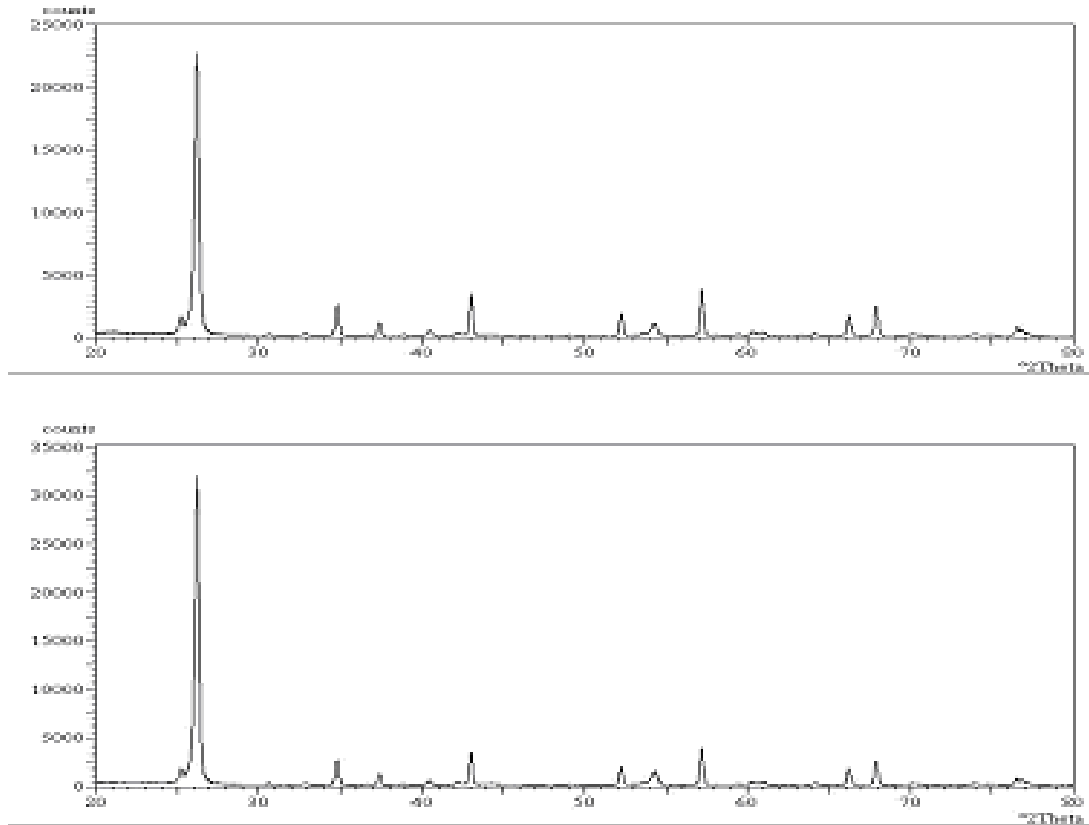
Proses pembuatan sample diawali dengan persiapan bahan baku yaitu lithium perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) dimasukkan ke dalam cawan keramik tahan suhu tinggi untuk dipanaskan pada electrical furnice dengan suhu  $300^\circ\text{C}$  dengan waktu penahanan selama 20 menit. Setelah itu bahan yang sudah dimurnikan diletakkan dalam mortar dan didinginkan dalam pikador vacum. Setelah bahan dingin dan mengeras kemudian digerus atau dihaluskan di dalam mortar agar menjadi serbuk  $\text{LiClO}_4$  berwarna putih.

Penambahan  $\text{LiClO}_4$  dilakukan dalam 0, 2, 4, 6, 8 dan 10% berat dari campuran bahan keramikanya, yaitu serbuk grafit dan karbon black. Sedangkan perbandingan grafit dan carbon black adalah 5% berat. Polimer yang digunakan adalah EVA dengan plasticizer PEG 400. Proses pembuatan selengkapnya dapat dilihat pada Paten Indonesia tahun 2006 [4, 5].

Lembaran anoda diamati dengan menggunakan XRD dan alat Solartron 1260 Gain Phase Analyzer yang merupakan alat pengukuran impedansi kompleks.

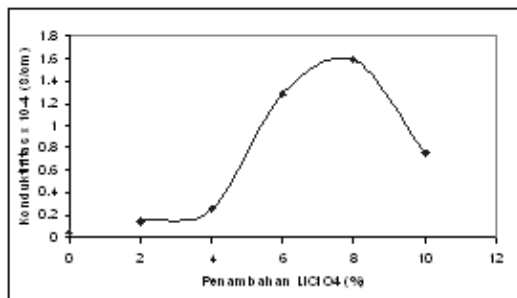
### IV. HASIL DAN DISKUSI

Lembaran anoda yang dihasilkan mempunyai permukaan yang rata, tidak ada butiran yang muncul. Hal ini menunjukkan bahwa proses aglomerasi dari filler pada matrik tidak terjadi. Seluruh filler menyebar dengan merata. Dengan demikian penambahan  $\text{LiClO}_4$  tidak mempengaruhi proses pembuatan lembaran anoda grafit. Tebal lembaran anoda berkisar sekitar  $60 \mu\text{m}$ . Bahan  $\text{LiClO}_4$  adalah bahan kimia yang san-



Gambar 6: Patron XRD dari lembaran anoda dengan variasi 0% dan 8% berat LiClO<sub>4</sub>.

gat higroskopis, oleh karena itu pengamatan akan kehadiran air / hidrat dalam lembaran perlu diamati. Kehadiran hidrat dapat menurunkan kinerja baterai lithium. Pengamatan ini dilakukan dengan menggunakan XRD yang hasilnya dapat dilihat di Gambar 6.



Gambar 7: Grafik Hubungan penambahan LiClO<sub>4</sub> dengan konduktivitas elektron

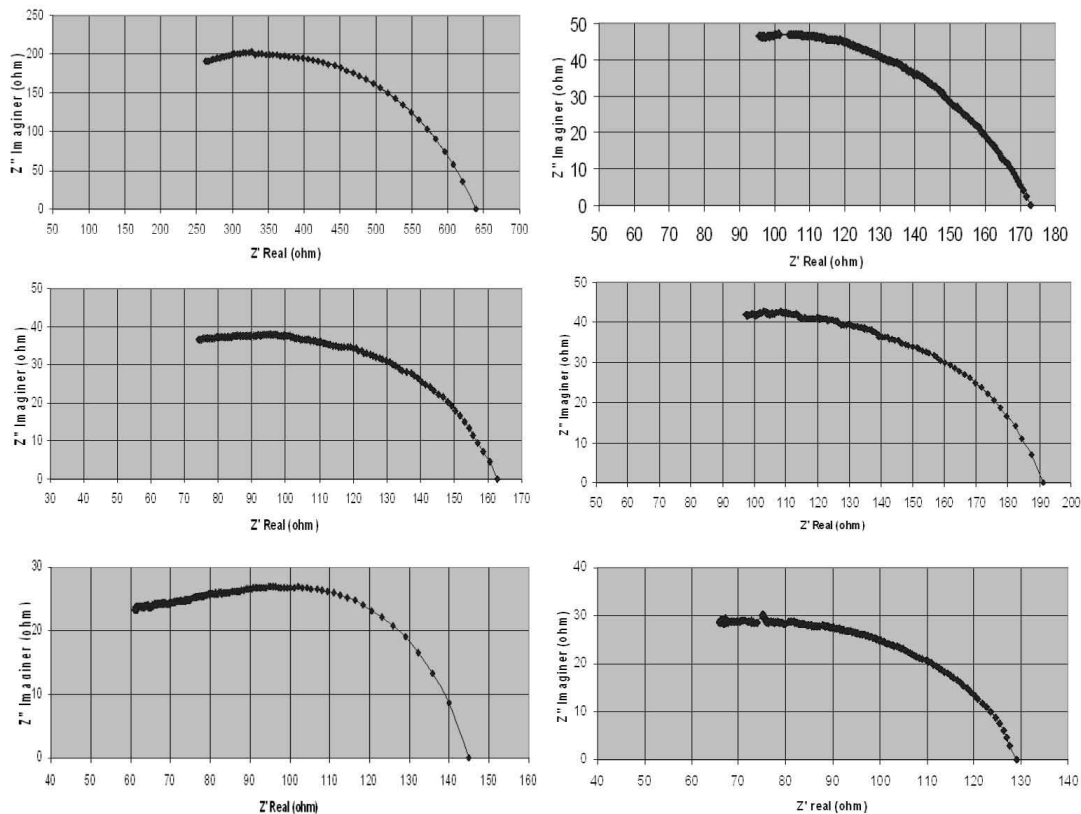
Patron XRD yang dihasilkan dari seluruh variasi penambahan LiClO<sub>4</sub> tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Oleh karena itu dua hasil XRD di Gambar 6 dapat mewakili hasil - hasil tersebut. Patron XRD di atas yaitu antara tanpa dan 8% berat penambahan LiClO<sub>4</sub> tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Namun hasil identifikasi data patron XRD memperlihatkan sedikit perbedaan, yaitu pada nilai d di 2.57, 2.40 dan 2.22 dari penambahan 8%

berat LiClO<sub>4</sub>. Nilai d ini tidak dipunyai pada patron tanpa penambahan LiClO<sub>4</sub>. Nilai d tersebut menunjukkan keberadaan lithium perklorat hidrat (LiClO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O). Penyerapan atau reaksi dengan uap air masih terjadi. Namun intensitas dari nilai d tersebut sangat kecil, sehingga tidak terlihat dengan kasat mata. Hal ini menunjukkan kadar penyerapanpun sangat kecil.

Pengaruh penyerapan uap air ini dapat diamati pada pengujian konduktivitas listrik lembaran anoda. Jika pengaruhnya cukup kuat, maka gerakan ion hydrogen dari uap air akan terlihat jelas. Pengujian konduktivitas listrik dilakukan dengan metoda impedansi kompleks ( EIS ). Hasil pengujian konduktivitas dilakukan dengan metoda EIS yang mendapatkan hasil seperti Gambar 7.

Grafik impedansi kompleks dari seluruh lembaran dengan seluruh variasi penambahan LiClO<sub>4</sub> memperlihatkan garis lengkung dengan berakhir pada sumbu x. Gejala Warburg tidak terjadi pada seluruh hasil pengujian sample. Dengan demikian pergerakan electron pada lembaran sangat dominant. Pengaruh uap air tidak terlihat pada grafik tersebut. Oleh karena itu lembaran hasil pembuatan dengan filler grafit sangat baik untuk digunakan sebagai elektroda, atau anoda.

Perhitungan konduktivitas lembaran dilakukan dengan membuat ekstrapolasi setengah lingkaran pada masing-masing grafik di Gambar 8. Ekstrapolasi tersebut dibuat seperti di Gambar 4 untuk memperoleh nilai tahanan bahan dan tahanan electron, serta tahanan total.



Gambar 8: Grafik hasil pengukuran impedansi dengan variasi penambahan LiClO<sub>4</sub>

TABEL II: Hasil pengujian konduktifitas sampel

Sampel	LiClO <sub>4</sub> (%)	T (10 <sup>-2</sup> cm)	A (cm <sup>2</sup> )	R total (Ohm)	R <sub>elektron</sub> (Ohm)	K <sub>total</sub> (10 <sup>-5</sup> S/cm)	K <sub>elektron</sub> (10 <sup>-5</sup> S/cm)
1	0	0,60333	3.7719	590.5	340	0,27088	0,47045
2	2	0,90367	3.7719	158.5	68.5	1.5115	3.4975
3	4	2.0630	3.7719	150	54.5	3,6463	10,036
4	6	2.1040	3.7719	180	64	3,0989	8.7158
5	8	1.2020	3.7719	139.5	53	2,2844	6.0127
6	10	1.0023	3.7719	122	43	2,1781	6.1797

Ekstrapolasi yang dilakukan di gambar di atas akan mendapatkan nilai R atau impedansi riil. Kemudian hasil R ini dimasukkan dalam tabel untuk dilakukan perhitungan konduktifitas. Tabel hasil pengukuran dan perhitungan konduktifitas sampel diperoleh seperti pada Tabel 2.

Hasil konduktivitas listrik untuk masing-masing komposit anoda seperti pada Tabel 2. Konduktifitas komposit anoda meningkat dengan penambahan LiClO<sub>4</sub> dan mencapai nilai optimum pada penambahan 4% LiClO<sub>4</sub> dengan nilai konduktifitas total 3,8332 x 10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup> dan konduktifitas elektron 9.51198 x 10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup>. konduktifitas menurun dengan penambahan LiClO<sub>4</sub> berikutnya.

V. SIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil adalah :

1. Penambahan ini ternyata tidak mempengaruhi pada proses pembuatan
2. Hasil pengamatan XRD menunjukkan keberadaan lithium perklorat hidrat yang disebabkan adanya reaksi antara uap air dan LiClO<sub>4</sub>.
3. Komposisi dimana nilai konduktivitas listrik bernilai optimum diperoleh pada penambahan 4% LiClO<sub>4</sub>. Konduktivitas listrik komposit anoda meningkat dengan penambahan LiClO<sub>4</sub> dan mencapai nilai optimum pada penambahan 4% LiClO<sub>4</sub> yaitu sebesar 3,8 x 10<sup>-5</sup> Scm<sup>-1</sup> untuk nilai konduktivitas total dan sebesar 9,5 x 10<sup>-5</sup> Scm<sup>-1</sup> untuk nilai konduktivitas elektron.

- 
- [1] Kiehne, H.A. , *Battery Technology Handbook* (Marcel Dekker Inc, Germany, 1989).
- [2] Munshi, M.Z.A., *Handbook of Solid State Batterie and Capacitors* (World Scientific, Singapore, 1995).
- [3] Website, Solartron.com (2002)
- [4] Bambang Prihandoko dan Etty Marti Wigayati, *Pembuatan Elektroda Lithium Mangan Oksida dan Grafit*, Paten Indonesia (2001)
- [5] Bambang Prihandoko, *Penambahan  $\text{LiClO}_4$  pada Pembuatan Elektroda Lithium Mangan Oksida dan Grafit*, Paten Indonesia(2006).