

Modification Effect of Carbon Nanotubes by LiCl (CNTs/LiCl) on the Electrical Conductivity Character

Indri Yuliasuti¹, Agus Subagio², Pardoyo^{1,*}

¹Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275, Telepon (024) 7474754

²Physics Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University

*corresponding author's email: pardoyoku@undip.ac.id

ABSTRACT

Carbon nanotubes have been modified by mass percentage variation of LiCl using reflux method. Mass percentage variation used in this study was 0, 1, 5, and 15%. The purpose of this study was to determine the effect of LiCl dope on the electrical conductivity of carbon nanotubes. This research was used reflux method by heating at 80°C for 24 h. The products produced were in the form of CNTs / LiCl dry powders. The characterization results of FT-IR spectroscopy showed that there was a Li-O bond group in the addition of 1, 5, and 15% LiCl while XRD characterization results did not show any diffraction of lithium chloride. The results of this study showed an increase in electrical conductivity at 15% addition of LiCl which was of 2.69×10^{-3} S/m. Electrical conductivity in the addition of 1% and 5% LiCl decreased (1.17×10^{-6} S/m and 2.64×10^{-6} S/m) from CNTs/LiCl 0% (3.68×10^{-6} S/m) due to the influence of the PVA high resistivity used as an adhesive in the pellets fabrication.

Keywords: carbon nanotubes, ionic conductors, electrical conductivity

ABSTRAK

Telah dilakukan modifikasi *carbon nanotubes* dengan variasi prosentase masa LiCl dengan metode *refluks*. Variasi prosentase massa yang digunakan pada penelitian ini adalah 0, 1, 5, dan 15%. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penambahan LiCl terhadap konduktivitas elektrik dari *carbon nanotubes*. Metode yang digunakan adalah *refluks* pada suhu 80 °C dan dilakukan selama 24 jam. Produk yang dihasilkan berupa serbuk kering CNTs/LiCl. Hasil karakterisasi dengan spektroskopi FT-IR diperoleh bahwa terdapat gugus ikatan Li-O pada penambahan 1, 5, dan 15% LiCl dan hasil karakterisasi XRD tidak menunjukkan adanya difraksi litium klorida. Hasil penelitian ini menunjukkan peningkatan konduktivitas elektrik pada penambahan 15% LiCl yaitu sebesar $2,69 \times 10^{-3}$ S/m. Konduktivitas elektrik pada penambahan 1% dan 5% LiCl menurun ($1,17 \times 10^{-6}$ S/m dan $2,64 \times 10^{-6}$ S/m) dari CNTs/LiCl 0% ($3,68 \times 10^{-6}$ S/m) karena adanya pengaruh tingginya resistivitas PVA yang digunakan sebagai perekat pada pembuatan pelet.

Kata kunci : carbon nanotubes, konduktor ionik, konduktivitas elektrik

Pendahuluan

Cadangan minyak bumi sebagai sumber energi utama semakin lama semakin menipis. Pemerintah melalui Peraturan Presiden No. 5 Tahun 2006 tentang Kebijakan Energi Nasional berusaha mengalihkan ketergantungan terhadap minyak bumi ke energi alternatif lain, sehingga pada tahun 2025

Indonesia tidak bergantung lagi terhadap energi dari minyak bumi. Salah satu yang ditawarkan yaitu mengkonversi minyak bumi ke energi listrik. Energi listrik untuk dapat digunakan dengan baik perlu dilakukan pengembangan metode penyimpanan karena energi yang tersimpan tersebut dapat dipergunakan apabila diperlukan saja.

Riset terkait penyimpanan energi listrik yang baru dikembangkan adalah pembuatan elektroda konduktor superionik. Material yang digunakan biasanya berupa material berpori [1]. *Carbon nanotubes* merupakan material menarik dikarenakan sifatnya yang unik, dengan hibridisasi sp^2 yang dapat membentuk ikatan σ dan ikatan π . Elektron-elektron pada ikatan π inilah yang dapat menghantarkan sifat elektronik [2].

Konduktor superionik dapat diper-oleh pada temperatur yang tinggi atau diperoleh dengan proses doping [3]. Doping ion merupakan salah satu metode yang mudah dan sering diaplikasikan [4]. Ion yang ditambahkan biasanya berupa ion dari lithium halida karena ion Li^+ dapat bermigrasi dengan baik di bawah sebuah medan listrik dan merupakan ion dengan diameter efektif yang sangat kecil [5].

Pada paper ini dilaporkan hasil modifikasi *carbon nanotubes* dengan garam alkali halida dapat meningkatkan sifat elektrik *carbon nanotubes*, yaitu ditinjau dari sifat konduktivitas elektriknya.

Metodologi Penelitian

Penelitian dilakukan dengan memodifikasi *Carbon nanotubes* yang telah difungsionalisasi -OH dengan serbuk LiCl yang divariasikan konsentrasinya. Produk kemudian dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FT-IR) dan *X-Ray Diffraction* (XRD). Selanjutnya produk dibuat komposit dengan PVA untuk dikarakterisasi dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) untuk mengetahui nilai konduktivitasnya.

Bahan: *Multi-walled carbon nanotubes* fungsionalisasi -OH (Lab. Fisika Material Undip), LiCl, Sodium Dedosil Sulfonat (SDS) (*Merck Millipore*), Polivinyl alcohol (PVA) (*Sigma Aldrich*) dan Aquademi-neralisasi

Alat: Seperangkat alat gelas, neraca digital (*Sartorius VB*), spatula, ember, statif dan klem, pompa air, *hot plate stirrer* (*Daihan LMS 1003*), pengaduk magnetik, oven (*Memert UM 400*), pompa hidrolik, *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FT-IR), *X-Ray Diffraction* (XRD), dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).

Modifikasi *Carbon nanotubes* dengan LiCl

Sebanyak 1 g *carbon nanotubes* dilarutkan dalam 50 mL aquademineralisasi ditambahkan SDS dengan perbandingan massa 5% (0,05 g) dan LiCl dengan variasi prosentase massa kemudian direfluks pada suhu 80°C selama 24 jam. Larutan kemudian disaring dan serbuk CNTs/LiCl dikeringkan dalam oven dengan suhu $\pm 100^\circ\text{C}$ selama 3 jam. Serbuk kering kemudian dikarakterisasi dengan spektroskopi FT-IR dan XRD.

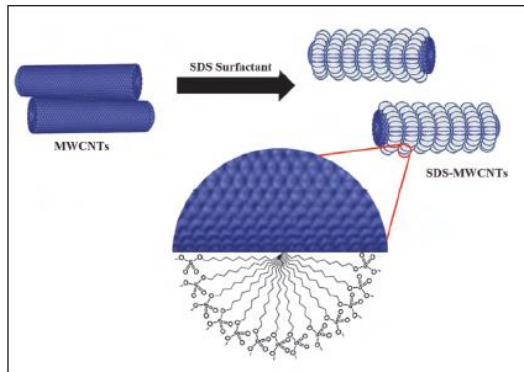
Pembuatan Komposit CNTs/LiCl dengan PVA

Pembuatan komposit dilakukan dengan pencampuran 0,9 g CNTs/LiCl dengan 0,1 g PVA dalam aquademineralisasi kemudian diaduk dan dipanaskan sehingga komposit homogen dan setengah kering. Komposit yang telah terbentuk selanjutnya dibuat pelet menggunakan pompa hidrolik dengan ketebalan 0,2 cm dan diameter 1 cm. Kemudian pelet dioven dengan suhu $\pm 70^\circ\text{C}$ selama 1 jam selanjutnya diolesi pasta perak dengan luasan berdiameter 0,6 cm. Pelet dikarakterisasi dengan EIS.

Hasil dan Pembahasan

Penelitian ini menggunakan metode refluks untuk menjaga agar pelarut tidak habis menguap selama proses. Sampel yang digunakan adalah *multi-walled carbon nanotubes* yang permukaannya telah difungsionalisasi dengan HNO_3 membentuk gugus alkil $(\text{CH})_n$ dan gugus -OH [6].

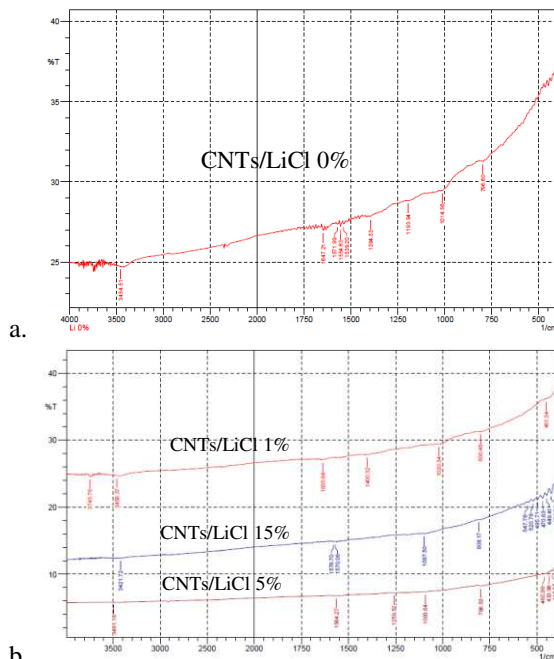
Carbon nanotubes susah terdispersi sehingga perlu penambahan SDS untuk membantu dispersi *carbon nanotubes* agar mudah bercampur dengan LiCl karena mengandung kelompok hidrofobik dan kelompok hidrofilik. Kelompok hidrofobik akan teradsorpsi oleh permukaan *carbon nanotubes* dan kelompok hidrofilik akan berinteraksi dengan air, sehingga menurunkan tegangan permukaan air [7] membentuk hemimisel sepanjang jaringan *carbon nanotubes* seperti tergambar pada gambar 1 [8].



Gambar 1. Skema representasi Misel SDS-MWCNT [8]

Karakterisasi Material dengan Spektroskopi FT-IR

Karakterisasi menggunakan FT-IR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk antara *carbon nanotubes* dengan LiCl. Analisis FTIR dilakukan mulai dari bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} dan ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektra FT-IR (a) CNTs/LiCl 0% (b) CNTs/LiCl 1%, CNTs/LiCl 5% dan CNTs/LiCl 15%

Hasil analisis (gambar 2) menunjukkan adanya lima gugus fungsi yang terdeteksi, yaitu Li-O, C-C, C-O, C=C, dan -OH. Vibrasi regangan dari gugus -OH ditunjukkan dengan pergeseran bilangan gelombang pada kisaran 3400 cm^{-1} . Vibrasi ini menunjukkan gugus fungsional -OH yang terbentuk karena fungsionalisasi dengan HNO_3 (Bambagioni, dkk., 2010). Hal ini diperkuat juga adanya vibrasi gugus C-O yang ditunjukkan pada pergeseran bilangan gelombang pada kisaran 1100-1200 cm^{-1} .

Pergeseran bilangan gelombang pada kisaran 1500-1600 cm^{-1} menunjukkan ada vibrasi regangan dari gugus C=C yang merupakan gugus dari cincin benzen. Bilangan gelombang pada kisaran 1000-1300 cm^{-1} merupakan puncak vibrasi ulur C-C dan bilangan gelombang pada kisaran 700-1000 cm^{-1} merupakan puncak vibrasi tarik C-C.

Serapan senyawa anorganik ditunjukkan pada bilangan gelombang dibawah 700 cm^{-1} dan untuk Li-O ditunjukkan pada kisaran bilangan gelombang 400-550 cm^{-1} [9]. Pita serapan untuk Li-O tidak dijumpai pada sampel CNTs/LiCl 0%.

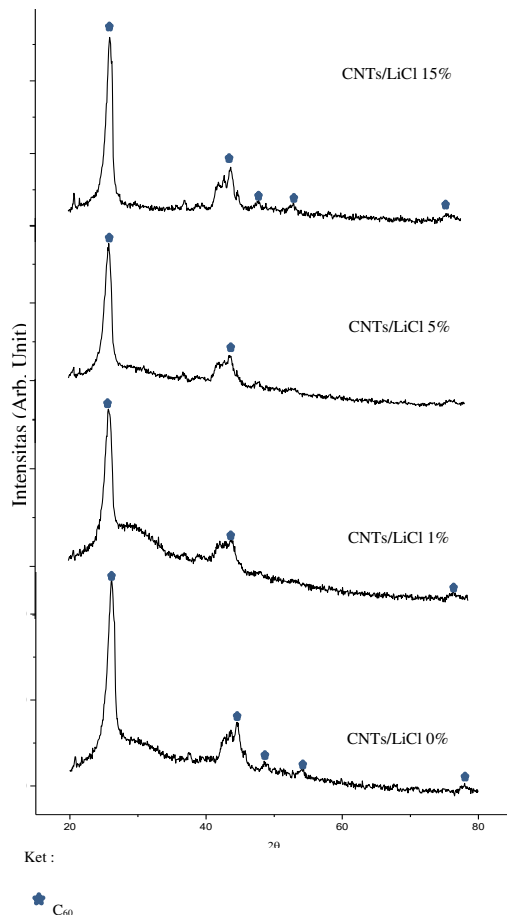
Karakterisasi Material dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Pengujian dengan XRD menghasilkan difraktogram yang dapat memberikan informasi tentang jenis mineral dan kristalinitas padatan, kemudian diidentifikasi dengan *The Joint Committee on Powder Diffraction Standart* (JCPDS).

Hasil dari analisis XRD (gambar 3) menunjukkan pola difraksi yang didominasi oleh puncak-puncak difraksi dari C_{60} yang disesuaikan dengan JCPDS dengan PDF No. 41-1487. Puncak difraksi pada 26,38° menunjukkan C_{60} dengan orientasi (002) refleksi dari struktur heksagonal grafit [10] dan ketajaman puncaknya mengindikasikan bahwa struktur grafit dari *carbon nanotubes* yang telah difungsionalisasi dengan asam kuat tidak menimbulkan penurunan kristalinitas. Puncak difraksi lain yaitu 44,39°; 54,54°; dan 77,24° merupakan puncak C_{60} orientasi (101), C_{60} orientasi (004), dan C_{60} orientasi (110).

Difraktogram tidak menunjukkan adanya puncak difraksi dari LiCl yang ditambahkan ke *carbon*

nanotubes. Hal ini dimungkinkan karena jumlah LiCl yang ditambahkan sangat sedikit sehingga *carbon nanotubes* lebih dominan terdeteksi oleh sinar-X dan LiCl yang ditambahkan telah teradsorb pada pori-pori *carbon nanotubes*.



Gambar 3. Difraktogram XRD dari CNTs/LiCl 0%, CNTs/LiCl 1%, CNTs/LiCl 5% dan CNTs/LiCl 15%

Karakterisasi Material dengan Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Karakterisasi menggunakan EIS bertujuan untuk memberikan informasi tentang sifat elektrik pada sampel. Sampel CNTs/LiCl diukur nilai kapasitansinya (C) dan faktor dissipasinya (D) dengan pemberian arus AC sebesar 10 mV pada jangkauan frekuensi 1 KHz – 2 MHz. Untuk mengetahui nilai konduktivitas bahan maka perlu diketahui nilai R_{total} yang dapat diperoleh dari plot

grafik Nyquist antara nilai Z' dan nilai Z'' (gambar 4). Nilai Z' dan Z'' diperoleh dari perhitungan frekuensi, kapasitansi dan faktor dissipasi menurut persamaan 4.1 dan persamaan 4.2.

$$Z'' = \frac{1}{\omega c} = \frac{1}{2\pi f c} \quad (1)$$

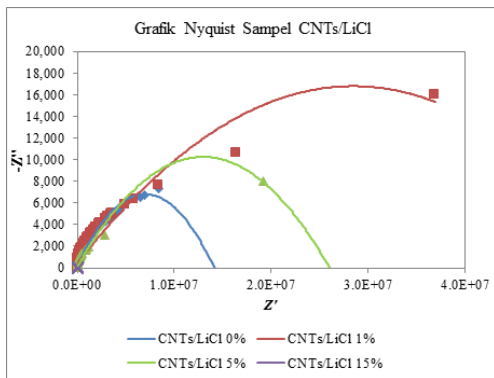
$$D = \frac{Z'}{-Z''}, \text{ sehingga } Z' = D \times Z'' \quad (2)$$

Melalui persamaan matematis maka diperoleh nilai R_{total} dan digunakan untuk menghitung nilai konduktivitas bahan dengan persamaan $\sigma = \frac{\ell}{R \cdot A}$ dengan $\ell = 0,2 \times 10^{-3}$ m, $A = \frac{1}{4} \pi d^2$ dan $d = 0,6 \times 10^{-3}$ m. Hasil perhitungan dapat dilihat pada tabel 1.

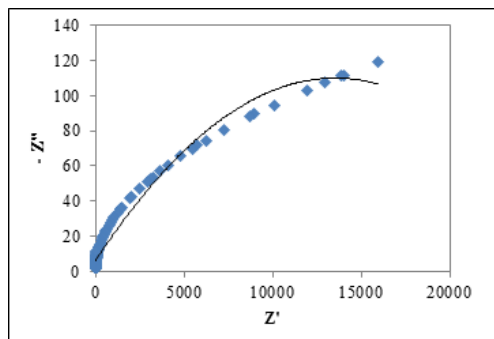
Tabel 1. Hasil perhitungan matematis untuk konduktivitas CNTs/LiCl

Sampel	R_{total} (Ω)	σ (S/m)
CNTs/LiCl 0%	$1,93 \times 10^7$	$3,68 \times 10^{-6}$
CNTs/LiCl 1%	$6,07 \times 10^7$	$1,17 \times 10^{-6}$
CNTs/LiCl 5%	$2,68 \times 10^7$	$2,64 \times 10^{-6}$
CNTs/LiCl 15%	$2,62 \times 10^4$	$2,69 \times 10^{-3}$

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan yang signifikan dari CNTs/LiCl 1%, CNTs/LiCl 5%, terhadap CNTs/LiCl 0%. Hal ini dimungkinkan karena adanya pengaruh penggunaan PVA sebagai perekat yang mempunyai nilai resistivitas yang cukup tinggi yaitu $3,1 - 3,8 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ [11]. Konduktivitas meningkat dengan drastis ketika penambahan LiCl mencapai 15%, karena jumlah LiCl yang ditambahkan lebih banyak daripada jumlah PVA sehingga pengaruh resistivitas PVA tidak berpengaruh secara signifikan.



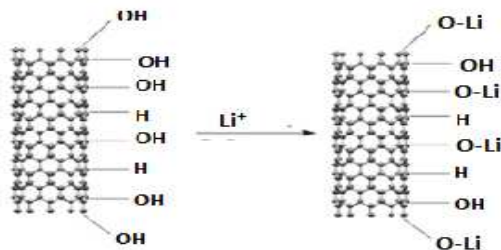
a.



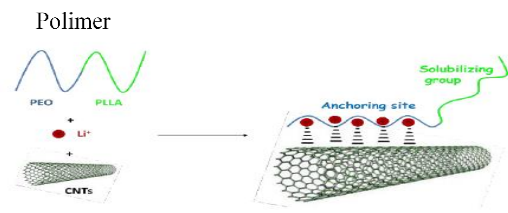
b.

Gambar 4. (a) Grafik Nyquist Sampel CNTs/LiCl, (b) Perbesar dari Grafik Nyquist Sampel CNTs/LiCl 15%

Hasil karakterisasi dengan spektros-kopi FT-IR dan XRD mengindikasikan bahwa penambahan LiCl menghasilkan ikatan yang terjadi secara kimia dan secara fisis. Ikatan yang terbentuk secara fisis (gambar 5) merupakan proses interkalasi yaitu penyisipan atom atau ion ke dalam struktur. Sedangkan ikatan yang terjadi secara kimia (gambar 6) merupakan proses pergantian ion (*ion exchange*), dalam hal ini ion H^+ digantikan oleh Li^+ dengan meka-nisme pembentukan alkoksida [12].



Gambar 5. Skema interaksi antara carbon nanotubes dengan Li^+ secara kimia [13]



Gambar 6. Skema interaksi antara carbon nanotubes dengan Li^+ secara fisis [14]

Kesimpulan

Dari penelitian dapat disimpulkan antara lain :

1. Telah didapatkan *carbon nanotubes* yang dimodifikasi menggunakan LiCl dengan variasi prosentase 0, 1, 5 dan 15% LiCl terhadap massa *carbon nanotubes*.
2. Penambahan LiCl mampu meningkatkan konduktivitas elektrik *carbon nanotubes* pada penambahan LiCl sebanyak 15% dengan nilai konduktivitas sebesar $2,69 \times 10^{-3}$ S/m.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Teguh Ariyanto, Imam Prasetyo, Rochmadi, (2012), *Pengaruh Struktur Pori terhadap Kapasitansi Elektroda Superkapasitor yang Dibuat dari Karbon Nanopori*, Jurnal Reaktor, 14 (1), DOI: 10.14710/reaktor.14.1.25-32
- [2] Johannes Svensson, (2010), *Carbon nanotube transistors: nanotube growth, contact properties and novel devices*, in, University of Gothenburg, Sweden.
- [3] Didin Sahidin Winatapura, (2010), *The Conductivity Improvement of (LiBr)0.5 (Montmorillonite K-10)0.5 Superionic Conductor Materials Using γ -Rays Irradiation and Ionic Diffusion Process*, Indonesian Journal of Materials Science, 11 (3), 150-154
- [4] J. Jin, S. Leesirisan, M. Song, (2010), *Electrical conductivity of ion-doped graphite/polyethersulphone composites*, Composites Science and Technology, 70 (10), 1544-1549 <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.017>

- [5] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, (2001), *Fundamentals and applications*, Electrochemical Methods, 2nd ed.; Wiley: New York,
- [6] Valentina Bambagioni, Claudio Bianchini, Andrea Marchionni, Jonathan Filippi, Francesco Vizza, Jacques Teddy, Philippe Serp, Mohammad Zhiani, (2009), *Pd and Pt–Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol = methanol, ethanol, glycerol)*, Journal of Power Sources, 190 (2), 241-251 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.044>
- [7] Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, Judith Schmidt, Yeshayahu Talmon, (2003), *Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants*, Nano Letters, 3 (10), 1379-1382 [10.1021/nl034524j](http://dx.doi.org/10.1021/nl034524j)
- [8] J. F. Lin, C. W. Mason, A. Adame, X. Liu, X. H. Peng, A. M. Kannan, (2010), *Synthesis of Pt nanocatalyst with micelle-encapsulated multi-walled carbon nanotubes as support for proton exchange membrane fuel cells*, Electrochimica Acta, 55 (22), 6496-6500 <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.032>
- [9] C. M. Julien, M. Massot, (2003), *Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel*, Materials Science and Engineering: B, 97 (3), 217-230 [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00582-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00582-2)
- [10] Satoru Suzuki, (2013), *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, Intech,
- [11] Syafri Erizon, (2008), *Studi Film Komposit PVA-PEO-PiO₂ sebagai Material Sensitif terhadap Kelembaban*, in: Ilmu Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Jakarta, pp. 61.
- [12] R. J. Fessenden, S. F. Joan, (1996), *Organic chemistry. terjemahan A*, Hadyana Pujaatmaka. Massachusetts: PWS Publisher,
- [13] Seung Woo Lee, Naoaki Yabuuchi, Betar M. Gallant, Shuo Chen, Byeong-Su Kim, Paula T. Hammond, Yang Shao-Horn, (2010), *High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes*, Nat Nano, 5 (7), 531-537
<http://www.nature.com/nnano/journal/v5/n7/abs/nnano.2010.116.html#supplementary-information>
- [14] Franck Meyer, Jean-Marie Raquez, Pierre Verge, Inger Martínez de Arenaza, Borja Coto, Pascal Van Der Voort, Emilio Meaurio, Bart Dervaux, Jose-Ramon Sarasua, Filip Du Prez, Philippe Dubois, (2011), *Poly(ethylene oxide)-b-poly(l-lactide) Diblock Copolymer/Carbon Nanotube-Based Nanocomposites: LiCl as Supramolecular Structure-Directing Agent*, Biomacromolecules, 12 (11), 4086-4094 [10.1021/bm201149g](http://dx.doi.org/10.1021/bm201149g)