

PELURUHAN BATANG GRAFIT BATERAI BEKAS DENGAN METODE *ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION* MENGGUNAKAN PELARUT AMONIUM SULFAT DAN KALIUM SULFAT

Michael Hutapea¹⁾, Amun Amri²⁾, Rozanna Sri Irianty²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas KM 12,5 Pekanbaru, 28293
E-mail: micraichester@yahoo.com

ABSTRACT

One way to exfoliate the graphene is by electrochemical exfoliation graphite (EEG) method which is the method for graphene synthesis by splitting graphite material into graphene sheets through the electrochemical process. The objective of this research is to synthesis graphene from used battery graphite rod using $[(NH_4)_2SO_4]$ and (K_2SO_4) and to determine the effect of solvent variation and solvent concentration on the graphite decay rate. The results showed that the increase of solvent concentration increased the yield. The highest yield for the solvents $[(NH_4)_2SO_4]$ and (K_2SO_4) were 10,6% and 15,3% respectively. The result of UV-Vis spectrophotometric wave peak was ~ 270 nm that indicating the peak of graphene. Raman spectroscopy analysis result showed that the graphene was nanoplatelet (multi-layer) and the number of graphene layers was $\sim 3-10$ layer. FTIR analysis showed the functional groups after decay process on graphite. The best conductivity was K_2SO_4 solvent 1,5 M is $0,0621 \text{ }^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Keywords: *electrochemical exfoliation graphite, graphene, graphite.*

1. PENDAHULUAN

Teknologi semakin berkembang seiring dengan berlalunya waktu. Perkembangan teknologi pada saat ini mengarah pada pembuatan material yang tidak hanya kecil, *portable* dan ramah lingkungan tetapi juga memiliki sifat termal, elektrik dan mekanik yang unggul (Ilhami *et al.* 2014). Salah satu material yang dapat menjawab kebutuhan hal tersebut adalah grafena. Penemuan grafena secara eksperimental dilaporkan oleh Andre Geim dan rekannya Konstantin Novoselov tahun 2004 di *University of Manchester* (Randviir *et al.*, 2014).

Grafena merupakan susunan atom-atom karbon *monolayer* dua dimensi yang membentuk struktur kristal heksagonal menyerupai sarang lebah. Grafena memiliki sifat-sifat yang luar biasa. Diantaranya adalah mobilitas elektron yang tinggi mencapai $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, konduktivitas listrik yang tinggi ($0,96 \times 10^6 \text{ }^{-1} \text{ cm}^{-1}$), konduktivitas termal yang

tinggi (5000 W/mK), transparansi optik yang baik (97,7%), serta memiliki kekuatan tarik 1 TPa atau 200 kali lebih keras dari baja dan 20 kali lebih keras dari berlian namun tetap bersifat lentur. Satu lembar grafena dengan luas 1 m^2 beratnya hanya 0,77 mg. Sedemikian tipisnya lapisan grafena ini sehingga merupakan salah satu contoh dari nanomaterial berdimensi dua (Widjaja *et al.*, 2016).

Terdapat beberapa metode sintesis grafena yang sudah dikenal, diantaranya adalah metode *scotch tape*, *chemical vapour deposition* (CVD), *mechanical exfoliation* (ME), reduksi *graphite oxide* (rGO), sintesis grafena dari molekul organik, elektrolisis dan masih banyak yang lainnya. Andre K. Geim pertama kali menemukan grafena dengan menggunakan metode *scotch tape*. Grafena yang dihasilkan memiliki kualitas yang baik, tetapi metode ini belum dapat memproduksi grafena dalam jumlah yang besar. Begitu pula dengan metode

sintesis yang lain, disamping berbiaya mahal, juga belum bisa diharapkan untuk produksi skala besar (Rahman *et al*, 2016).

Dalam beberapa tahun terakhir, banyak peneliti telah berhasil mengembangkan metode sintesis grafena dengan teknik pengelupasan grafit secara elektrokimia (*electrochemical exfoliation* atau *electro-exfoliated graphite, EEG*) yang berbiaya murah dan memiliki prospek besar untuk ditingkatkan ke skala industri (Sahoo dan Malik, 2015).

2. METODE PENELITIAN

2.1 Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam mensintesa grafena pada penelitian ini yaitu karbon baterai bekas. Pelarut yang digunakan adalah larutan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (amonium sulfat), K_2SO_4 (kalium sulfat) dan akuades.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu adalah neraca analitik, gelas ukur, gelas piala, kaca arloji, kertas saring, oven, DC *power supply*, multimeter, sonikator dan *stainless steel*.

2.2 Pembuatan Grafena

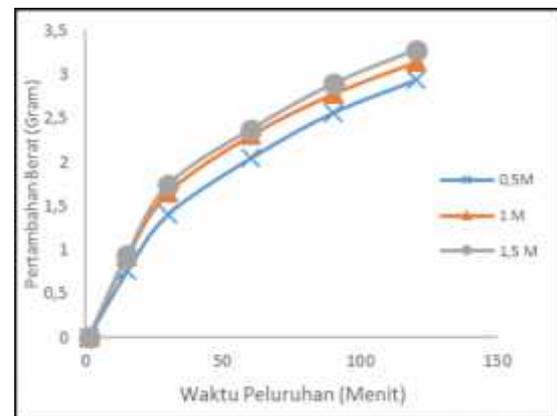
Proses pengelupasan dilakukan dengan menggunakan metode *electro-exfoliating*. Larutan berupa $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ diletakkan diatas necara analitik. Grafit baterai dihubungkan pada kutub positif dan *stainless steel* pada kutub negatif DC *Power Supply*. Kedua elektroda dimasukkan kedalam larutan $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. Grafit baterai dan *stainless steel* tidak tecelup dengan jarak yang diatur tetap dan berikan jarak sejauh 2 cm. Timbangan di-*set* pada angka nol. DC *Power Supply* dihubungkan ke sumber listrik. Tegangan diatur pada DC *Power Supply* dimulai dari 3V. Setelah beberapa saat ketika grafit mulai tereduksi, tegangan dinaikan menjadi 10 V. Kemudian setelah beberapa saat lapisan-lapisan dari batang grafit akan terluruh dan menyebar di dalam larutan. pertambahan berat larutan diamati untuk menentukan *yield* grafena yang dihasilkan pada waktu 15, 30, 45, 90 dan 120 menit.

Dilakukan perlakuan yang sama untuk pelarut lainnya yaitu K_2SO_4 . Selanjutnya dibuat grafik hubungan antara waktu pengelupasan (sumbu x) dan banyaknya grafit yang terluruh (sumbu y). Lalu akan dipelajari pengaruh jenis pelarut dan konsentrasi pelarut berdasar grafik yang diperoleh.

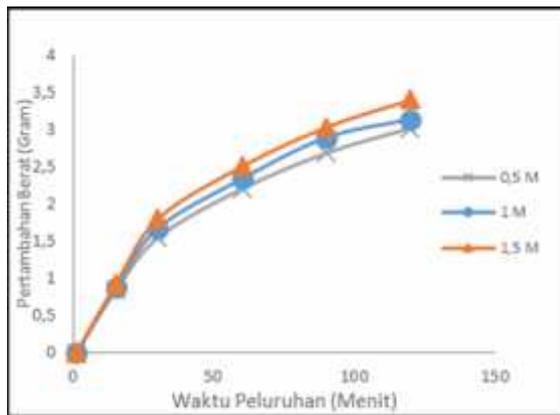
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Kecepatan Peluruhan Batang Grafit

Grafena disintesis dengan metode *electrochemical exfoliation graphite* (EEG) yaitu melalui proses elektrokimia dengan elektroda berupa grafit sebagai anoda dan *stainless steel* sebagai katoda menggunakan dua pelarut yang berbeda yaitu $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ dan K_2SO_4 . Proses peluruhan berlangsung selama 2 jam dengan besar *voltage* 10 V dengan menggunakan konsentrasi pelarut yaitu 0,5 M, 1 M dan 1,5 M. Pertambahan berat diamati pada rentang waktu 15, 30, 60, 90, dan 120 menit. Adapun data peluruhan (pertambahan berat) selama proses untuk kedua pelarut setiap konsentrasi dapat dilihat pada dan gambar 1.



(a)



(b)

Gambar 1. Pertambahan Berat Peluruhan Batang Grafit disetiap Konsentrasi (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dan (b) K_2SO_4

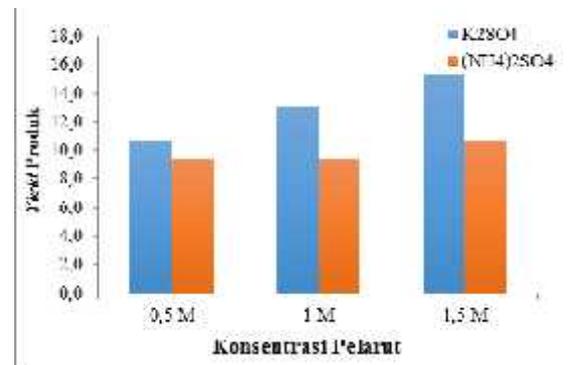
Berdasarkan gambar 1 dapat dilihat bahwa terjadi pertambahan berat produk hasil peluruhan. Pertambahan terlihat pada setiap konsentrasi mulai dari 0,5 M, 1 M dan 1,5 M. Semakin tinggi konsentrasi maka produk peluruhan semakin tinggi dan *yield* produk pada akhir proses semakin banyak. Sama halnya dengan waktu proses, semakin lama waktu proses maka semakin banyak batang grafit yang terluh.

Penggunaan pelarut $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dan K_2SO_4 pada penelitian ini karena kedua pelarut memiliki ion sulfat (SO_4^{2-}) yang dapat menginterkalasi lapisan-lapisan grafena pada grafit sehingga diharapkan terjadi peluruhan grafit membentuk grafena. Ion sulfat (SO_4^{2-}) menunjukkan kinerja peluruhan yang lebih efektif dibandingkan anion lainnya (Parvez *et al*, 2014). Pada proses peluruhan grafit, ion sulfat (SO_4^{2-}) berfungsi untuk interkalasi pada grafit yaitu dimana ion sulfat (SO_4^{2-}) masuk dan menyusup ke dalam kisi antara lapisan-lapisan grafit penyusun grafit (Yang *et al*, 2016).

3.2 Yield Produk Hasil Peluruhan Batang Graphite

Proses peluruhan berlangsung selama 2 jam dengan besar *voltage* 10 V dengan metode *electrochemical exfoliation graphite* (EEG). Waktu 2 jam dipilih dengan mempertimbangkan batang grafit

selama proses peluruhan. Adapun *yield* produk hasil peluruhan untuk kedua pelarut dapat dilihat pada gambar 2.



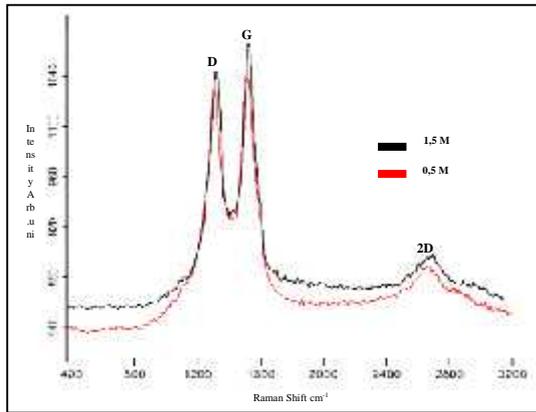
Gambar 2. Perbandingan *Yield* Produk Menggunakan Dua Pelarut

Berdasarkan gambar 2 dapat dilihat bahwa *yield* produk meningkat seiring meningkatnya konsentrasi pelarut. Namun meskipun kedua pelarut memiliki anion yang sama berupa ion sulfat (SO_4^{2-}), *yield* produk yang dapat dihasilkan berbeda. Hal ini dikarenakan kedua pelarut memiliki ion-ion penyusun yang berbeda. Pelarut K_2SO_4 merupakan garam sedangkan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ merupakan garam dari basa lemah. Kedua pelarut akan terionisasi menjadi ion-ion penyusunannya di dalam air. Pelarut K_2SO_4 terionisasi menjadi K^+ dan SO_4^{2-} sedangkan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ terionisasi menjadi NH_4^+ dan SO_4^{2-} . Ion-ion penyusun inilah yang membedakan efisiensi peluruhan grafit dan membedakan *yield* produk yang didapatkan. Perbedaan *yield* produk dapat diketahui melalui reaksi oksidasi reduksi yang terjadi pada proses. Dimana OH^- dihasilkan melalui reaksi oksidasi-reduksi pada pelarut K_2SO_4 sedangkan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tidak.

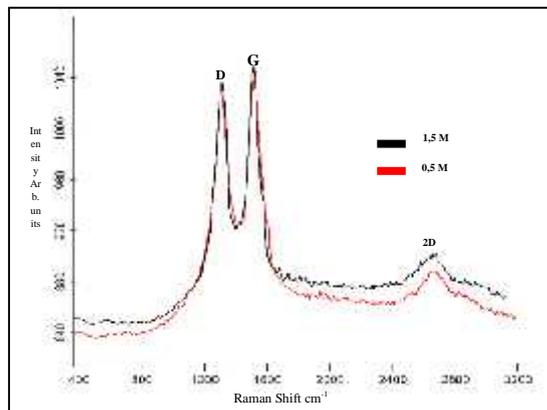
3.3 Karakterisasi Spektroskopi Raman Terhadap Produk Hasil Peluruhan

Spektroskopi raman merupakan metode analisa untuk mengidentifikasi kualitas dan kuantitas grafena. Hasil uji spektroskopi raman terhadap produk hasil peluruhan batang grafit dengan pelarut $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dan K_2SO_4 pada konsentrasi

0,5 M dan 1,5 M disajikan dalam Gambar 3 dan Gambar 4.



Gambar 3. Karakterisasi Produk Hasil Peluruhan Menggunakan Pelarut $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ dengan Spektroskopi Raman



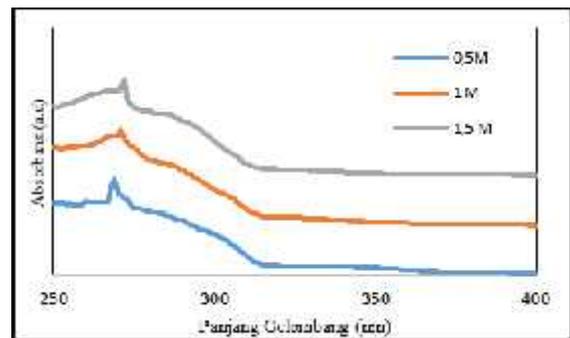
Gambar 4. Karakterisasi Produk Hasil Peluruhan Menggunakan Pelarut K_2SO_4 dengan Spektroskopi Raman

Secara umum terlihat ada 3 puncak utama pada sekitar 1320, 1580, dan 2680 yang masing-masing secara berurutan merupakan puncak D (*defect*), G (*Grafitic*) dan puncak 2D. Berdasarkan uraian dari Gambar 3 dan Gambar 4 hasil spektroskopi raman sampel yang dihasilkan untuk pelarut $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ dan K_2SO_4 dengan konsentrasi 0,5 M dan 1,5 M merupakan grafena *nanoplatelet* (*multi-layer*) dan masih terdapat kecacatan (puncak D). Kemungkinan kecacatan disini akibat non-hexagonal struktur atau dari gugus fungsi oksida seperti gugus hidroksil (O-H), karboksil (C-OH) atau

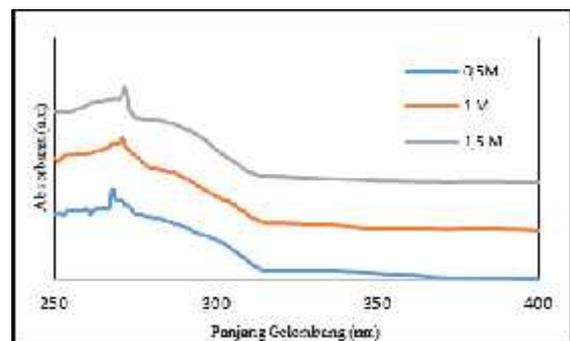
epoksi (C-O) yang jumlahnya sangat kecil. Dari analisa yang dilakukan baik dari sudut pandang posisi *band*, bentuk *band* dan dari hasil perhitungan dapat disimpulkan jumlah *layer* grafena yang dihasilkan penelitian ini yaitu $\sim 3-10$ *layer*

3.4 Karakterisasi Spektrofotometri UV-Vis

Karakterisasi dengan menggunakan spektrofotometri UV-Vis dapat digunakan untuk identifikasi grafena. Gambar 5 dan Gambar 6 adalah kurva absorptansi dari grafena pada rentang panjang gelombang 250-400 nm yang diperoleh dari spektrofotometri UV-Vis terhadap grafena yang disintesis menggunakan pelarut $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ dan K_2SO_4 pada konsentrasi 0,5 M, 1 M dan 1,5 M.



Gambar 5. Grafik Hasil Karakterisasi UV-Vis Grafena pada Setiap Konsentrasi Menggunakan Pelarut $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$



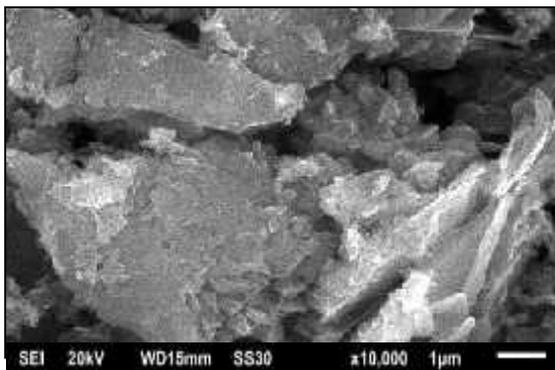
Gambar 6. Grafik Hasil Karakterisasi UV-Vis Grafena pada Setiap Konsentrasi Menggunakan Pelarut K_2SO_4

Dari Gambar juga terlihat, bahwa semakin tinggi konsentrasi pelarut yang digunakan maka terjadi pergeseran puncak

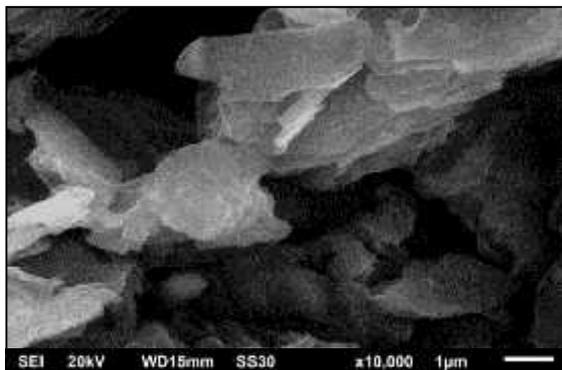
absorbansi ke yang lebih tinggi. Dari analisa spektrofotometri UV-Vis terhadap sampel menggunakan pelarut K_2SO_4 pada konsentrasi 0,5 M, 1 M dan 1,5 M. Berdasarkan kurva UV-Vis yang dihasilkan maka dapat disimpulkan bahwa material tersebut adalah grafena.

3.5 Hasil Karakterisasi SEM (*Scanning electron microscopy*)

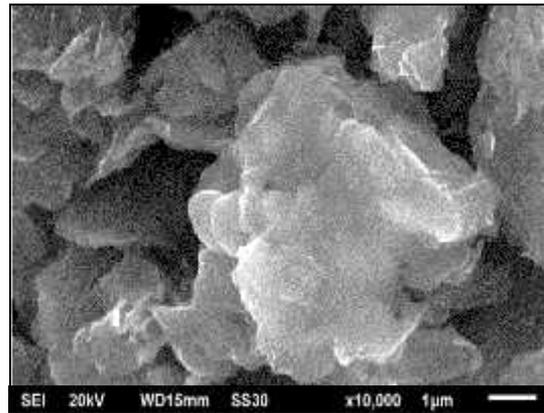
Karakterisasi SEM bertujuan untuk melihat bentuk morfologi permukaan dari sampel dalam ukuran mikrometer. Penelitian ini akan menganalisis grafena yang telah dihasilkan untuk pelarut $[(NH_4)_2SO_4]$ dan K_2SO_4 yang disajikan pada Gambar 8 dan Gambar 9. Selain itu, Gambar 7 merupakan sampel gerusan batang grafit dari baterai bekas sebagai perbandingan dengan sampel hasil peluruhan.



Gambar 7. Karakterisasi SEM Grafit



Gambar 8. SEM Grafena dengan pelarut $[(NH_4)_2SO_4]$

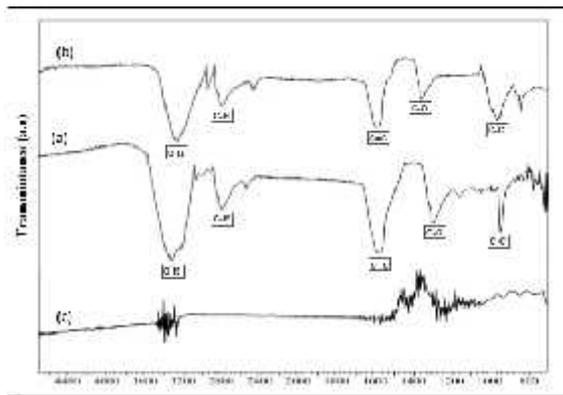


Gambar 9. SEM Grafena dengan pelarut K_2SO_4

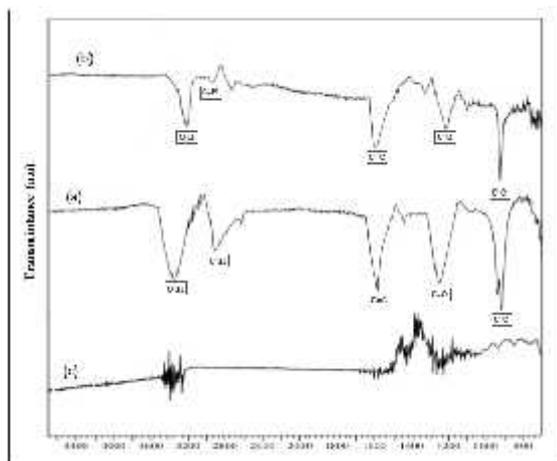
Gambar 7 memperlihatkan gambar mikrograf dari grafit mula-mula. Gambar tersebut menunjukkan morfologi dari grafit yang terdiri dari tumpukan-tumpukan grafena yang sangat rapat menyerupai kristal pejal dan padat. Setelah diproses secara elektrolisis dan melewati tahap peluruhan, tumpukan-tumpukan tersebut terlihat lebih renggang yang ditunjukkan oleh hasil mikrograf pada Gambar 8 dan Gambar 9.

3.6 Hasil Analisa FTIR

Analisa dengan FTIR bertujuan untuk melihat gugus fungsi yang ada pada grafena dan akan membandingkan spektrum pada konsentrasi terendah dan tertinggi untuk melihat perubahan spektrum yang terjadi. Adapun struktur grafena pada pelarut $[(NH_4)_2SO_4]$ dan K_2SO_4 pada konsentrasi 0,5 M dan 1,5 M serta struktur dari grafit dapat dilihat pada Gambar 10 dan Gambar 11.



Gambar 10. SEM Grafena dengan pelarut $[(NH_4)_2SO_4]$



Gambar 11. SEM Grafena dengan pelarut K_2SO_4

Berdasarkan uraian dari Gambar 10 dan Gambar 11 hasil karakterisasi FTIR grafena yang dihasilkan untuk pelarut $[(NH_4)_2SO_4]$ dan K_2SO_4 dengan konsentrasi 0,5 M dan 1,5 M, terlihat adanya beberapa gugus fungsional yang terbentuk akibat proses peluruhan serta spektrum yang dihasilkan antar pelarut dan konsentrasi relatif sama. Sementara itu untuk gugus C-O yang mengindikasikan gugus epoksi muncul pada setiap spektrum grafena yang dihasilkan. Hal ini menunjukkan keberhasilan proses peluruhan untuk setiap pelarut serta mendukung hasil karakterisasi spektroskopi raman yang menyatakan adanya kecacatan pada grafena yang dihasilkan.

3.7 Nilai Resistivitas (R_s) dan Konduktivitas (σ)

Karakterisasi sifat listrik dari grafena dilakukan menggunakan alat multimeter dan metode *four probe test*. Sifat listrik yang diukur adalah hambatan jenis (resistivitas) dan konduktivitas grafena. Hambatan jenis (resistivitas) dan konduktivitas grafena yang terbentuk dapat dihitung dengan persamaan berikut (Toifur, 2014) :

$$R_s = \frac{\pi t}{\ln 2} \times R \dots\dots\dots(3.1)$$

$$\sigma = \frac{1}{R_s} \dots\dots\dots(3.2)$$

Dimana :

- σ : Konduktivitas ($^{-1} \cdot cm^{-1}$)
- R_s : Resistivitas ($\cdot cm$)
- t : Ketebalan (cm)
- R : Hambatan (\cdot)

Karakterisasi sifat listrik resistivitas dan konduktivitas dilakukan pada setiap grafena yang dihasilkan dari variasi jenis pelarut $[(NH_4)_2SO_4]$ dan K_2SO_4 dengan masing-masing konsentrasi 0,5 M, 1 M, dan 1,5 M. Dari hasil dilihat bahwa peningkatan konsentrasi dari pelarut berbanding terbalik dengan nilai resistivitas grafena yang dihasilkan. Sedangkan, nilai resistivitas untuk pelarut yang berbeda namun konsentrasi yang sama menunjukkan nilai resistivitas yang hampir sama. Hal ini kemungkinan karena kualitas grafena yang dihasilkan tidak berbeda jauh. Nilai resistivitas didapatkan menggunakan persamaan 3.2, dimana nilai yang dihasilkan digunakan untuk menghitung nilai konduktivitas. Pada penelitian ini nilai konduktivitas terbaik adalah pelarut K_2SO_4 1,5 M dengan nilai $0,0621 \cdot^{-1} \cdot cm^{-1}$.

4. KESIMPULAN

Kesimpulan yang diperoleh dari hasil penelitian yaitu grafena disintesis dengan metode *electrochemical exfoliation* dari batang grafit baterai bekas telah diperoleh

dengan *yield* terbaik dengan pelarut amonium sulfat [(NH₄)₂SO₄] dan kalium sulfat (K₂SO₄) adalah 10,6% dan 15,3%. Hasil analisa UV-Vis dari puncak-puncak gelombang yang dihasilkan senilai ~270 nm menunjukkan identitas dari puncak grafena. Sedangkan analisa raman spektroskopi menunjukkan bahwa grafena yang dihasilkan merupakan grafena *nanoplatelet (multi-layer)* dan jumlah *layer* grafena yang dihasilkan yaitu ~3-10 layer. Untuk hasil analisa SEM menunjukkan morfologi grafena hasil peluruhan yang terdiri dari tumpukan-tumpukan grafena. Analisa FTIR menunjukkan gugus-gugus fungsional yang muncul setelah proses peluruhan pada grafit. Nilai konduktivitas grafena yang terbaik adalah pelarut K₂SO₄ 1,5 M dengan nilai 0,0621 ⁻¹.cm⁻¹.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada dosen pembimbing yang telah memberikan masukan dan arahan penelitian yang telah dilakukan penulis.

DAFTAR PUSTAKA

- Chang, R. dan K. A. Goldsby. (2014). *General Chemistry The Essential Concepts 7th Edition*. Mc Graw Hill International Edition.
- Ilhami, M.R. dan D. Susanti. (2014). Pengaruh Massa Zn dan Temperatur Hydrotermal Terhadap Struktur dan Sifat Elektrik Material Graphene. *Jurnal Teknik Pomits*, 3, 2.
- Parvez, K., Z.S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng dan K. Mullen. (2014). Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *American Chemical Society*, 136 : 6083-6091.
- Rahman, M.M., Z. Jiang, C. Yin, A. Amri, L.S. Chuah, B. Goh, B.J. Wood, N. Mondinos, M. Altarawneh, B.Z. Dlugogorski. (2016). Structural Thermal Stability of Graphene Oxide-doped Copper-cobalt Oxide Coatings as a Solar Selective Surface. *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 32 (11), pp. 1179-1191.
- Randviir, E.P., A.C.B. Dale dan E.B. Craig. (2014). *Review a Decade of Graphene Research*. Elsevier, UK.
- Sahoo, S.K. dan A. Malik. (2015). Simple, Fast and Cost-Effective Electrochemical Synthesis of Few Layer Graphene Nanosheets. *World Scientific*, 10, 2.
- Toifur, M. (2014). Memahami Resistivitas berbagai Jenis Probe Arus-Tegangan, *Makalah Utama*, pp.1-7.
- Widjaja, H., Z. Jiang, M. Altarawneh, C. Yin, B. Goh, N. Mondinos, A. Amri, B.Z. Dlugogorski. (2016). Double-sided F and Cl adsorptions on graphene at various atomic ratios: Geometric, orientation and electronic structure aspects. *Applied Surface Science*, vol. 373, pp. 65-72.
- Yang, S., M.R. Lohe, K. Müllen, X. Feng. (2016). 'New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches: Production and Applications', *Advanced Materials*, pp. 6213–6221