



PENGARUH ADITIF MALEIMIDE BINER PADA PERFORMANSI BATERAI LITHIUM DENGAN GRAPHENE OXIDE SEBAGAI ANODA

Ahmad Fauzan 'Adziimaa

Program Studi Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas 17 Agustus 1945 Surabaya
Jalan Semolowaru No. 45 Surabaya 60118, Tel. 031-5931800, Indonesia
email: fauzan.adziimaa@untag-sby.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini menjelaskan tentang modifikasi aditif maleimide dengan gugus fungsi fluorine yang digunakan pada elektrolit baterai lithium berbasis silikon-graphene. Elektrolit 1.0 M LiPF_6 dalam Etilen Karbonat (EC): Etilen Metil Karbonat (EMC) (1:2 perbandingan volume) terkandung 1.0 wt% 2F-MI digunakan untuk memicu pembentukan lapisan SEI (*solid electrolyte interface*) dan untuk meminimalisir terjadinya pengembangan volume pada partikel silikon. Lapisan SEI unik yang terbentuk membatasi terjadinya retak pada morfologi partikel silikon saat proses interkalasi berlangsung. Melalui pengujian elektrokimia menggunakan cyclic voltammetry, spesifik reduksi potensial dari 2F-MI terjadi pada rentang 2.27 – 2.31 V. Lebih lanjut, penambahan aditif 2F-MI dapat menurunkan nilai ketidakbalikan dari 65.99% menjadi 55.52%. Selain itu penambahan aditif 2F-MI mampu meningkatkan performa dan kestabilan charge-discharge hingga siklus ke-22.

PENDAHULUAN

Selama dua dekade terakhir, teknologi baterai lithium ion telah dipertimbangkan sebagai salah satu teknologi yang menjanjikan dalam industri energi dan alat-alat elektronik (Liang, 2014). Baterai lithium difabrikasi pada ruangan dengan kelembaban rendah untuk mencegah udara atmosfer (moisture) bereaksi dengan ion lithium dalam larutan elektrolit (Etacheri, 2012). Proses reaksi kimia pada baterai lithium, elektroda yang memiliki kadar air tinggi dapat mempengaruhi terbentuknya produk gas yang tidak diinginkan (Haregowin, 2016).

Berdasarkan literatur (Wang, 2009), garam lithium dalam larutan elektrolit dapat terurai menjadi ion PF_5 (asam Lewis). Ion tunggal lithium dengan asam Lewis sangat mudah bereaksi dengan air (H_2O) untuk kemudian menghasilkan unsur HF dan produk-produk lain yang tidak diharapkan.

Oleh karena itu, dapat dikatakan bahwa air merupakan elemen merugikan pada proses reaksi kimia dalam baterai lithium.

Pada tahap reaksi lanjutan, unsur HF dapat merugikan proses karena HF mendegradasi struktur kristal dari material katoda dan anoda, serta mengganggu terbentuknya solid electrolyte interphase (SEI) pada permukaan anoda karbon. Lebih lanjut, ion insulator seperti POF_3 , POF_2OH , Li_2O , LiF , LiOH dan Li_2CO_3 , terdeposit pada kedua permukaan elektroda, menghambat difusi ion dan performa interkalasi dari ion lithium.

Berdasarkan permasalahan tersebut, diperlukan sebuah metode untuk dapat mengurangi terbentuknya gas-gas polutan pada reaksi larutan elektrolit baterai lithium. Penggunaan zat aditif merupakan salah satu metode yang biasa dipakai untuk mengatasi permasalahan kimiawi pada sebuah proses dalam larutan elektrolit. Penelitian sebelumnya (XU, 2015) telah berhasil

membuktikan bahwa penggunaan aditif biner berupa maleimide mampu untuk mereduksi terbentuknya gas-gas polutan dalam elektrolit. Hanya saja pada penelitian tersebut masih hanya diterapkan pada anoda karbon konvensional yang sudah sering digunakan sehingga kapasitas baterai yang dimiliki tergolong relatif kecil. Pada penelitian ini akan coba diterapkan pengaruh aditif biner baru berbasis fluoro maleimide (2F-MI) pada baterai litium yang berbasis anoda silikon dan graphene oxide untuk meningkatkan performa baterai berupa penambahan kapasitas dan keandalan siklus.

Baterai Lithium

Baterai lithium merupakan baterai isi ulang yang paling populer dalam industri elektronik karena memiliki banyak keunggulan diantaranya: kepadatan energi terbaik, tanpa efek memori, dan memiliki kehilangan isi yang lambat saat baterai tidak digunakan.

Pada baterai litium terdapat komponen-komponen utama yang sangat mempengaruhi kualitas performa baterai itu sendiri, yaitu anoda, katoda dan elektrolit. Anoda atau disebut sebagai kutub negatif adalah bagian dalam baterai lithium yang memiliki potensial rendah. Anoda yang baik adalah yang dapat memberikan reversibilitas tinggi pada ion litium untuk melakukan interkalasi dan de-interkalasi pada saat proses charging dan discharging. Material anoda yang sering digunakan pada baterai lithium adalah grafit, karbon, silikon, dan germanium.

Cara Kerja Baterai Lithium

Agar bisa berfungsi, setiap sel elektrokimia harus memiliki dua elemen penting yaitu elektroda dan elektrolit. Elektroda terdiri dari dua jenis yaitu anoda dan katoda yang menghantarkan energi listrik (ion). Anoda dihubungkan ke terminal negatif baterai sementara katoda dihubungkan ke terminal positif baterai. Elektroda terendam dalam elektrolit yang bertindak sebagai medium cair untuk pergerakan ion. Elektrolit juga bertindak sebagai buffer dan berfungsi membantu reaksi elektrokimia dalam baterai.

Pergerakan elektron dalam elektrolit dan di antara elektroda akan menghasilkan arus listrik.

Anoda dan katoda baterai lithium-ion terbuat dari karbon dan oksida lithium. Sedangkan elektrolit terbuat dari garam lithium yang dilarutkan dalam pelarut organik. Bahan pembuat anoda sebagian besar merupakan grafit sedangkan katoda terbuat dari salah satu bahan berikut: lithium kobalt oksida (LiCoO_2), lithium besi fosfat (LiFePO_4), atau lithium oksida mangan (LiMn_2O_4).

Elektrolit yang umum digunakan adalah garam lithium seperti lithium hexafluorophosphate (LiPF_6), lithium tetrafluoroborate (LiBF_4), dan lithium perklorat (LiClO_4) yang dilarutkan dalam pelarut organik seperti etilen karbonat, dimetil karbonat, dan dietil karbonat. Elektrolit yang digunakan bersifat tidak larut dalam air karena lithium (logam alkali yang sangat reaktif) bereaksi dengan air membentuk hidroksida lithium dan gas hidrogen yang tidak diinginkan (Xu, 2015).

Selama pengisian (charging), ion lithium dari katoda berpindah ke anoda dan menetap di lapisan anoda. Pada proses ini, ion lithium mengalir melalui elektrolit. Selama proses pemakaian, ion lithium bergerak kembali ke katoda dari anoda. Setelah baterai dipakai, elektron mengalir berlawanan dengan arah ion lithium di sirkuit luar. Karena terjadinya pergerakan elektron, maka arus listrik bisa dihasilkan.

Aditif Maleimide

Maleimide ($\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2$) merupakan salah satu senyawa kimia organik yang mampu berperan sebagai aditif pada larutan elektrolit baterai lithium. Penelitian sebelumnya telah menjelaskan bahwa aditif maleimide mampu untuk meningkatkan performan baterai lithium dengan membantu pembentukan lapisan SEI pada permukaan elektroda baterai lithium. SEI yang terbentuk oleh maleimide mencegah kenaikan kemampuan tak balik ion lithium selama proses interkalasi dan de-interkalasi pada elektrolit.

Graphene Oxide

Sejak ditemukan tahun 2004, grafena (graphene) telah banyak diinvestasi oleh para peneliti karena sifat unggul dan unik yang dimilikinya. Diantaranya, grafit memiliki transparansi optik hingga 97.7%. Meskipun sangat tipis, kekuatan grafena melebihi baja. Ikatan kovalen antar karbon yang kuat menyebabkan grafena sulit untuk diregangkan, sehingga memiliki modulus Young hingga 1,1 Tpa. Struktur yang terdiri dari lapisan-lapisan membuat grafena sangat konduktif dengan mobilitas pembawa muatan hingga $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ dan konduktivitas termal hingga $5.300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Dengan keunggulan sifat yang dimilikinya, grafena berpotensi besar untuk dikembangkan sebagai salah satu bahan anoda baterai lithium.

Grafena dapat disintesis melalui pengolahan grafit menjadi lembaran-lembaran tunggal. Secara sederhana grafit dioksidasi menjadi oksida grafit, kemudian lembaran-lembaran oksida grafit tersebut dikelupas (*exfoliated*) dalam air hingga terbentuk oksida grafena (*Graphene Oxide*). Konsentrasi oksigen dalam oksida grafena dapat direduksi hingga habis meninggalkan lapisan grafena. Oksida grafena diyakini dapat menjadi prekursor yang menjanjikan untuk produksi grafena dalam skala besar.

PROSEDUR EKSPERIMEN

Persiapan Alat dan Bahan

Alat yang dibutuhkan:

1 Voltmeter	8 Cutter elektoda
2 Timbangan	9 Oven
3 Gelas beker	10 Pengaduk
4 Pipet tetes	11 Cutter separator
5 Mesin press	12 separator
6 Mixer	13 tembaga
7 Alat coating	

Bahan yang dibutuhkan

No	Nama	Jumlah	Satuan
1	Baterai koin	20	buah
2	EC:EMC	50	ml
3	Aditif 2F-MI	5	gram
4	Graphene	50	gram
5	PVDF	10	gram
6	HCl	1	liter

7 NaOH	500	gram
8 Asetone	120	ml
9 Aquades	5	liter

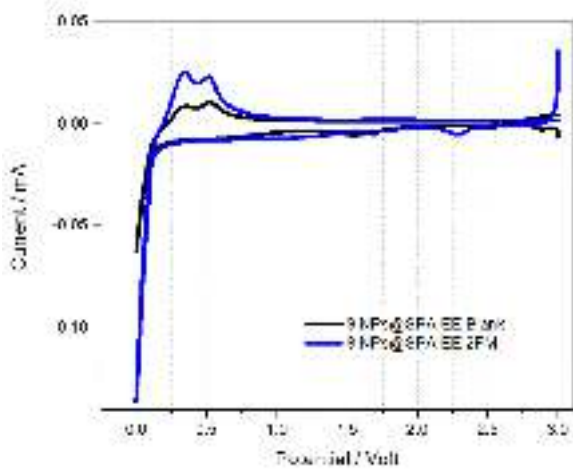
Fabrikasi dan Uji Elektrokimia Baterai

Formula larutan elektrolit dibuat dengan menggunakan senyawa 1.0 M LiPF_6 yang terlarut pada EC:EMC (1:2 perbandingan volume). Pada larutan elektrolit tersebut kemudian ditambahkan $1.0 \text{ wt}\%$ dari senyawa 2F-MI yang digunakan sebagai zat aditif. Dengan demikian telah didapatkan 2 jenis elektrolit, yakni yang pertama adalah elektrolit EC:EMC 1.0 LiPF_6 tanpa aditif dan yang kedua adalah larutan elektrolit EC:EMC dengan tambahan zat aditif 2F-MI.

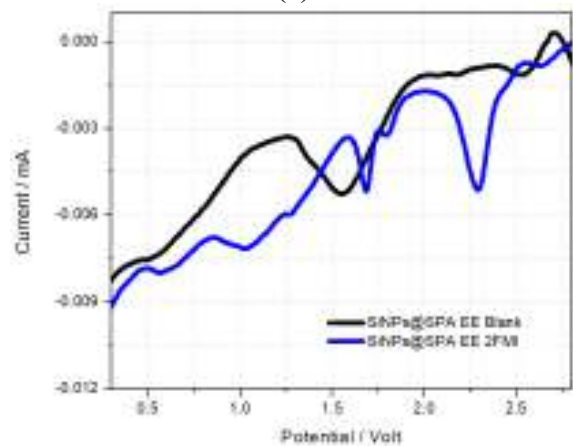
Beberapa baterai tipe half-cells telah dibuat untuk digunakan pada uji charge dan discharge. Elektroda penghitung (*counter electrode*) yang digunakan adalah lithium metal sedangkan elektroda kerjanya adalah SiC. Tipe baterai koin yang digunakan adalah 2032. Fabrikasi baterai ini dilakukan pada sebuah alat vakum (*glove box*) untuk menghindari terjadinya kontak antara lithium metal dengan udara bebas.

Uji elektrokimia baterai dilakukan untuk mengetahui keberadaan dan letak dekomposisi dari aditif maleimide biner 2F-MI. Uji elektrokimia ini dilakukan dengan menggunakan metode *cyclic voltammetry* Biologic VMP3 dari tegangan $0 - 3 \text{ Volt}$ dengan resolusi 0.1 mV/s .

Gambar 1a merupakan hasil dari pengujian elektrokimia baterai di mana garis yang berwarna hitam menunjukkan karakteristik baterai tanpa zat aditif sedangkan garis warna biru menunjukkan karakteristik baterai dengan aditif 2F-MI. Gambar tersebut menunjukkan bahwa puncak reaksi redoks baterai yang diberi larutan elektrolit dengan aditif 2F-MI lebih tinggi dibandingkan baterai tanpa aditif. Berdasarkan hasil tersebut diindikasikan bahwa reaksi elektrokimia terjadi tepat pada antara elektroda dan antar muka elektrolit. Transportasi massa dari ion berperan besar pada proses difusi ion yang mengakibatkan tingginya puncak pada uji *cyclic voltammetry*.



(a)



(b)

Gambar 1. Uji elektrokimia baterai (a) siklus pertama (b) perbesaran reduksi potensial

Titik reduksi spesifik ditunjukkan pada gambar 1b yang menerangkan tentang adanya titik puncak yang unik pada setiap sistem elektrolit. Larutan elektrolit yang mengandung aditif 2F-MI menunjukkan karakteristik yang khusus dibanding elektrolit tanpa aditif 2F-MI. Untuk mengukur kegunaan dari aditif dan untuk mengetahui energi dari orbital molekul telah dilakukan simulasi menggunakan gaussian 03. Potensial oksidasi dari 2F-MI berkaitan dengan energi HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). HOMO adalah energi tertinggi orbital molekul yang mempunyai electron sedangkan LUMO adalah energi terendah untuk meletakkan atau mengeksitasi elektron.

Berdasarkan Tabel 1 dapat diketahui bahwa 2F-MI memiliki nilai energi LUMO

dari pada senyawa alkil karbonat (EC dan EMC). Oleh karena itu aditif 2F-MI memiliki daerah potensial reduksi yang lebih tinggi dibanding senyawa alkil karbonat. Pada penelitian sebelumnya dinyatakan bahwa zat aditif yang memiliki daerah potensial yang lebih tinggi akan dapat meningkatkan performa baterai lithium.

Tabel 1 HOMO dan LUMO Senyawa

Compounds	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Reff.
2F-MI	-7.89	-6.26	This work
EC	-8.30	0.55	Yan dkk
EMC	-7.89	0.75	Yan dkk

Berdasarkan pengamatan gambar 1b, titik puncak baru ditemukan pada posisi 2.31 V (garis biru) yang sangat jelas dipengaruhi oleh reduksi dari senyawa aditif 2F-MI. Reduksi selanjutnya terjadi pada posisi 1.54 V dan 1.68 V baik untuk elektrolit tanpa aditif maupun elektrolit dengan aditif 2F-MI di mana reduksi tersebut merupakan reduksi karena senyawa EC dan EMC. Fenomena ini menunjukkan bahwa aditif 2F-MI dapat memicu reaksi pada permukaan elektroda dan mempercepat pembentukan SEI daripada elektrolit tanpa aditif. Tingginya daerah reduksi potensial mengindikasikan bahwa aditif dapat menekan terjadinya dekomposisi pada larutan.

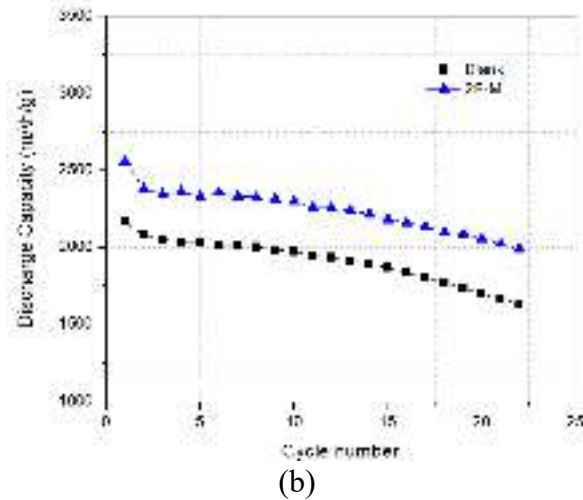
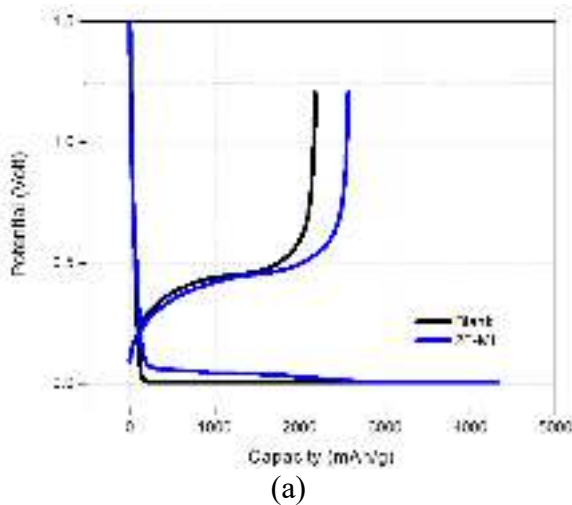
Lebih lanjut, berdasarkan tabel 2 rasio ketidakbalikan ion Li^+ dari elektrolit yang menggunakan aditif 2F-MI adalah sebesar 55.52% sedangkan elektrolit tanpa aditif adalah sebesar 65.9%. Hasil ini mengindikasikan bahwa penambahan 2F-MI dapat mereduksi karakter ketidakbalikan ion Li pada saat proses interkalasi dan de-interkalasi. Selain itu penambahan 2F-MI juga dapat membawa ion Li lebih banyak sehingga meningkatkan karakter mampu balik (*reversible*) pada saat proses elektrokimia berlangsung.

Tabel 2. Rasio ketidakbalikan baterai pada siklus pertama

Electrolyte	Cathodic area (mA.V)	Anodic area (mA.V)	Irreversibility (%)
Blank	0.01461	0.00497	65.99
2F-MI	0.03244	0.01443	55.52

HASIL DAN PEMBAHASAN

Baterai yang telah difabrikasi diuji menggunakan alat charge dan discharge untuk mengetahui kemampuan baterai dalam proses interkalasi dan de-interkalasi ion lithium. Gambar 2 menunjukkan performa baterai pada siklus pertama. Pada suhu ruangan, uji charge dan discharge menunjukkan bahwa baterai dengan yang telah ditambahkan aditif 2F-MI menunjukkan nilai kapasitas discharge yang lebih besar pada siklus pertama, yakni 2561 mAh/g, sedangkan baterai tanpa aditif hanya memiliki kapasitas sebesar 2019 mAh/g. Berdasar gambar 2 tersebut diketahui bahwa baterai dengan aditif 2F-MI menyerap banyak ion lithium dan mengalami reduksi potensial lebih awal daripada baterai tanpa 2F-MI. Hasil ini mengonfirmasi data pada percobaan sebelumnya yakni pada saat baterai diuji menggunakan *cyclic voltammetry* bahwa penambahan 2F-MI dapat memicu terbentuknya *Solid Electrolyte Interphase* (SEI), menghambat terbentuknya gas pengganggu seperti Li_2CO_3 , Li_2O dan menjaga kapasitas baterai hingga siklus ke 22 sebagaimana yang ditampilkan pada gambar 2b.



Gambar 2. Uji charge discharge baterai (a) siklus pertama (b) hingga siklus ke-22

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Telah dilakukan pembuatan dan sintesis aditif baru berbahan dasar maleimide dengan modifikasi penambahan senyawa fluoro untuk dicampurkan pada elektrolit. Berdasarkan hasil pengujian menggunakan *cyclic voltammetry* telah terbukti bahwa daerah reduksi potensial senyawa fluoro terjadi pada 2.31 Volt. Setelah dilakukan pengujian dapat disimpulkan bahwa:

1. Elektrolit yang ditambahkan dengan aditif 2F-MI memiliki karakteristik puncak yang unik dibandingkan dengan elektrolit tanpa aditif.
2. Penambahan aditif 2F-MI dapat mengurangi nilai ketidakbalikan ion pada proses interkalasi, yakni dari 65.99% menjadi 55.52%.
3. Penambahan aditif 2F-MI telah berhasil meningkatkan performa baterai pada siklus pertama hingga siklus ke-22 dan secara umum berpotensi memperbaiki waktu hidup baterai berbasis anoda SiC.

Saran

Untuk mengetahui signifikansi pengaruh aditif 2F-MI pada baterai lithium, perlu dilakukan pengujian sampai pada siklus ke-100. Dengan pengujian yang lebih banyak ini diharapkan peran dari 2F-MI lebih terlihat

dan benar-benar dapat menambah waktu hidup baterai lithium berbasis anoda silikon.

PENGHARGAAN

Penghargaan setinggi-tingginya kepada Dirjen DIKTI dan LPPM UNTAG Surabaya yang memberikan pendanaan pada penelitian ini.

REFERENSI

- B. Liang, Y. Liu, Y. Xu, Silikon-based materials as high capacity anodes for next generation Lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 267 (2014) 469-490
- D. Ma, Z. Cao, A. Hu, Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review, *Nano-Micro Lett.* 6(4) (2014) 347–358
- V. Etacheri, et. al, Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes, *Langmuir* 28 (2012) 965–976
- A. M. Haregewoin, A. S. Wotango, B. J Hwang, Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 1955—1988
- N. S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S. S. Kim, Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silikon thin-film electrode, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 1254–1259
- F. M. Wang, H. M. Cheng, H. C. Wu, S. Y. Chu, Novel SEI formation of maleimide-based additives and its improvement of capability and cyclicability in lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3344–3351
- C. Xu, et. al, Improved Performance of the Silikon Anode for Li-Ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism of Fluoroethylene Carbonate as an Effective Electrolyte Additive, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2591–2599
- G. Yan, X. Li, Z. Wang, H. Guo, J. Wang, Compatibility of Graphite with 1,3-(1,1,2,2 Tetrafluoroethoxy)propane and Fluoroethylene Carbonate as Cosolvents for Nonaqueous Electrolyte in Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 6586–6593
- C. Cheng, F. M. Wang, J. Rick, Aqueous Additive for Lithium Ion Batteries: Promotes Novel Solid Electrolyte Interface (SEI) Layer with Overall Cost Reduction, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 8676 – 8687
- E. G. Shim, T. H. Nam, J. G. Kim, H. S. Kim, S. I. Moon, Electrochemical performance of lithium-ion batteries with triphenylphosphate as a flame-retardant additive, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 919–924