

ESTIMASI FASA KOMPOSIT SILIKON KARBIDA BAHAN ANODA BATERAI LITHIUM

Jadigia Ginting, Yustinus P, Elman P dan Indra Gunawan

BSBM PSTBM BATAN

Kawasan Puspipstek Serpong Tangerang Selatan 15310

jadigia.ginting@yahoo.com

ABSTRAK

ESTIMASI FASA KOMPOSIT SILIKON KARBIDA BAHAN ANODA BATERAI LITHIUM. Telah berhasil dibuat suatu bahan anoda Si/C yang disintesis dari silikon (Si) dan graphite (C) dengan metoda *solution casting* menggunakan resin polimer *polystyrene* (PS) sebagai matrik. Komposisi sampel yang disintesis adalah mengikuti perbandingan Si : C = 1 : 2, 2 : 1 dan 1 : 3. Semua bahan Si dan C dihaluskan dengan miling menggunakan HEMM pada putaran 1000 rpm selama 1 jam. Pengamatan XRD menunjukkan struktur kristal sebagai bagian amorf dari resin *polystyrene* dan kristalin silikon. Analisis SEM menunjukkan terbentuknya nanokristalin Si berukuran 2-5 μm yang terdistribusi merata ke dalam matrik amorfus *polystyrene*. Pengukuran LCR menunjukkan konduktifitas terbaik yaitu $2.7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ untuk sampel Si : C = 1 : 3. Perkiraan fasa, dilakukan dengan sintering pemanas pada temperature 600°C selama 1 jam, tidak terjadi peningkatan konduktifitas

Kata kunci : bahan anoda, baterai Li-ion, nanokomposit silicon, graphite, sintering.

ABSTRACT

ESTIMATE PHASE SILICON CARBIDE COMPOSITE ANODE MATERIAL LITHIUM BATTERIES An anode material of SiC were prepared from silicon (Si) and graphite (C) under solution casting methode using polystyrene (PS) resin as the matrix. The sample composition synthesized corresponding to Si : C = 1 : 2, 2 : 1 and 1 : 3. All of the elementals composition were milled with HEMM at 1000 rpm for 1 hour. X-ray diffraction (XRD) shows the micro structure are comprised of amorphous polystyrene and crystalline silicon. SEM analysis explain Si nanocrystalline size of 2-5 μm are distributed homogeneously within the amorphous polystyrene matrix. LCR measurement indicatas reasonable conductivity as $2.7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ for Si : C = 1 : 3. Phase analysis performed by sintering at temperature 600°C for 1 hour, and no increasement of conductivity happened

Key words : anode material, li-ion batteries, silicon nanocomposite material, *graphite, sinter*

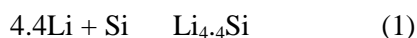
PENDAHULUAN

Perkembangan awal baterai lithium ion dimulai dengan logam lithium (Li) sebagai anoda. Penggunaannya terbatas sebagai baterai primer, karena terbentuknya pertumbuhan dendrit di permukaan bahan anoda Li [1]. Penemuan proses *insertion* dan *deinsertion* grafit ke dalam logam Li menunjukkan bahwa logam lithium dapat terinterkalasi dan terdeinterkalasi dari/ke dalam lithium cobalt

oksida (LiCoO_2), sehingga baterai Li ion menjadi komersial. Sejauh ini bahan anoda yang dipelajari untuk baterai Li-ion adalah material karbon, timah oksida, nitride, dan paduan logam [2-5]. Bahan anoda yang paling banyak digunakan pada baterai Li-ion adalah karbon, C. Keunggulan penggunaan karbon sebagai anoda adalah terletak pada kapasitas pengisian bahan karbon ini, tegangan redoks yang cukup rendah dan stabilitas siklusnya yang panjang dan bagus. Unjuk kerja bahan aktif C yang juga aman menjadi alasan

digunakannya sebagai bahan anoda baterai lithium ion.

Kemudian, setelah ditemukan baterai lithium ion dengan katoda yang berbeda seperti lithium mangan oksida (LiMn_2O_4), lithium nikel oksida (LiNiO_2) dan lithium besi fosfat (LiFePO_4). Banyak pengembangan dilakukan untuk memenuhi berbagai persyaratan listrik suatu baterai [6-12]. Namun, tidak ada terobosan yang dibuat pada pengembangan bahan anoda untuk menggantikan anoda grafit (LiC_6). LiC_6 memiliki kapasitas teoritis $\sim 372 \text{ mAh g}^{-1}$, hanya 10% dari kapasitas anoda lithium (3800 mAh g^{-1}). Kapasitas praktis terletak antara 300 dan 350 mAh g^{-1} . Selain kapasitas rendah LiC memiliki kelemahan lain seperti *irreversible*, degradasi kapasitas dan isu-isu keselamatan [13,14]. Dalam mencari bahan anoda kapasitas tinggi, silikon dan timah ternyata memenuhi syarat sebagai bahan anoda karena kepadatan energi teoritisnya tinggi, yaitu sekitar $990 \sim 4190 \text{ mAh g}^{-1}$ sesuai dengan pembentukan paduan biner $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ dan $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. Anoda ini tidak dapat dipakai secara langsung karena variasi volumenya yang besar, yaitu $\sim 328\%$ untuk anoda Si dan $\sim 258\%$ untuk Sn. Di antara dua bahan anoda tersebut, banyak perhatian telah difokuskan pada bahan anoda silikon. Reaksi lithium dengan unsur silikon telah dikenal sebelum temuan bahwa Li-Si *alloy* itu dapat dimanfaatkan sebagai elektroda negatif untuk baterai Li-ion [15]. Pembentukan paduan terjadi dari reaksi antara Si dan Li pada penggabungan 4,4 atom Li dengan satu atom Si yang diwakili oleh persamaan (1)



Sejauh penelusuran pustaka ditemukan makalah tentang komposit silikon sebagai bahan anoda yaitu Cr-Si, NiSi_2 , NiSi, FeSi₂, TiN, Si/C, TiC, SiO₂, nano aktif silikon dengan penambahan partikel logam eksternal seperti Fe dan Cu, juga grafit dan karbon hitam semua dipelajari untuk meminimalkan perubahan volume yang muncul selama *lithiation* / *de-lithiation* dari elektroda Si [16,17].

Pada makalah ini akan dilaporkan tentang karakterisasi bahan anoda berbasis silicon-grafit untuk baterai lithium ion. Penelitian ini merupakan bagian dari penelitian

material baterai meliputi anoda, katoda dan bahan elektrolit. Sebagai bagian dari penelitian tentang penyimpan energi kegiatan ini akan menitik beratkan pada bahan anoda yang dihasilkan diharapkan dapat menjadi anoda sel baterai berbasis elektrolit padat yang telah dan sedang dikembangkan di PSTBM. Fokus dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan kinerja yang lebih baik dari anoda dengan menggabungkan dua bahan sintesis karbon / grafit dan silikon dengan menggunakan penggilingan mekanis, HEMM selama 10 jam. Penelitian ini mengusulkan pendekatan hipotetis secara fisis dan kimia. Sintesis dilakukan dengan penggilingan mekanik (HEMM) dari komposisi yang divariasasi.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

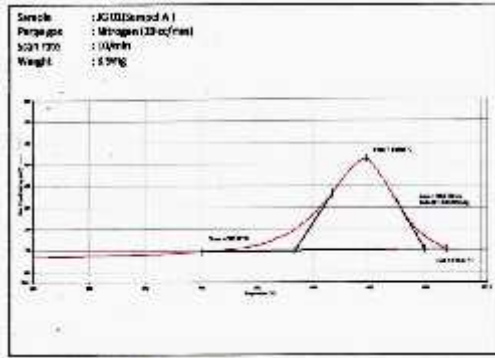
Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah resin *polystyrene* (PS) dari pabrik Tripolita, Serbuk silicon Si dari (Aldrich, 99,5%, 325 mesh), grafit (C) dari Merck. Sedangkan alat yang digunakan adalah *High Energy Mechanical Milling*, HEMM digunakan untuk mensintesis komposit Si/C. Alat-alat lain adalah alat karakterisasi yaitu *Differential Scanning Calorimeter* DSC, *X-Ray Diffractometry* XRD, *Scanning Electron Microscopy* SEM dan LCR meter

Tata Kerja

Prosedur sederhana yang diterapkan untuk mendapatkan komposit ukuran nano dengan menggunakan penggilingan energy tinggi (*High Energy Mechanical Milling*, HEMM). Resin polistyrene dilarutkan kedalam pelarut organik sebanyak 10 g / 200ml sebagai matrik komposit SiC yang akan dibuat. Serbuk silicon Si (325 mesh), grafit (C) dari Merck digunakan untuk membuat komposit dalam kondisi atmosferis. Komposisi divariasasi dengan perbandingan Si : C adalah = 1 : 2, 2 : 1 dan 1 : 3 masing-masing dicampur dengan 5% resin PS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

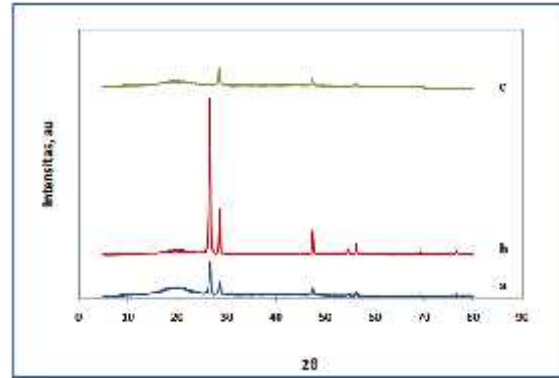
Untuk mengetahui karakteristik bahan anoda Si/C dilakukan pemanasan dengan menggunakan DSC. Gambar 1 menunjukkan termograf DSC dari sampel yang dimaksud.



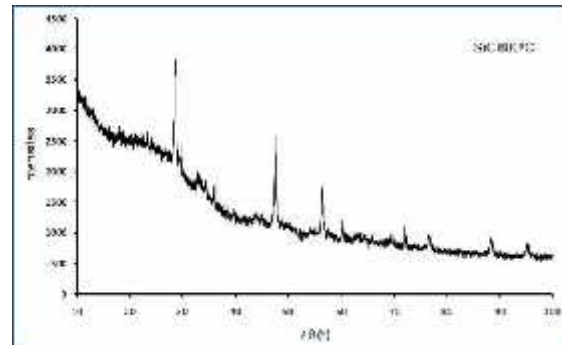
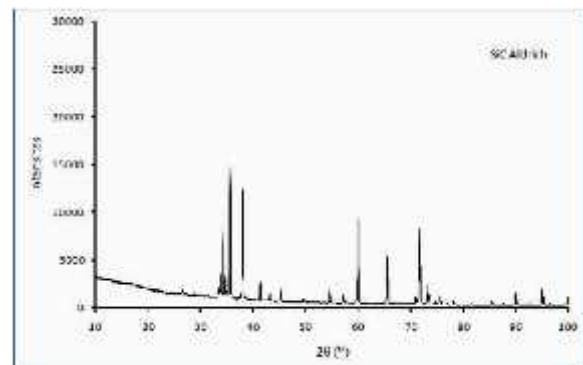
Gambar 1. Termograf DSC dari campuran Si : C = 1: 2^[18]

Tidak ada perubahan karakteristik dari sampel sampai dengan pemanasan mencapai suhu sekitar 300 ° C. Setelah itu terdapat satu puncak endotermis yaitu pada suhu 418,06 °C, yang kemungkinan berhubungan dengan pembentukan Si/C dari unsur- unsur Si dan C. Entalpi pembentukannya adalah 433,8 J/g.

Pola XRD untuk bahan komposit SiC hasil penggilingan HEMM disajikan pada Gambar 2 masing-masing sebagai sampel ‘a’, ‘b’ dan ‘c’, yang bersesuaian dengan variasi perbandingan Si : C = 1 : 2, 2 : 1 dan 1 : 3. Pola XRD menunjukkan bahwa grafit (C) dan Si adalah kristal sedangkan pola amorf ditemukan pada sudut 2θ kurang dari 25 ° adalah kontribusi dari *polystyrene* yang amorf. Pola XRD sampel SiC hasil penggilingan HEMM mengungkapkan bahwa puncak-puncak yang sesuai dengan puncak yang dimiliki grafit meningkat dengan meningkatnya variasi Si ditambahkan, yaitu dari Si : C = 1 : 2 ke Si : C = 2 : 1, dan menurun intensitasnya pada perbandingan Si : C = 1 : 3 dan juga tidak ada puncak baru . Hal ini menunjukkan bahwa bola penggilingan hanya menyebabkan pengurangan ukuran partikel dari grafit dan tidak menghasilkan senyawa baru komposit Si/C.



Gambar 2. Pola XRD untuk bahan komposit SiC hasil penggilingan dengan menggunakan HEMM



Gambar 3. Pola XRD untuk bahan komposit Si/C hasil penggilingan HEMM dan disinter 600 ° C

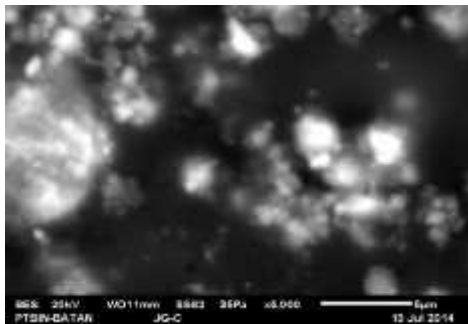
Difraktograf ini sama dengan Si/C sebelum sintering, yaitu adanya Si di sudut 2θ 28, dan hilangnya pola amorf PS di sudut 2θ 25.

Hasil pengukuran SEM

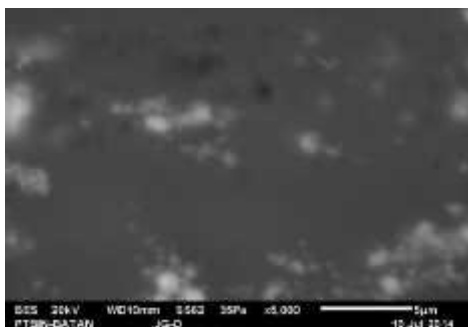
a) komposisi Si/C = 1:2



b) komposisi Si/C = 2:1



c) komposisi Si/C = 1:3

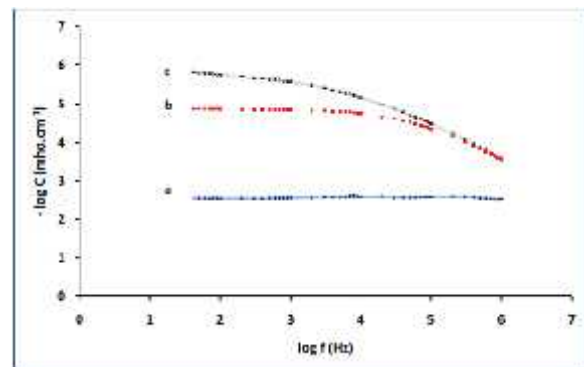


Gambar 4. Morfologi permukaan yang diambil dengan SEM untuk komposit Si/C^[18].

Gambar.4 adalah gambar SEM untuk komposit SiC disajikan pada Gambar 3 masing-masing sebagai 'a', 'b' dan 'c', yang bersesuaian dengan variasi perbandingan Si : C = 1 : 2, 2 : 1 dan 1 : 3. Gambar-gambar tersebut menunjukkan partikel katoda dalam 'b' dalam keadaan teraglomerasi dengan batas dan *interspaces* berbeda dibandingkan dengan yang ada pada partikel didalam 'a' dengan ukuran partikel bervariasi dari 2 ~ 5 μm . *Interface* dan *void* tampak lebih banyak terdapat di Gambar 3c ditandai dengan pengamatan butiran yang lebih kecil dibanding pada 'a' maupun 'b'.

Interface dan *void* seperti terbentuk pada elektroda komposit diharapkan dapat memberikan jalur ion yang lebih baik untuk gerakan ion Li sehingga memberikan konduktivitas yang lebih baik dan juga *void* diharapkan dapat meminimalkan perubahan volume elektroda selama siklus *charge/discharge*.

Hasil test konduktivitas komposit SiC

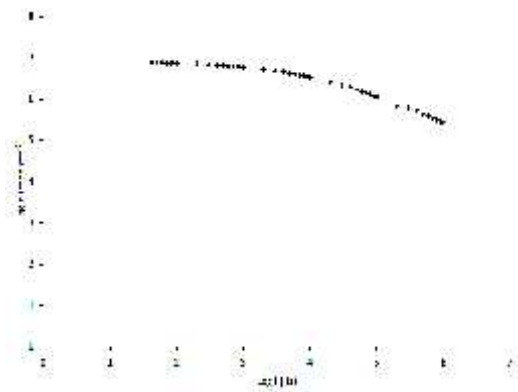


Gambar 5. Hasil test konduktivitas komposit SiC dengan matrik polystyrene pada perbandingan Si : C = 1 : 2 (a), Si : C = 2 : 1 (b) dan Si : C = 1 : 3 (c).

Gambar 5. menunjukkan hasil test konduktivitas komposit SiC dengan matrik polystyrene pada perbandingan Si : C yang berbeda. Konduktivitas bahan pada perbandingan Si : C = 1 : 2 hampir tidak bergantung pada frekuensi, sehingga hanya menunjukkan sebuah gambar garis lurus. Fenomena konduktivitas seperti ini biasa disebut konduktivitas DC. Namun nilai konduktivitas tersebut menjadi bergantung frekuensi pada komposit SiC dengan perbandingan Si : C = 2 : 1 dan Si : C = 1 : 3.

Secara umum peningkatan konsentrasi Si dapat meningkatkan nilai konduktivitas bahan anoda, karena sifat Si yang merupakan bahan konduktor. Akan tetapi nilai konduktivitas tertinggi diperoleh pada komposit Si/C dengan perbandingan Si : C = 1 : 3. Ini mungkin dikarenakan pengaruh dari struktur mikro bahan komposit SiC tersebut. Hasil ini konsisten seperti pengamatan yang diperoleh dari foto SEM, komposit SiC pada komposisi Si : C = 1 : 3 mempunyai butiran yang ukurannya lebih halus, seragam dan merata. Sehingga nilai konduktivitas hanya dipengaruhi oleh banyaknya *Interface* dan *void*

yang ada di butiran-butiran tersebut. Pengukuran LCR menunjukkan konduktifitas terbaik yaitu $2.7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ untuk sampel Si : C = 1 : 3.



Gambar 6. Hasil test konduktivitas komposit Si/C dengan matrik polystyrene pada perbandingan Si : C = 1 : 3 (c) hasil sintering 600°C .

Difraktograf di atas menunjukkan tidak terjadi peningkatan konduktifitas, hal ini diperkirakan karena fasa amorf PS habis/hilang karena pemanasan 600°C , sehingga menimbulkan *void* / porositas yang besar.

KESIMPULAN

Komposit SiC dengan ukuran micron telah berhasil dibuat menggunakan metode penggilingan mekanik energi tinggi. Karakterisasi dengan DSC menunjukkan satu puncak endotermis yaitu pada suhu $418,06^\circ \text{C}$, yang berhubungan dengan pembentukan SiC dari unsur- unsur Si dan C dengan Entalpi pembentukannya adalah $433,8 \text{ J/g}$. Pengamatan XRD menunjukkan struktur kristal sebagai bagian amorf dari resin *polystyrene* dan kristalin silikon. Analisis SEM menunjukkan terbentuknya *nanokristalin* Si berukuran $2-5 \mu\text{m}$ yang terdistribusi merata ke dalam matrik amorfus *polystyrene*. Pengukuran LCR menunjukkan konduktifitas terbaik yaitu $2.7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ untuk sampel Si : C = 1 : 3. Sintering pada temperatur 600°C tidak terjadi peningkatan konduktifitas. Teknik pembuatan Si/C dengan *solution casting technic* atau sintering lanjut perlu dioptimalkan.

DAFTAR PUSTAKA

1. J.M. Tarascon, M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, Vol. 414, pp. 359-367, 2001.
2. Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, "Carbon anode materials for lithium ion batteries", *J. Power Sources*, Vol. 114, pp. 228-236, 2003.
3. H. Azuma, H. Imoto, S. Yamada, K. Sekai, "Advanced carbon anode materials for lithium ion cells", *J. Power Sources*, Vol. 81- 82, pp. 1-7, 1999.
4. Z.X. Chen, J.F. Qian, X.P. Ai, "Preparation and electrochemical performance of Sn-Co-C composite as anode material for Li-ion batteries", *J. Power Sources*, Vol. 189, pp. 730-732, 2009.
5. E. Kendrick, A. Swiatek, J. Barker, "Synthesis and characterization of iron tungstate anode materials", *J. Power Sources*, Vol. 189, pp. 611-615, 2009.
6. F. Sauvage, J.M. Tarascon, E. Baudrin, "In Situ Measurements of Li ion Battery Electrode Material Conductivity: Application to Li_xCoO_2 and Conversion Reaction", *J. Phys. Chem. C.*, Vol. 111, pp. 9264-9269, 2007.
7. J.Y. Luo, Y.G. Wang, H.M. Xiong, Y.Y. Xia, "Ordered Mesoporous Spinel LiMn_2O_4 by a Soft Chemical Process as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries", *Chem. Mater.*, Vol. 19, pp. 4791-4795, 2007.
8. C. Liu, J. Nan, X. Zuo, X. Xiao, D. Shu, "Synthesis and Electrochemical Characteristics of an Orthorhombic LiMnO_2 Cathode Material Modified With Poly(Vinyl-Pyrrolidone) for Lithium Ion Batteries", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 7, pp. 7152-7164, 2012.
9. K. Rana, A. Sil, S. Ray, "Preparation of nanocomposite material from mercaptoacetate modified platinum nanoparticle and a layered nickel hydroxyacetate salt", *Mater. Res. Bull.*, Vol. 44, pp. 2155-2159, 2009.
10. C.H. Zhang, X. Huang, Y.S. Yun, J.H. Dai, Z.B. Zhu, "Hydrothermal synthesis of monodispersed LiFePO_4 cathode materials in alcohol -water mixed solution", *Ceram. Int.*, Vol. 35, pp. 2979-2982, 2009.

11. B. Pei, H. Yao, W. Zhang, Z. Yang, "Hydrothermal Synthesis of Morphology Controlled LiFePO_4 Cathode Material for Lithium Ion Batteries", *J. Power Sources*, Vol. 220, pp. 317-323, 2012.
12. L. Yu, D. Cai, H. Wang, M.M. Titirici, "Synthesis of Microspherical LiFePO_4 -Carbon Composites for Lithium Ion Batteries", *Nanomaterials*, Vol. 3, pp. 443-452, 2013
13. R.A. Huggins, "Alternative materials for negative electrodes in lithium systems". *Solid State Ionics*, Vol. 152-153, 61-68, 2002.
14. V. Agubra, J. Fergus, "Lithium ion battery anode aging mechanism, Materials", Vol. 6, pp. 1310-1325, 2013.
15. P. Singh, R.A. Guidotti, D. Reisner, AC "Impedance measure ments of molten salt thermal batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 138, pp. 323-326, 2004.
16. E.J. Cairns, J.A. Reimer, "Magnesium silicide as a negative electrode material for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 110, pp. 424-429, 2002.
17. L. Chen, X. Xie, B. Wang, K. Wang, J. Xie, "Spherical nanostructured Si/C composite prepared by spray drying technique for lithium ion batteries anode" *Material Science and Engineering*. Vol.131, pp. 186-190, 2006.
18. Jadigia Ginting dan ²Yustinus P, "Pembuatan Material Anoda Si/C komponen Batere Lithium. Prosiding Seminar Nasional UNS, Solo , 18 April 2015.

TANYA JAWAB

Pertanyaan

Bagaimana kalau anoda bagus tapi tidak didukung katode yang baik?

Jawaban

Di coba atau di tes dengan menggunakan standar katoda dan separator standar, kemudian dikominasikan dan di tes kembali.