

COATING SODIUM CARBONATE PADA ANODA REDUCED GRAPHENE OXIDE (rGO) UNTUK BATERAI LITHIUM-ION

Duwi Astuti Ningsih¹⁾ dan Zainul Arifin Imam Supardi²⁾

¹⁾ Mahasiswa Prodi S1-Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, email: dduwiast@gmail.com

²⁾ Dosen Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, email: zainularifin@unesa.ac.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh perlakuan *coating sodium carbonate* (Na_2CO_3) terhadap konduktivitas listrik, performa siklus redoks dan kapasitas spesifik anoda rGO baterai lithium-ion. Perlakuan *coating* dilakukan dengan metode dispersi yang diadaptasi dari penelitian oleh Komaba. Larutan *sodium carbonate* 5 wt% digunakan sebagai larutan *coating*. Nilai konduktivitas listrik yang diperoleh dari pengujian EIS yaitu $8,2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ untuk anoda rGO sedangkan anoda rGO-coated Na_2CO_3 adalah $12,3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$. Berdasarkan hasil pengujian *Cyclic Voltammetry* diperoleh anoda rGO-coated Na_2CO_3 memberikan pasangan puncak redoks yang lebih tajam pada siklus pertama. Nilai kapasitas spesifik yang diperoleh dari pengujian *Charge-Discharge* untuk anoda rGO adalah 400 mAh/g sedangkan anoda rGO-coated Na_2CO_3 adalah 18 mAh/g. Dengan adanya perlakuan *coating sodium carbonate* pada anoda rGO memberikan perbaikan pada konduktivitas listrik dan performa siklus redoks pertama namun tidak memberikan perbaikan pada kapasitas spesifik baterai.

Kata kunci : *reduced Graphene Oxide (rGO), coating sodium carbonate, anoda baterai lithium-ion*

Abstract

This research aims to study the effects of coating treatment of sodium carbonate (Na_2CO_3) on electrical conductivity, redox cycle performance and specific capacity of rGO anodes for lithium-ion batteries. The coating treatment used dispersion method that adapted from a research by Komaba. Sodium carbonate 5 wt% solution used as coating solution. Electrical conductivity value were obtained from EIS test that resulting $8,2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ for rGO anodes and $12,3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ for rGO-coated Na_2CO_3 . By Cyclic Voltammetry test, rGO-coated Na_2CO_3 gives redox peak pair sharper in the first cycle. Specific capacity value were obtained from Charge-Discharge test that resulting 400 mAh/g for rGO anodes and 18 mAh/g for rGO-coated Na_2CO_3 . This coating treatment of sodium carbonate on rGO anodes gives improvement in electrical conductivity and redox first cycle performance but did not gives improvement on specific capacity of battery.

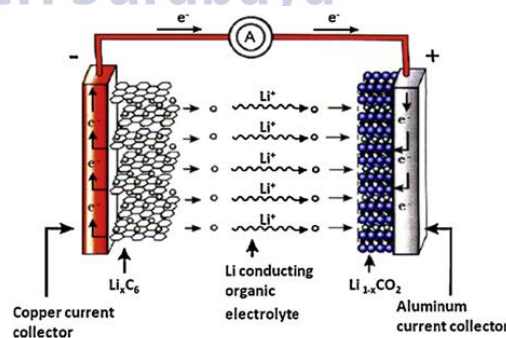
Keywords: *reduced Graphene Oxide (rGO), coating sodium carbonate, lithium-ion batteries anode*

PENDAHULUAN

Polusi udara dan emisi CO_2 didominasi oleh meningkatnya penggunaan kendaraan berbasis bahan bakar fosil. Salah satu cara menurunkan emisi CO_2 yaitu mengembangkan teknologi kendaraan listrik. Komponen yang sering diteliti dari kendaraan listrik adalah baterai yakni divais penyimpan energi listrik. Tipe baterai yang cocok adalah baterai lithium-ion.

Baterai lithium-ion adalah baterai isi ulang (*rechargeable*). Dalam siklus *discharge*, ion lithium pada anoda terionisasi dan masuk pada elektrolit kemudian berpindah melalui separator berpori dan masuk ke dalam lubang berukuran atomik pada katoda sehingga terjadi perpindahan aliran listrik ke sirkuit luar. Ketika *charging* ion lithium akan kembali dari katoda menuju anoda

sehingga reaksi kimia ini bersifat *reversible* (dapat kembali) (Lowe et. al, 2010).



Gambar 1.1 Konfigurasi umum baterai lithium-ion (Scrosati and Garche, 2010)

Baterai lithium-ion memiliki kapasitas dan densitas energi tinggi, tegangan tinggi, transfer daya tinggi, umur panjang, stabilitas siklus yang baik dan tidak memiliki efek memori (Oswal et. al, 2010). Performa baterai lithium-ion meliputi *voltage*, *cycle life*, *charge and discharge capacity* dan energi yang dihasilkan. Dalam kondisi *charge* dan *discharge*, baterai lithium-ion bekerja berdasarkan fenomena interkalasi, yaitu ion lithium dapat bermigrasi antar elektroda melewati elektrolit tanpa terjadi perubahan struktur kristal dari bahan elektroda (Wigayati, 2007). Salah satu cara meningkatkan performa baterai adalah memilih dan meningkatkan kualitas elektrodanya.

Secara umum terdapat empat komponen utama dalam baterai yaitu elektroda negatif (anoda), elektroda positif (katoda), elektrolit dan separator. Untuk anoda umumnya terbuat dari karbon (*graphite*) (Oswal et. al, 2010). Anoda adalah material aktif dan berfungsi sebagai pengumpul ion lithium. Parameter pengembangan material anoda yaitu kepadatan energi yang dihasilkan dan siklus pemakaian (*cyclability*) (Rohman, 2012). Selain *graphite*, material berbasis karbon yang dapat digunakan untuk anoda adalah *reduced Graphene Oxide* (rGO).

Reduced Graphene Oxide (rGO) adalah material berbasis karbon yang merupakan turunan dari *Graphene Oxide* (GO). Karakteristik dari GO yaitu dapat direduksi menjadi lembaran *graphene-like* dengan mengurangi gugus oksigen sehingga terbentuk rGO (Pei and Cheng, 2012). rGO biasa disebut *graphene-like* karena strukturnya yang menyerupai *graphene*. Hanya saja terdapat cacat (*defect*) yang disebabkan menyisipnya gugus oksigen ke dalam ikatan karbon. Semakin sedikit kandungan oksigen maka semakin baik konduktivitasnya (Morimoto et. al, 2016).

Dilihat dari kapasitas spesifik dan efisiensi coulombic yang baik, perlakuan *coating sodium carbonate* (Na_2CO_3) pada anoda *graphite* telah meningkatkan performa elektrokimia baterai. Komposisi optimum dari *coating* ini adalah 5 wt% (Komaba et. al, 2008). Maka dalam penelitian ini dilakukan *coating sodium carbonate* 5 wt% pada anoda rGO untuk memperoleh variasi baru material anoda untuk baterai lithium-ion. Pengaruh utama dari perlakuan *coating* ini dilihat dari konduktivitas listrik, performa siklus redoks dan kapasitas spesifik yang dihasilkan.

METODE

Langkah pertama adalah membuat larutan *sodium carbonate* 5 wt% yaitu menambahkan serbuk rGO ke dalam air dengan perbandingan (rGO:air = 5:95) hingga terlarut. Kemudian mendispersikan beberapa gram serbuk rGO ke dalam larutan *coating* hingga terbentuk

menjadi sol. Proses dispersi ini dilakukan pada suhu ruang. Setelah itu campuran dikeringkan pada suhu 50°C selama 20 jam sehingga terbentuk serbuk rGO-coated Na_2CO_3 .

Tahap berikutnya adalah pembuatan *slurry*. Dalam penelitian ini digunakan dua variasi material aktif yaitu rGO dan rGO-coated Na_2CO_3 . Dalam pembuatan *slurry*, digunakan PVDF sebagai *binder*, *Acetylene Black* (AB) sebagai bahan aditif konduktif dan N,N-DMAC sebagai pelarut. Perbandingan bahan dalam *slurry* yaitu material aktif:PVDF:AB = 85:10:5. Ketiga bahan tersebut dicampurkan ke dalam pelarut N,N-DMAC dengan urutan PVDF, AB lalu material aktif. Kecepatan *stirring* dalam pembuatan *slurry* ini adalah 100 rpm pada suhu 80°C selama 2 jam.

Setelah *slurry* terbentuk selanjutnya dilapiskan pada Cu foil menjadi lembaran anoda menggunakan alat *doctor blade* dengan metode *tape casting*. Ketebalan lembaran dalam keadaan basah dibuat 150 μm . Kemudian dikeringkan menggunakan *drying box*.

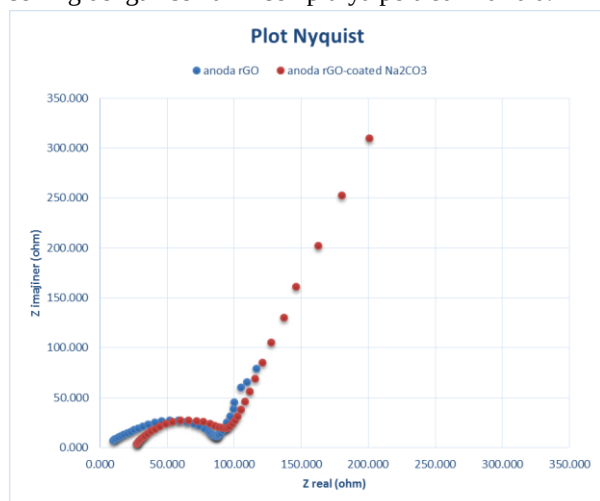
Lembaran anoda yang telah kering selanjutnya dipotong menjadi bentuk lingkaran berdiameter 16 mm lalu di-*assembling* di dalam *glove box* dengan susunan yaitu anoda // separator // elektrolit // katoda. Separator yang digunakan adalah *polypropylene* berdiameter 19 mm. Larutan elektrolitnya adalah LiPF_6 – EC:DEC sebanyak 0,003 ml. Katoda standar yang digunakan adalah *lithium foil*. Dari proses ini dihasilkan baterai berbasis rGO dan rGO-coated Na_2CO_3 dalam bentuk *coin cell*.

Tahap selanjutnya adalah pengujian performa elektrokimia baterai dengan pengujian *Electrochemical Impedance Spectrometry* (EIS), *Cyclic Voltammetry* (CV) dan *Charge-Discharge* (CD). Dari pengujian EIS dapat dihasilkan plot nyquist yang digunakan untuk mengetahui konduktivitas listrik. Performa siklus redoks dan reversibilitas baterai diketahui dari pengujian CV sedangkan kapasitas spesifik baterai diperoleh dari pengujian CD. Dalam pengolahan data hasil pengujian CV dan CD digunakan software WBCS3000.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan nilai konduktivitas listrik melalui pengujian EIS pada frekuensi 0,5 sampai 20000 Hz dan tegangan 0,1 Volt. Hasil pengujian direpresentasikan dalam plot nyquist yang menjelaskan hubungan antara impedansi real (Z_{real}) dan impedansi imajiner (Z_{im}). Dalam plot nyquist terdapat pola setengah lingkaran (*semi circle*) yang merepresentasikan adanya hambatan elektrolit (R_e) karena reaksi elektrokimia pada elektrolit dimana dalam keadaan tertentu akan terbentuk *double-layer* antara elektrolit dan permukaan material aktif. Pola garis lurus (*straight line*) merepresentasikan proses difusi ion lithium

ke dalam *bulk* material elektroda. Pola ini digunakan sebagai acuan dari kemampuan elektroda dalam menyimpan ion lithium untuk penggunaannya pada baterai lithium-ion. Titik awal pola *semi circle* merupakan hambatan elektrolit (R_e). Jarak dari titik R_e ke titik akhir pola *semi circle* merupakan hambatan *charge-transfer* (R_{ct}). Ukuran lebar dari R_{ct} menentukan nilai konduktivitas listrik baterai. Semakin sempit polanya maka nilai konduktivitasnya semakin tinggi. Hal ini dikarenakan total hambatannya (impedansi) semakin kecil seiring dengan semakin sempitnya pola *semi circle*.



Gambar 1.2 Plot nyquist hasil pengujian EIS

Berdasarkan Gambar 1.2 baterai dengan anoda rGO-coated Na_2CO_3 memiliki pola *semi circle* yang lebih sempit dan pola *straight line* yang lebih lurus. Hal ini mengindikasikan bahwa baterai dengan anoda rGO-coated Na_2CO_3 memiliki konduktivitas yang lebih besar dari baterai dengan anoda rGO. Perhitungan nilai konduktivitas menggunakan rumus:

$$\sigma = \frac{t}{A \times R_{ct}} \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

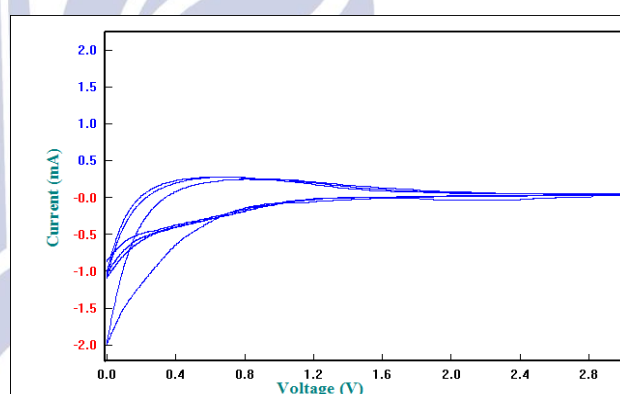
dengan σ adalah konduktivitas listrik (S/cm), t adalah tebal material (cm), R_{ct} adalah hambatan *charge-transfer* (Ω) dan A adalah luas permukaan elektroda (cm^2). Adapun nilai konduktivitas listrik dari baterai dengan anoda rGO adalah $8,2 \times 10^{-5}$ S/cm sedangkan baterai dengan anoda rGO-coated Na_2CO_3 adalah $12,3 \times 10^{-5}$ S/cm.

Selanjutnya dilakukan pengujian *Cyclic Voltammetry* (CV) untuk mengetahui performa siklus redoks dilihat dari proses interkalasi/deinterkalasi ion lithium. Pengujian ini menggunakan alat WBCS3000, *Automatic Battery Cycler* Ver. 3.2 pada rentang tegangan 0 sampai 3 Volt dan *scan rate* 0,1 mV/s. Dari pengujian CV diperoleh kurva *voltammogram* yang menunjukkan hubungan antara tegangan (V) dan arus listrik yang

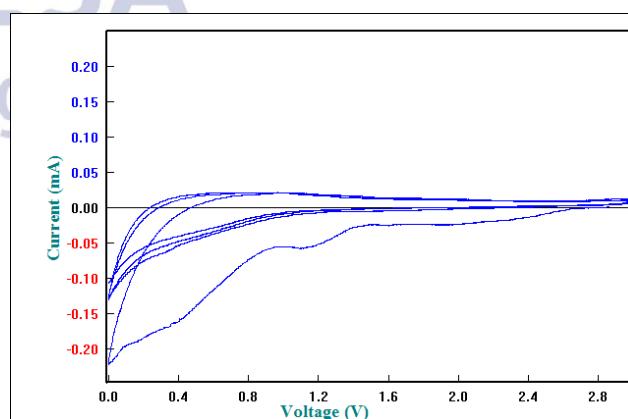
dihasilkan (I). Kurva *voltammogram* dari masing-masing baterai dalam dilihat pada Gambar 1.3 dan Gambar 1.4.

Dari kedua kurva *voltammogram* tersebut diketahui bahwa pengujian pada siklus pertama untuk kedua baterai menunjukkan pasangan puncak redoks yang tidak terlalu tajam bahkan pasangan puncak redoks untuk baterai dengan anoda rGO cenderung tidak terlihat. Seiring dengan penambahan siklus pengujian, puncak yang terlihat semakin kecil. Hal ini mengindikasikan bahwa material anoda memiliki kristalinitas yang rendah. Puncak-puncak redoks berhubungan dengan proses interkalasi (reduksi) dan deinterkalasi (oksidasi) dari ion lithium.

Adanya pasangan puncak redoks pada siklus pertama, khususnya pada baterai dengan anoda rGO-coated Na_2CO_3 , mengindikasikan bahwa baterai bersifat *reversible*. Namun setelah siklus pertama sifat reversibilitasnya kurang baik karena puncak reduksi tidak terlihat sehingga dapat disimpulkan bahwa material ini tidak memiliki sifat interkalasi yang baik. Puncak reduksi berkaitan dengan proses penyisipan ion lithium ke dalam elektroda.



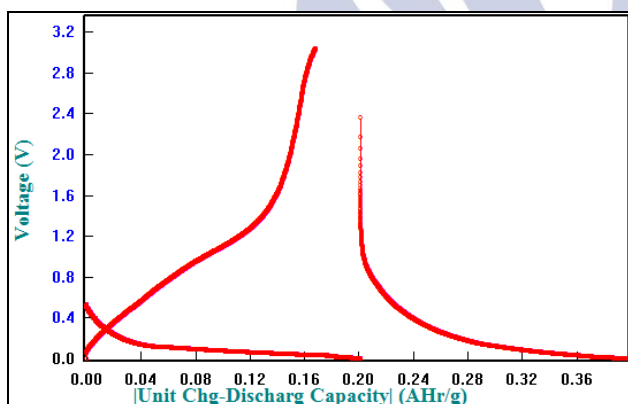
Gambar 1.3 Kurva voltammogram baterai dengan anoda rGO



Gambar 1.4 Kurva voltammogram baterai dengan anoda rGO-coated Na_2CO_3

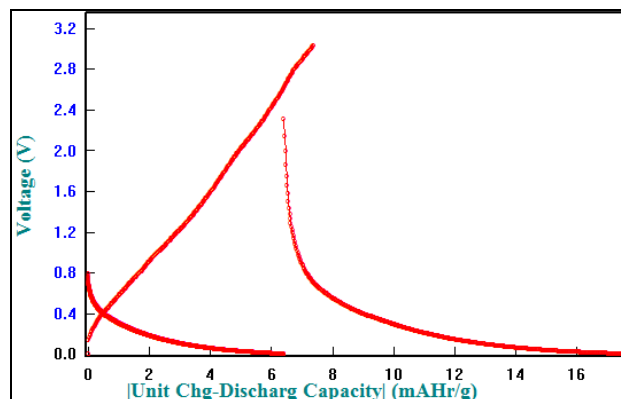
Berkaitan dengan hasil pengujian EIS, perlakuan *coating* ini memberikan perbaikan pada konduktivitas listrik dan performa siklus redoks pada pengujian siklus pertama. Meski demikian arus dan tegangan pada baterai dengan anoda rGO-coated Na_2CO_3 cenderung lebih kecil. Adanya penurunan arus setelah pengujian pada siklus pertama mengindikasikan bahwa elektroda hanya mampu mengalami proses deinterkalasi tetapi tidak mampu disisipi kembali oleh ion lithium sehingga semakin banyak siklus pengujian nilai arusnya semakin mendekati nol.

Tahap pengujian selanjutnya yaitu *Charge-Discharge* (CD) untuk mengetahui kemampuan penyimpanan energi dari baterai yang telah dibuat. Pengujian ini menggunakan alat WBCS3000, *Automatic Battery Cycler* Ver. 3.2 dengan C-rate yaitu 0,1 C. C-rate adalah ukuran kecepatan *discharge* yang relatif terhadap kapasitas maksimum baterai (MIT Electric Vehicle Team, 2008). Kurva *charge-discharge* masing-masing baterai dapat dilihat pada Gambar 1.5 dan Gambar 1.6.



Gambar 1.5 Kurva *charge-discharge* baterai dengan anoda rGO

Proses pengujian CD dilakukan dengan mengosongkan baterai terlebih dahulu. Setelah baterai dikosongkan, kurva menunjukkan kapasitas spesifik 0,20 Ah/g pada tegangan 0,5 V. Kemudian dilakukan *charging* yang menunjukkan kapasitas spesifik 0,18 Ah/g pada tegangan 3,0 V. Pada proses ini tegangan kerja dari baterai cukup baik dilihat dari kurva *charging* yang tidak langsung naik, tetapi terdapat jeda dalam bentuk garis datar yang cenderung semakin naik. Namun demikian, kurva *discharging* berikutnya cenderung bekerja tidak baik pada rentang tegangan 2,4 sampai 0,8 V dilihat dari garis kurva yang lurus ke bawah tanpa adanya perubahan kapasitas spesifik atau dapat dikatakan tegangan kerjanya rendah. Hal ini mengindikasikan bahwa baterai dapat menyimpan muatan dengan baik tetapi cenderung kurang baik ketika digunakan. Adapun nilai kapasitas spesifik dari baterai dengan anoda rGO adalah 400 mAh/g pada tegangan 2,4 V.



Gambar 1.6 Kurva *charge-discharge* baterai dengan anoda rGO-coated Na_2CO_3

Pada Gambar 1.6, setelah dikosongkan, baterai dengan anoda rGO-coated Na_2CO_3 menunjukkan kapasitas spesifik 6,5 mAh/g pada tegangan 0,8 V. Kemudian dilakukan *charging* yang menunjukkan kapasitas spesifik 8 mAh/g pada tegangan 3,0 V. Pada proses ini tegangan kerja dari baterai tidak bekerja dengan baik dilihat dari kurva *charging* yang cenderung semakin naik tanpa adanya jeda berupa garis datar. Setelah proses *charging*, selanjutnya proses *discharging* yang menunjukkan tegangan kerja yang tidak cukup baik pada rentang tegangan 2,4 sampai 0,8 V. Hal ini mengindikasikan baterai tidak dapat menyimpan muatan dengan baik dan ketika digunakan cenderung cepat kosong. Adapun nilai kapasitas spesifik pada baterai dengan anoda rGO-coated Na_2CO_3 adalah 18 mAh/g pada tegangan 2,4 V.

Perlu diketahui bahwa rGO yang digunakan dalam penelitian ini adalah hasil sintesis dari tempurung kelapa yang dilakukan oleh Kurniawan, 2016.

PENUTUP

Berdasarkan hasil pengujian EIS menunjukkan bahwa anoda rGO-coated Na_2CO_3 memiliki konduktivitas listrik yang lebih baik dari anoda rGO. Nilai konduktivitas listrik dari anoda rGO adalah $8,2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ sedangkan untuk anoda rGO-coated Na_2CO_3 adalah $12,3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$. Untuk hasil pengujian CV dan CD memberikan informasi bahwa kedua anoda hanya dapat bersifat *reversible* pada siklus pertama. Tetapi anoda rGO-coated Na_2CO_3 memiliki pasangan puncak redoks yang lebih tajam dibandingkan dengan anoda rGO meskipun arusnya lebih kecil. Adapun nilai kapasitas spesifik dari baterai dengan anoda rGO adalah 400 mAh/g sedangkan untuk baterai dengan anoda rGO-coated Na_2CO_3 adalah 18 mAh/g masing-masing pada tegangan 2,4V.

DAFTAR PUSTAKA

- Komaba S., Watanabe M., Groult H. and Kumagai N. 2008. *Alkali carbonate-coated graphite electrode for lithium-ion batteries*. Elsevier – Carbon 46 (2008) 1184-1193.
- Kurniawan A.F. 2016. *Sintesis Komposit Grafena Oksida Tereduksi (rGO) Hasil Pembakaran Tempurung Kelapa Tua dengan Seng Oksida (ZnO) sebagai Superkapasitor*. Tugas Akhir – SF141501. Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
- Lowe M., Tokuoka S., Trigg T. and Gereffi G. 2010. *Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles: THE U.S. VALUE CHAIN*. CGGC of Duke University.
- MIT Electric Vehicle Team. 2008. *A Guide to Understanding Battery Specifications*. MIT.
- Morimoto N., Kubo T. and Nishina Y. 2015. *Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications*. Scientific Reports (www.nature.com).
- Oswal M., Paul J. and Zhao R. 2010. *A comparative study of Lithium-Ion Batteries*. University of Southern California.
- Pei S. and Cheng H. 2012. *The Reduction of Graphene Oxide*. Elsevier – Carbon 50 (2012) 3210-3228.
- Scrosati B. and Garche J. 2010. *Lithium batteries: Status, prospects and future*. Journal of Power Sources 195 (2010) 2419-2430.
- Rohman F. 2012. *Aplikasi Graphene Untuk Lithium Ion Battery – dalam Pengantar Nanoteknologi*. Institut Teknologi Bandung.
- Wigayati, E.M. 2007. *Preparasi dan Karakterisasi Struktr Kristal Li (1+x)Mn₂O₄*. P2F – LIPI.

