

Pengaruh Perbandingan Massa Silikon/Silika terhadap Karbon pada Kinerja Anode Baterai Litium Ion dari Sekam Padi

Achmad Rochliadi^{1*}, Mohamad Alief Ramdhan¹, dan Aep Patah¹

¹Kelompok Keilmuan Kimia Fisik dan Anorganik, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung, Bandung, Indonesia

Corresponding Author:
Achmad Rochliadi
achmad@itb.ac.id

Received: July 2023
Accepted: September 2023
Published: September 2023

©Achmad Rochliadi et al.
This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Abstract

This study aims to investigate the possible utilization of silica (SiO₂) and silicon (Si) derived from rice husks as anode materials in lithium-ion batteries (LIBs). SiO₂ and Si have impressive theoretical capacities of 1965 and 4200 mAh/g, respectively. However, their direct use as LIBs anodes faces challenges such as substantial volume changes during battery charging and discharging, as well as low electrical conductivity. Consequently, a common approach is to create nanostructures of SiO₂ and Si, such as nanoparticles, nanowires, and nanotubes, and combine them with conductive matrices like carbon-based materials. In this study, the Si/SiO₂/C composite was synthesized from rice husks, taking into account the mass ratio of Si/SiO₂ to C. The process involved first separating SiO₂ and C from rice husks and then synthesizing the composite using the ball mill method and activated molten salt aluminothermic reduction (AlCl₃/NaCl). X-ray Diffraction (XRD) analysis confirmed the successful synthesis of the composite, as indicated by characteristic peaks of the constituent compounds. Scanning Electron Microscope (SEM) imaging showed non-uniform morphology with varying particle sizes. Tests results demonstrated that the Si/SiO₂/C composite with a 3:1 ratio exhibited the most promising performance as a LIB anode, maintaining a high capacity of 280.48 mAh/g with a Coulombic Efficiency (CE) of 99% after 50 testing cycles. These findings suggest that silica and silicon compounds derived from rice husks hold great potential as efficient and durable anode materials for LIBs applications.

Keywords: *rice husk, silicon/silica/carbon composite, lithium ion battery.*

Pendahuluan

Meningkatnya kebutuhan energi dan permintaan baterai yang efisien dan ramah lingkungan telah mendorong pengembangan material anode baru untuk baterai ion litium (LIBs). Dalam konteks ini, sekam padi (SP) yang merupakan salah satu limbah pertanian yang melimpah di Indonesia, dapat menjadi

potensi besar sebagai sumber bahan baku yang murah dan berkelanjutan untuk LIBs. SP mengandung komponen penting seperti selulosa (~33%), hemiselulosa (~26%), lignin (~22%), silika (SiO₂) (15–20%) dan beberapa abu^[1] yang menjadikannya bahan yang menjanjikan untuk sintesis material anode LIBs.

Indonesia, sebagai salah satu negara produsen padi terbesar di dunia, menghasilkan jutaan ton padi setiap tahunnya. Dalam proses penggilingan padi, sekitar 20–22% dari total produksi akan menghasilkan SP^[2]. Namun, belum banyak penelitian yang mengkaji potensi SP sebagai bahan baku untuk material anode LIBs. Dalam hal ini, sintesis komposit Si/SiO₂/C dari SP menunjukkan potensi yang menarik untuk digunakan sebagai material anode yang memiliki kapasitas tinggi, ketersediaan melimpah, dan biaya produksi yang rendah.

Meskipun SiO₂ dan Si telah menarik perhatian peneliti sebagai pengganti material anode grafit pada LIBs, namun saat SiO₂ dan Si digunakan sebagai material anode akan terjadi perubahan volume yang besar (100% hingga 300%) selama proses litiasi dan delitiasi. Hal tersebut menyebabkan rusaknya material aktif serta terbentuknya lapisan *solid electrolyte interphase* (SEI) yang tidak stabil, sehingga terjadi penurunan secara drastis kapasitas anode SiO₂ dan Si selama penggunaannya^[3]. Kelemahan lainnya adalah material SiO₂ dan Si memiliki konduktivitas elektrik yang rendah (10⁻¹ Siemen/cm) yang menjadi penghambat pelepasan elektron dari elektrode^[4]. Dua strategi yang paling umum digunakan untuk mengatasi permasalahan tersebut adalah: (1) mengembangkan nano struktur dari material Si, seperti nanopartikel, *nanowires*, *nanosphere*, *nanotubes* dan silika berpori; (2) menggabungkan dengan matriks konduktif, seperti material berbasis karbon dan logam lainnya. Secara umum, ukuran yang kecil dan material konduktif memainkan peranan penting yang secara efektif akan mengurangi ketegangan mekanik akibat volume ekspansi dan meningkatkan kinetika elektrode^[5].

Baru-baru ini, Wang *et al.*, berhasil mensintesis komposit nanopori Si/C melalui proses sintesis satu tahap menggunakan reduksi magnesiotermik, SP digunakan sebagai sumber Si dan CO₂ menjadi sumber karbon^[6]. Komposit ini memiliki kapasitas sebesar 681.8 mAh g⁻¹ setelah melalui 100 siklus *charging* dan *discharging*. Majeed *et al.*, juga berhasil mensintesis komposit Si/C dari SP dengan metode reduksi aluminotermik dalam *molten*

salt. Komposit ini memiliki kapasitas sebesar 1309 mAh/g^[7]. Guo *et al.*, berhasil mensintesis C/SiO₂ dari SP dengan kapasitas awal discharge yang dihasilkan sebesar 673 mAh/g^[8]. Penelitian-penelitian tersebut menunjukkan bahwa SiO₂ dan Si dari SP dapat digunakan sebagai bahan baku material anode LIBs. Namun, masih belum adanya penelitian yang membahas mengenai pengaruh perbandingan massa Si/SiO₂ terhadap C yang didapat dari SP pada kinerja anode LIBs.

Tujuan dari penelitian ini adalah mensintesis komposit Si/SiO₂/C dari SP dengan memanfaatkan dua tahap sintesis yang melibatkan pemisahan SiO₂ dan C terlebih dahulu, dan diikuti oleh sintesis komposit menggunakan metode *ball mill* dan reduksi aluminotermik teraktivasi AlCl₃/NaCl. Penelitian ini mencoba melakukan variasi perbandingan massa antara Si/SiO₂ terhadap karbon (C) dengan tujuan untuk mendapatkan komposisi komposit yang optimal untuk digunakan sebagai LIBs.

Metodologi Penelitian

Bahan kimia

Sekam padi yang digunakan berasal dari rumah penggilingan daerah Ciwaringin Jawa Barat. Etanol (CH₃CH₂OH, 99.9%), asam sulfat (H₂SO₄, 97%), asam klorida (HCl, 37%), natrium hidroksida (NaOH, ≥ 99%), serbuk aluminium (Al, ≥ 99%), aluminium klorida anhidrat (AlCl₃, ≥ 98%) dan natrium klorida (NaCl, ≥ 99.5%) yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari Merck. Akuades yang digunakan diproduksi oleh Laboratorium Kimia Fisik, FMIPA Institut Teknologi Bandung.

Peralatan

Alat-alat gelas laboratorium meliputi: gelas kimia 250 mL, gelas ukur 50 dan 100 mL, pipet tetes, pengaduk dan alat gelas lainnya. Penimbangan bahan dilakukan menggunakan neraca analitik (*Mettler Toledo AG 204*). Preparasi baterai dilakukan dalam *glove box* (MTI, VGB-7HO), Karakterisasi struktur kristal menggunakan *Powder X-ray Diffraction* (PXRD) Rigaku Miniflex 600 dengan radiasi Cu-Kα (λ = 1.54 Å). Pemindaian morfologi sampel

menggunakan *scanning electron microscopy* (SEM) (Hitachi SU3500, 10kV, *spot intensity* 40%). Sedangkan pengujian *Galvano Charge Discharge* (GCD) (Neware, 0.01 – 3 V vs. Li/Li⁺). Pengujian sifat elektrokimia melalui metoda *Cyclic Voltammetry* (CV) dan *Electrochemical Impedance Spectra* (EIS) dilakukan dengan Potensio-Galvanostat Gamry Reference 3000.

Prosedur penelitian

Ekstraksi Silika dan Karbon

Ekstraksi silika dan karbon pada penelitian ini mengikuti prosedur yang telah dilakukan oleh Hou et al., (2021) dan Xue et al., (2021)^{[1],[9]}. SP yang telah dicuci hingga bersih kemudian dihaluskan dan dihidrolisis pada suhu 180 °C selama 4 jam menggunakan larutan etanol 70% (perbandingan massa SP dan etanol 1:8). Endapan yang dihasilkan dicuci menggunakan akuades dan dikeringkan menggunakan oven (80 °C selama 12 jam). Setelah itu, dimasukkan ke dalam gelas kimia yang telah berisi asam sulfat (5% v/v) dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 12 jam. Padatan ini dicuci dengan akuades hingga netral yang diberi label SP1.

SP1 yang dihasilkan direndam dalam larutan NaOH (8% b/v) dengan perbandingan 1:7 kemudian direflux selama 4 jam. Padatan yang dihasilkan diberi label SP2 dan filtrat yang dihasilkan dimasukkan ke dalam gelas kimia, kemudian diteteskan dengan larutan H₂SO₄ 1 M sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* hingga pH-nya berubah dari 9 menjadi 5. Endapan yang dihasilkan didiamkan selama beberapa jam dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 80 °C selama 12 jam, proses ini menghasilkan serbuk SiO₂.

SP2 yang dihasilkan dicuci menggunakan air aquades dan dikeringkan. Sebanyak 4 g SP2 dicampurkan dengan 7.5 g NaCl dan 7.5 g AlCl₃ ditempatkan ke dalam wadah porselen dan ditambahkan dengan 50 mL akuades sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Setelah 6 jam, sampel dimasukkan ke dalam oven pada 100 °C untuk menguapkan air dan kemudian dipindahkan ke dalam tanur dan

dipanaskan pada suhu 800 °C selama 2 jam (laju pemanasan 10 °C/menit). Setelah itu, campuran karbon/garam direndam di dalam air panas untuk menghilangkan garam (filtrat2). Produk dicuci dengan larutan HCl 1M dan air, kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu 120 °C selama 12 jam, proses ini menghasilkan serbuk C. Sebagai tambahan garam dapat digunakan kembali dengan cara mengevaporasi filtrat2.

Sintesis Komposit Si/SiO₂/C

Sampel SiO₂, Al, NaCl dan AlCl₃ dicampur dan ditempatkan di dalam vial *ball mill* dengan perbandingan massa 1: 0.5976: 2.6594: 6.6484 g kemudian sebanyak 110 g bola besi dimasukkan ke dalam wadah tersebut, selanjutnya vial *ball mill* diisi dengan gas argon (Ar) dan ditutup rapat. Campuran tersebut di *ball milling* dengan kecepatan 350 rpm selama 2 jam, setelah selesai padatan yang dihasilkan dipindahkan ke *crucible boat* dan dimasukkan ke dalam *tubular furnace* pada suhu 250 °C selama 8 jam dengan dialiri gas Ar. Hasil dari proses pencampuran tersebut direndam dan diaduk pada larutan HCl 1M pada suhu ruang selama 12 jam, kemudian dilanjutkan dengan penyaringan dengan penyaring *buchner*. Selama proses penyaringan, sampel dibilas dengan aquades hingga bebas ion klorida. Filtrat yang dihasilkan direaksikan dengan larutan AgNO₃ hingga tidak terbentuk endapan putih untuk memastikan bahwa semua ion klorida telah terbilas dari sampel. Selanjutnya sampel dibilas menggunakan etanol dan diakhiri dengan aquades. Setelah itu, campuran dikeringkan di dalam oven vakum pada suhu 70 °C selama 12 jam, proses ini menghasilkan komposit Si/SiO₂. Komposit Si/SiO₂ yang didapat kemudian dicampurkan dengan C ke dalam vial *ball mill* dengan perbandingan massa 2:1; 3:1 dan 5:1. Selanjutnya campuran tersebut di-*ball milling* dengan kecepatan 400 rpm selama 12 jam. Hasil dari proses ini diberikan label Si/SiO₂/C 2:1; Si/SiO₂/C 3:1 dan Si/SiO₂/C 5:1.

Pengujian Elektrokimia

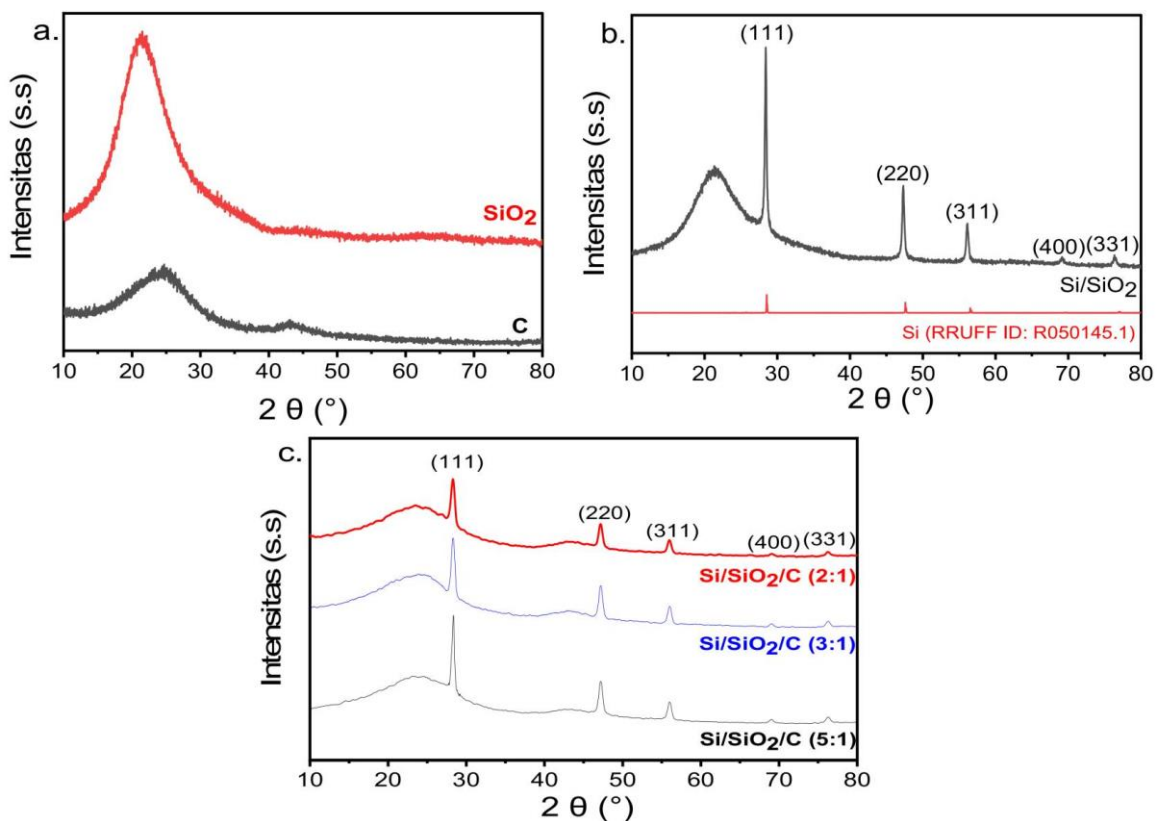
Pengujian elektrokimia dilakukan dengan alat *Galvano Charge Discharge* (GCD) (Neware, 0.01 – 3 V vs. Li/Li⁺) dalam konfigurasi setengah sel

baterai (tipe CR2032) seperti yang dilakukan oleh Zheng et al., (2021)^[10]. Pembuatan anode dilakukan dengan cara mencampurkan komposit Si/SiO₂/C, *asetilen black* dan sodium alginat dengan perbandingan massa 7: 1.5: 1.5 dengan bantuan pelarut N-metil-2-pirolidon (NMP) untuk membentuk campuran *slurry*. Selanjutnya, campuran tersebut dilapiskan pada lembaran Cu dan dikeringkan pada suhu 80 °C selama 12 jam dalam keadaan vakum. Setelah itu lembaran Cu dilubangi dengan diameter 16 mm untuk mendapatkan anode. Koin sel dibuat di dalam *glove box* yang dialiri dengan gas Ar, elektrode referensi dan lawan menggunakan Li *chips*, film Celgard 2400 digunakan sebagai separator. 1 M LiPF₆ dalam 1:1 (v/v) etilen karbonat: dimetil karbonat (EC/DMC) sebagai elektrolit. Kurva *cyclic voltammetry* CV didapatkan menggunakan alat Potensio-Galvanostat Gamry Reference 3000 pada potensial 0.01–3.0 V dengan laju pindai 0.4 mV/s. Pengujian *electrochemical impedance spectra* (EIS) menggunakan alat Gamry Reference 3000 pada frekuensi 100 kHz – 1 Hz.

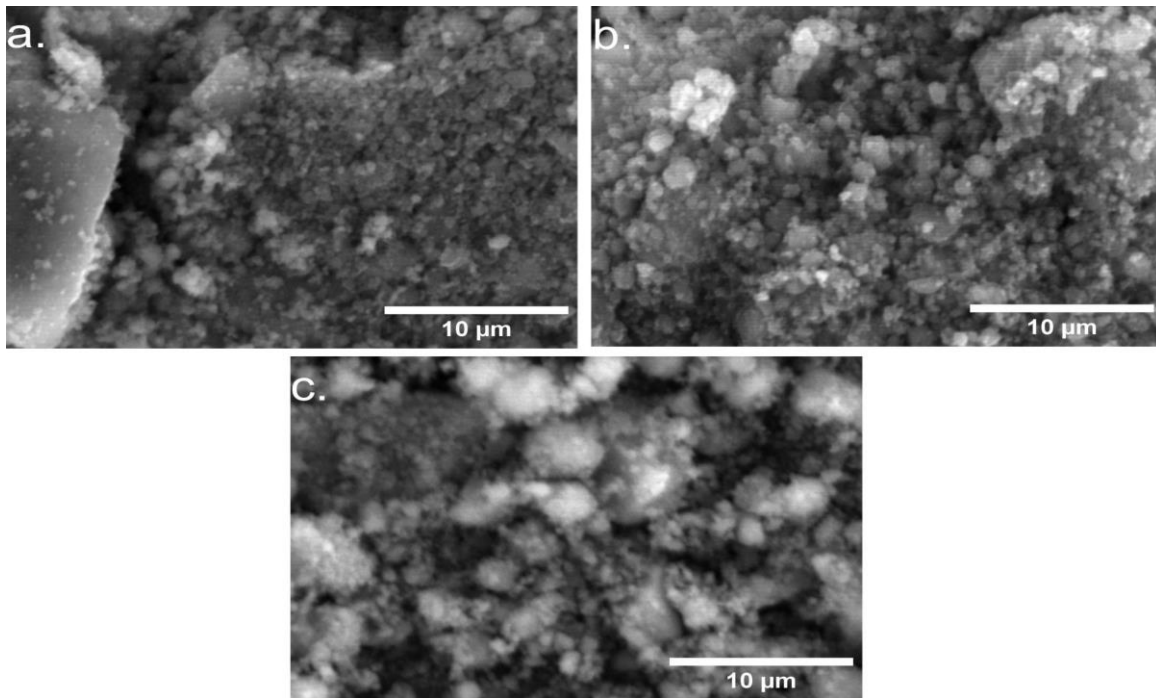
Hasil dan Diskusi

Karakterisasi Material

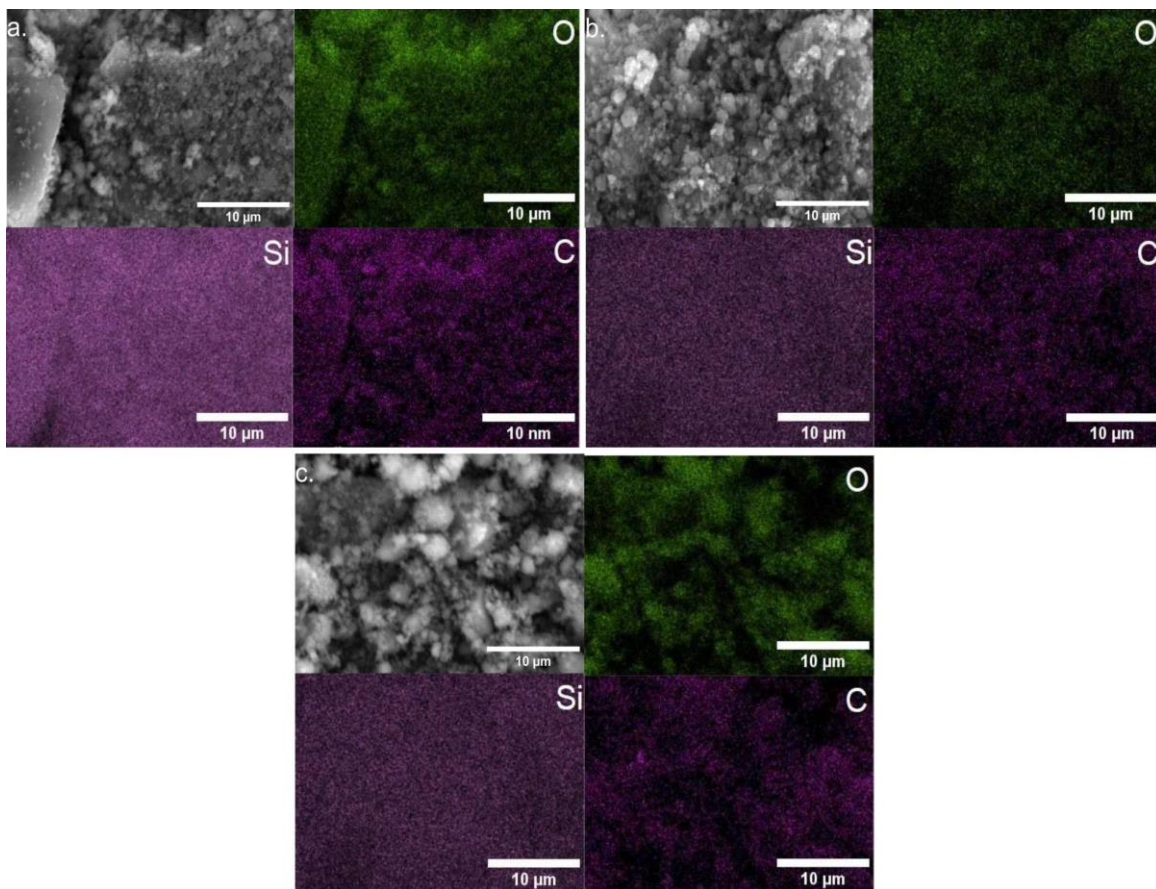
Struktur kristal material yang didapat dari sekam padi dianalisa menggunakan PXRD, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Pada Gambar 1.a menunjukkan difraktogram dari C dan SiO₂. Difraktogram C menunjukkan dua puncak yang lebar pada $2\theta = 23^\circ$ dan 43° , sedangkan difraktogram senyawa SiO₂ menunjukkan satu puncak yang lebar pada $2\theta = 22^\circ$. Puncak-puncak tersebut menandakan keadaan amorf pada C dan SiO₂ [1],[6]. **Gambar 1.b** menunjukkan difraktogram komposit Si/SiO₂ hasil reduksi SiO₂. Dari difraktogram ini, terlihat terbentuknya 5 puncak Si pada $2\theta = 28.3^\circ$; 47.18° ; 56° ; 68.96° ; 76.22° yang sesuai dengan referensi (RRUFF ID: R050145.1) dan masih adanya puncak SiO₂ amorf pada $2\theta = 22^\circ$.



Gambar 1. Difraktogram senyawa a) C dan SiO₂, b) komposit Si/SiO₂ dan c) komposit Si/SiO₂:C variasi perbandingan massa.



Gambar 2. Hasil analisa SEM pada komposit Si/SiO₂/C variasi komposisi a) 3:1, b) 2:1 dan c) 5:1



Gambar 3. Hasil pemetaan EDS komposit Si/SiO₂/C a) 3:1, b) 2:1 dan c) 5:1

Gambar 2.c menunjukkan difraktogram komposit Si/SiO₂/C dengan variasi perbandingan massa. Difraktogram dari sampel Si/SiO₂/C 2:1, 3:1 dan 5:1 memiliki perbedaan pada intensitas puncak silikon yang dihasilkan. Semakin banyak kandungan Si/SiO₂ terhadap C maka intensitas yang dihasilkan semakin tinggi, hal ini menunjukkan semakin banyak Si/SiO₂ yang terkandung dalam komposit maka semakin tinggi kristalinitasnya dan semakin besar ukuran kristalnya. Berdasarkan nilai *full width at half maximum* dari puncak difraksi (111) dan setelah dihitung menggunakan persamaan *scherrer*, ukuran kristal yang didapatkan pada masing-masing variasi secara berturut-turut adalah 14 nm, 15 nm dan 20 nm. Dari data tersebut membuktikan bahwa pada penelitian ini telah berhasil mensintesis komposit Si/SiO₂/C yang sesuai dengan penelitian sebelumnya^{[6],[7],[10]}.

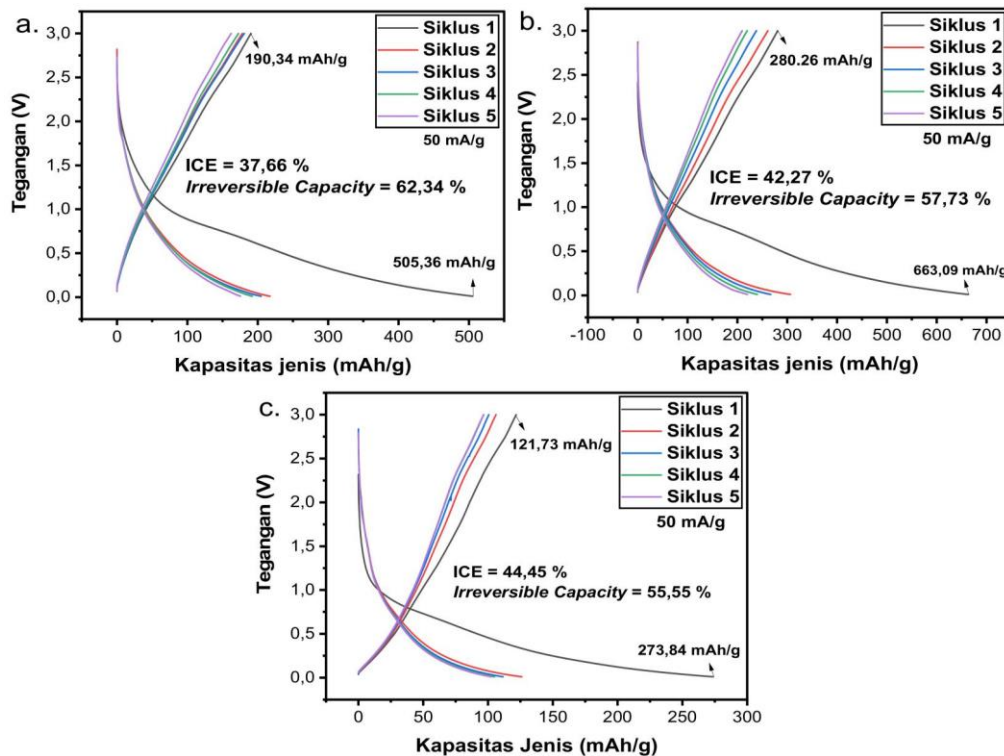
Karakterisasi SEM menunjukkan morfologi dari komposit Si/SiO₂/C yang disintesis. Dari Gambar 2 (a,b dan c) menunjukkan bahwa komposit Si/SiO₂/C memiliki morfologi berbentuk butir yang tidak beraturan, selain itu juga hasil analisa SEM ini mengkonfirmasi

bahwa komposit Si/SiO₂/C yang dihasilkan dalam penelitian ini dalam ukuran nano (150 nm–830 nm). Ukuran nano pada sampel ini diharapkan dapat mengurangi jarak transpor elektron, ion Li⁺ serta perubahan volume ketika proses *charge/discharge* berlangsung.

Pemetaan EDS pada komposit Si/SiO₂/C dengan variasi perbandingan massa ditunjukkan pada Gambar 3. Pemetaan EDS ini bertujuan untuk melihat sebaran dari Si, O dan C serta ada atau tidaknya pengotor yang dihasilkan dari proses sintesis pada komposit Si/SiO₂/C yang dihasilkan. Hasil pemetaan ini, mengkonfirmasi penyebaran yang merata dari Si, O dan C dalam ketiga komposit, serta mengkonfirmasi tidak adanya pengotor Al dan Fe dari proses reduksi dan *milling*.

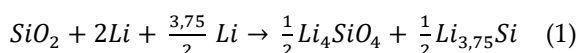
Analisa Sifat Elektrokimia

Pada Gambar 4 menunjukkan hasil pengujian setengah sel baterai komposit Si/SiO₂/C variasi perbandingan massa selama 5 siklus pada densitas arus 50 mAh/g.



Gambar 4. Kurva GCD komposit Si/SiO₂/C a) 2:1, b) 3:1 dan c) 5:1

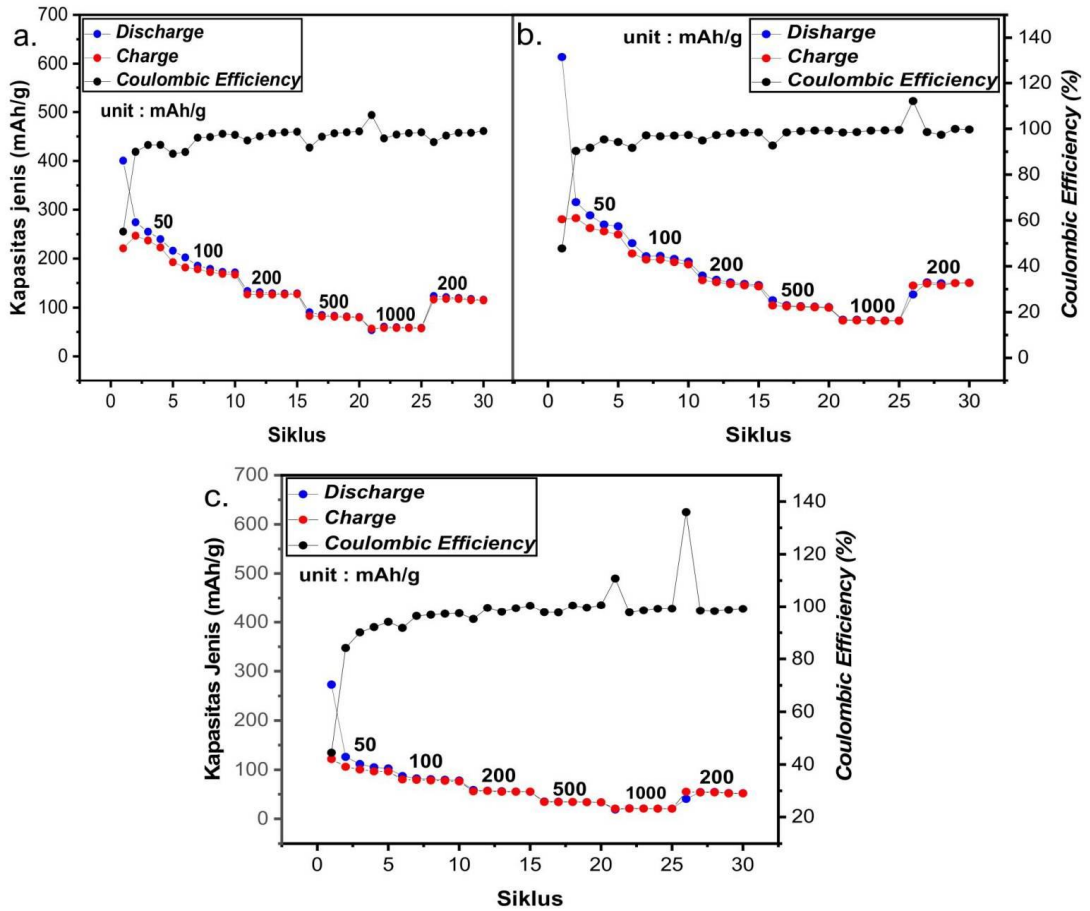
Dari data tersebut dapat diketahui kapasitas jenis awal *discharge/charge* dari komposit Si/SiO₂/C 2:1; 3:1 dan 5:1 berurutan sebesar: 505.36/190.34 mAh/g; 663.09/280.26 mAh/g dan 273.84/121.73 mAh/g. ICE yang didapat dari komposit Si/SiO₂/C 2:1; 3:1 dan 5:1 secara berurutan sebesar 37.66%; 42.27%; 44.45% dan *irreversible capacity* sebesar 62.34%; 42.27% dan 55.55%. Pada penelitian ini, didapat nilai ICE yang masih rendah (37–44%) jika dibandingkan dengan penelitian yang dilakukan oleh Zheng et al., (2021) [6] dengan menggunakan material anode yang sama (54%). Hal ini disebabkan karena komposit Si/SiO₂/C yang disintesis memiliki kandungan SiO₂ yang dominan dibandingkan dengan Si, sehingga ketika proses *discharging* berlangsung litium (Li) bereaksi dengan SiO₂ seperti pada reaksi berikut [11]:



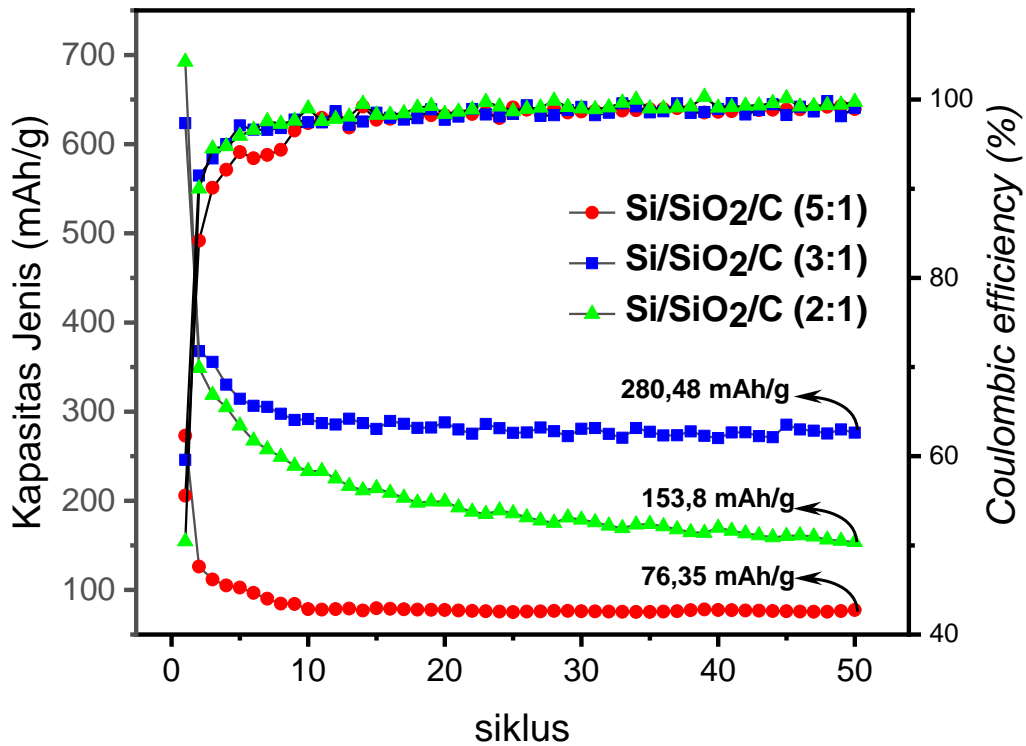
SiO₂ yang berada pada komposit Si/SiO₂/C akan bereaksi dengan Li membentuk Li₄SiO₄ yang tidak reaktif, sehingga tidak dapat kembali ke keadaan semula. Hal tersebut yang menyebabkan terbentuknya SEI film di permukaan anode yang menyebabkan nilai ICE rendah dan *capacity irreversible* menjadi besar. Namun, Li₄SiO₄ yang terbentuk dari reaksi di atas juga memiliki keuntungan yaitu dapat bertindak sebagai lapisan buffer yang dapat mencegah perubahan volume ekspansi dari material aktif Si [11] serta memberikan kapasitas tambahan pada anode baterai dengan menghasilkan senyawa Li_{3,75}Si. Dari ketiga komposisi komposit yang dihasilkan pada penelitian ini, didapatkan bahwa komposit Si/SiO₂/C 3:1 memiliki kinerja anode yang lebih baik dibandingkan dengan 2 komposisi lainnya. Meskipun nilai ICE komposit Si/SiO₂/C 3:1 lebih rendah dibandingkan dengan 5:1, namun perbedaannya tidak terlalu signifikan. Jika dilihat dari kapasitas jenis yang dihasilkan, komposit Si/SiO₂/C 3:1 memiliki kapasitas jenis 2,3x dibandingkan dengan komposit 5:1 dan 1,5x jika dibandingkan dengan komposit 2:1.

Untuk menentukan kinerja anode komposit Si/SiO₂/C pada laju densitas arus tinggi, dilakukan variasi densitas arus dari 50, 100, 200, 500 dan 1000 mAh/g yang ditunjukkan pada Gambar 5. Kapasitas jenis *charging* yang didapat dari ketiga variasi anode adalah sebagai berikut: Si/SiO₂/C 2:1 (224.08; 173.61; 126.59; 81.16 dan 57.7 mAh/g); Si/SiO₂/C 3:1 (280.69; 214.19; 167; 121.57 dan 94.1 mAh/g); Si/SiO₂/C 5:1 (143.83; 81.66; 56.62; 34.35 dan 20.61 mAh/g). Selain itu, setelah densitas arus dikembalikan ke 200 mAh/g, kapasitas jenis *charging* dari masing-masing anode didapatkan sebesar 116.04; 165.59 dan 50.86 mAh/g. Hasil tersebut menunjukkan retensi kapasitas yang tinggi dari ketiga variasi anode komposit Si/SiO₂/C (91.66% (2:1); 99.16% (3:1); 89.84% (5:1)). Dari kurva ini juga dapat dilihat bahwa pada 5 siklus pertama terjadi kenaikan CE yang signifikan (55.16% ke 92.95% (2:1); 47.76% ke 95.34% (3:1); 44.45% ke 94.11% (5:1)), dan meningkat secara bertahap hingga mencapai 99% pada siklus ke-30 untuk semua variasi. Hal ini menandakan struktur internal yang stabil untuk penggunaan siklus yang panjang dan menunjukkan reversibilitas elektrokimia yang baik dari ketiga variasi anode Si/SiO₂/C. Selain itu, hasil di atas menunjukkan bahwa ukuran nano serta senyawa Li₄SiO₄ yang terbentuk pada saat reaksi reduksi SiO₂ dapat mencegah terjadinya perubahan volume material aktif Si selama proses *charging* dan *discharging*.

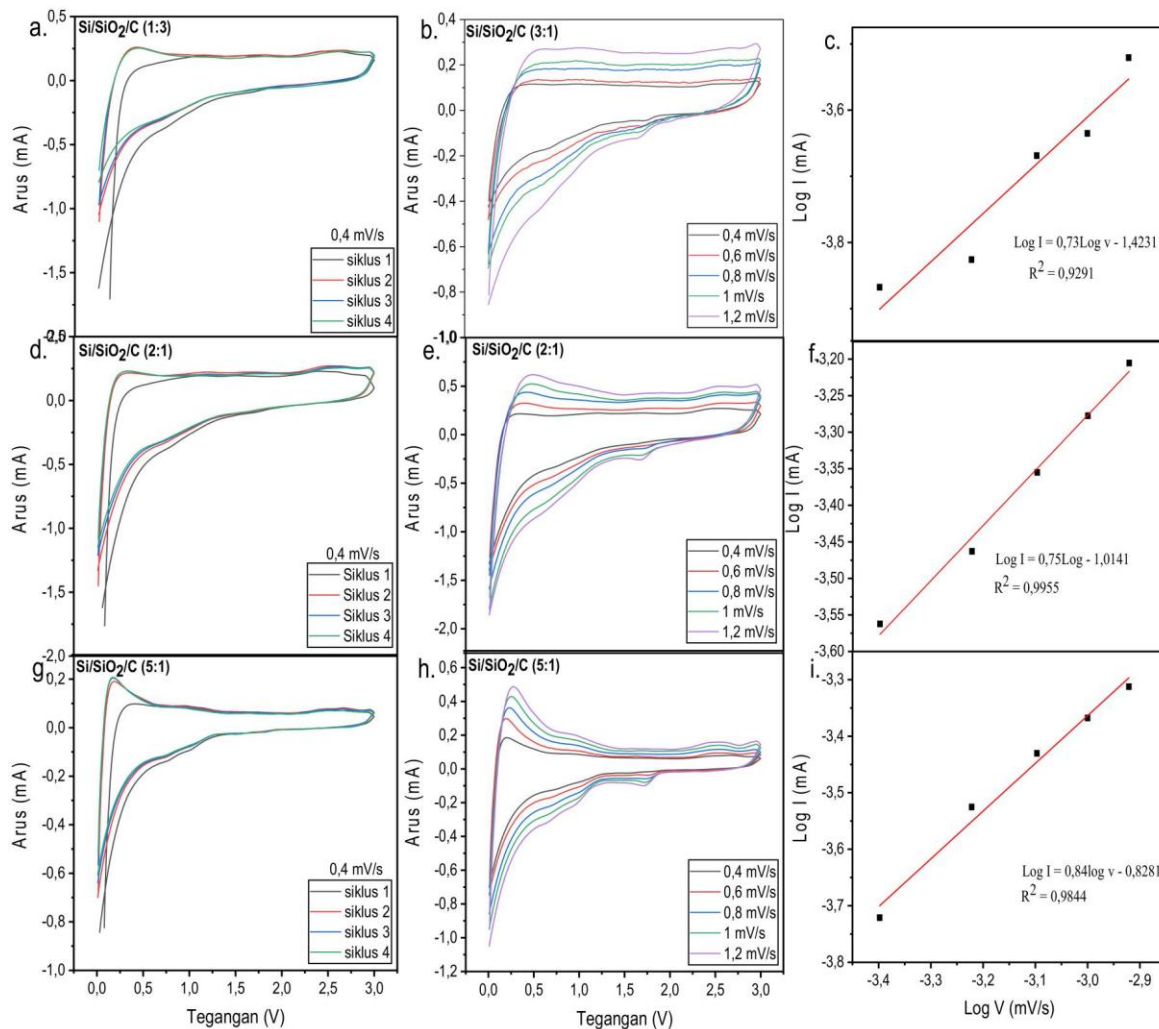
Selanjutnya untuk memperkuat hasil di atas, telah dilakukan analisa kinerja siklus dari ketiga variasi material anode Si/SiO₂/C yang diuji GCD selama 50 siklus dengan densitas arus 100 mAh/g yang ditunjukkan pada Gambar 6. Hasil analisa dari masing-masing variasi komposit dapat mempertahankan kapasitas jenis sebesar: 280.48 (3:1); 153.8 (2:1) dan 76.35 mAh/g (5:1), dengan retensi kapasitas sebesar 44.98% (3:1), 22.21% (2:1) dan 27.97% (5:1). Dari data tersebut dapat diketahui bahwa terjadi peningkatan kinerja anode pada perbandingan massa 2:1 ke 3:1 dan terjadi penurunan kinerja pada perbandingan 5:1.



Gambar 5. Kurva GCD komposit Si/SiO₂/C variasi densitas arus a) 2:1, b) 3:1 dan c) 5:1



Gambar 6. Kurva GCD komposit Si/SiO₂/C semua variasi selama 50 siklus

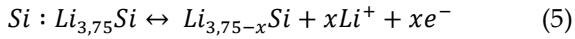
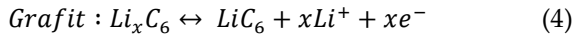


Gambar 7. Kurva CV anode komposit Si/SiO₂/C variasi massa pada laju pindai 0,4 mV/s, variasi laju pindai dan plot log I vs log V (a-c) perbandingan 3:1, (d-f) 2:1, (g-i) 5:1

Penurunan kinerja tersebut dapat disebabkan karena pada Si/SiO₂/C 5:1 memiliki kandungan Si/SiO₂ yang sangat dominan sehingga Li₄SiO₄ yang terbentuk lebih banyak menimbulkan adanya kapasitas irreversibel yang tinggi akibat film SEI yang terbentuk lebih tebal dibandingkan dengan komposisi lainnya.

Untuk melihat proses yang terjadi selama *charge/discharge* pada setengah sel baterai dilakukan analisa CV pada masing-masing variasi anode Si/SiO₂/C. Gambar 7 a, d, g menunjukkan kurva hasil analisa CV komposit Si/SiO₂/C variasi perbandingan massa pada laju pindai 0.4 mV/s selama 3 siklus. Kurva CV yang didapat dari ketiga variasi perbandingan massa komposit Si/SiO₂/C menunjukkan tipe kurva karbon amorf yang ternyata sesuai

dengan penelitian yang dilakukan oleh Hou et al., (2021) [1]. Pada laju pindai katodik (*discharge*) pada kurva CV semua perbandingan massa menunjukkan adanya puncak pada 0.3–1.2 V yang hanya muncul pada siklus pertama. Hal tersebut merupakan kontribusi dari pembentukan SEI dan dekomposisi dari elektrolit. Puncak katodik di bawah 0.25 V dapat diidentifikasi sebagai proses litiasi dari ion Li⁺ menjadi alloy Li_xSi^[10] dan litiasi ion Li⁺ ke dalam lapisan atau pori karbon^[11]. Laju pindai anodik (*charge*) terdapat puncak oksidasi pada 0.2–0.5 V pada ketiga sampel. Puncak tersebut mengindikasikan adanya proses deinterkalasi ion Li⁺ dari material aktif. Berikut reaksi interkalasi dan deinterkalasi ion Li⁺ dalam material aktif C dan Si pada komposit Si/SiO₂/C [12]:



Gambar 7 b, e, h menunjukkan kurva CV pada variasi laju pindai dari 0.4 V – 1.2 V pada ketiga sampel material anode Si/SiO₂/C. Dari kurva ini, ketiga sampel material anode Si/SiO₂/C menunjukkan adanya puncak reduksi di 1.8 V pada laju pindai yang tinggi atau setelah 3 siklus pada setengah sel baterai. Hal tersebut menunjukkan adanya reaksi SiO₂ dengan ion Li⁺ untuk membentuk senyawa intermetalik Li_{3,75}Si seperti yang telah dijelaskan sebelumnya. Selain itu juga, analisa variasi laju pindai ini bertujuan untuk mengetahui kinetika pada anode material aktif yang dapat dihitung menggunakan persamaan berikut^[13]:

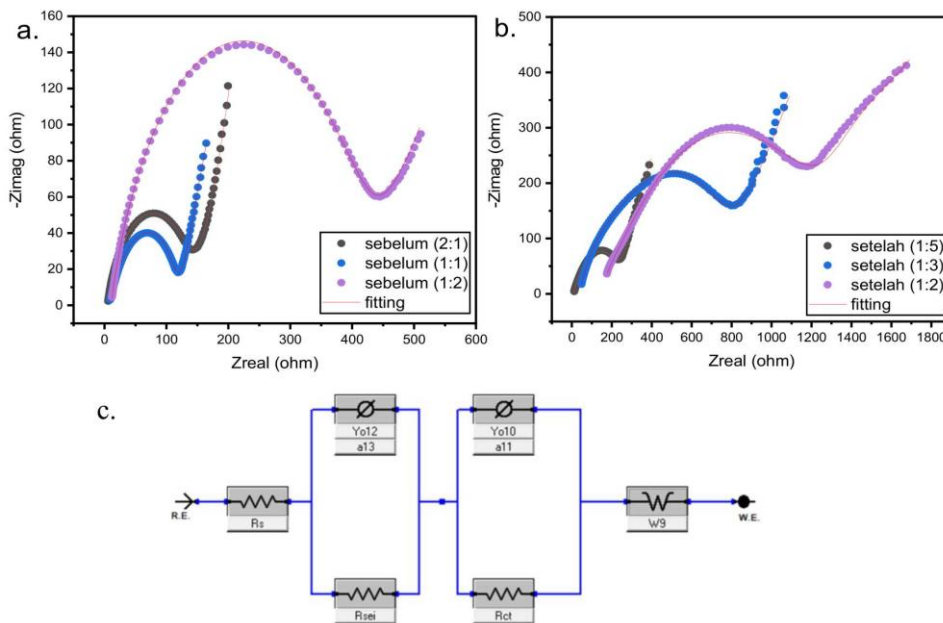
$$i = av^b \tag{6}$$

$$\log i = \log a + b \log v \tag{7}$$

dengan i adalah densitas arus yang dihasilkan dari puncak reaksi reduksi dan oksidasi, v adalah laju pemindaian, a dan b adalah parameter yang dapat diatur. Gambar 7 c, f, i merupakan plot log i vs log v pada anode material Si/SiO₂/C 2:1; 3:1; dan 5:1, menunjukkan nilai b secara berurutan 0,75; 0,73 dan 0,84. Dari hasil tersebut diketahui bahwa kinetika anode material aktif Si/SiO₂/C

merupakan transisi dari proses kontrol difusi dan kontrol permukaan^[13]. Semakin mendekati nilai 1 maka kontrol permukaan semakin dominan dibandingkan dengan kontrol difusi. Oleh karena itu komposit Si/SiO₂/C 5:1 memiliki kapasitas yang paling rendah jika dibandingkan dengan kedua komposit lainnya. Kapasitas jenis yang didapat pada penelitian ini masih rendah dibandingkan dengan penelitian-penelitian sebelumnya. Hal ini disebabkan oleh ion Li⁺ yang tersimpan pada material aktif hanya berpusat pada permukaan dan hanya sebagian yang dapat terdifusi ke dalam material aktif.

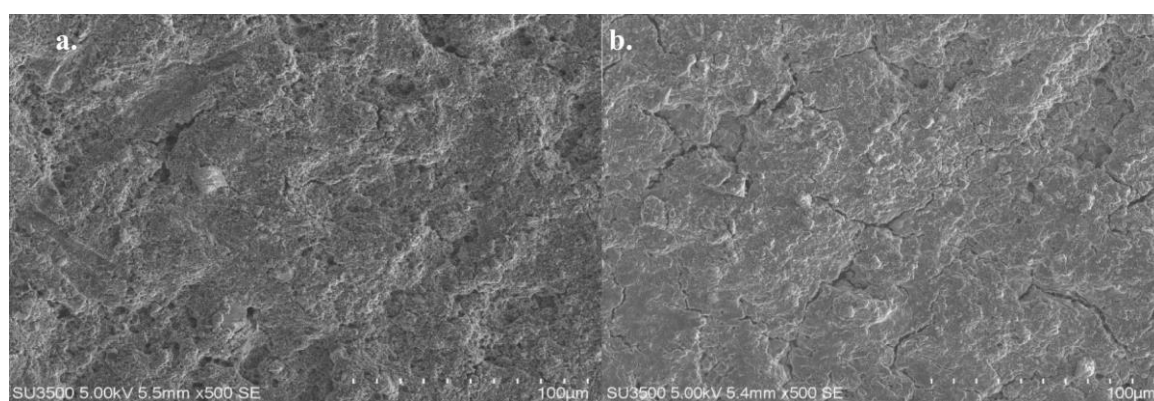
Pengujian EIS dilakukan untuk mempelajari resistansi dan karakteristik reaksi elektrokimia pada anode Si/SiO₂/C sebelum dan sesudah 30 siklus. Pada penelitian kali ini, fitting sirkuit ekuivalen pada rangkaian setengah sel hasil analisa EIS berfokus pada elektrode kerja yaitu anode Si/SiO₂/C, sedangkan Li chips berperan sebagai elektrode lawan dan elektrode acuan. Gambar 8 menunjukkan plot Nyquist yang memberikan informasi mengenai resistansi bulk (R_b) (gabungan dari resistansi pengumpul arus, resistansi elektrolit dan resistansi separator^[14]), resistansi SEI (R_{SEI}), resistansi transfer muatan (R_{ct}) dan difusi ion (Warburg, W).



Gambar 8. Plot Nyquist hasil percobaan EIS komposit Si/SiO₂/C a) sebelum dan b) setelah 30 siklus

Tabel 1. Hasil fitting EIS komposit Si/SiO₂/C perbandingan variasi massa

Parameter	Si/SiO ₂ /C (2:1)		Si/SiO ₂ /C (3:1)		Si/SiO ₂ /C (5:1)	
	sebelum siklus	sesudah siklus	sebelum siklus	Sesudah siklus	sebelum siklus	sesudah siklus
R _b (Ω)	10.35	149.4	8.256	38.22	5.041	9.702
R _{sei} (Ω)	-	96.67	115.2	234.9	131.5	225.4
R _{ct} (Ω)	413.6	1052.9	442.8	473.5	7929	37350

**Gambar 9.** Hasil analisa SEM anode Si/SiO₂/C a) sebelum dan b) sesudah 30 siklus

Pada plot *Nyquist* tersebut dapat dilihat bahwa terdapat setengah lingkaran di daerah frekuensi tinggi dan garis lurus dengan sudut < 90° pada frekuensi yang lebih rendah. Setengah lingkaran tersebut merupakan gabungan dari R_{sei} dan R_{ct}, R_b ditunjukkan oleh jarak antara ujung setengah lingkaran dengan sumbu y sedangkan garis lurus tersebut merupakan Warburg.

Hasil *fitting* sirkuit ekuivalen pada plot *Nyquist* ditunjukkan pada Tabel 1, dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa terdapat kenaikan nilai R_b sebelum dan sesudah 30 siklus yang dilakukan pada ketiga material anode Si/SiO₂/C variasi massa. Kenaikan nilai R_b disebabkan oleh penipisan elektrolit dan terbentuknya retakan mikro dalam partikel^[14]. Selanjutnya, nilai R_{sei} dan R_{ct} dari ketiga material anode Si/SiO₂/C juga mengalami kenaikan. Naiknya nilai R_{sei} menandakan selama proses *charging/discharging* terbentuk SEI di permukaan material aktif,

yang dibuktikan dari hasil analisa SEM sebelum dan sesudah GCD (Gambar 9). Hasil SEM tersebut memperlihatkan setelah proses GCD dilakukan pada material anode Si/SiO₂/C, pori-pori yang terdapat pada anode Si/SiO₂/C berkurang akibat adanya lapisan SEI yang terbentuk.

Dari ketiga anode Si/SiO₂/C variasi massa, anode Si/SiO₂/C 3:1 memiliki nilai R_{ct} yang paling rendah setelah 30 siklus *charge/discharge* dilakukan. Hal tersebut menandakan bahwa transfer muatan ke dalam material aktif pada anode ini masih lebih mudah dibandingkan dengan kedua anode lainnya. Oleh karena itu, kapasitas jenis yang dihasilkan oleh anode Si/SiO₂/C 3:1 lebih tinggi dibandingkan dengan 2:1 dan 5:1.

Kesimpulan

Komposit Si/SiO₂/C telah berhasil disintesis dengan perbandingan massa Si/SiO₂ terhadap C 2:1; 3:1 dan 5:1 hal tersebut dapat dilihat dari munculnya masing-masing komponen pembentuk pada difraktogram komposit Si/SiO₂/C. Kandungan Si/SiO₂ dalam komposit Si/SiO₂/C dapat mempengaruhi ukuran partikel, kristalinitas dan kinerja baterai yang dihasilkan. Semakin tinggi kandungan Si/SiO₂ maka ukuran partikel dan kristalinitas akan semakin besar. Namun untuk kinerja baterai akan menyebabkan timbulnya kapasitas *irreversible* yang tinggi akibat terbentuknya senyawa Li₄SiO₄ pada permukaan anode baterai. Pada penelitian kali ini didapatkan komposisi optimum pada perbandingan Si/SiO₂ terhadap C 3:1. Hal ini ditunjukkan dari inisial kapasitas jenis (635 mAh/g), retensi kapasitas (44.98%) serta berhasil mempertahankan kapasitas sebesar 280 mAh/g setelah 50 siklus yang lebih tinggi dibandingkan dengan dua komposisi lainnya.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada Laboratorium Elektrokimia, Laboratorium Kimia Fisik dan Laboratorium BSC A Institut Teknologi Bandung yang telah membantu menganalisis sampel pada penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Hou, J., Mao, X., Wang, J., Liang, C. & Liang, J., Preparation of rice husk-derived porous hard carbon: A self-template method for biomass anode material used for high-performance lithium-ion battery. *Chem. Phys.*, **551(August)**: 111352 (2021).
- Prasad, C. S., Maiti, K. N. & Venugopal, R., Effect of rice husk ash in whiteware compositions. *Ceram. Int.*, **27(6)**: 629–635 (2001).
- Wang, L., Gao, B., Peng, C., Peng, X., Fu, J., Chu, P. K. & Huo, K., Bamboo leaf derived ultrafine Si nanoparticles and Si/C nanocomposites for high-performance Li-ion battery anodes. *Nanoscale*, **7(33)**: 13840–13847 (2015).
- Al Ja'farawy, M. S., Hikmah, D. N., Riyadi, U., Purwanto, A. & Widiyandari, H., A Review: The Development of SiO₂/C Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electron. Mater.*, **50(12)**: 6667–6687 (2021).
- Shen, T., Xie, D., Tang, W., Wang, D., Zhang, X., Xia, X., Wang, X., *et al.*, Biomass-derived carbon/silicon three-dimensional hierarchical nanostructure as anode material for lithium ion batteries. *Mater. Res. Bull.*, (2017). doi:10.1016/j.materresbull.2017.04.014
- Wang, Z., Zheng, B., Liu, H., Zhang, C., Wu, F., Luo, H. & Yu, P., One-step synthesis of nanoporous silicon @ graphitized carbon composite and its superior lithium storage properties. *J. Alloys Compd.*, **861(xxxx)**: 157955 (2021).
- Majeed, M. K., Saleem, A., Wang, C., Song, C. & Yang, J., Simplified Synthesis of Biomass-Derived Si/C Composites as Stable Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Chem. - A Eur. J.*, **26(46)**: 10544–10549 (2020).
- Guo, Y., Chen, X., Liu, W., Wang, X., Feng, Y., Li, Y., Ma, L., *et al.*, Preparation of Rice Husk-Based C/SiO₂ Composites and Their Performance as Anode Materials in Lithium Ion Batteries. *J. Electron. Mater.*, **49(2)**: 1081–1089 (2020).
- Xue, B., Wang, Z., Zhu, Y., Wang, X. & Xiao, R., Sustainable and recyclable synthesis of porous carbon sheets from rice husks for energy storage: A strategy of comprehensive utilization. *Ind. Crops Prod.*, **170(June)**: 113724 (2021).
- Zheng, C. H., Zhang, G. P., Wang, S. S., Mao, A. Q. & Fang, D. L., Efficient transformation of rice husk to a high-performance Si@SiO₂@C anode material by a mechanical milling and molten salt coactivated magnesiothermic reduction. *J. Alloys Compd.*, **875**: 159974 (2021).
- Kim, M., Yang, Z. & Bloom, I., The lithiation/delithiation behavior of Si-based electrodes: A connection between electrochemistry and mechanics Minkyu Kim. *J. Electrochem. Soc.*, **168**: (2021).

12. Jiang, Y., Niu, Z., Offer, G., Xuan, J. & Wang, H., Insights into the Role of Silicon and Graphite in the Electrochemical Performance of Silicon/Graphite Blended Electrodes with a Multi-Material Porous Electrode Model. *J. Electrochem. Soc.*, **169(2)**: 020568 (2022).
13. Mathis, T. S., Kurra, N., Wang, X., Pinto, D., Simon, P. & Gogotsi, Y., Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Adv. Energy Mater.*, **9(39)**: 1–13 (2019).
14. Choi, W., Shin, H. C., Kim, J. M., Choi, J. Y. & Yoon, W. S., Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **11(1)**: 1–13 (2020).