

DOI: doi.org/10.21009/03.1101.FA02

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KOMPOSIT KARBON/SULFUR DARI KARBON BERPORI DARI ECENG GONDOK UNTUK KATODA BATERAI LITIUUM-SULFUR

Otong Nurhilal^{a)}, Quadrant Barokatus Salam, Sahrul Hidayat, Risdiana

Departemen Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Padjadjaran, Indonesia

Email: ^{a)}otong.nurhilal@phys.unpad.ac.id

Abstrak

Limbah dan gulma biomassa bisa dimanfaatkan sebagai matrik karbon pada baterai litium sulphur. Baterai litium-sulfur memiliki potensi untuk memenuhi kebutuhan penyimpanan energi listrik selain baterai litium-ion karena memiliki kapasitas teoritis dan energi spesifik yang lebih tinggi dan biaya produksi yang lebih rendah. Namun, baterai ini memiliki kelemahan, yaitu, konduktivitas sulphur yang rendah, kelarutan poli-sulfida yang tinggi selama proses pengisian-pengosongan dan perubahan volume setelah mengalami lithiasi sempurna. Untuk mengatasi beberapa kelemahan ini, diperlukan matrik untuk sulfur yang memiliki konduktivitas tinggi, luas permukaan spesifik yang besar dan kemampuan untuk mengikat polisulfida yang terbentuk selama proses redoks. Salah satu matrik yang sering digunakan adalah karbon berpori. Pada penelitian ini telah dilakukan pembuatan karbon berpori dari eceng gondok dengan suhu karbonisasi 600 °C yang diaktivasi dengan ZnCl₂ 30%. Selanjutnya karbon berpori tersebut dibuat sebagai komposit dengan sulfur. Komposit karbon/sulphur selanjutnya digunakan sebagai katoda baterai dengan anoda dari litium. Hasil karakterisasi karbon berpori dan komposit katoda karbon/sulfur diperoleh beberapa parameter, antara lain luas permukaan spesifik karbon berpori 642,39 m²/g, konduktivitas karbon berpori adalah 3,93 S/m, kandungan sulfur pada komposit katoda karbon/sulfur 58% dan konduktivitas komposit karbon/sulfur 2,24x10⁻² S/m. Kandungan sulphur pada elektroda sebesar 6,0 mg/cm². Hasil pengukuran elektrokimia sel baterai diperoleh kapasitas pengisian dan pengosongan masing-masing sebesar 395,8mAh/g dan 315 mAh/g. Pengisian dan pengosongan ulang dilakukan hingga 50 siklus dengan kapasitas pengisian dan pengosongan stabil pada rentang 110-119 mAh/g dan 66-70 mAh/g dengan efisiensi coulomb rata-rata 70,2%.

Kata-kata kunci: baterai litium-sulfur, eceng gondok, kapasitas, karbon berpori, sulfur.

Abstract

Waste and weed biomass can be used as a carbon matrix in lithium sulfur batteries. Lithium-sulfur batteries have the potential to meet the demand for electrical energy storage other than lithium-ion batteries because they have higher theoretical and specific energy capacities and lower production costs. However, this battery has disadvantages, namely, low sulfur conductivity, high poly-sulfide solubility during the charge-discharge process and volume changes after complete lithiation. To overcome some of these drawbacks, a matrix for sulfur is required which has high conductivity, large specific surface area and the ability to bind polysulfides formed during the redox process. One matrix that is often used is porous carbon. In this research, the manufacture of porous carbon from water hyacinth with a carbonization temperature of 600 °C has been carried out which is activated with 30% ZnCl₂. Furthermore, the porous carbon is made as a composite with sulfur. The carbon/sulphur composite is then used as the cathode of the battery with the anode of lithium. The results of the characterization of porous carbon and carbon/sulfur cathode

composites obtained several parameters, including a specific porous carbon surface area of $642.39 \text{ m}^2/\text{g}$, the conductivity of porous carbon was 3.93 S/m , the sulfur content of the carbon/sulfur cathode composite was 58% and the conductivity of the carbon/sulfur composite is $2.24 \times 10^{-2} \text{ S/m}$. The sulfur content in the electrode is 6.0 mg/cm^2 . The results of the electrochemical measurements of the battery cells obtained that the charging and discharging capacities were 395.8 mAh/g and 315 mAh/g , respectively. Charging and discharging is carried out up to 50 cycles with stable charge and discharge capacities in the range of $110\text{-}119 \text{ mAh/g}$ and $66\text{-}70 \text{ mAh/g}$ with an average coulomb efficiency of 70.2%.

Keywords: lithium-sulfur battery, water hyacinth, capacity, porous carbon, sulfur.

PENDAHULUAN

Baterai dan superkapasitor merupakan perangkat praktis dan efisien untuk memenuhi berbagai kebutuhan energi seperti laptop, handphone dll. Baterai dipilih sebagai alat penyimpan energi yang efektif dan efisien karena menghasilkan densitas energi yang tinggi [1] Baterai yang paling populer saat ini adalah baterai litium-ion (Li-ion). Namun kapasitas baterai Li-ion telah mengalami kesulitan untuk ditingkatkan [2]. Selain baterai Li-ion, baterai generasi baru yang menjanjikan adalah baterai litium sulfur (Li-S) karena memiliki kepadatan energi dan kapasitas spesifik teoritis yang tinggi dibandingkan dengan baterai komersial lainnya [3].

Secara teoritis, logam litium memiliki kapasitas spesifik 3861 mAh/g , dan sulfur memiliki kapasitas spesifik 1675 mAh/g . Densitas energi spesifik teoritis mencapai 2600 Wh/kg , yaitu 3-5 kali lebih besar dari bahan katoda konvensional seperti LiCoO_2 dan LiFePO_4 [4]. Selain itu, penggantian katoda konvensional dengan sulfur memiliki banyak keuntungan, termasuk tegangan operasi yang rendah ($2,15 \text{ V vs Li/Li}^+$), yang berdampak pada peningkatan keamanannya [5]. Sulfur juga merupakan bahan yang menjanjikan karena cadangannya yang besar, biaya produksi yang murah, dan ramah lingkungan dibandingkan dengan senyawa logam transisi lainnya yang bersifat toksik [6]. Namun, beberapa masalah pada baterai Li-S yaitu sulfur yang isolator dengan konduktivitas listrik $5 \times 10^{-30} \text{ S/cm}$ pada suhu $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dan terlarutnya poli-sulfida (PS) rantai panjang (Li_2S_x , $3 < x < 8$) pada elektrolit masih menjadi objek penelitian yang terus berkembang [7].

Strategi yang digunakan untuk memecahkan masalah tersebut pada umumnya adalah pelapisan permukaan, enkapsulasi, dan impregnasi sulfur pada karbon berpori struktur nano untuk meningkatkan kontak elektrik bahan aktif sulfur dengan matrik konduktif dan untuk menjebak polisulfida yang terjadi selama proses litiasi sulfur [7].

Bahan berbasis karbon merupakan komponen aktif utama untuk bahan katoda baterai Li-S karena luas permukaannya yang bisa dikembangkan, konduktivitas listrik yang bisa dioptimalkan, dan memiliki stabilitas kimia yang sangat baik. Jenis bahan karbon seperti grafit, fullerene, karbon nanotube, dan graphene telah menunjukkan aplikasi yang baik untuk katoda baterai Li-S. Namun, proses sintesis dari bahan-bahan ini masih berbiaya tinggi dan tidak ramah lingkungan. Oleh karena itu, diperlukan pengembangan bahan karbon baru dengan cara yang lebih efisien, ramah lingkungan dan berbiaya murah [8].

Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan sintesis karbon berpori dari tanaman eceng gondok (EG) hingga menjadi komposit [9]. Untuk mendapatkan komposit dengan muatan sulfur (wt%) tinggi diperlukan rasio karbon berpori-sulfur yang optimal sesuai dengan luas permukaan dan volume pori dari karbon berpori tersebut. Muatan sulfur berpengaruh terhadap kandungan sulfur (mg/cm^2) dan kapasitas area (mAh/cm^2) baterai [10]. Kandungan sulfur juga bergantung pada ketebalan lapisan bubur katoda (slurry) pada Al foil. Untuk mencapai kapasitas area standar sebesar 6 mAh/cm^2 (standar baterai Li-ion) dengan nilai kapasitas spesifik teoritik sulfur sebesar 1675 mAh/g diperlukan kandungan sulfur $3,58 \text{ mg/cm}^2$ [10]. Pada pekerjaan ini dilakukan pembuatan sel baterai dengan variasi rasio komposit dan ketebalan elektroda untuk mendapatkan baterai Li-S dengan kapasitas tinggi.

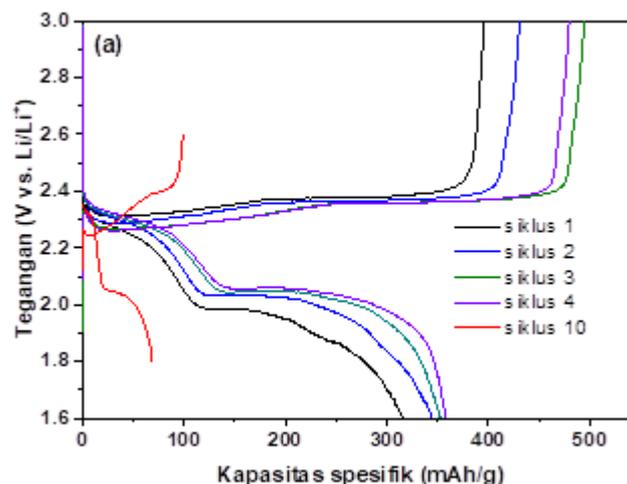
METODOLOGI

Pembuatan karbon berpori hingga komposit karbon berpori-sulfur mengacu pada penelitian sebelumnya [9]. Pembuatan katoda baterai dilakukan dengan mencampur bahan komposit AA/S, *black*

asethylene (Super P, 10 wt%) dan *polyvinylidene fluoride* (PVDF, 10 wt%) dengan komposisi 8:1:1 dengan pelarut *N-methyl pyrrolidone* (NMP). Campuran kemudian diaduk selama 3 jam dengan pengaduk magnetic kemudian dilapiskan (coating) dengan *doctor blade* diatas aluminium foil yang dikeringkan pada suhu 60 °C selama 24 jam di dalam oven vakum. Selanjutnya film dipotong berbentuk lingkaran diameter 14-15 mm sesuai dengan diameter koin. Sel koin tipe 2025 dirakit dengan menjadikan komposit AAEG/S sebagai katoda, Li sebagai anoda, Cel-gard 2400 sebagai membran, dan dirakit di dalam *glove box* yang berisi Ar. Elektrolit dibuat dari campuran larutan 1,0 M litium bis(trifluoro-methanesulfonyl)imide (LiTFSI) dilarutkan pada 1,3-dioxolane (DOL) dan 1,2-dimethoxyethane (DME) (v/v, 1:1) yang mengandung 1 wt% LiNO₃ sebagai aditif. Pengujian Galvanostatic pengisian dan pengosongan telah diset antara 1,7 - 3,0 V untuk menguji kapasitas pemakaian dan siklus isi baterai pada laju variasi muatan (1 C = 1675 mA/g) pada suhu ruang.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengujian pengisian dan pengosongan baterai (charge/discharge) untuk ketebalan katoda 100 μm ditampilkan pada GAMBAR 1.

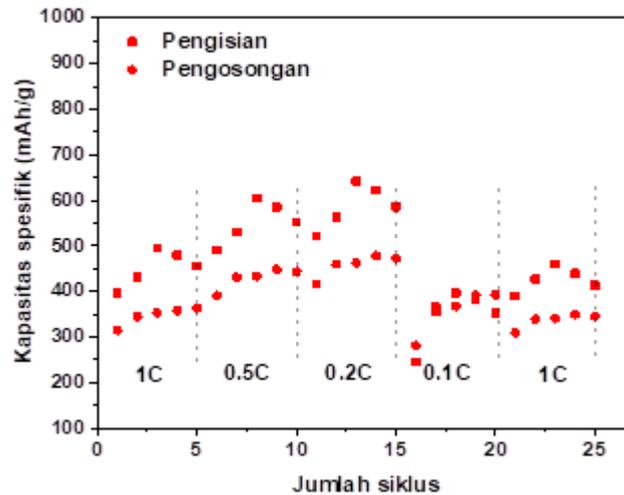


GAMBAR 1. Kurva pengisian dan pengosongan kapasitas untuk ketebalan lapisan 100 μm pada laju muatan 1,0 C

Pada GAMBAR 1, terdapat dua kurva yaitu kurva pengisian (atas) dan kurva pengosongan (bawah) untuk laju muatan 1C (1C = 1675 mAh/g). Ketebalan lapisan elektoda 100 μm memiliki kandungan sulfur masing-masing 6 mg/cm². Pada GAMBAR 1 untuk siklus ke-1 terdapat dua lekukan tegangan pengosongan yaitu pengosongan pada 2,0 dan 2,28 V dan satu lekukan tegangan pengisian yaitu 2,34 V yang merupakan puncak katodik dan anodic [11].

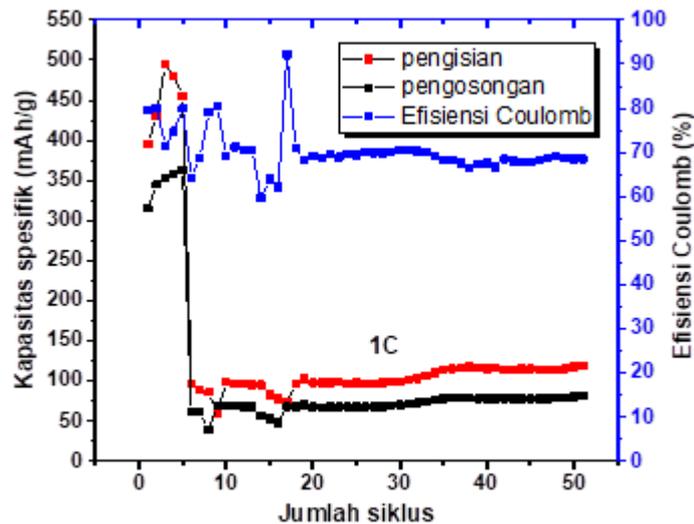
Kapasitas pengisian dan pengosongan untuk siklus pertama hingga kelima masing-masing sebesar 395,8, 430,8, 494,4, 479,5, 455,0 mAh/g dan 316, 344, 352, 358 dan 363,5 mAh/g. Kapasitas pengisian dan pengosongan untuk lima siklus diawal nilainya meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa matrik AAEG mampu mencegah keluarnya polisulfida (rantai panjang) dari katoda lebih lama sehingga elektrolit tidak tercampuri oleh polisulfida yang terbentuk pada katoda. Untuk siklus ke enam hingga lima puluh kapasitas pengisian dan pengosongan semakin menurun sejalan dengan proses oksidasi/reduksi yang semakin banyak. Pada siklus ke 10 kapasitas pengosongan tinggal 96 mAh/g.

Hasil pengujian stabilitas pengisian dan pengosongan untuk variasi laju muatan 1C, 0,5C, 0,2C, 0,1C dan 1C ditampilkan pada GAMBAR 2. GAMBAR 2 menunjukkan kemampuan unjuk kerja baterai dengan nilai kapasitas pengosongan awal 315,3 mAh/g dan maksimum kapasitas pengosongan 363,5 mAh/g untuk laju muatan 1C. Ketika laju muatan diturunkan pada 0,5C dan 0,2C kapasitas pengosongan meningkat, sedangkan untuk laju 0,1C kapasitas pengosongan menurun. Ketika pengujian dilakukan kembali untuk laju muatan 1C. besar kapasitas reversible pengosongan 309,8 mAh/g yang menunjukkan bahwa material katoda memiliki kekuatan dan stabilitas yang tinggi [12].



GAMBAR 2. Grafik stabilitas pengisian dan pengosongan baterai untuk variasi laju muatan 1C, 0,5C, 0,2C, dan 0,1C

Hasil pengukuran stabilitas siklus dan efisiensi coulombic untuk laju muatan 1C ditampilkan pada GAMBAR 3.



GAMBAR 3. Kurva stabilitas siklus dan efisiensi coulomb elektroda komposit AAEG/S pada laju muatan 1C

GAMBAR 3, menunjukkan nilai efisiensi coulomb untuk 50 siklus. Nilai efisiensi coulomb bervariasi dari 70-90% untuk siklus 1 hingga 20, selanjutnya efisiensi coulomb stabil pada nilai 70% setelah siklus diatas 20 hingga 50. Hal ini menunjukkan bahwa material karbon berpori mesopori belum optimal untuk menahan polisulfida pada pemakaian siklus semakin besar. Selain itu hal ini juga dipengaruhi oleh stuktur morfologi sulfur pada katoda yang tidak homogen [13].

SIMPULAN

Pengembangan matrik karbon berpori berbasis biomassa yang ramah lingkungan, berbiaya murah dengan ketersediaan dalam yang melimpah memberikan peluang besar untuk pemanfaatan limbah biomassa dibidang energi baru dan terbarukan. Baterai generasi baru Li-S membutuhkan matrik karbon untuk meningkatkan kinerjanya dengan berbasis pada biomassa. Pada perkerjaan ini diperoleh hasil karbon berpori dari EG yang dikarbonisasi pada suhu 600 °C, diaktivasi dengan ZnCl₂ dan dikalsinasi pada suhu 800 °C dengan luas permukaan tertinggi sebesar 642,39 m²/g dan volume pori tinggi 0,713 cm³/g. Diperoleh komposit karbon berpori/sulfur dengan rasio 1:3,5 yang dipanaskan pada suhu 155

°C dan di sintering pada suhu 300 °C dengan muatan sulfur sebesar 58% dengan konduktivitas $2,24 \times 10^{-2}$ S/m. Untuk sel baterai diperoleh kandungan sulfur pada katoda sebesar 6,0 mg/cm² yang memiliki kapasitas pengisian dan pengosongan masing-masing sebesar 395,8 mAh/g dan 315 mAh/g. Pengisian dan pengosongan ulang dilakukan hingga 50 siklus dengan kapasitas pengisian dan pengosongan stabil pada rentang 110-119 mAh/g dan 66-70 mAh/g dengan efisiensi coulomb rata-rata 70,2%.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih saya sampaikan kepada DRPM Unpad yang telah mendanai penelitian ini, laboratorium energi dan material serta Finder U-CoE yang telah membantu fasilitas penelitian baterai.

REFERENSI

- [1] Z. Ling *et al.*, "Sustainable synthesis and assembly of biomass-derived B/N Co-Doped carbon nanosheets with ultrahigh aspect ratio for high-performance supercapacitors," *Advanced functional materials*, vol. 26, no. 1, pp. 111-119, 2016.
- [2] Eftekhari, Ali, D. W. Kim, "Cathode materials for lithium-sulfur batteries: A practical perspective," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 34, pp. 17734-17776, 2017.
- [3] Arumugam Manthiram, Yongzhu Fu, Yu-Sheng Su, "Challenges and Prospects of Lithium Sulfur Batteries," *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, no. 5, pp. 1125-1134, 2013.
- [4] P. Adelhelm *et al.*, "From lithium to sodium: Cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries," *Beilstein Journal Nanotechnol*, vol. 6, no. 1, pp. 1016-1055, 2015.
- [5] Zhang, S. Sheng, "Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions," *Journal of Power Sources*, vol. 231, pp. 153-162, 2013.
- [6] Swiderska Mocek, Agnieszka, R. Rudnicka, "Lithium sulphur battery with activated carbon cloth-sulphur cathode and ionic liquid as electrolyte," *Journal Power Sources*, vol. 273, pp. 162-167, 2015.
- [7] N. Jayaprakash, J. Shen, "Chemical International edition," vol. 123, pp. 6026-6030, 2011.
- [8] Zeng *et al.*, "Green and facile fabrication of hierarchical N-doped porous carbon from water hyacinths for high performance lithium/sodium ion batteries," *Sustainable Energy Fuels*, vol. 2, no. 4, pp. 855-861, 2018.
- [9] O. Nurhilal *et al.*, "High Sulfur Content of Mesoporous Activated Carbon Composite Derived from Water Hyacinth," *Sustainability*, vol. 13, no. 22, p. 12880, 2021, <https://doi.org/10.3390/su132212880> Sheng-Heng Chung and Arumugam Manthiram.
- [10] Masud Rana *et al.*, "Review on areal capacities and long-term cycling performances of lithium sulfur battery at high sulfur loading," *Energy Storage Materials*, vol. 18, pp. 289-310, 2019.
- [11] Yang *et al.*, "Microporous carbon derived from Apricot shell as cathode material for lithium-sulfur battery," *Microporous Mesoporous Materials*, vol. 204, pp. 235-241, 2015.
- [12] Wei She *et al.*, "Sulfur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulfur batteries," *Nature Communications*, vol. 4, no. 1, pp. 1331-1336, 2013.
- [13] Zhang *et al.*, "Three-dimensional carbon fiber as current collector for lithium/sulfur batteries," *Ionics*, vol. 20, no. 6, pp. 803-808, 2014.

