

SIMULASI REAKSI ANTARA KATION LITIUUM DAN ANION HEKSAFLUOROFOSFAT DENGAN PELARUT ETHYLENE CARBONATE MENGUNAKAN POTENSIAL LENNARD JONES 12-6

Ego Srivajawaty Sinaga, Hubertus Ngaderaman*, Kezia Noviani Anou

Fisika, FMIPA, Universitas Cenderawasih, Jalan kamwolker perumnas 3 waena, Jayapura, 99332, Indonesia

*email: ngadermanh@gmail.com

ABSTRAK

Peneliti menggunakan parameter dari Lennard Jones dan sistem mekanika statistik yang digunakan adalah sistem assembli mikrokanonik. Sistem dari penelitian dengan topik baterai litium ion ini adalah ineraksi antara reaktan dan produk yang terkreasi di dalam elektrolit baterai. Pada saat garam litium hexafluorophosphate ($LiPF_6$) berinteraksi dengan pelarut etilen karbonat (EC) maka kation Li^+ menjadi terikat dengan anion PF_6^- dan dikelilingi oleh pelarut EC. Ion Li^+ dan PF_6^- dalam bentuk pasangan bermigrasi sebagai satu kesatuan. Variabel independen yang merupakan besaran kunci pada penelitian ini adalah kecepatan dan dari kecepatan molekul tersebut maka akan dapat ditentukan energi sistem. Tujuan penelitian adalah mencari distribusi kecepatan Maxwell. Setiap molekul mempunyai energi beragam namun kemunculannya akan terlihat secara lebih akurat jika kita melihat distribusi kecepatan sedangkan kecepatan secara tersendiri mempunyai kaitan dengan energi kinetik. Peneliti mengambil sistem dengan jumlah partikel tetap, volume tetap dan energi total tetap. Energi kinetik dan energi potensial juga disajikan disini dimana peneliti menggunakan ruang pada sistem assembli mikrokanonik dimana jumlah partikel N , volume V dan energi E bernilai tetap. Penelitian ini menggunakan metode simulasi MD klasik untuk mencari distribusi probabilitas kecepatan Maxwell.

Kata Kunci: elektrolit, energi, distribusi kecepatan Maxwell, potensial Lennard Jones, sistem assembli mikrokanonik

ABSTRACT

[Titel : Simulation Of The Reaction Between Lithium Cation And Hexafluorophosphate Anion With Ethylene Carbonate Solvent Using Lennard Jones Potential 12-6] The researcher used parameters from Lennard Jones and the statistical mechanics system used was a microcanonical assemblies system. The system of this research on the topic of lithium-ion batteries is the interaction between reactants and products that are created in the battery electrolyte. When lithium hexafluorophosphate salt interacts with ethylene carbonate (EC) solvent, the cation becomes bound to the anion and is surrounded by the EC solvent. Ions in the form of pairs migrate as one unit. The independent variable which is the key quantity in this study is the velocity and from the molecular velocity, the system's energy can be determined. The research aims to find the Maxwell velocity distribution. Each molecule has a variety of energies but their occurrence will be seen more accurately if we look at the velocity distribution. In contrast, velocity in itself is related to kinetic energy. The researcher took a system with a fixed number of particles, a fixed volume, and a fixed total energy. Kinetic energy and potential energy are also presented here where the researcher uses the space of a microcanonical assemblies system where the number of particles, volume, and energy are fixed. This study uses the classical MD simulation method to find the Maxwell velocity probability distribution.

Keywords: electrolyte, energy, Maxwell velocity distribution, Lennard Jones potential, microcanonical assembly system

PENDAHULUAN

Baterai litium dengan elektrolit litium hexafluorophosphate dalam pelarut organik seperti etilen karbonat memiliki beberapa kelebihan yang membuatnya sangat efektif dalam memenuhi kebutuhan Listrik masa depan. Elektrolite litium hexafluorophosphate memiliki konduktivitas ion yang tinggi, yang memungkinkan baterai litium memiliki kapasitas yang besar namun ukuran dan berat yang relative kecil (Atut, 2019). Selain itu pelarut organik seperti etilen karbonat dapat membentuk lapisan antarmuka elektrolit padat yang lebih stabil daripada pelarut organik lainnya, yang memungkinkan baterai litium untuk memiliki masa pakai yang lebih Panjang dan keamanan yang lebih tinggi (Zhang et al, 2019, Hasa et al, 2020). Dengan demikian, baterai litium dengan elektrolit litium hexafluorophosphate dalam pelarut organik seperti etilen karbonat dapat menjadi pilihan yang sangat efektif untuk memenuhi kebutuhan Listrik di masa yang akan datang.

Anoda yang umum digunakan dalam baterai lithium-ion adalah grafit, sedangkan katoda yang umum digunakan adalah logam oksida litium seperti LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , dan LiClO , Li_2SO_4 , dan LiPF_6 dalam pelarut organik seperti etilen karbonat (EC) (Agriccia et al, 2019). Simulasi molekuler dan simulasi dinamika molekuler (MD) telah digunakan untuk memahami perilaku elektrolit dan karakteristiknya, seperti perilaku LiPF_6 dalam pelarut EC (Kumar et al, 2016). Simulasi ini dapat memberikan wawasan penting tentang struktur pelarut, solvasi, dan difusi, serta degradasi elektrolit. Penelitian terkait dengan solvasi dan difusi ion dalam elektrolit menggunakan simulasi molekuler ab initio dan dan molekuler (Ong et al, 2015, Nogales et al, 2024, Tianhan et al, 2019). Ong et al melakukan simulasi molekuler ab initio untuk mempelajari solvasi dan difusi ion Li^+ dalam elektrolit EMC (ethylene carbonate) dan EC (ethylene carbonate). Hasil penelitian menunjukkan bahwa ion Li^+ dapat larutkan dalam kedua elektrolit tersebut. Simulasi MD ab initio juga menunjukkan bahwa koefisien difusi Li^+ dalam EMC lebih besar daripada di EC. Selain itu, koefisien difusi ion PF_6 lebih tinggi dibandingkan ion Li^+ . Difusi ion Li^+ dan PF_6 dalam elektrolit reguler dan tidak terdegradasi disarankan oleh simulasi MD. Ngaderman et al (2023) mengidentifikasi interaksi garam litium heksafluorofosfat dan pelarut etilenen karbonat pada peristiwa redoks baterai litium ion dengan menggunakan simulasi molekuler dinamik klasik.

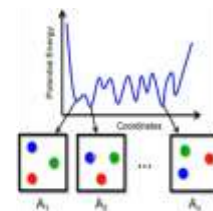
Interaksi antara garam LiPF_6 dan pelarut $(\text{CHO})_2\text{CO}$ dapat menghasilkan peristiwa solvasi. Contohnya, dalam penelitian tentang elektrolit LiPF_6 , ditemukan bahwa LiPF_6 memiliki konduktivitas larutan yang tinggi dalam pelarut karbonat, namun juga dapat menyebabkan korosi pada elektroda negatif dan meningkatkan evolusi gas pada siklus pembentukan. Kelebihan dari sistem rakitan mikrokanonik adalah Analisis Sistem yang Lebih Kompleks dan Penggunaan Konsep Entropi dan Energi Bebas. Baterai litium-ion adalah contoh sistem yang kompleks yang terdiri dari berbagai partikel yang saling berinteraksi. Sistem ini terdiri dari elektrolit, anoda, dan katoda. Sistem rakitan mikrokanonik juga menggunakan konsep entropi dan energi bebas untuk memahami perilaku sistem. Dengan demikian, sistem ini dapat memprediksi perubahan energi internal yang terjadi karena interaksi kimia antara elektroda negatif dan elektrolit.

Molecular Dynamics (MD) Simulation adalah metode yang digunakan peneliti, karena simulasi pada orde ribuan atom. Range reaksi lambat yaitu selama ratusan nanodetik atau bahkan mikrodetik. Minimum energi potensial untuk menghitung sifat molekul. Setiap minima memiliki nilai properti A yang berbeda. Setelah itu dapat dihitung probabilitas dan nilai rata-rata properti dengan melakukan penjumlahan probabilitas dikali nilai properti persamaan 1

$$\langle A \rangle = \rho_1 A_1 + \rho_2 A_2 + \rho_3 A_3 + \dots + \rho_m A_m = \int A(q) \rho(q) dq \tag{1}$$

Distribusi probabilitas

$$\rho(q) = \frac{e^{-V(q)/kT}}{\int e^{-V(q)/kT} dq} \tag{2}$$



Gambar 1. Beberapa minimum energi potensial untuk menghitung sifat molekul.

Sistem tersusun oleh N atom. Atom i mengalami gaya (pers (3)), derivatif energi potensial (pers (4)). Gabungan pers (3), (4) maka menjadi pers (5).

$$F_i = m_i \cdot a_i = m_i \frac{dv_i}{dt} = \frac{dp_i}{dt} \tag{3}$$

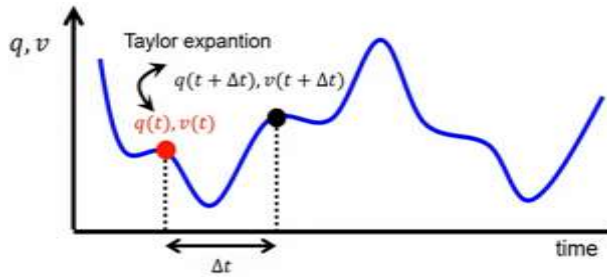
$$F_i = - \frac{dV}{dq_i} \tag{4}$$

Pers (5) dan (7) adalah pers Hamilton. Koordinat dan kecepatan berubah seiring waktu. Sebelum simulasi garis

biru dilakukan (Gambar 2). Misalkan diketahui koordinat dan kecepatan pada waktu t tertentu sehingga diketahui titik merah dalam lintasan. Hitung koordinat dan kecepatan di waktu yang

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{dV}{dq_i} \quad (5) \quad T_i = \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} \frac{m_i^2}{m_i} v^2 = \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (6)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{dV}{dq_i} \quad (5) \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{dT_i}{dp_i} \quad (7)$$



Gambar 2. Koordinat atau kecepatan berubah seiring waktu menghitung, lebih akurat ketika Δt sangat kecil. Hitung koordinat di titik (t+Δt).

$$q(t + \Delta t) = q(t) + \Delta t \frac{dq(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{d^2q(t)}{dt^2} + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3q(t)}{dt^3} + \dots \quad (8)$$

Memotong ekspansi Taylor sehingga dihapus suku orde lebih tinggi (pers (9)).

$$q(t + \Delta t) = q(t) + \Delta t \frac{dq(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{d^2q(t)}{dt^2} + \dots \quad (9)$$

Didapatkan pers (10) yang merupakan solusi.

$$q(t + \Delta t) = q(t) + \Delta t v(t) - \frac{\Delta t^2}{2m} \frac{dV(t)}{dq} \quad (10)$$

Hal yang sama untuk kecepatan, ekspansi Taylor di sekitar kecepatan pada langkah waktu t pers (11).

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \Delta t \frac{dv(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{d^2v(t)}{dt^2} + \dots \quad (11)$$

Menghapus suku orde lebih tinggi, suku yang rumit masih dimiliki. Derivatif kecepatan terhadap waktu adalah percepatan, kesulitan adalah menyederhanakan derivatif percepatan. Melakukan ekspansi Taylor, akan dihitung derivatif kecepatan sebagai fungsi derivatif kecepatan pers (12).

$$\frac{dv(t + \Delta t)}{dt} = \frac{dv(t)}{dt} + \Delta t \frac{d^2v(t)}{dt^2} + \dots \quad (12)$$

Kalikan pers (12) dengan Δt/2 di kedua ruas pers (13)

$$\frac{\Delta t}{2} \frac{dv(t + \Delta t)}{dt} = \frac{\Delta t}{2} \frac{dv(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2v(t)}{dt^2} \quad (13)$$

Memisahkan dan didapatkan pers (14)

$$\frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2v(t)}{dt^2} = \frac{\Delta t}{2} \frac{dv(t + \Delta t)}{dt} - \frac{\Delta t}{2} \frac{dv(t)}{dt} + \dots \quad (14)$$

Ganti pers (14) menjadi persamaan (11), didapatkan pers (15).

berbeda (t+Δt). Diketahui informasi pada waktu t dan menghitung langkah berikutnya. Ekspansi Taylor untuk

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \Delta t \frac{dv(t)}{dt} + \frac{\Delta t}{2} \frac{dv(t + \Delta t)}{dt} - \frac{\Delta t}{2} \frac{dv(t)}{dt} \quad (15)$$

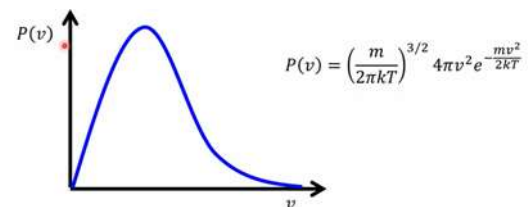
Dapat disederhanakan pers dengan cara ini dan menjadi pers (16).

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} \left(\frac{dv(t + \Delta t)}{dt} + \frac{dv(t)}{dt} \right) \quad (16)$$

Derivatif pertama kecepatan adalah percepatan, gaya dikurangi gradien energi potensial. Penyederhanaan dilakukan untuk derivatif kecepatan sehingga sama dengan minus 1 per massa dikali gradien energi potensial, pers (17).

$$v(t + \Delta t) = v(t) - \frac{\Delta t}{2m} \left(\frac{dV(t + \Delta t)}{dq} + \frac{dV(t)}{dq} \right) \quad (17)$$

Pers (10) dan (17) akan memanggil Algoritma Verlet. Memiliki pers yang sama untuk kecepatan. Menggunakan pers (10) untuk menghitung koordinat langkah waktu berikutnya. Akhirnya dapat dihitung kecepatan langkah waktu berikutnya menggunakan persamaan (17) dan mengulangi operasi ini hingga akhir simulasi. Diperlukan di awal simulasi adalah tebakan untuk koordinat dan kecepatan. Kecepatan awal dari distribusi Boltzmann pada suhu yang diinginkan, probabilitas untuk memiliki kecepatan tertentu dalam sistem. Disini, m adalah massa atom, k adalah konstanta Boltzmann, T adalah suhu dan v adalah kecepatan. Kecepatan awal bisa ditebak dari distribusi Boltzmann. Sistem diasumsikan pada kesetimbangan termal, suhu sama untuk semua rentang sistem. Kembali pada pers (10) dan (17) Algoritma Verlet, untuk menyelesaikan pers ini.



Gambar 3. Distribusi Boltzmann pada suhu yang diinginkan, probabilitas untuk memiliki kecepatan tertentu dalam sistem.

Peneliti menggunakan parameter dari Lennard Jones dan sistem mekanika statistik yang digunakan adalah sistem assembly mikrokanonik (Mikrajuddin Abdullah, 2017). Variabel independen yang merupakan besaran kunci pada penelitian ini adalah kecepatan dan dari kecepatan molekul tersebut maka akan dapat ditentukan energi sistem. Karena latar belakang di atas maka peneliti

melakukan penelitian dengan Judul "Simulasi reaksi antara kation litium dan anion heksafluorofosfat dengan pelarut ethylene carbonate menggunakan potensial Lennard Jones 12-6". Penelitian ini menggunakan simulasi dinamika molekuler untuk mempelajari interaksi antara ion Li^+ dan PF_6^- dengan pelarut EC, serta analisis kecepatan dan sistem energi.

Tujuan penelitian adalah mencari distribusi kecepatan Maxwell. Setiap molekul mempunyai energi beragam namun kemunculannya akan terlihat secara lebih akurat jika kita melihat distribusi kecepatan sedangkan kecepatan secara tersendiri mempunyai kaitan dengan energi kinetik. Pada saat garam litium hexafluorophosphate (LiPF_6) berinteraksi dengan pelarut etilen karbonat (EC) maka terjadi peristiwa solvasi dan peristiwa ini akan menyebabkan molekul-molekul secara acak seperti yang akan terlihat pada simulasi MD klasik. Coding yang peneliti lakukan adalah dengan menggunakan Algoritma Verlet, dan dapat ditentukan **Final positions** dari partikel-partikel setelah kesetimbangan. Manfaat utama dari hasil penelitian ini adalah cara baru peneliti di dalam pembuatan teori dan coding pada simulasi MD dimana berimplikasi pada peningkatan unjuk kerja (performansi) baterai litium ion.

METODE

Penelitian ini menggunakan metode simulasi dinamis molekuler (MD) klasik untuk mencari distribusi probabilitas kecepatan Maxwell. Namun, sebelum melakukan simulasi, peneliti melakukan kajian teoritis dan mempelajari literatur berdasarkan penelitian yang telah dipublikasikan oleh peneliti lain. Kajian teoritis ini berfungsi sebagai dasar untuk membangun simulasi. Dalam simulasi, komputer digunakan sebagai alat dan software Scilab sebagai alat untuk mengolah data. Scilab adalah sebuah software yang mirip dengan MATLAB, digunakan untuk analisis numerik dan visualisasi data. Parameter interaksi tidak terikat yang digunakan dalam simulasi ini adalah parameter yang sama dengan parameter AMBER yang dimodifikasi untuk interaksi terikat (Cornell et al, 1995, Behara et al, 2024). AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) adalah sebuah perangkat lunak yang digunakan untuk membangun model molekuler dan melakukan simulasi dinamis. Dalam penelitian ini, parameter AMBER digunakan untuk mempelajari struktur dan sifat vibrasi ion litium yang dilarutkan oleh etilen karbonat (Masia et al, 2004, Pierini et al, 2024). Oleh karena itu,

penelitian ini menggunakan kombinasi metode simulasi MD klasik dan teoritis untuk mempelajari distribusi probabilitas kecepatan Maxwell dan struktur vibrasi ion litium.

Dalam penelitian ini, kelarutan beberapa garam litium dalam EC dan dimetil karbonat dipelajari menggunakan paket simulasi dengan medan gaya COMPASS dan muatan ESP yang diperoleh dengan PBE fungsional (Choi et al, 2018). Parameter van der Waals diperoleh langsung dari parameter generator otomatis Accelrys. Parameter interaksi tak terikat bersama dengan muatan untuk EC diambil dari Masia dkk, sedangkan parameter PF_6 diambil dari Jorn dkk kecuali sigma parameter Lennard-Jones untuk fosfor yang diambil dari medan gaya universal (UFF) (Naserifar et al, 2019). Penelitian ini menggunakan potensi Lennard Jones 12-6, parameternya tercantum dalam Tabel 1 (Jorn et al, 2013, Hossain et al, 2020). Dengan menggunakan paket simulasi ini, penelitian ini dapat memprediksi kelarutan beberapa garam litium dalam EC dan dimetil karbonat dengan lebih akurat dan detail.

Simulasi dilakukan dimana partikel dalam kotak memenuhi mekanika Newtonian dan berinteraksi melalui potensial Lennard Jones. Peneliti mengambil sistem (Mikrajuddin Abdullah, 2017) dengan jumlah partikel tetap, volume tetap dan energi total tetap (N, V, E). Kumpulan partikel dalam ukuran kotak l_x, l_y dan l_z . Pertama, harus diatur kondisi awal, setiap partikel dapat diinformasikan terdistribusi dengan jarak yang sama atau dapat ditempatkan secara acak asalkan partikel tidak saling tumpang tindih. Kita berikan kecepatan awal yang sesuai untuk semua partikel. Persamaan gerak partikel individu adalah pada pers (1). Mengintegrasikan persamaan tersebut untuk semua partikel dan menghitung

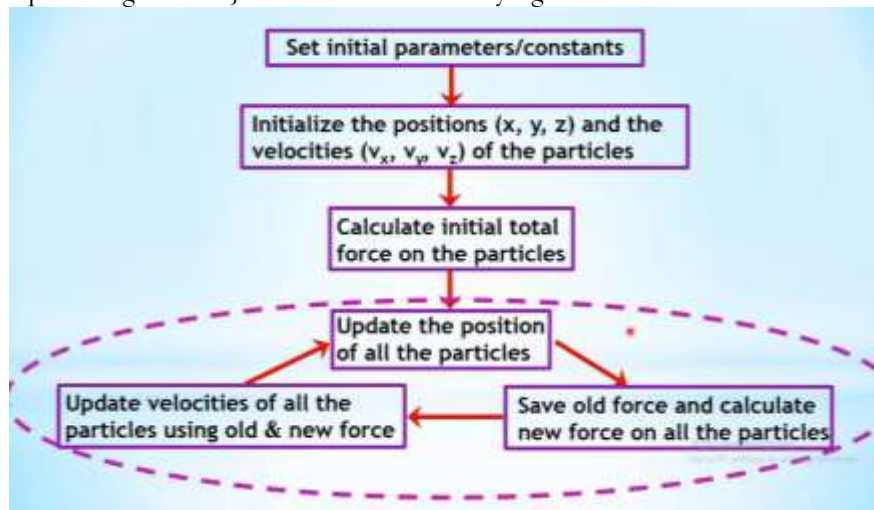
Tabel 1. Parameter LJ non-bonded yang digunakan untuk simulasi LiPF_6 yang terlarutkan di dalam EC.

Atom/ pair types ^a	ϵ (kcal /mol)	σ (Å)
Li-P	0.014033	3.007
Li-O	0.20937	2.0217
F-H	0.2056	2.3951
F-CO	0.06546	2.9381

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i = -\nabla V \quad (16)$$

posisi dan kecepatan baru, menggunakan algoritma kecepatan-verlet. Harus terus memperbarui posisi dan kecepatan dengan waktu, sekali ekuilibrium

tercapai, kita dapat mengevaluasi jumlah statistik yang relevan.



Gambar 4. Algoritma dalam bentuk flowchart, dimana parameter awal atau konstanta parameternya belum ditetapkan kemudian dilakukan inisialisasi posisi dan kecepatan partikel.

Gambaran tentang algoritma dalam bentuk flowchart tertera pada Gambar 4, dimana parameter awal atau konstanta parameternya belum ditetapkan kemudian dilakukan inisialisasi posisi (x, y, z) dan kecepatan (v_x, v_y, v_z) partikel-partikel. Untuk inisialisasi ini harus dihitung gaya total awal kemudian memperbarui posisi semua partikel, katakanlah gaya lama dan hitung gaya baru pada semua partikel. Perbarui kecepatan menggunakan gaya lama dan baru, sekali lagi kita harus memperbarui posisi semua partikel. Tiga langkah ini harus terus kita ulangi sampai keseimbangan tercapai.

Kedalaman potensial adalah ϵ dan σ adalah jarak minimum yang dapat didekati oleh 2 partikel. Gambar 5 menggambarkan coding awal untuk menulis konstanta dimana peneliti meringkaskannya. Sebenarnya pada Gambar 2 coding ini khusus untuk **sig** dan **ep** diambil pada Tabel 1, sengaja disederhanakan disini dengan menggunakan nilai 1 karena mewakili sekitar 6 data perhitungan (lihat

Tabel 1). Sebagai contoh untuk 1 data perhitungan adalah untuk litium ($Li - P$) dimana memiliki nilai $\epsilon = 0.014033$ dan $\sigma = 3,007$. Pada Gambar 6 disajikan program utama dimana terdapat subprogram yang menyajikan fungsi-fungsi untuk komputasi posisi dan kecepatan awal dan juga update posisi dan kecepatan pada saat pemrosesan data (tidak disajikan disini). Untuk jumlah iterasi (np) disini peneliti menggunakan iterasi sebanyak 100 dan 2000 kali di dalam rangka untuk ketepatan data distribusi kecepatan Maxwell. Panjang kotak kubus (lx) adalah 20 dan jumlah partikel (np) sebanyak 512 partikel. Bersamaan dengan panjang itu maka panjang kotak (ly) dan (lz) juga adalah sama dengan (lx). Energi kinetik dan energi potensial juga disajikan disini dimana perlu diingat disini peneliti menggunakan ruang pada sistem assembli mikroknonik (N, V, E) , dimana jumlah partikel N , volume V dan energi E bernilai tetap. Sengaja dibuat tetap agar peneliti dapat mengetahui interaksi

```

sig=1;ep=1;m=1;lx=20;ly=lx;lz=lx;np=512;ni=2000;dt=0.005;va=3.4641016;
rc=2.5;avx=0;avy=0;avz=0;t2=0.0000125;t1=0.0025;
fc=-0.0389995;Vc=-0.0163169;
    
```

Gambar 5. Coding awal untuk menulis konstanta dimana peneliti meringkas sehingga tidak mempersulit kerja komputer.

```

// Main Program
[x,y,z]=posinit(); //position intialization
x1=x;y1=y;z1=z;
[vx,vy,vz]=velinit();
[fx,fy,fz,PEN]=forcecalc(x,y,z); //initial force calculation

for k=1:ni
[x,y,z]=updatepos(x,y,z,vx,vy,vz,fx,fy,fz); //update position
fox=fx;foy=fy;foz=fz; //save old force
[fx,fy,fz,PEN]=forcecalc(x,y,z); //update force
[vx,vy,vz,KEN]=updatevel(vx,vy,vz,fx,fy,fz,fox,foy,foz);
PE(k)=PEN/np; //average PE per particle
KE(k)=KEN/np; //average KE per particle

```

Gambar 6. Program utama yang menyajikan fungsi-fungsi untuk komputasi posisi dan kecepatan awal dan juga update posisi dan kecepatan pada saat pemrosesan data.

antar molekul apa yang lebih dominan pada suhu kamar. Variabel independen yang merupakan besaran kunci di dalam sebagian besar penelitian ini adalah kecepatan dari molekul-molekul. Dari kecepatan molekul tersebut maka akan dapat ditentukan energi sistem. Memang di dalam sistem (N, V, E) energi adalah konstan tetapi setelah dilakukan reaksi kimia (di dalam hal ini simulasi)

```

for i=1:np
velocity(i)=sqrt((vx(i))^2+(vy(i))^2+(vz(i))^2);
end

//Plot Maxwell speed distribution curve
subplot(2,2,4)
histplot(20,velocity,polygon='o');
xlabel('Speed of the particles','fontsize',6);

```

Gambar 7. *Velocity* pada coding ini adalah kecepatan partikel di dalam 3 arah yaitu sumbu x, y dan z. Fungsi *histplot* akan mendeskripsikan simulasi ini secara detail.

Sigma σ di dalam coding ditulis dengan **sig** yang mana adalah jarak minimum yang dapat didekati oleh 2 partikel di dalam satuan Å. Massa m antara dua molekul adalah massa tereduksi dijadikan bernilai 1 untuk memudahkan komputasi di dalam proses simulasi namun untuk menghitung waktu mula-mula maka massa reduksi dari molekul-molekul tetap dimasukkan. Pada suhu 300 K, energi kT sebesar $4,14 \cdot 10^{-21} J$, sekali lagi tidak dihitung pada penelitian ini di dalam rangka untuk memudahkan komputer di dalam proses simulasi. Waktu mula-mula ketika molekul di dalam keadaan posisi mula-mula diberikan sebagai berikut pers (2):

$$t = \sqrt{\frac{ml^2}{E}} \quad (17)$$

maka kecepatan antar molekul tersebut akan mengalami pergerakan acak yang notabeneanya kecepatan tersebut dapat kita hitung berdasarkan simulasi ini. Bangunan codingnya pada Gambar 7, dimana *velocity* adalah kecepatan partikel di dalam 3 arah yaitu sumbu x, y dan z. Fungsi *histplot* akan mendeskripsikan simulasi ini secara detail.

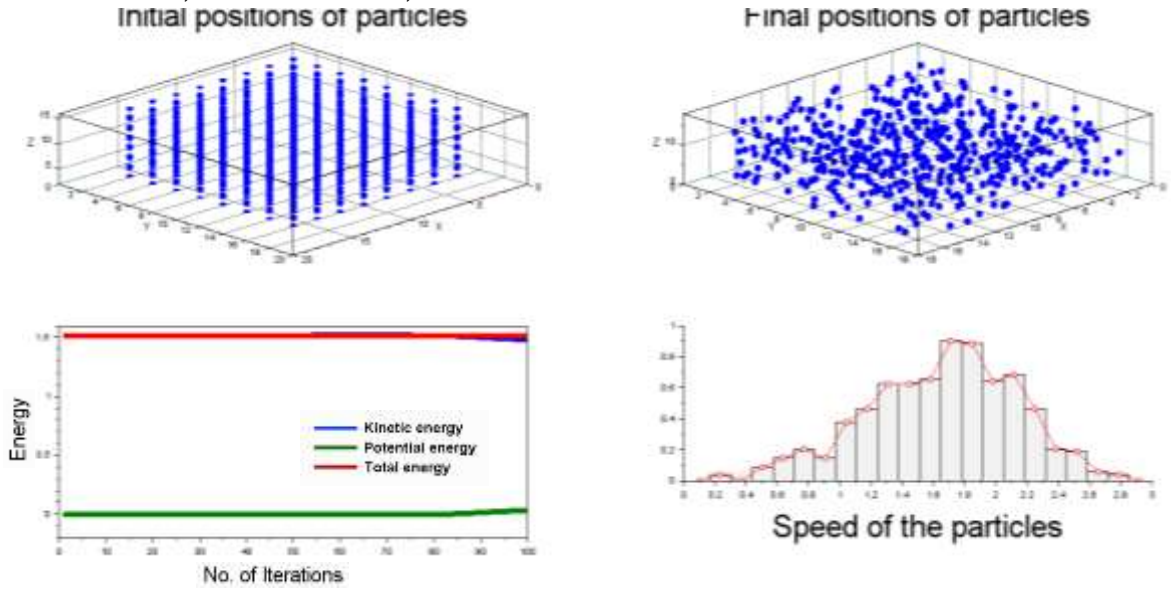
Dimana t dapat dihitung dengan memasukan dimensi massa tereduksi m yaitu di dalam satuan kg , jarak antara 2 atom l di dalam satuan m dan energi molekul E di dalam satuan J maka waktu dapat berorde $\sim 10^{-12} s$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Peneliti membuat simulasi MD dengan menggunakan software scilab 6.11 dan didapatkan hasil seperti yang ditampilkan pada gambar-gambar di bawah ini. Untuk data ε dan σ diambil dari Tabel 1. Pada Gambar 8, 9, 10 dan 11 adalah di dalam peristiwa solvasi dimana garam $LiPF_6$ dan pelarut etilen karbonat $(CH_2O)_2CO$ berinteraksi. Gambar 8 untuk data perhitungan $(Li - P)$ litium – fosfor dengan $\varepsilon = 0,014033$ dan $\sigma = 3,007$, dimana

iterasi yang digunakan peneliti adalah 100 iterasi. Gambar 6 untuk (*Li - O*) litium – oksigen dengan $\epsilon = 0,20937$ dan $\sigma = 2,0217$ dengan iterasi 100. Gambar 7 untuk data perhitungan (*F - H*) fluor – oksigen dimana $\epsilon = 0,2056$ dan $\sigma = 2,3951$

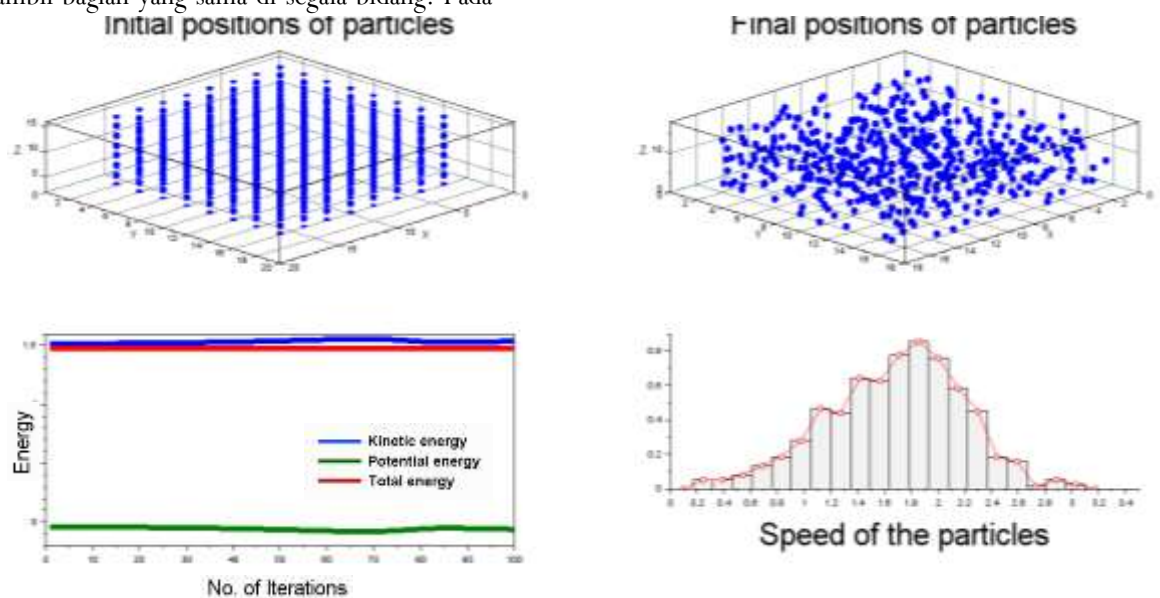
dimana iterasinya adalah berjumlah 100. Untuk Gambar 5 dimana iterasi 100 maka kecepatan distribusi Maxwell bernilai 1,7.



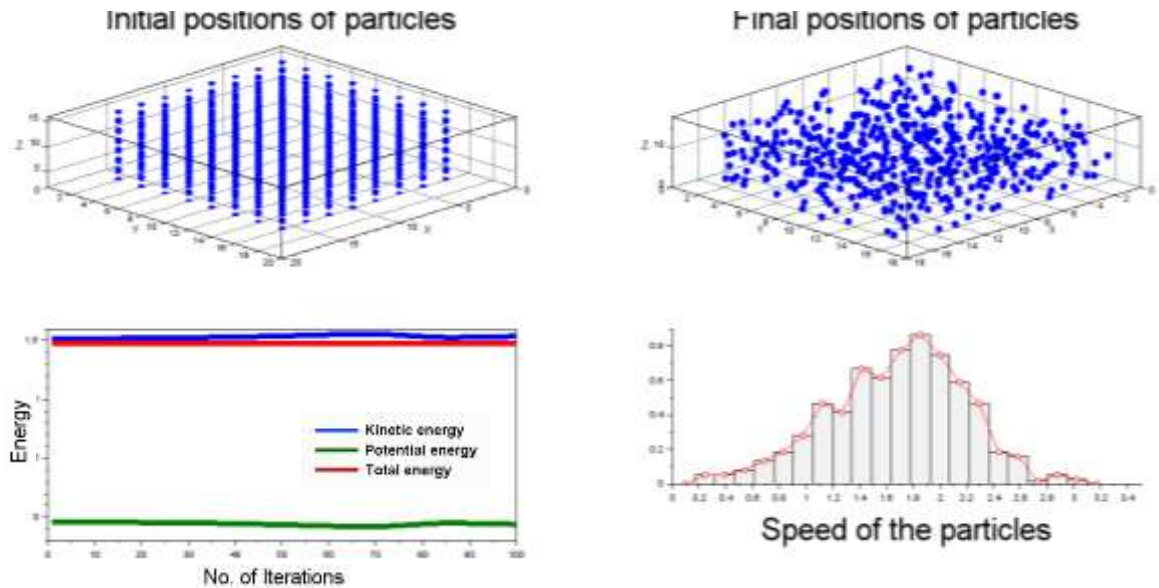
Gambar 8. Data perhitungan (*Li - P*) litium – fosfor dengan $\epsilon = 0,014033$ dan $\sigma = 3,007$, dimana iterasi yang digunakan peneliti adalah 100 iterasi.

Untuk Gambar 6 untuk interaksi antar (*Li - O*) litium – oksigen dimana iterasi 100 maka kecepatan distribusi Maxwell bernilai 1,87. Pada Gambar 5 sampai dengan 7 iterasi hanyalah 100, secara sengaja peneliti melakukan hal itu karena khusus untuk visualisasi maka molekul-molekul akan mengambil bagian yang sama di segala bidang. Pada

Gambar 7 interaksi antar (*F - H*) fluor – hidrogen, kecepatan distribusi Maxwell yang bernilai 1,87. Pada Gambar 8, interaksi antar (*F - CO*) fluor dan karbon oksigen ditampilkan, dimana $\epsilon = 0,06546$ dan $\sigma = 2,9381$, kecepatan distribusi Maxwell yang bernilai 1,7.



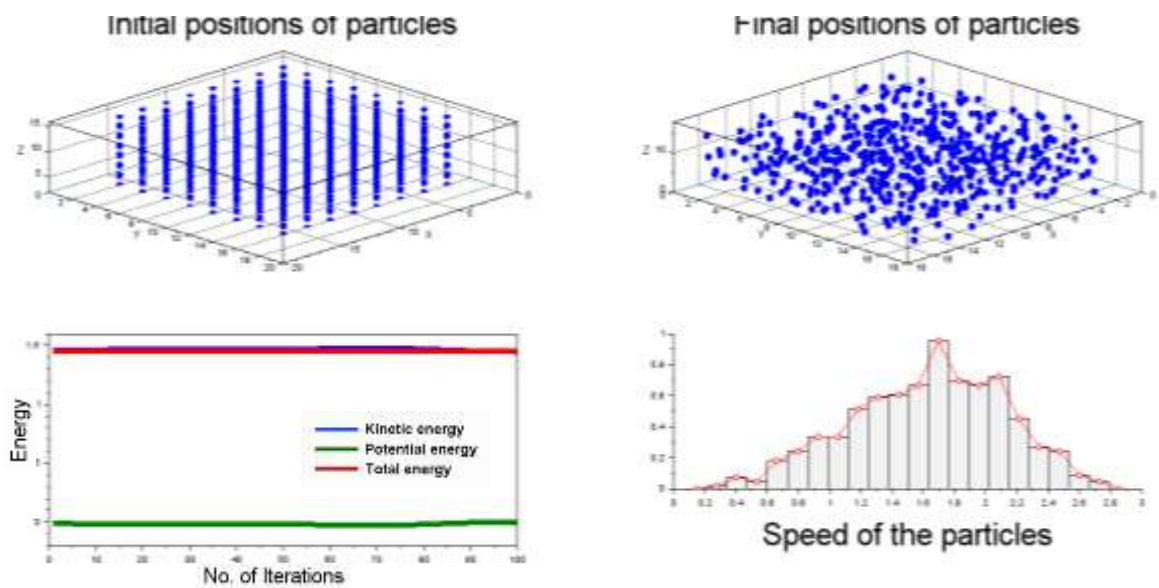
Gambar 9. Data perhitungan (*Li - O*) litium – oksigen dengan $\epsilon = 0,20937$ dan $\sigma = 2,0217$ dimana iterasi yang digunakan peneliti adalah 100 iterasi.



Gambar 10. Data perhitungan untuk data perhitungan ($F - H$) fluor – oksigen dimana $\epsilon = 0,2056$ dan $\sigma = 2,3951$ dimana iterasi yang digunakan peneliti adalah 100 iterasi.

Energi kT sebesar 1 yang diinput pada program dengan tujuan untuk memudahkan komputer di dalam proses simulasi. Waktu mula-mula ketika molekul di dalam keadaan posisi mula-mula adalah diberikan pada pers (17), Dimana t dapat dihitung dengan memasukan dimensi massa tereduksi m yaitu di dalam satuan kg , jarak antara 2 atom l di dalam satuan meter (m) dan energi molekul E di dalam satuan joule (J) maka waktu dapat berorde $\sim 10^{-12}s$. Jarak antara 2 atom yaitu l

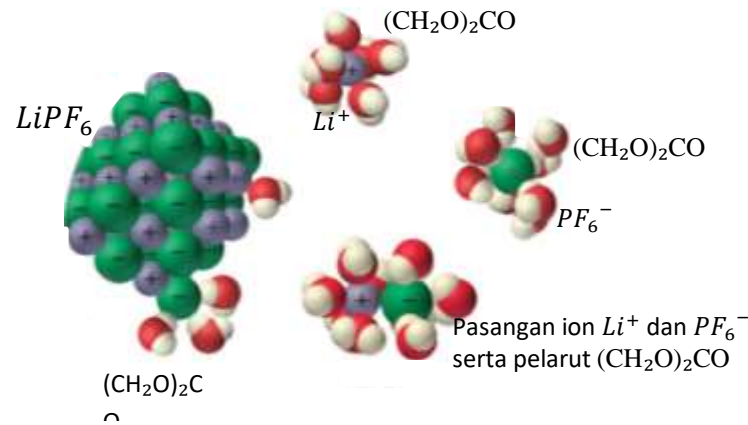
bernilai 1 \AA atau jika dikonversi dalam satuan SI MKS menjadi $10^{-10}m$. Nilai $l = 1 \text{ \AA}$ dikarenakan pada coding telah dimasukan nilai σ untuk masing-masing molekul, memang akan lebih menyulitkan komputer di dalam melakukan perhitungan jika dimasukan nilai σ terlebih dahulu tetapi peneliti memasukan nilai tersebut dikarenakan iterasi yang dipilih tidak sampai 4000 iterasi. Andaikan iterasinya berjumlah 4000 maka peneliti harus menggantikan nilai σ menjadi bernilai $\sigma = 1 \text{ \AA}$.



Gambar 11. Data perhitungan ($F - CO$) fluor dan karbon oksigen $\epsilon = 0,06546$ dan $\sigma = 2,9381$, dimana iterasi yang digunakan peneliti adalah 2000 iterasi.

Pada saat garam litium hexafluorophosphate ($LiPF_6$) berinteraksi dengan pelarut etilen karbonat (EC) maka kation Li^+ menjadi terikat dengan anion PF_6^- dan dikelilingi oleh pelarut EC. Pasangan ion terdiri dari kation dan anion yang bersentuhan erat dalam larutan, bukan dipisahkan oleh pelarut yang dapat dilihat pada Gambar 12. Ion-ion dalam pasangan ion disatukan oleh gaya

elektrostatik yang sama dalam padatan ionik. Ion Li^+ dan PF_6^- dalam bentuk pasangan bermigrasi sebagai satu kesatuan. Jikalau di dalam bentuk padatan ionik maka interaksi kation-anion dapat tertahan dalam susunan yang kaku sedangkan jikalau di dalam larutan ion terdisosiasi sempurna, kation dan anion sepenuhnya dikelilingi oleh molekul pelarut dan bebas bermigrasi



Gambar 12. Ion Li^+ dan PF_6^- dalam bentuk pasangan bermigrasi sebagai satu kesatuan, di dalam larutan ion terdisosiasi sempurna, kation dan anion sepenuhnya dikelilingi oleh molekul pelarut dan bebas bermigrasi.

Pada Gambar 8 khusus untuk interaksi 100, respon reaksi adalah di dalam peristiwa solvasi dimana garam $LiPF_6$ dan pelarut etilen karbonat ($(CH_2O)_2CO$) berinteraksi. Molekul Pasangan ion Li^+ dan PF_6^- serta pelarut ($(CH_2O)_2CO$) di dalam bentuk bentuk bola berwarna biru (untuk lebih jelas di dalam Gambar 9). Karena jumlah iterasi hanyalah seratus maka di dalam *final positions of particles* hasilnya adalah gerak random yang hampir simetri di segala bidang (x , y dan z). *Final position* ini menunjukkan sistem mencapai kesetimbangan.

Assembli mikrokkanonik di atas dapat dihubungkan dengan assembli kanonik sistem (N, V, T) dengan menggunakan ensembel sebagai ruang virtual untuk mencatat sejumlah besar assembli mikrokkanonik (Mikrajuddin Abdullah, 2017). Tujuan dari pencatatan ini adalah untuk mendapatkan besaran-besaran Termodinamika yaitu energi, entalpi, energi Helmholtz dan yang paling relevan dari riset baterai adalah energi Gibbs. Pencatatan yang sifatnya virtual tersebut dapat kita hubungkan ke dunia nyata dengan menggunakan probabilitas dan di dalam probabilitas tersebut terdapat fungsi partisi pada ensembel tersebut. Sekali lagi assembli mikrokkanonik, assembli kanonik

dan ensembel kanonik adalah tiga cara untuk menyelesaikan masalah di dalam dunia mikro. Walaupun terkesan sederhana sistem assembli mikrokkanonik ini namun pada coding yang dibuat peneliti ini akan sangat membantu mencari energi rata-rata pada sistem assembli ini. Setiap molekul mempunyai energi yang beragam seperti terlihat simulasi Gambar 8, 9, 10, dan 11, namun kemunculannya akan terlihat secara lebih akurat jika kita melihat distribusi kecepatan Maxwell pada Gambar tersebut dan Tabel 2. Sistem assembli mikrokkanonik ini dapat membantu simulasi dinamika molekul ab initio. Khususnya di dalam penelitian ini, penggunaan coding pada sistem assembli mikrokkanonik yang mewakili sistem terisolasi yang memiliki energi tetap. Dinamika molekuler ab initio (AIMD) adalah alat yang ampuh untuk memprediksi sifat sistem molekuler. Simulasi AIMD mengambil sampel permukaan energi potensial suatu sistem pada energi konstan (mikrokkanonik) dan pada suhu konstan (kanonik).

Pada saat *initial positions of particles* (lihat Gambar 8 sampai dengan 11) maka diandaikan bahwa belum terjadi peristiwa redoks, belum ada *external force field* dari luar yang berfungsi untuk

menggerakkan molekul-molekul tersebut. *External force field* bisa ada pada peristiwa *charge* dan ataupun *discharge*. Tabel 2, memberikan informasi yang berguna di dalam beberapa hal yaitu kecepatan yang paling sering muncul (v_{mp}) untuk litium – fosfor adalah 1110 m/s maka energi kinetiknya adalah sebesar $1,05 \cdot 10^{-21}\text{ J}$. Kecepatan yang paling sering muncul (v_{mp}) untuk ($\text{Li} - \text{O}$) litium – oksigen adalah 1322 m/s maka energi kinetiknya adalah sebesar $1,49 \cdot 10^{-21}\text{ J}$. Kecepatan yang paling sering

muncul (v_{mp}) untuk fluor – oksigen adalah 2994 m/s maka energi kinetiknya adalah sebesar $7,62 \cdot 10^{-21}\text{ J}$. Kecepatan yang paling sering muncul (v_{mp}) untuk fluor dan karbon oksigen 1182 m/s maka energi kinetiknya adalah sebesar $1,19 \cdot 10^{-21}\text{ J}$. Energi kinetik tersebut adalah energi internal dari litium – fosfor, litium – oksigen, fluor – oksigen dan fluor dan karbon oksigen.

Tabel 2. Waktu mula-mula pers (2), t dihitung, jarak antara 2 atom l dan energi molekul E di dalam satuan J .

	Massa reduksi (kg)	Jarak antar atom l (m)	Waktu awal t (sec)	Nilai	v_{mp} (m/s)	v_{mp} teoritis (m/s)	v_{avg} teoritis (m/s)
Li-P	$9,71 \cdot 10^{-27}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1,53 \cdot 10^{-13}$	1,7	1110	924	1042
Li-O	$8,28 \cdot 10^{-27}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1,41 \cdot 10^{-13}$	1,87	1322	1000	1129
F-H	$1,62 \cdot 10^{-27}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$6,25 \cdot 10^{-14}$	1,87	2994	2264	2556
F-CO	$8,57 \cdot 10^{-27}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1,44 \cdot 10^{-13}$	1,7	1182	983	1110

Pertanyaannya apakah interaksi ini adalah interaksi yang terpisah-pisah, jawabannya adalah tidak sama sekali. Pada saat garam litium hexafluorophosphate (LiPF_6) berinteraksi dengan pelarut etilen karbonat (EC) maka terjadi peristiwa solvasi dan kita telah mengetahui bahwa pada ikatan non-bonding, potensial yang dimainkan adalah potensial Lennard Jones. Simulasi interaksi litium – fosfor, litium – oksigen, fluor – oksigen dan fluor – karbon oksigen yang dilakukan di dalam penelitian ini adalah assembli mikrokanonik dimana mengacu pada sistem terisolasi yang energinya konstan (N, V, E). Sistem dianggap terisolasi dan tidak dapat bertukar energi atau partikel dengan lingkungan. Gambar 8, 9, 10 dan 11, belum dimasukkan nilai suhu sedangkan perhitungan pada Tabel 2, peneliti telah memasukkan nilai suhu yaitu 300 K (suhu kamar). Visualisasi hamburan molekul-molekul di dalam sistem (N, V, E) akan terlihat seperti pada Gambar 8, 9, 10 dan 11 dan 12. **Initial positions of particles** menunjukkan keadaan awal partikel, perlu ditekankan disini keadaan awal disini adalah keadaan idealisasi saja dimana di dalam posisi awal partikel-partikel akan terletak secara simetri membagi seluruh ruang 3 dimensi. Coding dengan menggunakan Algoritma Verlet, maka dapat ditentukan **Final positions** dari partikel-partikel setelah kesetimbangan.

Pada Gambar 8, 9, 10 dan 11, iterasi hanyalah 100, secara sengaja peneliti melakukan hal itu karena khusus untuk visualisasi maka molekul-molekul akan mengambil bagian yang sama di segala

bidang. Muara terakhir dari penelitian ini adalah menentukan energi Gibbs sistem ini belum dapat dilakukan karena diperlukan lebih banyak informasi khususnya. Memang energi Gibbs dapat dicari dengan menggunakan sistem assembli mikrokanonik namun tidak dapat dibawa ke dalam dunia nyata dikarenakan sistem tersebut adalah sistem terisolasi dengan energi konstan. Sistem yang mendekati dunia nyata adalah sistem assembli kanonik dan grand kanonik. Assembli kanonik lebih populer dikarenakan pada baterai (sistem) akan terjadi interaksi dengan lingkungan dimana energinya akan mengalami perubahan-perubahan. Sesungguhnya bukan baterai sebagai sistem tetapi disini lebih spesifik lagi, sistemnya adalah garam litium hexafluorophosphate dan etilen karbonat ($(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$). Harapan selanjutnya adalah membuat coding untuk simulasi assembli kanonik (N, V, T) dan (N, P, T). Energi bebas Gibbs dari reaktan dapat digunakan untuk menentukan jumlah kerja maksimum yang dapat dilakukan baterai. Reaktan tersebut adalah garam litium hexafluorophosphate dan etilen karbonat ($(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$). Energi bebas Gibbs dan tegangan sel berhubungan langsung.

KESIMPULAN DAN SARAN

Peneliti menggunakan parameter dari Lennard Jones dan sistem assembli mikrokanonik. Variabel independen yang merupakan besaran kunci pada penelitian ini adalah kecepatan dan dari kecepatan molekul tersebut maka akan dapat ditentukan energi sistem. Pada saat garam litium

hexafluorophosphate berinteraksi dengan pelarut etilen karbonat maka terjadi peristiwa solvasi dan akan terlihat pada simulasi MD klasik. Untuk jumlah iterasi disini peneliti menggunakan iterasi sebanyak 100 kali di dalam rangka untuk ketepatan data distribusi kecepatan Maxwell. Tujuan penelitian adalah mencari distribusi kecepatan Maxwell. Setiap molekul mempunyai energi beragam namun kemunculannya akan terlihat secara lebih akurat jika kita melihat distribusi yang mempunyai kaitan dengan energi kinetik. Penelitian ini menggunakan metode simulasi MD klasik untuk mencari distribusi probabilitas kecepatan Maxwell. Kedalaman potensial adalah ϵ dan σ adalah jarak minimum yang dapat didekati oleh 2 partikel. Sistem assembli mikrokanonik ini dapat membantu simulasi dinamika molekul ab initio. Khususnya di dalam penelitian ini, penggunaan coding pada sistem assembli mikrokanonik yang mewakili sistem terisolasi yang memiliki energi tetap. Simulasi AIMD mengambil sampel permukaan energi potensial suatu sistem pada energi konstan (mikrokanonik) dan pada suhu konstan (kanonik). *External force field* bisa ada pada peristiwa *charge* dan ataupun *discharge*.

Berbagai cara yang dilakukan oleh Fisikawan untuk mendapatkan energi Gibbs dari suatu sistem assembli mikrokanonik yaitu dengan mengambil nilai-nilai energi yang konstan tersebut dan mencari fungsi partisi dari sistem pada ruang ensemble kanonik. Dengan demikian energi yang lebih real dari sistem assembli kanonik dan grand kanonik bisa didapatkan. Baterai (sistem) mengalami interaksi dengan lingkungan dimana energinya akan mengalami perubahan-perubahan. Sistem yang lebih spesifik disini adalah garam litium hexafluorophosphate dan etilen karbonat. Harapan selanjutnya adalah membuat coding untuk simulasi assembli kanonik.

DAFTAR PUSTAKA

- Atut R S, 2019. Efek Penggunaan Cairan Ionik sebagai Aditif terhadap Konduktivitas Ionik Elektrolit Baterai Ion Litium
- Agriccia, Titik, Yayuk, 2019. "Pengaruh Rasio LiBOB:TiO₂ dari Lembaran Polimer Elektrolit sebagai Pemisah terhadap Kinerja Elektrokimia Baterai Lithium-Ion Berbasis LTO". *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi* 22 (4) (2019):136-142
- Atut R S, 2023. "Karakteristik dan Performa Baterai Isi Ulang Ion Litium Berbasis
- Kumar N, Seminario JM, 2016. Lithium-Ion Model Behavior in an Ethylene Carbonate Elektrolit Litfsi dan Cairan Ionik Bmimtfsi", *Jurnal UNS*
- B. Ravikumar, M. Mynam, and B. Rai. (2018). "Effect of salt concentration on properties of lithium ion battery electrolytes: A molecular dynamics study," *J. Phys. Chem. C* 122, 8173–8181
- Behara, Jang, Horton, Gokey, Dotson, Boothroyd, Bayly, Cole, Wang, Mobley, 2024. "Benchmarking Quantum Mechanical Levels of Theory for Valence Parametrization in Force Fields", <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-7sv95>
- Choi, Jung, Kim, TaeYoung, Suh, 2018. "Lithium intercalated graphite with preformed passivation layer as superior anode for Lithium ion batteries". *Applied Surface Science* Volume 455, Pages 367-372, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.229>
- Diego, Galvez, Ponce, Seminario, 2017, "Molecular Dynamics Simulations of the First Charge of a Li-Ion—Si-Anode Nanobattery", <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3283-2>
- Galvez-Aranda, Seminario, 2020. "Solid electrolyte interphase formation between the Li 0.29 La 0.57 TiO₃ solid-state electrolyte and a Li-metal anode: an ab initio molecular dynamics study". *RSC Advances*, <https://doi.org/10.1039/C9RA10984F>
- Hasa, Haregewoin, Zhang, Tsai, Guo, Veith, Ross, Kostecki, 2020. "Electrochemical Reactivity and Passivation of Silicon Thin-Film Electrodes in Organic Carbonate Electrolytes", Hossain, Pawar, Liaw, Gering, Dufek, van Duin, 2020. "Lithium-electrolyte solvation and reaction in the electrolyte of a lithium ion battery: A ReaxFF reactive force field study". *J. Chem. Phys.* 152, 184301, <https://doi.org/10.1063/5.0003333><https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.0c09384>
- Jorn, R.; Kumar, R.; Abraham, D. P.; Voth, G. A., 2013. Atomistic Modeling of the Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Energy Storage Systems: Electrolyte Structuring. *J. Phys. Chem.*
- Kostecki, Hasa, Zhang, Ross, 2019. "In Situ and Ex Situ Studies of Interfacial Processes on Intermetallic Li-ion Anodes", DOI 10.1149/MA2019-04/2/108

- Electrolyte Using Molecular Dynamics. *J Phys Chem C* 120 (30):16322-16332. doi:10.1021/acs.jpcc.6b03709
- Masia, M.; Probst, M.; Rey, R. 2004. Ethylene Carbonate–Li : A Theoretical Study of Structural and Vibrational Properties in Gas and Liquid Phases. *J. Phys. Chem. B*.
- Mikrajuddin Abdulah. 2017. *Mekanika Statistik*. Institut Teknologi Bandung.
- M.T. Ong, O. Verners, E.W. Draeger, A.C.T. Van Duin, V. Lordi, J.E. (2015). Pask, Lithium ion solvation and diffusion in bulk organic electrolytes from first-principles and classical reactive molecular dynamics, *J. Phys. Chem. B*. 119 1535–1545. doi:10.1021/jp508184f.
- Naserifar, Goddard, 2019. “Anomalies in Supercooled Water at ~230 K Arise from a 1D Polymer to 2D Network Topological Transformation”. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b02443>
- Nogales, Lee, Yang, Jeong, 2024. “Effects of Electrolyte Solvent Composition on Solid Electrolyte Interphase Properties in Lithium Metal Batteries: Focusing on Ethylene Carbonate to Ethyl Methyl Carbonate Ratios”, Department of Energy Engineering, Soonchunhyang University, <https://doi.org/10.3390/batteries10060210>
- Philippi, Goloviznina, Gong, Gehrke, Kirchner, Agilio, Hunt, 2022. “Charge Transfer and Polarizability in Ionic Liquids”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, <https://doi.org/10.1039/D1CP04592J>
- Pierini, Piacentini, Gómez-Urbano, Balducci, Brutti, Bodo, 2024. “A Polarizable Forcefields for Glyoxal Acetals as Electrolyte Components for Lithium-Ion Batteries”. <https://doi.org/10.1002/open.202400134>
- Romero, Kushnir, Mochi, Velez, Acevedo, 2024. “Monte Carlo QM/MM simulation studies of the Cannizzaro reaction in ionic liquids for improved biofuel production”, *J. Chem. Phys.* 161, 084117 <https://doi.org/10.1063/5.0222092>
- Solchenbach, Metzger, Egawa, Beyer, Gasteiger, 2018. “Quantification of PF₅ and PO₂F₃ from Side Reactions of LiPF₆ in Li-Ion Batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 165, Number 13, DOI 10.1149/2.0481813jes
- Schmitt, Fleckenstein, Hasse, Stephan, 2023. “Comparison of Force Fields for the Prediction of Thermophysical Properties of Long Linear and Branched Alkanes”. *The Journal of Physical Chemistry*, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.2c07997>
- Tianhan Gao and Wei Lu. 2019. Mechanism and effect of thermal degradation on electrolyte ionic diffusivity in Li-ion batteries: a molecular dynamics study. Department of Mechanical Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109, USA © published by Elsevier. <https://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>