

## ANALISA BAHAN KATODA $\text{LiCoO}_2$ YANG DITAMBAHKAN PVDF MENGGUNAKAN METODA ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY

Elman Panjaitan, Wagiyo

Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju – BATAN  
PSTBM-BATAN, Kawasan Puspittek, Serpong, Tangerang Selatan, Banten

### ABSTRAK

ANALISA BAHAN KATODA  $\text{LiCoO}_2+x\text{PVDF}$  MENGGUNAKAN METODA ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY. Analisa semi kuantitatif bahan katoda  $\text{LiCoO}_2$  yang ditambahkan PVDF menggunakan metode Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (EDS) telah dilakukan, dimana bahan  $\text{LiCoO}_2$  yang berupa serbuk ditambahkan x PVDF ( $x = 5, 10, 15$  dan  $20\%$  volume/volume) sebagai pengikat sekaligus pengisi rongga antar partikel  $\text{LiCoO}_2$ .  $\text{LiCoO}_2+x\text{PVDF}$  dianalisa menggunakan SEM-EDX dan LCR meter, yang menunjukkan morfologi bentuk butiran tak beraturan dengan unsur karbon (C) terdistribusi merata, penambahan  $10\%$  v/v PVDF cenderung meningkatkan konduktivitas  $\text{LiCoO}_2$ .

Kata-kata kunci: Katoda  $\text{LiCoO}_2$ , PVDF, SEM-EDX

### ABSTRACT

ANALYSIS  $\text{LiCoO}_2 + X$  PVDF AS CATHODE MATERIALS USING ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY METHODS. Semi-quantitative analysis of cathode materials  $\text{LiCoO}_2$  added PVDF using Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) has been done.  $\text{LiCoO}_2$  material in the form of powder was added x PVDF ( $x = 5, 10, 15$  and  $20\%$  volume / volume) as the binder and filler voids between particles  $\text{LiCoO}_2$ .  $\text{LiCoO}_2 + x\text{PVDF}$  analyzed using SEM-EDX and a LCR meter. The observation showed irregular granules are formed and the elements carbon (C) distributed evenly,  $10\%$  v/v PVDF additions tend to increase the conductivity of  $\text{LiCoO}_2$ .

Keywords :  $\text{LiCoO}_2$  cathode, PVDF, SEM-EDX

### PENDAHULUAN

Baterai ion lithium pertama kali ditemukan oleh M.S. Whittingham pada tahun 1970 yang menggunakan titanium(II)sulfide sebagai katoda dan lithium metal sebagai anoda. Dengan penelitian yang intensif selama lebih dari 20 tahun, akhirnya pada tahun 1991 Sony memproduksi secara komersial lithium-ion baterai pertama kalinya[1,2]. Sejak produksi komersial tahun 1991, produksi Lithium-ion baterai mengalami kenaikan yang sangat pesat karena telah membuat revolusi di dunia elektronik. Kenaikan produksi lithium-ion baterai pada tahun 2007 mencapai 22.4% di Jepang. Saat ini negara Jepang merupakan produsen baterai terbesar yang dimiliki oleh Sony, Panasonic, dan Toshiba. Lithium-ion

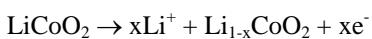
baterai juga merupakan pemimpin produk baterai yang menguasai 46% atau sekitar 4 milliar US dollar pangsa pasar pada tahun 2007 [3].

Sejak diproduksi tahun 1991, lithium-ion baterai tidak mengalami perubahan signifikan pada sifat kerja baterai ini. Ada 3 elemen yang berperan dalam proses *discharge* dan *recharge* yaitu: elektroda positif yang mengandung  $\text{LiCoO}_2$ , elektroda negatif yang terbuat dari karbon grafit ( $\text{C}_6$ ), dan separator yang terbuat dari lapisan tipis plastik yang dapat dilalui oleh ion-ion [4].

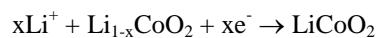
Sifat logam lithium yang sangat reaktif membuat aliran ion lithium ini bereaksi spontan karena sifat logam lithium yang sangat

oksidatif. Kelebihan sifat logam lithium yang memberikan energi yang besar pada baterai disebabkan oleh daya oksidatif yang tinggi dan massa atom relatif yang kecil sehingga dengan berat yang lebih ringan, baterai ini dapat menghasilkan energi yang besar [5]. Selama charging, ion Li dilepaskan dari  $\text{LiCoO}_2$  dan terinterkalasi (*intercalation*) ke karbon dari anoda dan membentuk  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Sebaliknya, selama discharging, ion Li terekstraksi dari anoda dan kembali menyisip ke  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Secara umum persamaan reaksi *charging/discharging* ditunjukkan pada persamaan reaksi berikut;

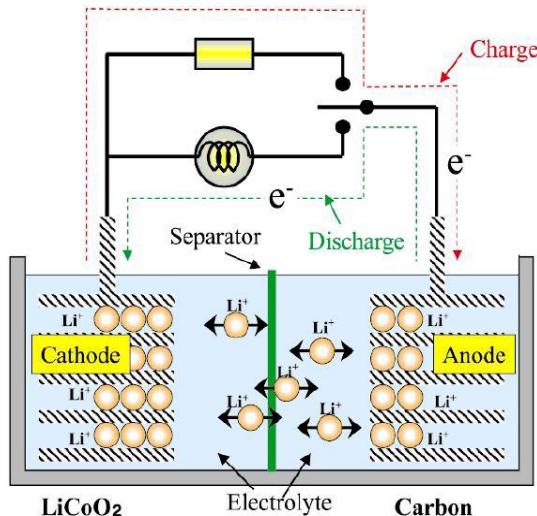
*Charge:*



*Discharge:*



Selama proses pemakaian (*charging*) baterai Li-ion, ion lithium ion di dalam katoda  $\text{LiCoO}_2$  berdifusi melalui elektrolit, kemudian mencapai anoda karbon dan tertanam di dalamnya. Pada saat yang sama, elektron yang terionisasi dari lithium tidak dapat melewati elektrolit karena tahanan listrik material tinggi. Jadi jika ada koneksi konduktif luar dengan beban antara katoda dan anoda, maka elektron tersebut akan mengalir melalui rute luar untuk menyediakan energi listrik ke beban.



Gambar 1. Prinsip pengisian/pemakaian baterai ion lithium [6].

Pada proses interkalasi lithium dan de-interkalasi baterai isi ulang ion lithium, beda potensial kimia anoda-katoda dinyatakan dalam persamaan berikut :

$$E = -\frac{\mu_{\text{Li}}^{\text{cathode}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{anode}}}{ze}$$

dimana z adalah jumlah elektron yang ditransfer dan e adalah muatan listrik. E, menyatakan beda potensial kimia disebabkan aliran ion lithium dari anoda yang memiliki potensial lebih tinggi menuju katoda yang mempunyai potensial kimia lebih rendah.

Perbedaan energi transfer ion lithium ( $\Delta\mu$ ) ditentukan oleh struktur kristal dan geometri dari elektroda aktif dari/kemana ion Li dimasukkan/ diekstraksi [7]. Persamaan tersebut, berguna untuk desain material elektroda baru dan memperkirakan potensi rata-rata untuk baterai lithium. Gambar. 2, menunjukkan berbagai kapasitas bahan elektroda terhadap potensial masing-masing bahan.

Dilain pihak, mengacu pada prinsip *charging/discharging* baterai lithium, menunjukkan bahwa pergerakan difusi ion

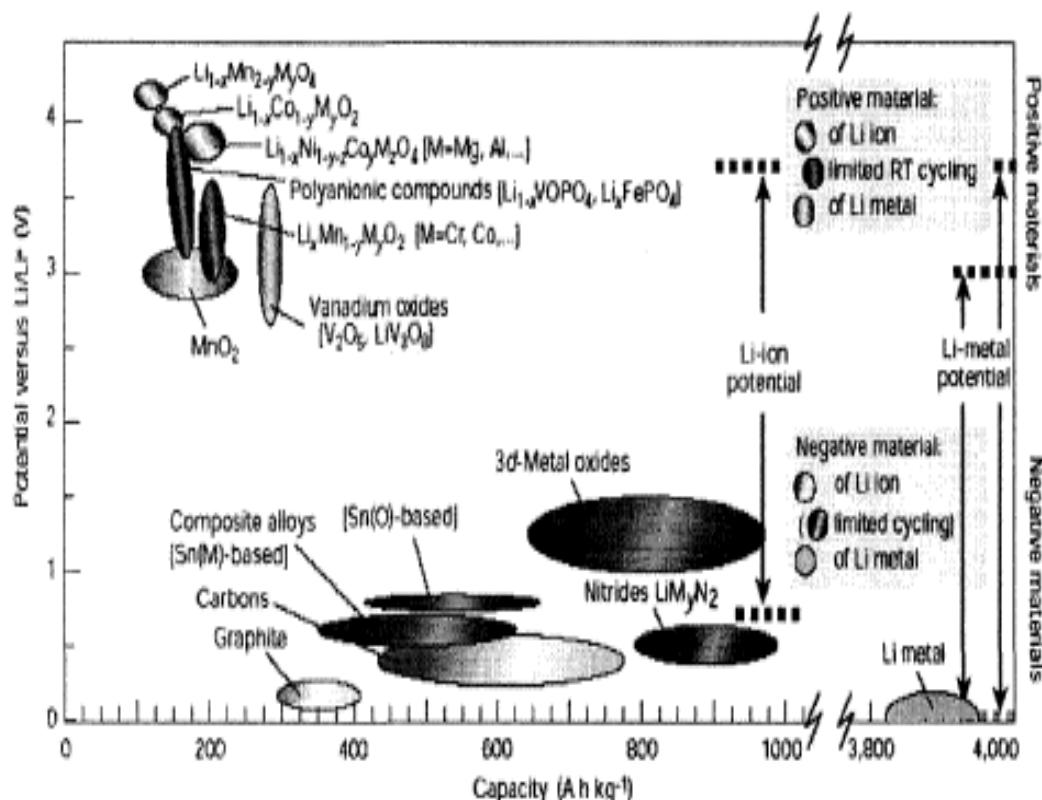
lithium ketika proses pemakaian dibedakan dalam beberapa langkah berikut :

1. Ion Li berdifusi dari inti/bagian dalam katoda ke permukaan katoda
2. Ion Li bertransportasi dari permukaan elektroda ke elektrolit
3. Li berdifusi dalam elektrolit dari tepi katoda ke tepi anoda melalui pori-pori separator.

4. Li bertransportasi dari elektrolit ke permukaan anoda

5. Li berdifusi dari permukaan ke inti/bagian dalam bahan anoda

Kebalikan dari langkah-langkah tersebut terjadi ketika proses pengisian.



Gambar 2. Kurva kapasitas bahan elektroda terhadap potensial listrik masing-masing bahan [8].

Diantara langkah-langkah tersebut diatas, langkah 3 dianggap sebagai langkah yang memperlambat laju transportasi Li. Akan tetapi, hasil penelitian menunjukan bahwa selama pemakaian dan pengisian, tranport Li dalam elektrolit bergantung pada besarnya gradien medan listrik antara katoda-anoda. Karenanya, laju transport Li sangat ditentukan oleh difusi Li dari bagian dalam elektroda menuju tepi elektroda.

Konduktivitas ionik elektrolit bukan satunya faktor yang menentukan laju tranport

Li pada sistem baterai ion lithium. Pada langkah 1 dan 2 di atas, difusi Li harus dikaitkan dengan transpor elektron dari kisi bahan katoda, melalui aditif konduktif, menuju *current collector* dan rangkaian luar. Jika terjadi akumulasi listrik statis, akan berakibat overpotential pada permukaan, dan akhirnya aliran muatan (*charge current*) seketika akan berhenti. Hal ini berlaku juga untuk anoda. Akan tetapi bahan anoda, seperti grafit, biasanya konduktor listrik atau semikonduktor yang baik. Berbeda dengan bahan katoda, yang

sebagian besar oksida logam transisi, pada umumnya bersifat konduktor listrik yang buruk. Dan pada beberapa sistem berakibat rapat arus pada katoda relatif rendah. Oleh karena itu, meningkatkan konduktivitas listrik dan ionik katoda sangat penting untuk meningkatkan laju siklus pada baterai ion lithium. Berkaitan dengan peran elektroda pada baterai isi ulang, elektroda positif LiCoO<sub>2</sub> menjadi perhatian dalam penelitian ini, yaitu mempelajari pengaruh PVDF sebagai aditif partikel-partikel LiCoO<sub>2</sub> terhadap sifat konduktivitas LiCoO<sub>2</sub>.

## BAHAN DAN EKSPERIMENT

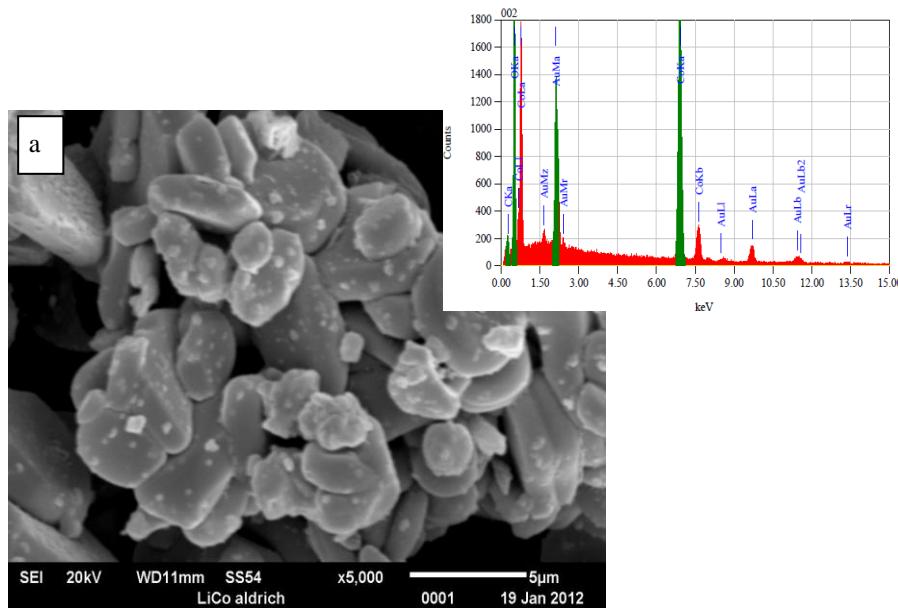
Bahan dasar LiCoO<sub>2</sub> diperoleh dari pabrikan Aldrich Co. Ltd. Serbuk LiCoO<sub>2</sub> digerus menggunakan teknik planetary milling pada frekuensi 1000 Hz selama 10 jam. Hasil penggerusan tersebut selanjutnya disonikasi menggunakan instrument ultrasonic pada frekuensi 20 kHz, Amplitudo 40, selama 3 jam dalam media Ethanol, sehingga terbentuk nano partikel LiCoO<sub>2</sub>. Poly Vinylidene fluoride (PVDF) produk Adrich Co. Ltd., terlebih dahulu dilarutkan menggunakan media DMSO sedemikian sehingga terbentuk larutan PVDF. Larutan PVDF ditambahkan pada nanopartikel LiCoO<sub>2</sub> dalam kondisi vakum pada temperatur 110°C. Penambahan larutan PVDF pada nanopartikel LiCoO<sub>2</sub> dilakukan sehingga terbentuk komposisi LiCoO<sub>2</sub> + x % v/v PVDF, dimana x = 5, 10, 15, 20.

Karakteristik campuran nanopartikel LiCoO<sub>2</sub> + x%v/v PVDF dianalisa menggunakan SEM-EDX dan konduktivitas. Analisa tersebut dimaksudkan untuk mendapatkan pengetahuan pengaruh additive PVDF pada n-partikel LiCoO<sub>2</sub> yang meliputi; karakteristik morphologi dan konduktivitas elektrik dan ionic campuran nanopartikel LiCoO<sub>2</sub> + x%v/v PVDF, dimana x = 5, 10, 15 dan 20.

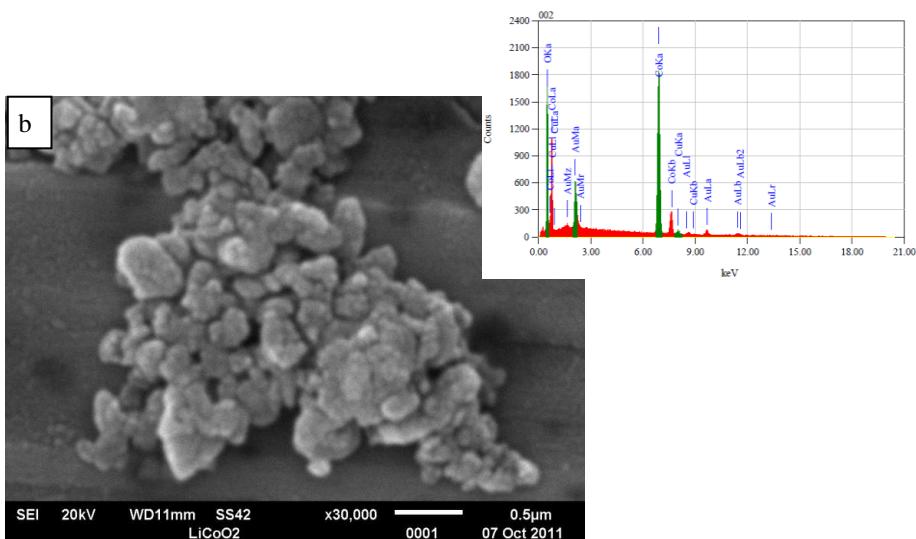
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa semi kuantitatif unsur-unsur partikel LiCoO<sub>2</sub> sebagai akibat proses milling yang diikuti sonikasi, menggunakan Energy Dispersive X-ray (EDX) ditunjukan pada, Gambar 3 dan Tabel 1. Memperbandingkan hasil pengamatan spectrum unsure LiCoO<sub>2</sub> Gambar 3(a), dan spectrum unsure nanopartikel LiCoO<sub>2</sub>, Gambar 3(b), tidak menunjukkan perbedaan spectrum unsure yang signifikan, yang berarti perlakuan milling selama 10 jam pada frekuensi 1000 Hz, yang diikuti sonikasi pada frekuensi 20KHz, Amplitudo 40, selama 3 jam tidak mengakibatkan terdegradasinya unsur pembentuk partikel LiCoO<sub>2</sub>.

Tabel 1, selain menunjukan elemen – elemen O dan Co, terlihat juga adanya elemen Cu, Au dan C. Kedua elemen, Cu dan Au, tersebut hadir sebagai akibat terdeteksinya unsur pelapis cuplikan, Au, dan pemegang (*holder*), Cu. Pengamatan pada spektrum unsur, Gambar 3 dan komposisi unsur, Tabel 1, tidak menunjukan adanya unsur Li. Tidak terdeteksinya unsur Li disebabkan keterbatasan detektor instrument EDX yang tidak mampu mendeteksi unsur dibawah nomor atom 6 dan Li memiliki nomor atom 3. Poly Vinylidene Fluoride (PVDF) yang terlarut dalam dimethylsulfoxide (DMSO) ditambahkan pada nano partikel LiCoO<sub>2</sub> sedemikian sehingga terbentuk campuran LiCoO<sub>2</sub> + 5%, 10%, 15% and 20% (v/v) PVDF, diamati menggunakan SEM (Gambar 3a dan 3b) menunjukan bahwa, PVDF melingkupi partikel-partikel LiCoO<sub>2</sub>. Penambahan konsentrasi volume PVDF menunjukan semakin pekat warna keabu-abuan pada campuran LiCoO<sub>2</sub> + x PVDF, Gambar 4(a) – (d). Penambahan PVDF pada LiCoO<sub>2</sub> mampu mengisi ruang kosong antar partikel LiCoO<sub>2</sub> [9, 10].



Gambar 3a. Spektrum unsur  $\text{LiCoO}_2$  hasil pengamatan EDX



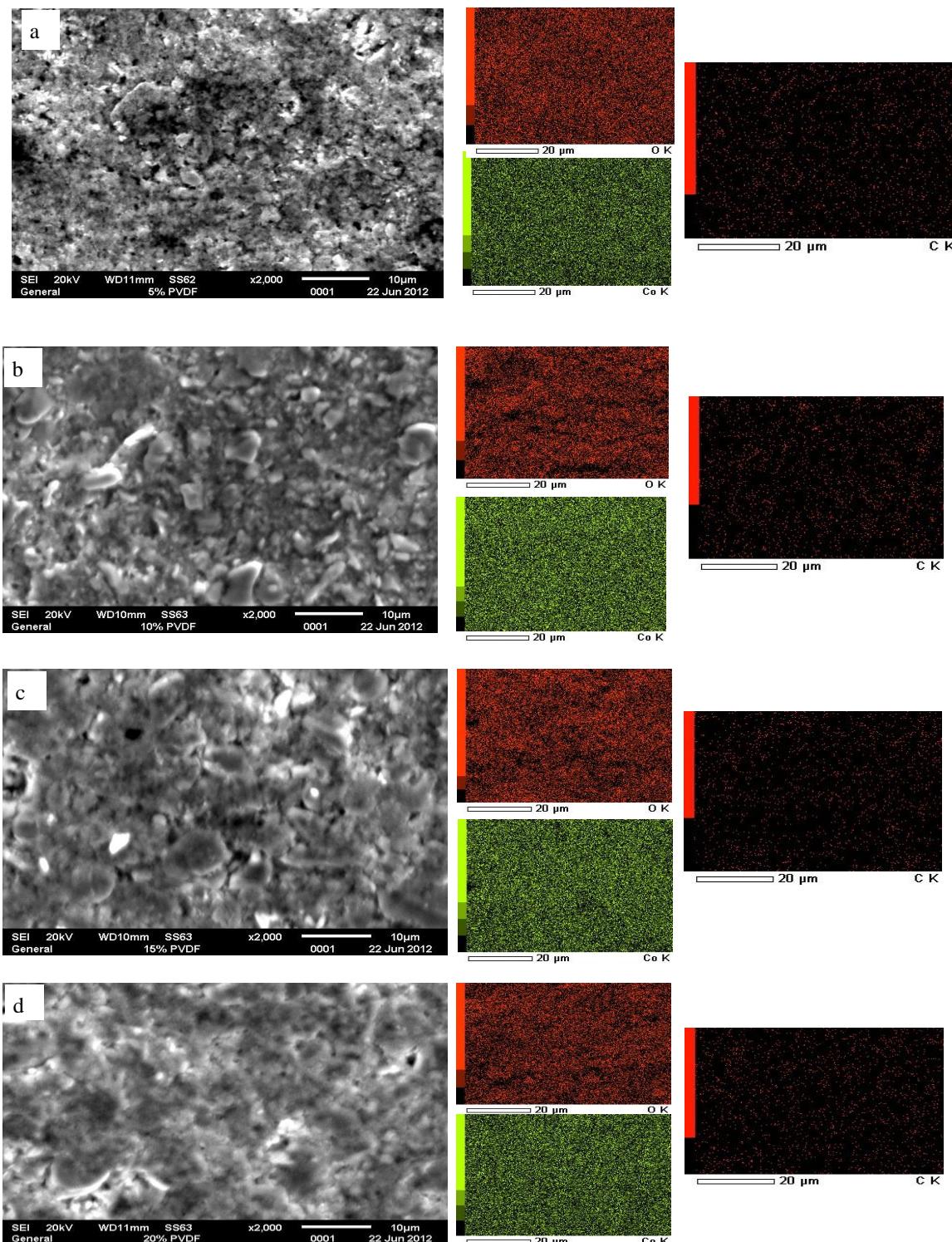
Gambar 3b. Spektrum unsur nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  hasil pengamatan EDX

Tabel 1. Komposisi elemen (unsur) hasil pengamatan EDX

Element	$\text{LiCoO}_2$			Nano partikel $\text{LiCoO}_2$			
	KeV	Mass (%)	Atom (%)	Element	KeV	Mass (%)	Atom (%)
O	0.525	29.67	62.64	O	0.525	26.41	60.11
Co	6.924	44.68	25.60	Co	6.924	59.24	36.61
C	0.277	2.79	7.84	Cu	8.040	1.62	0.93
Au	2.121	22.86	3.92	Au	2.121	12.73	2.35
Total		100.00	100.00	Total		100.00	100.00

Semakin rapatnya PVDF mengisi ruang kosong (*void*) antar partikel n-LiCoO<sub>2</sub>, didukung oleh semakin rapatnya distribusi unsur C (karbon), sebagai unsur utama pembangun PVDF, pada campuran n-LiCoO<sub>2</sub> + x%(v/v) PVDF. Gambar 4, menunjukan

distribusi unsure C semakin rapat dengan semakin besarnya %(*v/v*) PVDF, dengan kata lain kerapatan unsure C berturut-turut adalah : 5%PVDF < 10%PVDF < 15%PVDF < 20%PVDF.

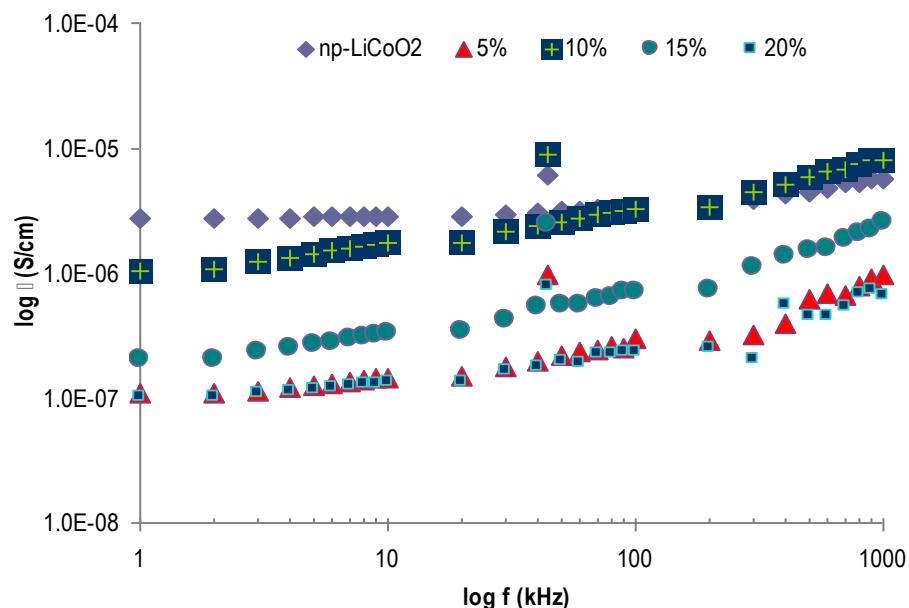


Gambar 4. Pengamatan pemetaan unsur O, Co dan C pada LiCoO<sub>2</sub> + x PVDF; (a) x = 5% v/v; (b) x = 10% v/v; (c) x= 15% v/v; (d) x= 20% v/v.

Keberadaan PVDF sebagai additive pada nano partikel LiCoO<sub>2</sub>, diharapkan mampu berfungsi sebagai pengisi kekosongan antar partikel LiCoO<sub>2</sub> sehingga pergerakan ion Li dari partikel LiCoO<sub>2</sub> ke partikel LiCoO<sub>2</sub> lainnya tidak terhambat disebabkan adanya gap antar partikel. Dilain pihak PVDF merupakan polimer yang bersifat konduksif, sehingga keberadaan PVDF yang mengisi gap antar partikel LiCoO<sub>2</sub> mampu pula berfungsi sebagai penghantar ion Li.

Spektrum logaritmik konduktivitas terhadap frekuensi untuk kesemua cuplikan, partikel nano (np-LiCoO<sub>2</sub>), 5% (np-LiCoO<sub>2</sub>+5%PVDF), 10% (np-LiCoO<sub>2</sub>+10%PVDF), 15% (np-LiCoO<sub>2</sub>+15%PVDF) dan 20% (np-LiCoO<sub>2</sub>+20%PVDF) ditunjukkan pada Gambar 5. Kurva menunjukkan pola yang

serupa dimana pada frekuensi rendah menunjukkan daerah dispersi dan pada frekuensi tinggi menunjukkan daerah yang tidak bergantung frekuensi. Pada daerah frekuensi rendah berkaitan dengan efek polarisasi dan daerah frekuensi tinggi berkaitan dengan konduktivitas ( $\sigma$ ), nilai  $\sigma$  diperoleh dengan mengektrapolasi daerah plateau ke sumbu log  $\sigma$ . Besarnya konduktansi untuk tiap bahan katoda tersebut dinyatakan pada Tabel 2, yang menunjukkan bahwa konduktansi terbaik diperoleh untuk bahan katoda np-LiCoO<sub>2</sub>+10%PVDF mendekatir  $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>. Ketidak beraturan nilai konduktansi terhadap peningkatan % v/v PVDF dimungkinkan karena kompleksnya blending polimer, pada peningkatan 15% menjadi 20 %v/v PVDF konduktasni menurun hal ini dimungkinkan berkaitan dengan segregasi ion-ion [11].



Gambar 5. Spektrum konduktifitas bahan katoda np-LiCoO<sub>2</sub> + xPVDF, dimana x = 5, 10, 15, 20% v/v.

Tabel 2. Konduktansi bahan katoda np-LiCoO<sub>2</sub> ditambahkan x PVDF, dimana x = 5, 10, 15, 20 %v/v .

Bahan Katoda	$10^{-5} \sigma (\mu\text{S cm}^{-1})$
np-LiCoO <sub>2</sub>	7
np-LiCoO <sub>2</sub> +5%PVDF	0,8
np-LiCoO <sub>2</sub> +10%PVDF	9
np-LiCoO <sub>2</sub> +15%PVDF	1
np-LiCoO <sub>2</sub> +20%PVDF	0,7

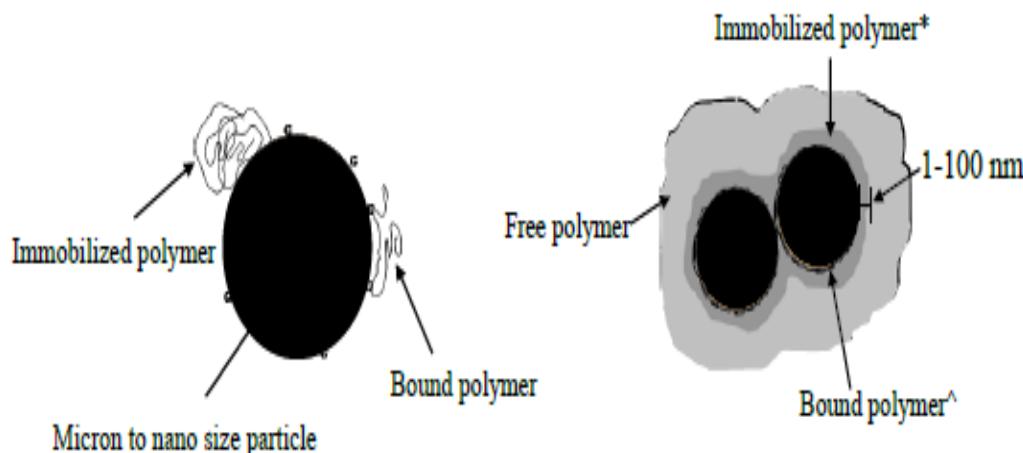
Memperbandingkan dengan hasil penelitian Myounggu Park, et.al. [12], seperti ditunjukkan pada Tabel 3, konduktansi np-LiCoO<sub>2</sub>+x%v/vPVDF lebih kecil. Akan tetapi, konduktansi untuk np-LiCoO<sub>2</sub>+10%v/v PVDF mendekati rentang nilai konduktansi LiCoO<sub>2</sub>, yaitu  $9 \cdot 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>.

Tabel 3. Konduktansi berbagai bahan katoda [11].

Cathode material	$D_L (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$\sigma (\text{S cm}^{-1})$	Year
$\text{LiCoO}_2$	$10^{-10}$ to $10^{-8}$	$10^{-4}$	2002, 2001, 1996
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$10^{-11}$ to $10^{-9}$	$10^{-5}$	2002, 1999, 1996
$\text{LiFePO}_4$	$10^{-14}$ to $10^{-15}$	$10^{-9}$	2004, 2003, 2001

Fenomena ketidak beraturan nilai resistansi untuk tiap konsentrasi PVDF yang ditambahkan pada np-LiCoO<sub>2</sub> dapat diterangkan sebagai berikut, PVDF yang berlaku sebagai binder pada np-LiCoO<sub>2</sub> dibedakan dalam dua tipe ikatan yaitu *bound* dan *immobile* [13], konsentrasi polimer *immobile* yang memadai dapat meningkatkan konduktivitas katoda dan menurunkan

impedansi antar muka partikel katoda. Memperbandingkan dengan hasil pengamatan seperti tertera pada Tabel 2, maka dapat disimpulkan penambahan 10%v/v PVDF pada np-LiCoO<sub>2</sub> relatif merupakan konsentrasi PVDF optimum yang menghasilkan karakteristik bahan katoda yang optimal.



Gambar 6. Tipe ikatan polimer pada partikel [12].

## KESIMPULAN

Penambahan Poly Vinylidene Fluoride (PVDF) yang terlarut dalam dimethylsulfoxide (DMSO) ditambahkan pada nano partikel LiCoO<sub>2</sub> sedemikian sehingga terbentuk campuran LiCoO<sub>2</sub> + 5%, 10%, 15% and 20% (v/v) PVDF, mengakibatkan morfologi permukaan bahan tidak beraturan dan mampu

mengisi rongga antar partikel LiCoO<sub>2</sub> ditunjukkan dengan terdeteksinya unsur C yang terdistribusi merata pada permukaan LiCoO<sub>2</sub>. Penambahan 10%(v/v) PVDF pada LiCoO<sub>2</sub> menunjukkan performa konduktansi yang lebih baik dibandingkan LiCoO<sub>2</sub> maupun LiCoO<sub>2</sub> yang ditambahkan 5%(v/v), 15%(v/v) dan 20%(v/v) PVDF.

## DAFTAR PUSTAKA

1. J. Kawamura, “Thin Film Battery”, Solid State Ionic for Batteries, Ed. T. Minami, Springer-Verlag, p. 64-72, 2005.
2. Jong Pil Park, Jea Young Park, Cha Hwan Hwang, Myung-ho Choi, Jee Eon Kim, Kang Min Ok, and Il-Wun Shim, “Synthesis of LiCoO<sub>2</sub> Nanoparticles by a Sonochemical Method under the Multibubble Sonoluminescence Conditions”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 31, No. 2, 327-330, 2010.
3. Xuhai Wang and Trung Van Nguyen, “Determination of Liquid Water Saturation Level in the Cathode Gas Diffusion Layer in a PEM Fuel Cell during Operation,” *Journal of Power Sources*, Vol. 197, 50-56, 2012.
4. L. Predoanăl, et.al., Advanced Techniques for LiCoO<sub>2</sub> Preparation and Testing, Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing", Sofia, Bulgaria, 4 – 9 Sept. 2004.
5. Xuhai Wang and Trung Van Nguyen, “Modeling the Effects of the Micro-Porous Layer on the Net Water Transport Rate Across the Membrane in a PEM Fuel Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 157 (4), B496-B505, 2010.
6. Dongli Zeng, Structural Study of Layered Oxides and Oxysulfides as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries, Dissertation, Stony Brook University, 2010.
7. Byeongjin Baek, Fan Xu, Cheolsoo Jung, Indirect Oxidation of LiCoO<sub>2</sub> Electrodes: More Severe Conditions to Analyze the Interface Performance, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 6599 – 6606, 2011.
8. HU RenZong, LIU Hui, ZENG MeiQin, LIU JiangWen & ZHU Min, “Progress on Sn-based thin-film anode materials for lithium-ion batteries”, *Chinese Science Bulletin*, Vol.57 No.32: 4119-□4130, November 2012.
9. Elman Panjaitan, Evvy Kartini, Wagiyo, Tutun Nugraha, Mohammad Ihsan, Development of Thin Film of LiCoO<sub>2</sub> for Micro Battery Electrode by Using DC Sputtering Technique, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Special Ed. On Mat. For Energy and Device, p. 24-27, 2010
10. E. Panjaitan, B. Sujiono, A. Manaf, E. Kartini, Effect of Additional Poly Vinylidene Fluoride (PVDF) on LiCoO<sub>2</sub> Cathodes, *J. Procedia Chemistry* 4, 60-64, 2012.
11. Genova, F.K.M, Selvasekarpandian, S., Rajeswari, N., Devi, S.S., Karthikeyan, S., Raja, S.C., Proceeding of 13th Asian Conference on Solid State Ionic, 63 – 71, 17-20 July 2012.
12. Myounggu Park, Xiangchun Zhang, Myoungdo Chun, Gregory B. Less, Ann Marie Sastry, *Journal of Power Sources*, 2010
13. Gao Liu, TFUG Conference, San Jose, CA., February 17th, 2009.

**TANYA JAWAB**

**Evi Yulianti**

- Mengapa keberadaan unsur Flour (F) pada hasil EDS tidak terdeteksi ?

**Elman Panjaitan**

- Unsur Flour tidak terdeteksi pada hasil persyaratan EDS disebabkan peak energi unsur Flour pada sub kulit ke K berimpit dan tertutupi oleh peak Au, karenanya identifikasi PVDF lebih ditekankan pada mapping unsur C dari PVDF.