

## ANALISIS FASA NANO PARTIKEL $\text{LiCoO}_2$ SEBAGAI BAHAN KATODA BATERAI MAMPU ISI ULANG MENGGUNAKAN X-RAY DIFFRACTOMETER

Elman Panjaitan<sup>1,2</sup>, Sudaryanto<sup>1</sup>, Yosef Sarwanto<sup>1</sup> dan Bambang Soegijono<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN  
Kawasan Puspipstek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

<sup>2</sup>Program S3, Program Studi Ilmu Bahan-Bahan, FMIPA - UI  
Kampus Baru UI, Depok 16424  
e-mail : elmanp@batan.go.id

Diterima: 26 Juli 2012

Diperbaiki: 7 Desember 2012

Disetujui: 13 Februari 2013

### ABSTRAK

**ANALISIS FASA NANO PARTIKEL  $\text{LiCoO}_2$  SEBAGAI BAHAN KATODA BATERAI MAMPU ISI ULANG MENGGUNAKAN X-RAY DIFFRACTOMETER.** Telah dilakukan penelitian analisis fasa nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  sebagai bakal bahan katoda dari baterai berbasis ion lithium yang mampu diisi ulang menggunakan X-Ray Diffractometer. Nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  dibentuk menggunakan teknik *planetary milling* yang diikuti sonikasi, hasil pembentukan nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)* dan *Transmission Electron Microscope (TEM)*, fasa nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  dianalisis menggunakan XRD. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  yang terbentuk berukuran 20 nm hingga 40 nm dan fasa nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  adalah *rhombohedral*, R-3m, dengan  $a = b = 2,82 \text{ \AA}$  dan  $c = 14,08 \text{ \AA}$ , dimana LiCo membentuk simetri oktahedral, 3-3m dan  $\text{CO}_2$  membentuk simetri tetrahedral, 63m.

**Kata kunci:**  $\text{LiCoO}_2$ , Nano partikel  $\text{LiCoO}_2$ , Katoda, Baterai lithium

### ABSTRACT

**PHASE ANALYSIS OF PARTICLES NANO  $\text{LiCoO}_2$  AS CATHODE MATERIALS OF RECHARGEABLE BATTERY USING X-RAY DIFFRACTOMETER.** Research of the analysis of particle nano  $\text{LiCoO}_2$  phase as cathode material of lithium ion based batteries rechargeable using XRD has been done. Particle Nano  $\text{LiCoO}_2$  are synthesized using planetary milling technique followed by sonication. The morphology of particle nano  $\text{LiCoO}_2$  are characterized by using *Scanning Electron Microscope (SEM)* dan *Tranf Electron Microscope (TEM)*, the phase of particle nano  $\text{LiCoO}_2$  have been analyzed using XRD. The results show that the size of the particle nano  $\text{LiCoO}_2$  isare 20-40 nm, the phase of n-particles  $\text{LiCoO}_2$  is rhombohedral, R-3m, with  $a = b = 2.82 \text{ \AA}$  and  $c = 14.08 \text{ \AA}$ , where LiCo formed octahedral symmetry, 3-3m, and  $\text{CO}_2$  to formed tetrahedral symmetry, 63m.

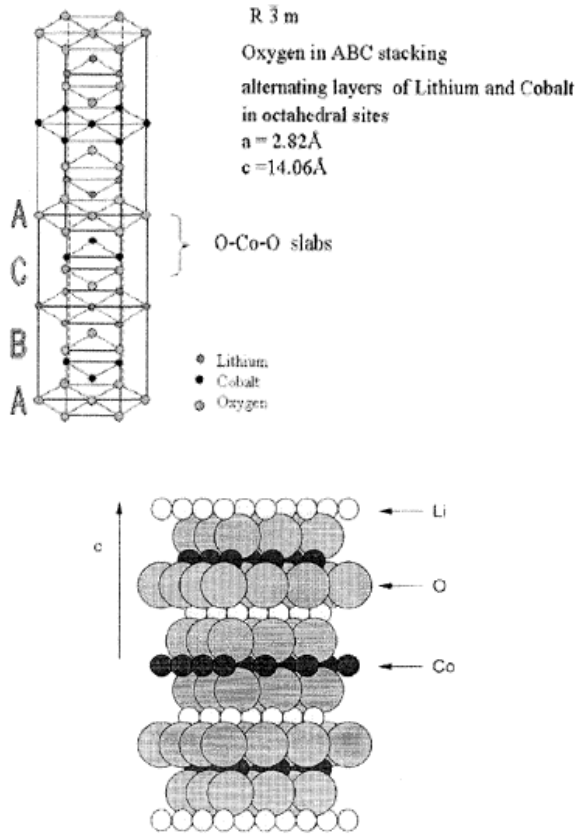
**Keywords:**  $\text{LiCoO}_2$ , particle nano  $\text{LiCoO}_2$ , Chatode, Lithium batteries

### PENDAHULUAN

*Lithium cobalt oxida*,  $\text{LiCoO}_2$ , banyak digunakan sebagai elektroda positif pada baterai ion lithium mampu isi ulang.  $\text{LiCoO}_2$  sebagai katoda mempunyai tegangan operasional 3,5 Volt hingga 4,2 Volt terhadap elektroda lithium dan mempunyai kapasitas spesifik yang besar berkisar 140 mAh/g [1]. Telah dilaporkan bahwa selama siklus pengisian dan pemakaian, ion-ion lithium terekstraksi dan terinterkalasi dari dan ke  $\text{LiCoO}_2$ , proses ini berlangsung non-stoikometrik dan terbentuk  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  [2-6] dan kapasitas sesifik dibataskan oleh

stabilitas struktur kristal dengan ekstraksi dan interkalasi ion Li.

Stoikiometri  $\text{LiCoO}_2$  berstruktur kisi kristal rhombohedral bersimetri R-3m, sel satuan dapat diindeks sebagai heksagonal atau rhombohedral. Ilustrasi berikut, Gambar 1, menggambarkan sel satuan hexagonal. Dalam bidang (111) ion-ion  $\text{Li}^+$  dan  $\text{Co}^{3+}$  menempati struktur tumpukan garam dan tumpukan oksigen menempati keteraturan ABCABC pada struktur sepanjang sumbu c, bila tempat kation-kation (Li dan Co) yang berbentuk



Gambar 1. Struktur kristal  $\text{LiCoO}_2$  [1].

oktahedral diabaikan, maka oksigen membentuk deretan struktur kubik. Interkoneksi posisi-posisi ion Li yang menempati tepian oktahedral  $\text{LiO}_6$  diantara  $\text{CoO}_2$  menyediakan jalan difusi Li dalam ruang dua dimensi, fungsi inilah yang menyebabkan terjadinya konduktivitas lithium. Ketika bagian tepi oktahedral dari  $\text{CoO}_6$  berinteraksi langsung dengan Co-Co, maka susunan demikian dapat meningkatkan konduktivitas elektronik bahan dan kekuatannya dipengaruhi oleh konfigurasi elektronik dari ion-ion  $\text{Co}^{3+}$ .

Dalam penelitian ini dilakukan studi fasa nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  hasil penggerusan menggunakan *planetary milling*, yang bertujuan untuk mendapatkan karakteristik fasa nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  sebagai bahan bakal elektroda baterai berbasis ion lithium yang mampu isi ulang.

## METODE PERCOBAAN

Bahan dasar  $\text{LiCoO}_2$  diperoleh dari pabrikan Aldrich Co. Ltd. Serbuk  $\text{LiCoO}_2$  digerus menggunakan teknik *planetary milling* pada frekuensi 1.000 Hz selama 10 jam. Hasil penggerusan tersebut selanjutnya disonikasi menggunakan *instrument ultrasonic* pada frekuensi 20 kHz, Amplitudo 40, selama 3 jam dalam media Etanol, sehingga terbentuk nano partikel  $\text{LiCoO}_2$ . Pengujian hasil pembentukan nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  dilakukan dengan mengkarakterisasi *mikrograph* dan

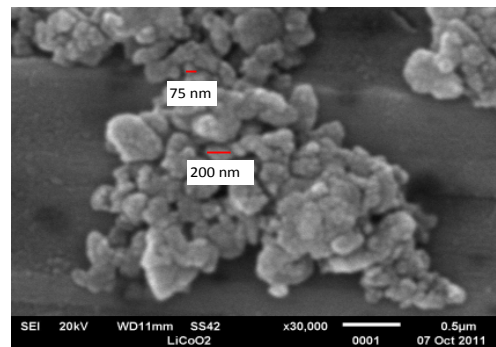
*nanograph* nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  menggunakan metode *Scanning Electron Microscope (SEM)* dan *Transmission Electron Microscope (TEM)*, sedangkan analisis fasa menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*. Metode *refinement* dalam analisis pola difraksi sinar-X digunakan software *GSAS*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

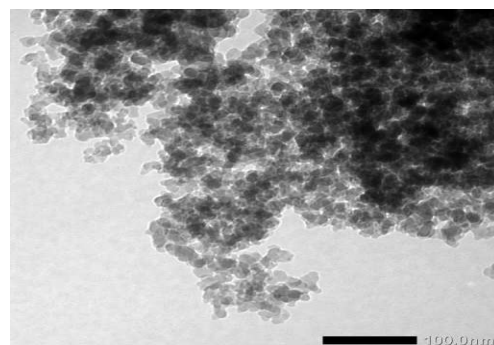
Perlakuan *milling* menggunakan *planetary milling* pada frekuensi 1000 Hz selama 10 jam, menyebabkan butiran  $\text{LiCoO}_2$  yang beraglomerasi terurai menjadi butiran-butiran kecil. Proses sonikasi pada media etanol, volume  $\text{LiCoO}_2$  : etanol = 1 : 7, pada frekuensi 20 kHz dengan amplitude 40 selama 3 jam, mengakibatkan butiran-butiran kecil pecah menjadi butiran yang lebih halus. Penghalusan butiran  $\text{LiCoO}_2$  tersebut ditunjukkan pada morfologi partikel  $\text{LiCoO}_2$  hasil pengamatan menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)*, Gambar 2.

Morfologi partikel  $\text{LiCoO}_2$  menunjukkan partikel-partikel yang beraglomerasi, berbentuk ekuaksial dengan ukuran aglomerasi partikel bervariasi pada rentang 75 nm sampai dengan 200 nm. Aglomerasi partikel  $\text{LiCoO}_2$  ini dimungkinkan karena kecenderungan antar partikel untuk berikatan dan membentuk partikel yang lebih besar.

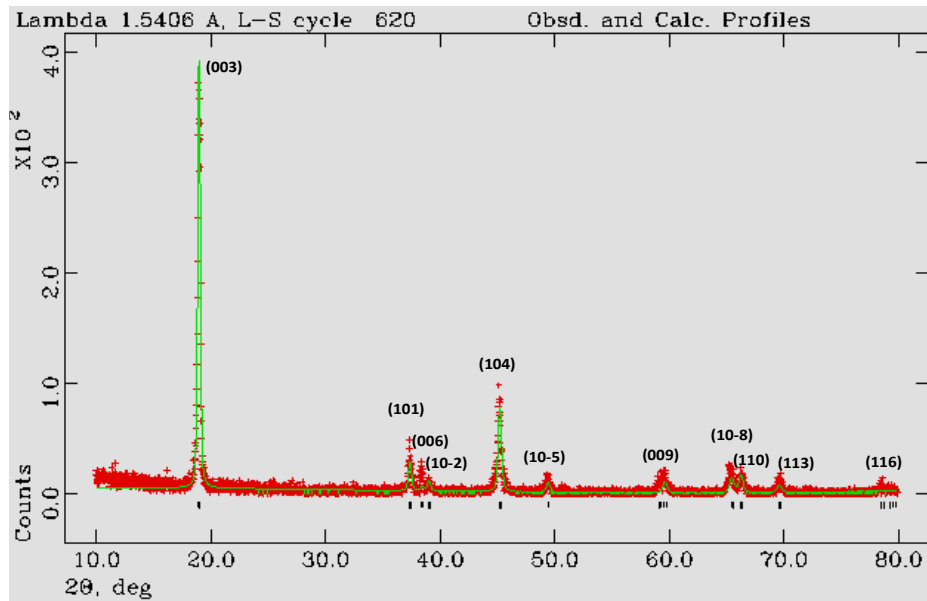
Pengamatan lebih lanjut menggunakan *Transmission Electron Microscope (TEM)*, Gambar 3, menunjukkan morfologi partikel  $\text{LiCoO}_2$  yang lebih lengkap, yaitu ukuran partikel  $\text{LiCoO}_2$  berada pada



Gambar 2. Mikrograph nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  hasil pengamatan SEM



Gambar 3. Nano partikel  $\text{LiCoO}_2$  hasil pengamatan TEM



Gambar 4. Pola difraksi nano partikel LiCoO<sub>2</sub> hasil pengamatan XRD yang direfine menggunakan GSAS

rentang 20 nm hingga 40 nm. Morphologi partikel LiCoO<sub>2</sub> hasil pengamatan menunjukkan bahwa, butiran partikel LiCoO<sub>2</sub> berdimensi nano partikel, karenanya partikel LiCoO<sub>2</sub> hasil proses *milling* 10 jam pada frekuensi 1.000 Hz, diikuti sonikasi pada frekuensi 20 kHz, *amplitude* 40 selama 3 jam, dapat dikategorikan sebagai nano partikel LiCoO<sub>2</sub>. Gambar 3, menunjukkan bentuk n-partikel LiCoO<sub>2</sub> adalah ekuaksial.

Pengamatan pola XRD pada n-partikel LiCoO<sub>2</sub> menunjukkan bahwa, nano partikel LiCoO<sub>2</sub> berstruktur kristal *rhombohedral* dengan simetri grup ruang R-3m, Gambar 4. Analisis menggunakan metode *Rietveld* pada *software* GSAS pada  $\chi^2 = 1,375$ ;  $R_p = 0,3474$  dan  $R_{wp} = 0,6338$ , menunjukkan nano partikel LiCoO<sub>2</sub> ber-fasa tunggal dengan parameter kisi  $a = b = 2,821324 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,044625 \text{ \AA}$ , hasil ini tidak berbeda jauh dengan parameter kisi LiCoO<sub>2</sub>, yaitu  $a = b = 2,82 \text{ \AA}$  dan  $c = 14,08 \text{ \AA}$  [3-5,8], karenanya pembentukan n-partikel LiCoO<sub>2</sub> menggunakan teknik *planetary milling* yang diikuti teknik sonikasi tidak menimbulkan perubahan struktur kristal LiCoO<sub>2</sub>.

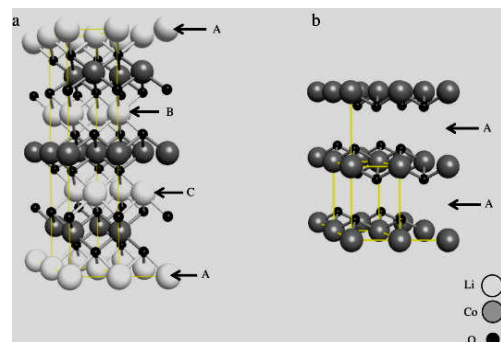
Hasil *refinement* menggunakan metode *Rietveld* tersebut pada Tabel 1, memprediksikan posisi atom Li, Co dan O pada n-partikel LiCoO<sub>2</sub> sebagai berikut : 6 % ion *Cobalt*, Co(1), menyisip pada posisi susunan ion lithium yang membentuk tumpukan bersimetri oktahedral

Tabel 1. Parameter kristalografi n-partikel LiCoO<sub>2</sub> (hasil analisis *software* GSAS  $\chi^2 = 1,375$ ;  $R_p = 0,3474$  dan  $R_{wp} = 0,6338$ : R-3m;  $a = b = 2,821324 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,044625 \text{ \AA}$ ).

At. name	Mult.	Symm.	Fraction	X	Y	Z
Li(1)	3-3M	(100)	0,9400	0,0000	0,0000	0,0000
Li(2)	3-3M	(100)	0,0400	0,0000	0,0000	0,5000
Co(1)	3-3M	(100)	0,0600	0,0000	0,0000	0,0000
Co(2)	3-3M	(100)	0,9600	0,0000	0,0000	0,5000
Co(3)	6 3M	(100)	0,0122	0,0000	0,0000	0,3750
Co(4)	6 3M	(100)	0,1306	0,0000	0,0000	0,1196
O	6 3M	(100)	1,0000	0,0000	0,0000	0,2353

(3-3m), Li(1). Sebaliknya ion lithium, Li(2), menyisip pada susunan ion *Cobalt* yang membentuk tumpukan oktahedral dengan grup ruang 3-3m, Co(2). Sedangkan ion *Cobalt* lainnya, Co(3) dan Co(4), bersama-sama dengan ion oksigen, O, membentuk simetri tumpukan heksagonal dengan grup ruang 63m.

Simetri heksagonal yang dibentuk O-Co-O bersesuaian dengan hasil penelitian terdahulu [4], akan tetapi simetri yang dibentuk antara ion oksigen dengan ion *Cobalt* pada LiCoO<sub>2</sub> relatif tidak stabil [1,3,8-10], ketidak stabilan simetri O-Co-O dimungkinkan karena CoO<sub>2</sub> membentuk *slab* diantara LiCo, *slab* CoO<sub>2</sub> tersebut memfasilitasi untuk terjadinya proses interkalasi dan de-interkalasi Li. Transformasi perubahan simetri didukung oleh hasil penelitian yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya [1,9], yang menyatakan bahwa O-Co-O yang berstruktur O<sub>3</sub> dapat bertransformasi ke struktur O<sub>1</sub> yaitu, ketika ion Li terekstraksi maka O-Co-O berstruktur O<sub>1</sub>, dan ketika ion Li kembali menyisip struktur heksagonal kembali ke struktur O<sub>3</sub>, keteraturan struktur O<sub>3</sub> dan O<sub>1</sub> diilustrasikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Ilustrasi struktur kristal dari (a). O<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub> (tumpukan ABC dari lapisan Li), dan (b). Struktur O<sub>1</sub>-CoO<sub>2</sub> (terdapat kekosongan pada tumpukan AAA) [10].

## KESIMPULAN

Penggerusan serbuk LiCoO<sub>2</sub> menggunakan teknik *planetary milling* selama 10 jam pada frekuensi 1.000 Hz yang diikuti sonikasi selama 4 jam pada amplitudo 40 dengan frekuensi 20 kHz, menghasilkan nano partikel LiCoO<sub>2</sub> berukuran 20 nm hingga 40 nm. Nano partikel yang terbentuk memiliki fasa rombohedral, R-3m, dimana Li-Co membentuk simetri oktahedral, 3-3m, sedangkan O-Co-O membentuk simetri tetrahedral, 6-3m.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. H. GABRISCH, R. YAZAMI, B. FULTZ, *Electrochemical and Solid State Letters*, **5** (6) (2002)A111-A114
- [2]. C. WOLVERTON, ALEX ZUNGER, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (5) (1998)
- [3]. HEIKE GABRISCH, RACHID YAZAMI, BRENT FULTZ, *Journal of The Electrochemical Society*, **151** (6) (2004)A891-A897
- [4]. HAIFENG WANG, et.al., *Journal of the Electrochemical Society*, **146** (2) (1999) 473-480
- [5]. SUN HEE CHOI, JOOSUN KIM, YOUNG SOO YOON, *Journal of Power Sources*, **135** (2004) 286-290
- [6]. R. J. GUMMOW, et.al, *Mat.Res.Bull.*, **28** (1993) 1177-1184
- [7]. E. PANJAITAN, A. MANAF, B. SUGJIONO, E. KARTINI, *Procedia Chemistry*, **4** (2012) 60-64
- [8]. CHIUNG-NAN LI, Microstructural Stability of Nanocrystalline LiCoO<sub>2</sub> Cathode in Lithium Thin-Film Batteries, *Disertation, University of California*, (2008)
- [9]. H. GABRISCH, R. YAZAMI, B. FULTZ, *Journal of Power Sources*, **119-121** (2003) 674-679
- [10]. ANTON VANDER VEN, MEHMET KAYDINOL, GEBRAND CEDER, *J. ElectroChem. Soc.*, (1998)