

STUDI PENGARUH KETEBALAN LEMBAR KATHODA LiFePO_4 PADA PERFORMA BATERAI SEKUNDER ION LITHIUM

JOKO TRIWIBOWO^{1,†}, TITIK LESTARININGSIH¹, SLAMET PRIYONO¹, R. IBROHIM PURAWIARDI¹, LENI DAULAY²

¹Pusat Penelitian Fisika LIPI

Kawasan PUSPIPTK Tangerang Selatan 15314, Banten, Telp. 021-7560570

²Universitas Sumatera Utara USU, Fakultas MIPA

Jl. Dr. T. Mansyur No. 9, Medan 20153, Sumatera Utara

Abstrak. Bahan elektroda yang digunakan dalam baterai ion lithium berbentuk lembaran komposit yang dilapiskan pada pengumpul arus. Komposit elektroda terdiri dari bahan aktif/elektroda, aditif bersifat konduktif elektronik dan matriks berbasis polimer. Performa baterai antara lain diindikasikan oleh kapasitas spesifik (mAh/g), densitas kapasitas (mAh/cm²), kemampuan tingkat/ rate capability dan tahanan dalam. Pada penelitian ini dibuat komposit bahan aktif katoda LiFePO_4 , aditif Acetylene Black dan matriks PVdF dengan perbandingan komposisi berat 85:10:5. Grafit dan 1 M LiPF_6 dalam larutan EC dan DEC digunakan masing-masing sebagai anoda dan cairan elektrolit. Verifikasi fasa dari bahan katoda dan anoda dilakukan melalui analisis pola difraksi XRD. Morfologi lembaran elektroda dianalisis melalui SEM. Analisis performa baterai dari komposit dengan variasi ketebalan slurry (50, 100 dan 300 μm) menggunakan battery analyzer. Hasil analisis menunjukkan semakin tebal lembar komposit semakin besar kapasitas spesifik (mAh/g) dan densitas kapasitas (mAh/cm²) namun rate capability menurun disebabkan tahanan dalam lembar yang meningkat.

Kata kunci: lembaran katoda LiFePO_4 , kapasitas spesifik, densitas kapasitas, rate capability, tahanan dalam.

Abstract. Electrode materials used in lithium ion batteries are composite consisted of active material, additive and matrix. Battery performance is indicated by the specific capacity (mAh/g), the capacity density (mAh/cm²), the rate capability and the rate capacity retention. In this study, composite of electrode material consisted of LiFePO_4 as active material for cathode, Acetylene Black as additive and PVdF as matrix. The weight composition ratio is 85: 10: 5. Graphite and 1 M LiPF_6 in a solution of EC and DEC were used respectively as active material for anode and a liquid electrolyte. The cathode and anode materials were verified through the XRD analysis. Electrode sheet morphology was analyzed by SEM. Battery performance with various cathode thicknesses (50, 100 and 300 m) were analyzed using a battery analyzer. Results of the analysis showed that the thicker composite sheet the greater the capacity. However the specific capacity and rate capability were decreased due to higher resistances.

Keywords: cathode sheet LiFePO_4 , specific capacity, capacity density, rate capability

1. Pendahuluan

Baterai sekunder ion lithium ditemui di berbagai aplikasi, mulai dari peralatan elektronik portabel sampai mobil listrik. Baterai ion lithium memiliki kapasitas yang besar dibandingkan jenis baterai sekunder sebelumnya. Kapasitas baterai ion lithium bahkan mencapai tiga kali dari baterai sekunder lead acid atau aki.

Berbagai jenis bahan katoda ditemui dalam baterai ion lithium, seperti LiMnO_2 , LiCoO_2 , LiFePO_4 dan lain-lain. Bahan katoda LiCoO_2 banyak digunakan sejak pertama kali baterai ion lithium dikomersialisasikan pada tahun 1990. Bahan ini memiliki tegangan operasional yang tinggi, yaitu 4.2 V [1,2], namun beracun dan berpotensi meletup pada penggunaan yang menyimpang. Bahan ini selanjutnya diganti dengan LiFePO_4 . Bahan katoda LiFePO_4 memiliki kapasitas sebesar 170mAh/g [3,4], sedikit lebih rendah dari LiCoO_2 . Namun demikian bahan LiFePO_4 memiliki beberapa keunggulan seperti tidak beracun, ramah lingkungan, mudah didapat serta lebih aman

[†]email : joko.triwibowo@lipi.go.id

[4,5,6]. Komponen lain dalam baterai ion lithium adalah bahan anoda dan elektrolit. Bahan anoda grafit sampai saat ini masih banyak digunakan dibandingkan bahan anoda lainnya seperti lithium titanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ atau lithium metal. Bahan ini memiliki keunggulan seperti konduktif, ramah lingkungan, memiliki kapasitas yang besar 300 mAh/g [7,8], aman serta ketersediaan bahan baku yang berlimpah didapat dari berbagai sumber karbon.

Baterai ion lithium tersusun dari katoda, anoda dan elektrolit serta separator yang terletak diantara elektroda. Elektroda negatif/anoda dan positif/katoda berbentuk lembaran yang masing-masing melekat pada pengumpul arus berupa lembaran aluminium dan tembaga. Lembar elektroda berupa komposit yang terdiri dari bahan aktif anoda/katoda, aditif bersifat konduktif dan matriks berbasis polimer. Kapasitas spesifik baterai (mAh/g), bergantung pada jenis bahan aktif yang digunakan. Nilai teoritik kapasitas spesifik dapat dihitung, walaupun nilai sebenarnya akan berbeda. Mengacu pada nilai kapasitas spesifik teoretik, maka kuantitas kapasitas baterai akan bergantung pada banyak bahan aktif yang digunakan. Namun demikian performa baterai tidak saja diindikasikan oleh besaran kapasitas (mAh), tapi juga oleh kapasitas spesifik (mAh/g), densitas kapasitas (mAh/cm^2), tahanan dalam (ohm) dan kemampuan tingkat/ rate capability.

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan lembaran katoda LiFePO_4 yang divariasikan ketebalannya. Pengaruh variasi ketebalan lembaran katoda pada performa baterai dianalisis menggunakan battery analyzer. Morfologi lembaran dianalisis menggunakan SEM. Fasa material katoda LiFePO_4 dan material anoda grafit diverifikasi menggunakan XRD.

2. Metode Penelitian

Material aktif berupa serbuk katoda LiFePO_4 dan grafit (keduanya produksi LinYi Gelon, China) dikeringkan didalam oven pada suhu 80 °C selama 24 jam. Sebagian serbuk diambil untuk diverifikasi fasanya dengan XRD (Rigaku Smartlab D2400, Jepang), sebagian yang lain untuk pembuatan lumpur/slurry. Pengujian fasa bahan katoda dan anoda melalui XRD diperlukan untuk menentukan voltage range saat uji Cyclic Voltammetry dan Charge Discharge.

Slurry katoda terdiri dari serbuk LiFePO_4 , Acetylene Black (KGC, China), Poly Vinylidene difluoride/PVdF (Kureha, Korea) dengan komposisi berat 85:10:5. PVdF dilarutkan dengan Dimethyl Acetamide/ DMAC (Kanto, Jepang) diatas pemanas/ hot plate yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik. Aditif Acetylene Black ditambahkan pada larutan PVdF dan DMAC hingga didapatkan larutan matriks yang homogen. Dalam kondisi diaduk menggunakan pengaduk magnetik, serbuk LiFePO_4 ditambahkan pada larutan ini sedikit demi sedikit hingga didapatkan slurry katoda LiFePO_4 yang homogen. Slurry katoda LiFePO_4 kemudian dilapiskan pada lembar aluminium sebagai pengumpul arus menggunakan doctor blade/applicator. Ketebalan slurry divariasikan 100, 150 dan 300 μm . Slurry yang telah dilapiskan pada pengumpul arus/ current collector selanjutnya dikeringkan dalam vacuum oven pada suhu 80 °C selama 24 jam hingga didapatkan lembaran katoda LiFePO_4 . Morfologi lembaran katoda dengan ketebalan yang bervariasi diobservasi menggunakan SEM (Hitachi SU3500, Jepang). Proses pembuatan lembaran anoda sama seperti proses pembuatan lembaran katoda. Ketebalan slurry anoda saat dilapiskan pada pengumpul arus tidak divariasikan, yaitu 100 μm . Lembaran katoda dan anoda dengan luas dan berat yang telah diketahui selanjutnya disusun menjadi sel prismatik. Sel prismatik yaitu sel baterai dengan bentuk gulungan pipih.

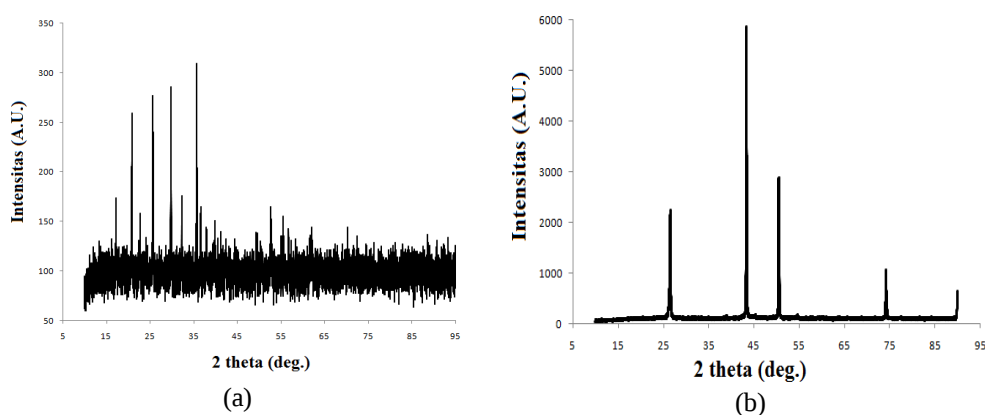
Uji performa elektrokimia yang pertama dilakukan adalah Cyclic Voltammetry (CV). Pada tahap ini sel dihubungkan dengan Battery Cycler (WonAtech WBCS3000, Korea) yang merupakan gabungan dari alat potentiostatic dan galvanostatic. Tegangan sel sebagai input, dinaik turunkan secara bergantian pada range 2-4.2 Volt dengan kecepatan pindai/ scan rate 0.1 mV/s dan besarnya arus listrik yang mengalir sebagai output dicatat. Dengan memindahkan data tegangan dan arus pada setiap waktu yang sama akan didapatkan cyclic voltammogram. Dari grafik ini dapat

dianalisis apakah ketebalan bahan katoda mempengaruhi reversibilitas proses redox yang terjadi. Melalui grafik ini pula indikasi kapasitas sel dapat diketahui.

Uji kapasitas dan *rate capability* baterai dilakukan menggunakan alat yang sama (WonAtech WBCS3000, Korea). Mengacu besar kapasitas sel dari hasil CV, dilakukan uji discharge capacity sel yang menunjukkan kapasitas listrik yang dapat dihasilkan sel. Sel dihubungkan dengan Battery Cycler, kemudian diberi arus dan beban bergantian sebesar 0.1 dari perkiraan kapasitas sel atau 0.1C. Batas tegangan bawah dan atas (*cut-off*), masing-masing 2 dan 4.2 Volt. Pada uji ini arus atau beban dibuat konstan, sementara tegangan dicatat seiring berjalannya waktu. Data tegangan dan data besar arus dikalikan waktu dapat dipaparkan dalam grafik tegangan sebagai fungsi discharge capacity. Melalui grafik ini didapatkan discharge capacity sel. Selanjutnya uji mampu tingkat/ *rate-capability* dilakukan dengan cara yang sama, namun arus dan beban divariasikan 0.5 – 10C. Tahanan dalam sel dianalisis dari grafik charge-discharge dengan C-rate sebesar 0.1 pada siklus terakhir.

3. Hasil dan Pembahasan

Analisis fasa menggunakan XRD dengan sumber sinar $\text{Cu-K}\alpha$, cakupan sudut 2θ dari 0 sampai 90° dan kecepatan pindai $3^\circ/\text{menit}$. Pola difraksi yang dihasilkan dari bahan katoda tertera di Gambar 1a. Gambar 1a menunjukkan pola difraksi fasa LiFePO_4 dengan struktur orthorhombic dan space group Pnma. Pola difraksi ini sesuai dengan ICDD 04-011-8634 sebagai referensi fasa LiFePO_4 . Puncak-puncak rendah yang tidak beraturan dan menjadi latar belakang dari pola difraksi LiFePO_4 merupakan pola difraksi karbon dalam fasa amorf.



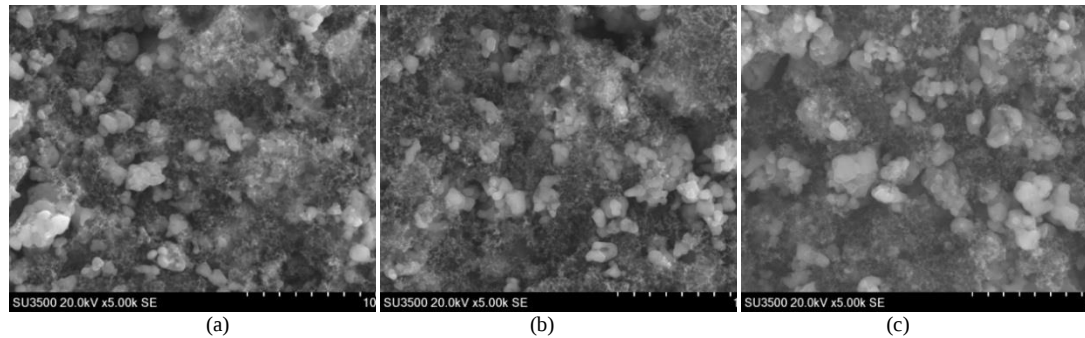
Gambar 1. Pola XRD sampel Fe_3O_4 dengan : (a) tanpa PEG-1000 dan penambahan PEG (b) 1:1 (c) 1:2 (d) 1:4.

Keberadaan karbon yang melapisi LiFePO_4 berfungsi untuk meningkatkan konduktivitas LiFePO_4 . Gambar 1b menunjukkan pola difraksi bahan anoda yang memiliki dua fasa. Pada Gambar 1b didapati puncak-puncak pada sudut 2θ 26.57° , 50.50° dan 54.70° yang sesuai dengan puncak-puncak grafit.

Grafit dengan struktur kristal heksagonal dengan space group P63/mmc ini sesuai dengan referensi ICDD 00-023-0064. Disamping puncak-puncak grafit, ditemui pula puncak-puncak pada sudut 43.37° , 50.50° , 74.16° dan 89.96° . Puncak-puncak ini sesuai dengan pola difraksi Cu dengan struktur kristal kubik dan space group Fm-3m (ICDD 04-009-2090).

Pada Gambar 2 tersaji foto SEM dari tiga sampel dalam bentuk lembaran katoda. Secara umum serbuk bahan aktif LiFePO_4 terlihat berbentuk bulat teraglomerasi dan memiliki ukuran berkisar

0.5 – 2.5 μm . Sebaran ukuran serbuk tidak merata di dalam matriks PVDF yang berbentuk spons berpori halus. Aditif AB yang berbasis karbon tercampur merata dengan matriks. Matriks yang memiliki berat 5% dari total komposisi lembaran katoda tampaknya dapat dengan baik mengikat serbuk LiFePO_4 dan aditif AB.



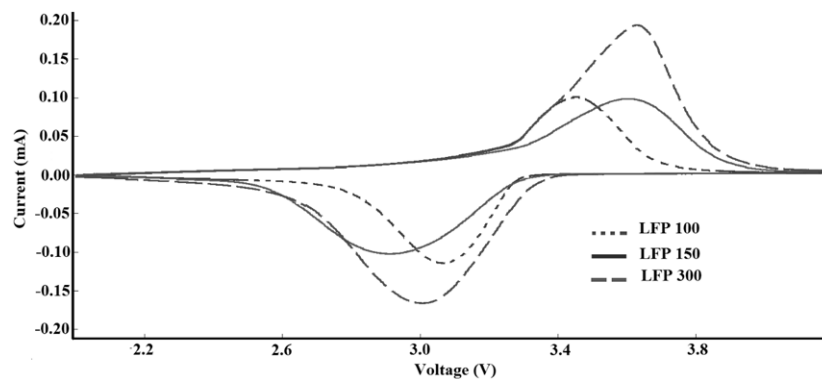
Gambar 2. Foto SEM dari lembaran sampel LFP 100 (a), LFP 150 (b) dan LFP 300 (c) yang terdiri dari bahan aktif LiFePO_4 , aditif Acetylene Black dan matriks PVDF.

Lembaran katoda LiFePO_4 dan lembaran anoda Grafit yang telah dikeringkan selama 24 jam pada suhu 80°C selanjutnya disusun menjadi sel baterai dengan spesifikasi berat dan surface area seperti yang terlihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kapasitas spesifik dan densitas kapasitas sampel LFP

Sampel	Kapasitas (mAh)	Berat LFP (gram)	Kapasitas Spesifik (mAh/g)	Area Katoda (cm^2)	Densitas Kapasitas (mAh/ cm^2)
LFP100	102.95	1.411	72.96	445.5	0.23
LFP150	127.41	1.760	72.39	445.5	0.29
LFP300	188.50	2.686	70.18	429.3	0.44

Uji CV dilakukan dengan cakupan tegangan 2 – 4.2 V dan kecepatan pindai 0.1 mV/s. Hasil siklus tertera pada Gambar 3 dimana terlihat sampel LFP 100 dengan interval potential 0.4 V, memiliki reversibility terbaik dibanding 2 sampel lainnya. Tinggi puncak arus saat oksidasi dan reduksi terlihat lebih kecil dibandingkan sampel LFP 300, hal ini disebabkan bahan aktif yang terkandung pada sampel LFP 300 lebih banyak dari LFP 100. Nilai interval potential dan current peaks disajikan dalam Tabel 2.



Gambar 3. Kurva Cyclic Voltammetry dari sampel LFP 100, 200 dan 300 yang diuji pada rentang tegangan 2 – 4.2 V dengan kecepatan pindai 0.1 mV/s

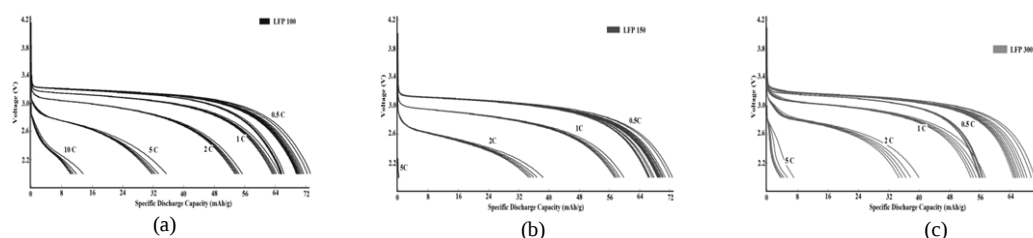
Dari proses CV didapatkan data kapasitas baterai seperti yang tertera pada kolom kedua dari Tabel 1. Terlihat dari data ini bahwa makin tebal lembaran makin besar kapasitas baterai, hal ini disebabkan makin banyak bahan aktif yang terkandung. Namun nilai kapasitas spesifik menurun dan densitas kapasitas meningkat. Hal ini dimungkinkan bahan aktif yang terkandung dalam lembaran dengan ketebalan tertentu saja masih dapat terbasahi elektrolit hingga proses elektro kimia dapat berlangsung. Dengan demikian tidak seluruh bahan aktif yang terkandung, terutama pada bagian terbawah lembaran atau yang terdekat dengan current collector mengalami proses elektrokimia.

Tabel 2. Interval Potential dan Puncak Arus dari Reaksi Oksidasi dan Reduksi Sampel LFP

Sampel	ΔV (Volt)	$I_{p,O}$ (mA)	$I_{p,R}$ (mA)
LFP 100	0.4	98.02	114.39
LFP 150	0.69	96.31	102.68
LFP 300	0.62	190.13	166.16

Mengacu pada kapasitas baterai yang didapat dari proses CV seperti yang tertera pada Tabel 1, selanjutnya dilakukan proses Charge-Discharge pada baterai dengan variasi pengisian dan pembebanan/*C-rates* dari 0.5 sampai 10 C. Nilai ini setara dengan 0.5 – 10 kali dari kapasitas baterai. Sebagai contoh pada sampel LFP 100 memiliki kapasitas sebesar 102.95 mAh seperti yang tertera pada Tabel 1. Dengan demikian arus yang dikeluarkan saat proses *discharge* sebesar 51.48, 102.95, 205.9, 514.75 dan 1029.50 mA masing-masing untuk 0.5, 1, 2, 5 dan 10 C. Gambar 4 menampilkan kurva pembebanan/*discharge*. Pada sampel LFP 100 tegangan awal, disaat baterai diisi penuh berada pada 4.2 V. Pada proses *discharge* sebesar 0.5 C, tegangan baterai menurun drastis hingga 3.3 V disebabkan tahanan dalam baterai. Selanjutnya baterai mengalirkan arus listrik pada sekitar tegangan ini hingga 48 mAh/g. Tegangan baterai terus menurun seiring dengan berkurangnya muatan ion Lithium pada bahan anoda. Proses pembebanan dihentikan saat tegangan mencapai 2 V.

Secara umum terlihat penurunan tegangan dan kapasitas dengan meningkatnya pembebanan, hal ini dapat disebabkan oleh tahanan dalam baterai. Tahanan dalam baterai timbul karena lembaran baterai merupakan komposit yang mengandung bahan kurang konduktif, seperti PVDF dan elektrolit. Masing-masing memberi tahanan pada proses migrasi elektron dan ion. Penyebab lainnya adalah kontak yang kurang baik antara lembaran katoda maupun anoda pada lembar pengumpul arus.



Gambar 4. Kurva Discharge sampel LFP 100 (a), LFP 150 (b) dan LFP 300 (c) dengan rentang tegangan 2 – 4.2 volt dan C-rates 0.5 – 10 C.

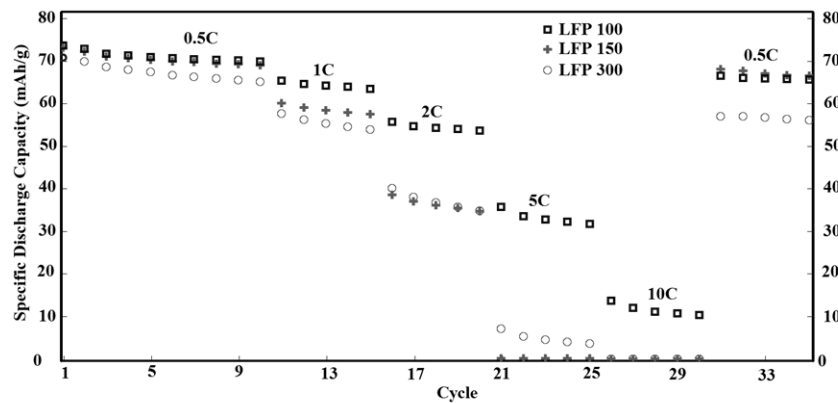
Tabel 3 menampilkan kemampuan baterai mengeluarkan kapasitasnya dalam berbagai beban/ rate capability. Sampel LFP 100 dapat mengeluarkan kapasitasnya sampai 10 C. Sampel LFP 150 masih dapat mengeluarkan kapasitasnya yang signifikan sampai 2 C, sedangkan sampel LFP 300 sampai 5 C. Dua sampel terakhir ini memiliki polarisasi yang tinggi hingga batas tegangan

terendah saat discharge sudah tercapai sebelum kapasitasnya dikeluarkan seluruhnya [9]. Dengan demikian LFP 100 memiliki rate capability terbaik diantara 2 sampel yang lain.

Tabel 3. Rate capacity retention dengan variasi C-rate dibandingkan kapasitas pada rate 0.5C

Sample	0.5C (mAh/g) Siklus ke 1	R ^a (%)				
		0.5C	1C	2C	5C	10C
LFP 100	72.96	100	88.8	75.6	48.4	18.6
LFP 150	72.39	100	82.3	52.8	0.4	0
LFP 300	70.18	100	81.5	56.7	10.0	0

Setelah dilakukan proses charge – discharge pada baterai dengan variasi C-rates untuk beberapa siklus, selanjutnya dilakukan proses charge – discharge dengan C-rate yang sama besar seperti pada siklus pertama.



Gambar 5. Performa siklus sampel LFP

Tampak di Gambar 5 terjadi penurunan kapasitas pada seluruh sampel. Saat pembebanan dilakukan pada beban 0.5 C terjadi penurunan kapasitas dibandingkan siklus pertama. Dengan membandingkan kapasitas discharge diawal dan diakhir siklus didapatkan rate capacity retention bahan. Pada Tabel 4 terlihat bahwa sampel LFP 300 memiliki capacity retention terendah, yaitu 79.2%.

Tabel 4. Rate Capacity Retention (R) hasil dari perbandingan kapasitas spesifik siklus ke 1 dan 35

Sample	Kapasitas Spesifik (mAh/g)		
	Siklus ke 1	Siklus ke 35	R(%)
LFP 100	72.96	65.11	89.2
LFP 150	72.39	66.03	91.2
LFP 300	70.18	55.56	79.2

Pada Tabel 4 terlihat sampel LFP 150 memiliki Rate Capacity Retention (R) terbesar yaitu 91.2%. Hal ini mengindikasikan bahwa laminat memiliki ketebalan optimal, dimana ketebalan diatasnya menyebabkan banyak bahan aktif yang tercegah berbatasan langsung dengan cairan elektrolit hingga menurunkan intensitas proses elektrokimia dan kapasitas baterai. Sementara ketebalan dibawahnya membuka peluang terlepasnya kontak antara laminat dengan lembar pengumpul arus/ *current collector* saat proses charge-discharge yang menghasilkan panas pada tempat-tempat tertentu. Hal ini juga akan menurunkan kapasitas baterai.

4. Kesimpulan

Perbedaan ketebalan lembaran/laminat memiliki efek pada performa baterai. Hal ini dapat diamati bahwa laminat tipis (LFP 100) memiliki rate capability yang paling tinggi, yaitu sebesar 18.6% dengan pembebanan 10 C. Sementara laminat dengan ketebalan tipis dan medium (LFP 100 & 150) memiliki rate capacity retention yang setara, yaitu sekitar 90% dengan pembebanan 0.5 C, sementara LFP 300 79%.

Daftar Pustaka

1. Jang-Hoon Park, Ju-Hyun Cho, Eun-Ho Lee, Ju-Myung Kim, Sang-Young Lee, Thickness-tunable polyimide nanoencapsulating layers and their influence on cell performance/thermal stability of high-voltage LiCoO_2 cathode materials for lithium-ion batteries , *Journal of Power Sources* 244 (2013) 442-449.
2. Hideyuki Morimoto, Hiroyuki Awano, Junpei Terashima, Shinji Nakanishi, Yasunori Hiram, Kiyotaka Ishikawa, Shin-ichi Tobishima, Charge-discharge properties of LiCoO_2 electrodes modified by olivine-type compounds of LiMgPO_4 for lithium secondary batteries , *Journal of Power Sources* 211 (2012) 66 - 70.
3. F Cheng, W Wan, Z Tan, Y Huang, H Zhou, J Chen, High power performance of nano- LiFePO_4 /C cathode material synthesized via lauric acid-assisted solid-state reaction , *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2999 – 3005.
4. Yong Zhang, Qing-yuan Huo, Pei-pei Du, Li-zhen Wang, Ai-qin Zhang, Yan-hua Song, Yan Lv, Guang-yin Li, Advances in new cathode material LiFePO_4 for lithium-ion batteries , *Synthetic Metals* 162 (2012) 1315 – 1326.
5. Yi-Jie Gu, Cui-Song Zeng, Hui-Kang Wu, Hong-Zhi Cui, Xiao-Wen Huang, Xiu-Bo Liu, Cui-Ling Wang, Zhi-Ning Yang, Hong Liu, Enhanced cycling performance and high energy density of LiFePO_4 based lithium ion batteries , *Materials Letters* 61 (2007) 4700 – 4702.
6. Qi Fan, Lixu Lei, Xingyu Xu, Gui Yin, Yueming Sun, Direct growth of FePO_4 /graphene and LiFePO_4 /graphene hybrids for high rate Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 257 (2014) 65 – 69.
7. Juan Yang, Xiang-yang Zhou, Jie Li, You-lan Zou, Jing-jing Tang, Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries, *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 445 – 450.
8. Jiangfeng Ni, Youyuan Huang, Lijun Gao, A high-performance hard carbon for Li-ion batteries and supercapacitors , *Journal of Power Sources* 223 (2013) 306 – 311.
9. Honghe Zheng, Jing Li, Xiangyun Song, Gao Liu, Vincent S. Battaglia, A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes, *Electrochimica Acta* 71 (2012) 258 – 265.