

ANALISIS PENGARUH KOMPOSISI DAN UKURAN NANOKOMPOSIT LiFePO_4

Nur Abdillah Siddiq¹⁾, Ahmad Fauzan A.¹⁾, Firqi Abdillah²⁾, Miratul Alifah³⁾, Nur Fadhilah¹⁾

¹Jurusan Teknik Fisika, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
email : siddiq11@mhs.ep.its.ac.id

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

³Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Abstract

Lithium ion batteries was currently used as an energy source for portable electronic devices and more promising than others. But the conventional LiFePO_4 has low ionic diffusivity. Flame spray pyrolysis method was developed as a particle synthesis method. This research reports the effect of LiFePO_4 particle size and composition in lithium battery performance. As free variables of this research are the carrier gas flow rate and concentration of glucose. From the results obtained, the higher the flow rate of carrier gas so that decrease diffusivity and the higher the glucose concentration so that increase diffusivity.

Keywords: LiFePO_4 , flame spray pyrolysis, diffusivity, particle size, glucose concentration.

1. PENDAHULUAN

Saat ini jumlah peralatan elektronik seperti handphone dan gadget lainnya semakin banyak dihasilkan. Hal ini menyebabkan kebutuhan akan peralatan penyimpan energi listrik (baterai) yang efisien, bahan bakunya mudah diperoleh, ekonomis, ramah lingkungan dan berkapasitas tinggi. Baterai ion lithium banyak digunakan sebagai sumber energi untuk peralatan elektronik *portable* dan lebih menjanjikan dibandingkan baterai lain karena memiliki beda potensial tinggi, densitas energi tinggi dan stabilitas *cycling* yang baik (Chew, 2008).

LiFePO_4 sedang dikembangkan sebagai bahan pembuat katoda pada baterai litium karena ramah lingkungan, *sustainable*, tidak beracun, ketersediaan cukup melimpah dan biaya produksi ekonomis (Hamid, 2012; Song, 2007). Namun kendala utama dari LiFePO_4 adalah rendahnya konduktivitas elektronik dan difusivitas ion Li.

Salah satu proses sintesis partikel yang dikembangkan karena mampu menghasilkan partikel berskala nanometer baik single ataupun multikomponen material dengan komposisi kimia yang homogen, waktu proses yang relatif pendek, dan kontinyu adalah proses aerosol. Proses aerosol yang banyak dikembangkan diantaranya *flame spray pyrolysis*. Droplet yang

dihasilkan dari atomizer/ultrasonic nebulizer dibawa oleh gas pembawa menuju reaktor. Didalam reaktor droplet mengalami pengeringan dan pirolisis sehingga menghasilkan partikel. Sumber panas untuk proses *flame spray pyrolysis* berasal dari api sedangkan pada proses *spray pyrolysis* berasal dari panas elektrik. (Kammler, 2001; Kodas & Smith, 1999). Metode *flame spray pyrolysis* memiliki keunggulan dibandingkan dengan metode *spray pyrolysis* yaitu lebih sederhana dan ekonomis. Pada metode ini proses berlangsung secara satu tahap dan relatif tidak memerlukan perlakuan tambahan.

Kondisi pembentukan partikel berpengaruh terhadap kristalinitas, ukuran dan morfologi dari partikel yang selanjutnya mempengaruhi difusivitas ion lithium. Oleh karena itu, penulis meneliti pengaruh ukuran dengan variable bebas laju alir gas pembawa dan komposisi komposit dengan variable bebas penambahan glukosa terhadap performa LiFePO_4 menggunakan umpan liquid sebagai partikel model secara eksperimen dan simulasi..

2. METODE

Penelitian ini dilakukan dengan pendekatan eksperimen dan simulasi. Pendekatan eksperimen dilakukan untuk mempelajari pengaruh variable bebas yang ditetapkan

terhadap performa dari LiFePO_4 yang dipengaruhi oleh ukuran dan komposisi komposit. Dilakukan simulasi menggunakan software ANSYS FLUENT untuk mengetahui profil laju aliran LiFePO_4 dan distribusi temperature pada saat eksperimen. Sintesis dilakukan secara eksperimen dan simulasi. Untuk analisis ukuran, variabel-variabel yang digunakan sebagai variabel bebas adalah laju alir gas pembawa yakni 1 L/menit, 2L/menit dan 3L/menit, sedangkan untuk analisis komposisi, variabel bebasnya adalah konsentrasi glukosa dengan persentase 0,1%, 0,15%, dan 0,20% terhadap persentase prekursor. Partikel yang dihasilkan dianalisa menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*) (Zeiss Evo MA LS ,Cambridge, England), XRD (*X Ray Diffraction*) (Panjang Gelombang Cu-K α 1,54 A0, 40 kV, 30 mA, tipe JEOL XRD 6000, X'pert Philips, Netherland) Philips, FTIR (*Fourier Trasform Infra Red*), dan EIS (*Electro Impedance Specstroscopy*).

Difusivitas dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

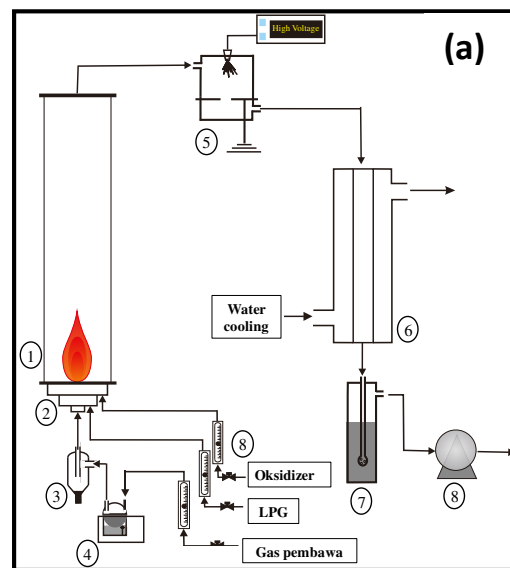
Dimana R adalah konstanta gas, T adalah suhu absolut, A adalah luas permukaan katoda, n adalah jumlah elektron dalam setiap molnya selama oksidasi, F adalah konstanta faraday, C adalah konsentrasi dari ion lithium, dan σ adalah faktor Warburg yang berhubungan dengan nilai Z' .

$$Z' = R_D + R_L + \sigma \omega^{-1/2} \quad (2)$$

Adapun metode pelaksanaan yang digunakan, secara garis besar digambarkan pada diagram alir berikut:



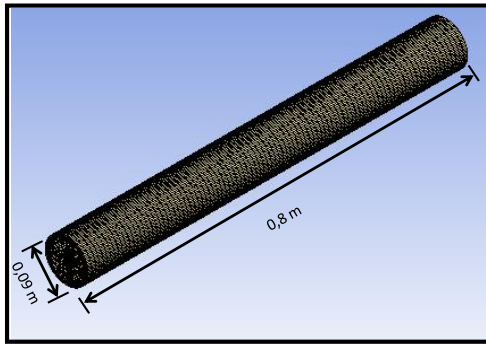
Gambar 1. Diagram Alir Metode Penelitian



Keterangan :

1. Reactor flame
2. Burner
3. Cyclone
4. Ultrasonic nebulizer
5. Electrostatic precipitator
6. Condensor
7. Water trap
8. Vacuum pump

Gambar 2. (a) Skema peralatan *flame spray pyrolysis* (b) Desain reaktor *flame spray pyrolysis* pada simulasi



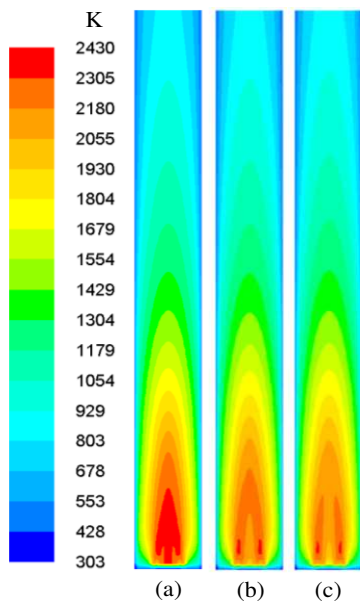
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk mengetahui pengaruh laju alir gas pembawa, variabel gas pembawa yang digunakan sebesar 1, 2 dan 3 liter/menit. Droplet polidisperse mengikuti distribusi Rosin Ramler. Banyaknya droplet yang terbawa pada beberapa laju alir gas pembawa tercantum pada Tabel 1.

Laju alir LPG dan oksidizer ditetapkan sebesar 0,5 liter/menit dan 2,5 m³/jam berturut-turut. Berdasarkan hasil simulasi yang ditunjukkan oleh Gambar 3 dapat dilihat bahwa semakin besar laju alir dari gas pembawa maka semakin kecil pula suhu pembakaran (ditunjukkan oleh degradasi warna merah).

Tabel 1. *Rate volume* droplet terhadap laju alir gas pembawa

Laju alir gas pembawa (liter/menit)	Rate volume droplet (m ³ /s)
1	6,25 x 10 ⁻⁹
2	15,89 x 10 ⁻⁹
3	20,48 x 10 ⁻⁹

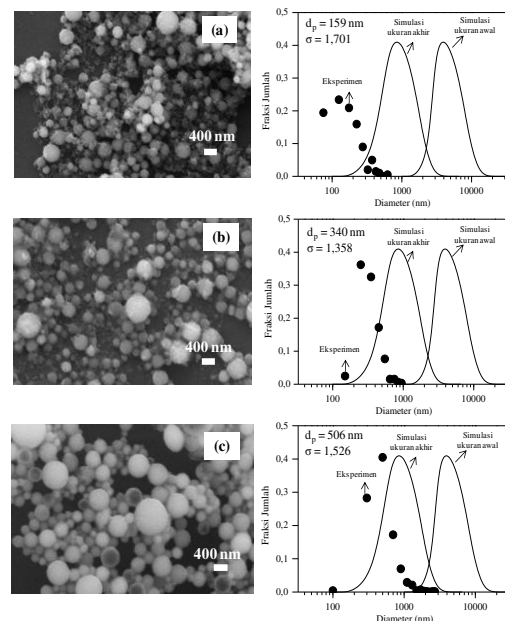


Gambar 3. Profil suhu di dalam reaktor *flame spray pyrolysis* dengan laju alir gas pembawa 1 (a), 2 (b) dan 3 (c) liter/menit

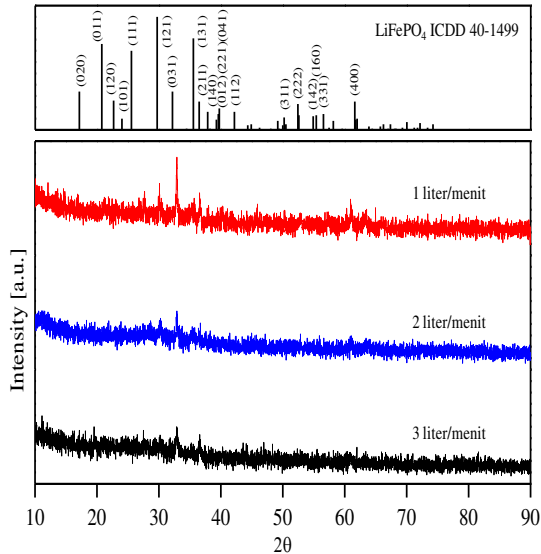
Gambar 4 merupakan morfologi (kiri) dan distribusi ukuran (kanan) partikel yang dipengaruhi oleh laju alir gas pembawa. Ukuran partikel dihitung dari hasil analisa SEM. Peningkatan laju alir gas pembawa sebesar 1, 2 dan 3 liter/menit menghasilkan ukuran rata-rata partikel berturut-turut sebesar 159, 340 dan 506 nm. Suhu yang rendah dan penguapan yang singkat akan menghasilkan ukuran partikel yang lebih besar.

Gambar 5 menunjukkan hasil analisa XRD partikel yang terbentuk. Dari hasil analisa XRD, diperoleh partikel dengan bentuk amorf. Pada laju alir yang semakin kecil, maka suhu semakin tinggi yang menyebabkan partikel sebagian mulai mengkristal yang ditunjukkan semakin tajamnya peak yang diperoleh.

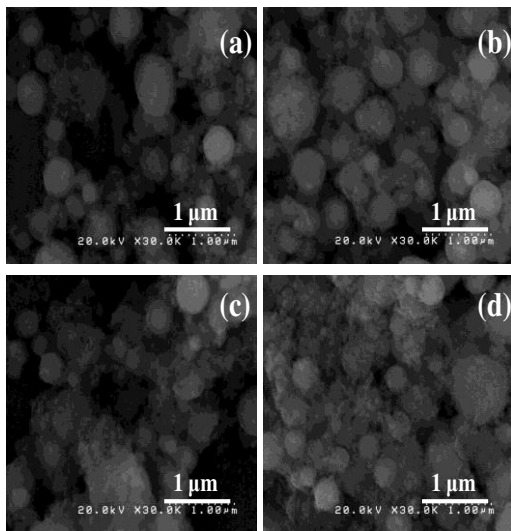
Pada analisa pengaruh konsentrasi glukosa ditetapkan besar laju alir LPG sebesar 0,5 liter/menit, laju alir oksidizer 2,5 m³/jam dan laju alir gas pembawa sebesar 1 liter/menit. Berdasarkan Gambar 6 dan Gambar 7 dari hasil analisa SEM dan X-Ray Diffraction. Partikel yang diperoleh memiliki morfologi bulat halus dan polidisperse. Semakin besar konsentrasi glukosa semakin banyak partikel yang berbentuk serbuk. Pada analisa X-Ray Diffraction, bertambahnya glukosa menurunkan kristalinitas dari partikel. Bertambahnya glukosa sebagai sumber karbon menyebabkan semakin bertambah pula kadar karbon. Karbon bersifat amorf, sehingga penambahan karbon akan mengurangi kristalinitas dari partikel.



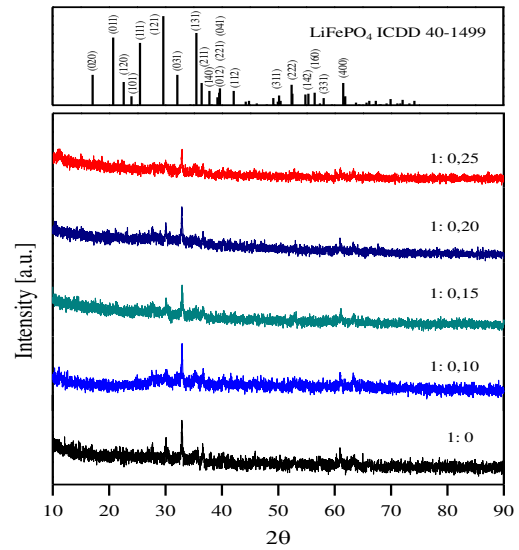
Gambar 4. Morfologi (kiri) dan distribusi ukuran (kanan) partikel pada laju alir gas pembawa (a) 1, (b) 2 dan (c) 3 liter/menit



Gambar 5. Grafik X-Ray diffraction pada beberapa laju alir gas pembawa

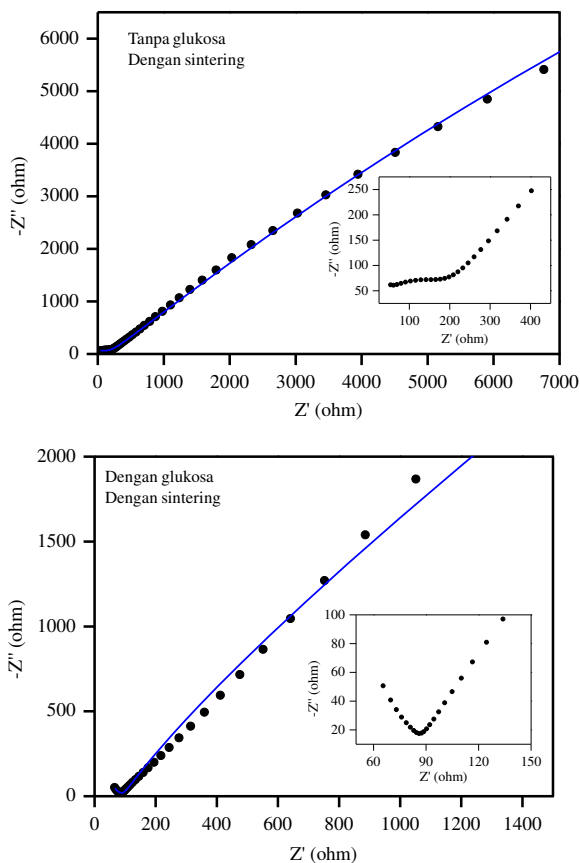


Gambar 6. Hasil analisa SEM dengan perbandingan mol LiFePO₄:glukosa sebesar (a) 1:0, (b) 1:0,1, (c) 1:0,15 dan (d) 1:0,20



Gambar 7. Hasil analisa X-Ray Diffraction dengan berbagai perbandingan mol LiFePO₄:glukosa

Pada analisa pengaruh konsentasi glukosa ditetapkan besar laju alir LPG sebesar 0,5 liter/menit, laju alir oksidizer 2,5 m³/jam dan laju alir gas pembawa sebesar 1 liter/menit. Berdasarkan Gambar 7 dan Gambar 8 dari hasil analisa SEM dan X-Ray Diffraction. Partikel yang diperoleh memiliki morfologi bulat halus dan polidisperse. Semakin besar konsentrasi glukosa semakin banyak partikel yang berbentuk serbuk. Pada analisa X-Ray Diffraction, bertambahnya glukosa menurunkan kristalinitas dari partikel. Bertambahnya glukosa sebagai sumber karbon menyebabkan semakin bertambah pula kadar karbon. Karbon bersifat amorf, sehingga penambahan karbon akan mengurangi kristalinitas dari partikel.



Gambar 8. Hasil analisa EIS. LiFePO_4 tanpa glukosa (atas), LiFePO_4 dengan glukosa (bawah) pada laju alir gas pembawa 1 L/menit.

Gambar 8 adalah grafik uji EIS. Melalui grafik tersebut, didapatkan koefisien difusivitas LiFePO_4 tanpa glukosa sebesar $8,59888 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ sedangkan koefisien difusivitas LiFePO_4 dengan glukosa 0,25% sebesar $3,36236 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Jika dibandingkan dengan koefisien difusivitas yang dihasilkan oleh Gao (2013) sebesar $1,04 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, maka koefisien difusivitas yang dihasilkan dalam penelitian ini tanpa glukosa menunjukkan nilai 10x lebih besar dan dengan glukosa 100x lebih besar.

4. KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan hal-hal sebagai berikut:

1. Semakin tinggi laju alir gas pembawa suhu pembakaran semakin rendah dan partikel yang terbentuk semakin besar
2. Performa LiFePO_4 terbaik diperoleh ketika ukuran partikel sebesar 159 nm.

3. Penambahan glukosa 0,25% dapat meningkatkan difusivitas ion lithium menjadi $3.36236 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

5. REFERENSI

- Chew, S.Y., Patey, T.J., Waser, O., Ng, S.H., Buchel, R., Tricoli, A., Krumeich, F., Wang, J., Liu, H.K., Pratsinis, S.E., Novak, P., 2008. *Thin Nanostructured LiMn_2O_4 Film by Flame Spray Deposition an In Situ Annealing Method*. Journal of Power Sources, Vol. 189, hal. 449 – 453.
- Hamid, N.A., Wennig, S., Hardt, S., Heinzl, A., Schulz, C., Wiggers, H. 2012, *High-capacity Cathodes for Lithium-ion Batteries from Nanostructured LiFePO_4 Synthesized by Highly-flexible and Scalable Flame Spray Pyrolysis*. Journal of Power Sources, Vol. 216, hal. 76 – 83.
- Konarova, M. & Taniguchi, I., 2008, *Preparation of LiFePO_4/C Composite Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis Followed by Heat Treatment and Their Electrochemical Properties*, Materials Research Bulletin, 43, 3305–3317
- Song, M.S., Kang, Y. M., Kima, J. H., Kima, H. S., Kima, D. Y., Kwon, H. S., Lee, J. Y., 2007, *Simple and fast synthesis of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ composite for lithium rechargeable batteries by ball-milling and microwave heating*, Journal of Power Sources, 166, 260–265
- Strobel, R. & Pratsinis, S. E., 2007, *Flame Aerosol Synthesis of Smart Nanostructured Materials*, Journal of Materials Chemistry, Vol. 17, 4743–4756
- Wang, W. N., Purwanto, A., Lenggoro, I.W., Okuyama, K., Chang, H., Jang, H.D., 2008, *Investigation on the Correlations between Droplet and Particle Size Distribution in Ultrasonic Spray Pyrolysis*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 1650–1659
- Waser, O., Buchel, R., Hintennach, A., Novak, P., Pratsinis, S.E., 2011, *Continuous Flame Aerosol Synthesis of Carbon-*

- coated Nano-LiFePO₄ for Li-ion Batteries*”, *Journal of Aerosol Science*, 42, 657–667
- Widiyastuti. 2008. *Control of Particle Morphologies and Characteristics in Aerosol Processes*, Thesis Doktor, Hiroshima University, Hiroshima
- Widiyastuti, Hidayat, D., Purwanto, A., Iskandar, F., Okuyama, K., 2010, ”*Particle dynamics simulation of nanoparticle formation in a flame reactor using a polydispersed submicron-sized solid precursor*”, *Chemical Engineering Journal*, 158, 362–367
- Widiyastuti, Purwanto, A., Wang, W.N., Iskandar, F., Setyawan, H., Okuyama, K., 2009, ”*Nanoparticle Formation Through Solid-Fed Flame Synthesis: Experiment and Modeling*”, *AIChE Journal*, Vol. 55, No. 4, 885–895
- Widiyastuti, Wang, W.N., Lenggoro, I.W., Iskandar, F., Okuyama, K., 2007, ”*Simulation and Experimental Study of Spray Pyrolysis of Polydispersed Droplets*”, *Journal of Materials Research*, Vol. 22, No. 7, 1888-1989
- Yang, K., Lin, Z., Hu, X., Deng, Z., Suo, J. 2011. *Preparation and Electrochemical Properties of a LiFePO₄/C Composite Cathode Material by a Polymer – Pyrolysis – Reduction Method*. *Electrochimica Acta*, Vol. 56, hal. 2941 – 2946.
- Zhang, Y., Huo, Q., Du, P., Wang, L., Zhang, A., Song, Y., Lv, Y., Li, G. 2012. *Advances in New Cathode Material LiFePO₄ for Lithium Ion Batteries*. *Synthetic Metals*. Vol. 162, hal. 1315 – 1326.