



Jenis Artikel: *orginal research*

Analisis Suhu Sintering Material Katoda LiFePO_4 dengan Alat Diferential Thermal Analysis (DTA) -Termogravimetrik (TGA)

Desty Anggita Tunggadewi¹,

¹Universitas Nasional

Corresponding e-mail: anggita.dat@gmail.com

KATA KUNCI: suhu sintering, material katoda, sol-gel, endotermik, eksotermik

Diterima: 19 Mei 2020

Direvisi: 19 Mei 2020

Diterbitkan: 1 Juli 2020

Terbitan daring: 1 Juli 2020

ABSTRAK. Analisis termal pada material katoda litium fero fosfat baterai isi ulang sangatlah penting untuk mengetahui suhu sintering yang akan digunakan untuk sintesis material. Proses homogenisasi bahan penyusun material katoda litium fero fosfat baterai isi ulang dilakukan dengan metode *based solution*. Metode *based solution* adalah sintesis material aktif dengan mencampurkan material awal dengan pelarut, sehingga reaksi yang terjadi antara material awal lebih sempurna dan menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil, kemurnian yang lebih tinggi, lapisan karbon yang lebih homogen. Metode *based solution* yang dipilih adalah metode *sol gel*. Pelarut yang paling banyak digunakan adalah akuades. Metode *sol-gel* terbukti efektif dengan terbentuknya fasa litium fero fosfat. Fasa mulai terbentuk pada suhu di atas 440°C dari hasil uji TGA yaitu masa bahan cenderung stabil. Grafik DTA terjadi reaksi eksotermik terlihat mulai pada suhu 440°C . Hal ini bisa disimpulkan bahwa pada suhu tersebut mulai terbentuk fasa LiFePO_4 sebagai penggabungan dari material awal yang telah terdekomposisi. Hasil uji DTA-TGA diperoleh informasi bahwa, sintesis material katoda LiFePO_4 bisa dilakukan dengan variasi suhu sintering di atas 440°C supaya proses endotermik dan eksotermik sudah tidak terjadi.

1. Pendahuluan

Karakter fisika dan kimia dari bahan aktif dapat diketahui dengan analisis termal. Salah satu sifat fisika yang bisa diketahui dengan analisis termal adalah perubahan massa dari unsur oksigen dan air dari bahan aktif karena proses dekomposisi pada suhu tertentu. Lebih dari pada itu, pada klasifikasi ilmu zat padat analisis termal dapat memberikan informasi tentang pembentuka fasa bahan aktif (Dominko dkk, 2005).

Analisis termal metode termogravimetrik (TGA) memberikan informasi tentang perubahan massa dari bahan aktif yang digambarkan dengan parameter suhu dan waktu. Teknik diferensial termal (DTA) adalah analisis termal dengan membandingkan suhu sampel bahan aktif dengan suhu referensi. Apabila tidak terjadi perubahan reaksi maka antara suhu sampel bahan aktif dengan suhu referensi akan sama. Sebaliknya suhu sampel bahan aktif dengan suhu referensi akan berbeda jika terdapat reaksi fisika atau kimia. Jika terjadi reaksi endotermik maka suhu sampel bahan aktif berada di bawah suhu referensi, sedangkan jika terjadi reaksi eksotermik maka suhu sampel bahan aktif berada di atas suhu referensi (Park dkk, 2010).

Material katoda baterai sekunder yang sedang banyak dikaji adalah litium fero fosfat dengan struktur kristal *olivine*. Struktur LiFePO_4 terdiri dari FeO_6 dan LiO_6 oktahedral pada bidang 4c dan 4a, PO_4 tetrahedral pada bidang 4c. FeO_6 dan PO_4 saling berhubungan satu sama lain membentuk sudut dan terdapat oksigen di antaranya pada bidang b-c. PO_4 tidak saling berikatan satu sama lain. FeO_6 saling berikatan pada sudutnya di bidang b-c. LiO_6 membentuk rantai panjang pada bidang b dan PO_4 berikatan dengan satu FeO_6 dan dua LiO_6 . Ikatan kovalen yang kuat antara P dan O mengakibatkan struktur kristal LiFePO_4 stabil pada suhu tinggi (Wu dkk, 2011).

Bahan yang digunakan untuk membentuk litium fero fosfat adalah Li_2CO_3 dengan suhu dekomposisi 720°C , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ suhu dekomposisi $203\text{-}205^\circ\text{C}$, $\text{FeC}_2\text{H}_2\text{O}_2$ dengan suhu dekomposisi 380°C (Triwibowo, J. 2010).

Mencermati uraian di atas tentang TGA-DTA, analisis termal pada litium fero fosfat penting untuk mengetahui suhu sintering yang akan digunakan untuk sintesis material katoda baterai sekunder litium. Proses homogenisasi bahan penyusun material katoda baterai sekunder litium fero fosfat dilakukan dengan metode *based solution*. Metode *based solution* adalah sintesis material aktif dengan mencampurkan material awal dengan pelarut, sehingga reaksi yang terjadi antara material awal lebih sempurna dan menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil, kemurnian yang lebih tinggi, lapisan karbon yang lebih homogen. Pelarut yang paling banyak digunakan adalah akuades.

2. Metode Penelitian

Bahan Penelitian

Material katoda LiFePO_4 dibuat dengan metode *sol-gel* dari bahan serbuk yaitu: Li_2CO_3 sebagai material awal untuk sumber Li, $\text{FeC}_2\text{H}_2\text{O}_2$ sebagai material awal untuk sumber Fe, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sebagai material awal untuk sumber P. Sumber karbon yang digunakan adalah citric acid dan PEG.

Prosedur Penelitian

Metode sintesis material aktif katoda LiFePO_4 dilakukan dengan metode *based solution*. Proses sintesisnya dilakukan dengan mencampurkan material awal dan pelarut, sehingga reaksi yang terjadi antara material awal lebih sempurna dan menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil, kemurnian yang lebih tinggi, lapisan karbon yang lebih homogen. Pelarut yang paling banyak digunakan adalah akuades, tetapi ada juga yang

menggunakan pelarut organik yaitu mensintesis litium fero fosfat dengan etilen glikol sebagai pelarutnya (Yang dkk, 2011)

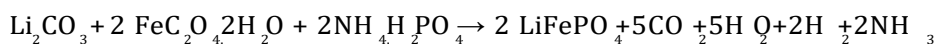
Salah satu metode *based solution* yang efektif adalah metode *sol-gel*. Metode *sol-gel* terdiri dari prekursor yaitu campuran material awal yang dicampur dengan akuades menggunakan perbandingan tertentu dimana akan terbentuk *koloid* stabil dari partikel padatan pada pelarut. *Koloid* kemudian akan terbentuk *gel* dengan pencampuran pada suhu tertentu di bawah 100°C selama waktu tertentu. *Gel* selanjutnya dikeringkan dengan suhu 100°C di dalam oven untuk membentuk *xerogel* yang menunjukkan berkurangnya volume (Sangetta dan La-Graff, 2005). Hasil akhir serbuk diperoleh dengan perlakuan panas (kalsinasi) untuk menghilangkan unsur-unsur organik seperti air dari permukaan pori-pori serbuk. Metode *sol-gel* efektif untuk mendapatkan serbuk material katoda litium fosfat yang homogen. Sintesis *sol-gel* terbilang murah, membutuhkan energi rendah karena suhu sintesis yang tidak terlalu tinggi dan waktu yang lebih singkat dibandingkan dengan metode *solid state*. Serbuk yang dihasilkan dapat dikontrol dengan stoikiometrinya, kemurnian tinggi, struktur yang seragam, dan ukuran yang sangat kecil (Kwon dkk, 2004).

Sintesis material katoda menggunakan metode *sol-gel* menghasilkan material berpori dari menguapnya pelarut saat dipanaskan pada suhu tertentu. Kehadiran pori-pori ini tidak hanya meningkatkan luas area permukaan yang mempermudah pergerakan elektron, tetapi juga memperpendek jalur transportasi litium dalam suatu material katoda. Struktur yang berpori efektif untuk mendapatkan konduktivitas listrik yang baik (Wang dkk, 2007).

Pengujian bahan aktif hasil sintesis dianalisis menggunakan TGA dan DTA. TGA bertujuan mengetahui suhu dekomposisi bahan aktif, sehingga akan diperoleh jangkauan suhu terbentuknya fasa yang diinginkan. Data yang dihasilkan berupa kurva massa terhadap waktu maupun temperatur. DTA bertujuan mengetahui proses endotermik dan eksotermik yang terjadi pada bahan aktif. Data yang dihasilkan berupa kurva suhu dan perubahan suhu.

3. Hasil dan Pembahasan

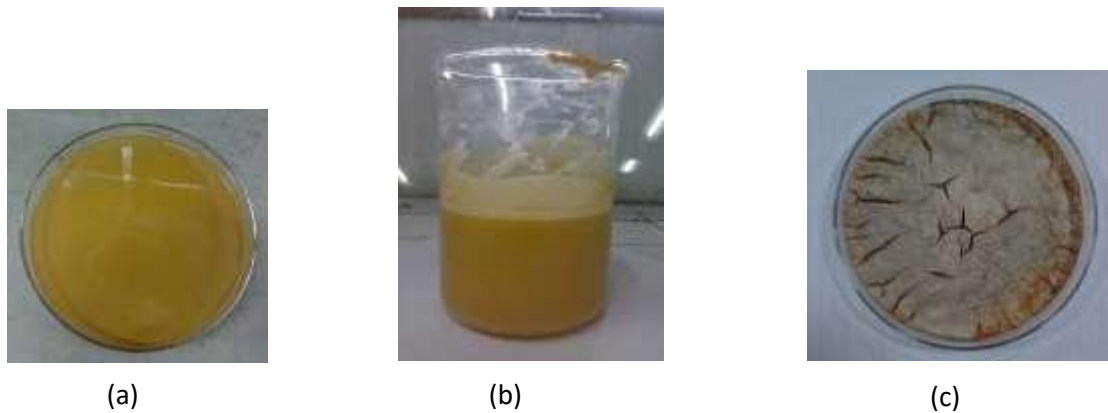
Bahan awal berupa Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dengan reaksi kimia,



Penyetaraan reaksi kimia bertujuan untuk mendapatkan reaksi yang setara antara raksi awal dan ahir. Massa Li_2CO_3 sebagai acuan yaitu 26,65 gram, selanjutnya perhitungan stoikiometri dari reaksi kimia diperoleh massa bahan yang diperlukan yaitu 26,65 gram Li_2CO_3 , 129,76 gram $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 82,90 gram $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Penambahan sumber karbon asam sitrat 16,20 gram dan *polietyleneglycol* (PEG) 8,73 gram.

Jumlah efektif sumber karbon yang dapat ditambahkan pada material aktif katoda adalah sebesar 4 wt %. Sumber karbon ini dimaksudkan untuk membentuk pori dan jalur elektron pada material katoda sehingga dapat meningkatkan konduktivitas elektronik material katoda. (Triwibowo, 2010).

Hasil campuran serbuk awal material katoda ditunjukkan pada Gambar 1. Campuran serbuk material awal yang berupa *koloid* kemudian dipanaskan menggunakan tungku pemanas selama 2 jam pada suhu 80°C dan menghasilkan gel. *Gel* selanjutnya dikeringkan dengan suhu 100°C di dalam oven untuk membentuk *xerogel*.



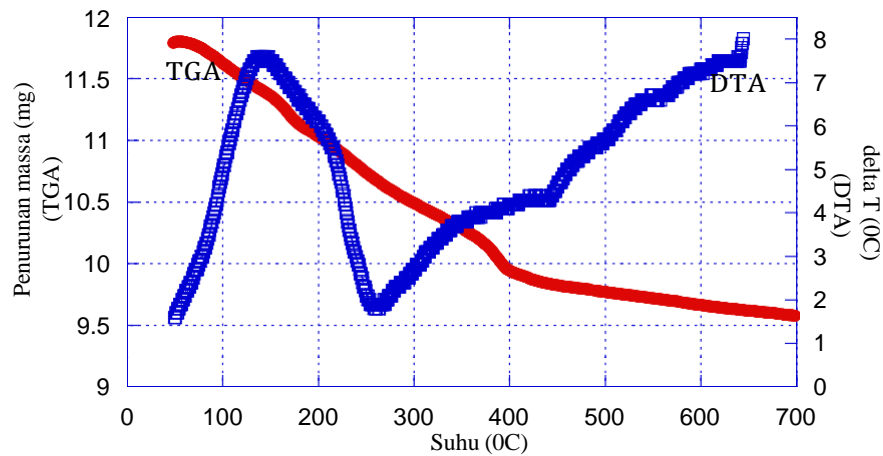
Gambar 1. (a) Campuran material awal berupa *koloid*, (b) *Gel* dari *koloid* yang dihasilkan dari proses pencampuran menggunakan *magnetic stirrer* dan dipanaskan selama 2 jam pada suhu 80°C , (c) *xerogel* dari *gel* yang dikeringkan menggunakan oven selama 24 jam pada suhu 100°C

Xerogel digerus manual menggunakan *mortar* dan *pestle* selanjutnya dikalsinasi 320°C selama 10 jam sehingga diperoleh serbuk yang bebas dari uap air dan bahan organik lainnya. Prekursor serbuk sebelum proses kalsinasi berwarna kuning kecoklatan dan lembab, setelah dikalsinasi serbuk berubah warna menjadi abu-abu. Gambar.2 menunjukkan serbuk sebelum dan sesudah dikalsinasi.



Gambar 2. (a) Prekursor material berupa serbuk sebelum kalsinasi (b) sesudah kalsinasi

Prekursor material hasil kalsinasi kemudian digerus manual menggunakan *mortar* dan *pastle*. Selanjutnya prekursor diayak menggunakan ayakan dengan ukuran 100 *mesh*. Jangkauan suhu sintering bisa ditentukan dengan menganalisis prekursor material menggunakan DTA-TGA. Hasil analisis DTA-TGA diperlihatkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Analisis termal DTA-TGA prekursor LiFePO_4 menggunakan gas N_2 pada kecepatan pemanasan $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Grafik DTA-TGA menjelaskan proses terbentuknya fasa LiFePO_4 . Pada rentang suhu $50 - 380^\circ\text{C}$, $380 - 440^\circ\text{C}$ dan di atas 440°C terlihat perubahan massa material katoda. Rentang suhu $50 - 380^\circ\text{C}$ pada grafik TGA terlihat terjadi pengurangan massa material katoda sebesar $11,78 - 10,12$ mg sampel uji. Pengurangan massa terjadi karena zat-zat organik dari material awal termasuk zat-zat organik dari sumber karbon berupa asam sitrat dan PEG mulai terurai. Selanjutnya, pada suhu 100°C terjadi pelepasan unsur organik seperti uap air dan CO_2 yang terkandung pada bahan awal. Pada suhu 260°C terjadi reaksi endotermik yang terlihat dari grafik DTA, yaitu terjadinya proses dekomposisi material $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ karena titik lelehnya 205°C (Oktavia, 2019).

Serbuk bahan $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ terdekomposisi pada rentang suhu $380 - 440^\circ\text{C}$, ditunjukkan dengan adanya pengurangan masa sebesar $10,12 - 9,83$ mg yang terlihat dari grafik TGA. Selain itu, terjadi proses karbonisasi, yaitu pemecahan bahan-bahan organik dari sumber karbon asam sitrat dan PEG menjadi karbon. Pengurangan massa pada suhu di atas 440°C dari grafik TGA tidak signifikan, sementara dari grafik DTA terlihat terjadi reaksi eksotermik terlihat mulai pada suhu 440°C . Hal ini dapat disimpulkan bahwa pada suhu tersebut mulai terbentuk fasa LiFePO_4 sebagai penggabungan dari material awal yang telah terdekomposisi.

Wang dkk, (2007) pada penelitiannya dalam mensintesis material katoda LiFePO_4 dengan metode *solution state* melaporkan nilai suhu terbentuknya fasa LiFePO_4 yaitu 425°C . Namun dengan naiknya suhu, grafik DTA menurun sampai pada suhu 650°C baru kemudian konstan, demikian juga TGA terlihat konstan tidak terjadi pengurangan massa sampai suhu di atas 750°C . Hal ini menunjukkan terbentuknya fasa LiFePO_4 dengan sempurna pada cakupan suhu tersebut.

Sanchez dkk, (2006) menyatakan hal serupa pada sintesis dan karakterisasi material katoda LiFePO_4 dengan metode *sol-gel*, hasil uji DTA/TGA dan DSC menunjukkan bahwa pada suhu $373,7$ K setara dengan 464°C muncul reaksi eksotermik. Fasa LiFePO_4 akan terbentuk di atas suhu 464°C .

4. Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian ini adalah sintesis material katoda melalui metode *sol-gel* terbukti efektif dengan terbentuknya fasa litium fero fosfat. Pada suhu di atas 440°C terjadi reaksi eksotermik dan pengurangan massa yang tidak signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu tersebut mulai terbentuk fasa LiFePO_4 sebagai penggabungan dari material awal yang telah terdekomposisi. Dari hasil uji DTA-TGA diperoleh

informasi bahwa, sintesis material katoda LiFePO_4 bisa dilakukan dengan variasi suhu pemanasan bervariasi di atas suhu 440°C supaya proses endotermik dan eksotermik sudah tidak terjadi lagi.

Ucapan Terimakasih

Kami mengucapkan terimakasih kepada tim laboratorium Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) yang telah membantu proses penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Dominko, R., Goupil, J. M., Bele, M., Gaberscek, M., Remskar, M., Hanzel, D and Jamnik, J., 2005, Impact of LiFePO_4/C Composites Porosity on Their Electro-chemical Performance, *Journal of The Electrochemical Society.*, 152, A858-A863.
- Kwon, S.J., Kim, C.W., Jeong, W.T., Lee, K.S., 2004, Synthesis And Electrochemical Properties Of Olivine LiFePO_4 As a Cathoda Material Prepared By Mechanical Alloying, *Journal of Power Sources.*, 137, 93-99.
- Oktavia, A.2019. Pembuatan dan Karakterisasi LiMnPO_4 Dengan Metode Solid State Reaction Untuk Katoda Baterai Ion Lithium. Thesis. Departemen Pasca Sarjana Ilmu Fisika, Fakultas MIPA, USU. Medan.
- Park, M., Zhanga,X., Chunga, M., Less, G.B., Sastry, A.M., 2010, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources.*, 195, 7904-7929.
- Sanchez, M.A.E., Brito,G.E.S., Fantini, M.C.A., Goya, G.F., Matos, J.F., 2006, Synthesis And Characteristic Of LiFePO_4 Prepared By Sol-Gel Technique, *Solid State Ionik.*, 177,497-50.
- Sangetta, D dan La-Graff, J.R., 2005, Inorganic Materials Chemistry Desk Reference, *CRC Press*, 2nd edition., Florida, USA.
- Triwibowo, J., 2010. Rekayasa Bahan $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{Mn}_x\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ sebagai Katoda Solid Polymer Battery (SPB) Lithium, *Tesis*, Program Studi Magister Ilmu Bahan Fakultas Teknik UI, Jakarta.
- Wang, C. dan Hong, J., 2007, Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO_4 Cathode Materials, *Electrochemichal and Solid-State Letters.*, 10, 65-69.
- Wu, B., Ren,Y., Li, N., 2011, *LiFePO₄ Cathode Material*, School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, China.
- Yang, S., Song, Y., Zavalij, P.Y., Whittingham, M.S., 2011, Hydrothermal Synthesis Of Lithium Iron Phosphate, *Electrochemistry Communications.*, 8, 442-448.