

KONDISI OPTIMUM *FLAME ASSISTED SPRAY PYROLYSIS* PADA PEMBUATAN *LITHIUM IRON PHOSPHATE (LiFePO₄)* SEBAGAI MATERIAL KATODA BATERAI LITHIUM ION

Edy Suryono^{1*}, Bambang Margono¹, Y. Yulianto Kristiawan¹
¹Program Studi Teknik Mesin, Akademi Teknologi Warga Surakarta
*Email : qwedys@yahoo.com

Abstrak

Baterai lithium ion merupakan jenis baterai yang banyak dipakai di gadget dan kendaraan listrik saat ini. Baterai lithium berbahan LiFePO_4 bersifat stabil pada temperatur tinggi dan harga relatif lebih murah dibanding baterai lithium berbahan kobalt (LiCoO_2). Konduktivitas elektrik yang rendah dan difusi Li^+ yang lambat di antarmuka merupakan kelemahan dari LiFePO_4 . Hal tersebut dapat diatasi dengan pengecilan ukuran partikel menjadi ukuran nanometer.

Flame Assisted Spray Pyrolysis (FASP) merupakan proses produksi memanfaatkan penyemprotan larutan prekursor ke dalam api (*flame*) di atas nozzle atomisasi, sehingga menghasilkan partikel berupa serbuk. Larutan prekursor LiFePO_4 dibuat dengan cara mencampur larutan $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, dan $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ perbandingan ratio mol 1:1:1 dengan pelarut HNO_3 1M. Larutan prekursor di masukkan ke dalam syringe pump, kemudian larutan di umpankan ke alat FASP dengan parameter laju prekursor, laju gas LPG dan laju gas N_2 .

Hasil produk terbanyak pada parameter laju prekursor 80 ml/jam yaitu sebesar 2.476 g/jam. Karakteristik partikel yang dihasilkan berupa partikel dengan struktur amorf, selanjutnya dikalsinasi pada suhu 700 °C selama 4 jam untuk mendapatkan struktur kristal dari LiFePO_4 . Hasil uji SEM memperlihatkan morfologi partikel berbentuk bulat dengan ukuran rata-rata terkecil pada laju alir prekursor 80 ml/jam sebesar 1.467 μm .

Kata kunci: FASP, lithium ion, nanopartikel, prekursor

1. PENDAHULUAN

Baterai lithium atau yang sering disebut baterai Li-ion adalah baterai yang sering digunakan pada *gadget* di jaman sekarang. Dinamakan baterai lithium karena lithium adalah komponen utama pada baterai lithium. Ion lithium yang menggerakkan baterai lithium. (Purwaningsih, 2012)

LiFePO_4 adalah salah satu material katoda yang memiliki segudang kelebihan. Senyawa ini bersifat stabil pada temperatur tinggi, salah satu komponen yaitu besi yang mudah diperoleh, LiFePO_4 pun relatif lebih murah dibandingkan material katoda lainnya (Priyanto, 2011). Konduktivitas elektrik yang rendah dan difusi Li^+ yang lambat di antarmuka merupakan kelemahan dari LiFePO_4 . Hal tersebut dapat diatasi dengan pengecilan ukuran partikel menjadi ukuran nanometer.

Metode untuk membentuk nanopartikel yaitu *sol gel methode*, *co-precipitation*, *flame spray pyrolysis*, *mikroemulsi*, *flame assisted spray pyrolysis*, dan masih banyak lagi metode lainnya (Fernandez, 2011). *Flame Assisted Spray Pyrolysis* adalah salah satu metode yang tidak memerlukan biaya mahal, efektif digunakan untuk produksi dalam jumlah yang banyak, produk dalam kemurnian tinggi, keseragaman bentuk yang merata, dan ukuran partikel rata-rata 10-20nm (Rudin, 2011).

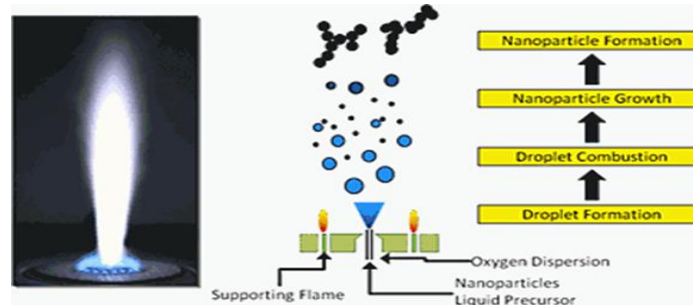
Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan parameter yang optimum dalam memproduksi partikel *lithium iron phosphate* menggunakan metode *Flame Assisted Spray Pyrolysis*.

1.1. KAJIAN PUSTAKA

Metode yang digunakan untuk membentuk nanopartikel yaitu *sol gel methode*, *co-precipitation*, *flame spray pyrolysis*, *mikroemulsi*, *flame assisted spray pyrolysis*, dan masih banyak lagi metode lainnya (Fernandez, 2011), *ultrasonic spray pyrolysis*, *Nozzle spray pyrolysis* (Jüstel 2012), dan *flame assisted spray pyrolysis* (Rudin, 2013). *Flame Assisted Spray Pyrolysis* adalah salah satu metode yang tidak memerlukan biaya mahal, efektif digunakan untuk produksi dalam

jumlah yang banyak, produk dalam kemurnian tinggi, keseragaman bentuk yang merata, dan ukuran partikel rata-rata 10-20nm (Rudin, 2011).

Flame Assisted Spray Pyrolysis merupakan salah satu metode pembuatan nanopartikel yang memanfaatkan atomisasi atau penyemprotan larutan kedalam api (*flame*) di atas nozel atomisasi dan akan menghasilkan partikel berupa serbuk. (Rudin, 2013), gambar 1.



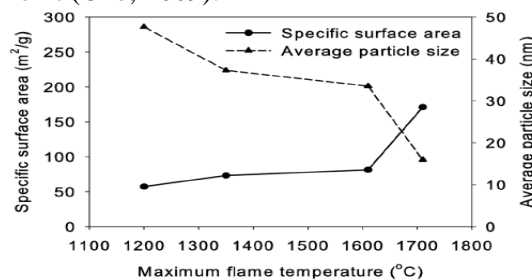
Gambar 1. Skema Pembentukan Partikel Metode *Flame Assisted Spray Pyrolysis*

Prinsip metode *Flame Assisted Spray Pyrolysis* (FASP) yaitu laju alir gas pembawa (*carrier gas*) mendorong droplet menuju reaktor, *spray* berfungsi sebagai penyemprot larutan dalam bentuk *droplet* yang telah teratomisasi. Sistem pembakaran berfungsi untuk menghilangkan pelarut sehingga terbentuk partikel padatan dan mempercepat oksidasi, dan sistem penangkapan dan penyaringan partikel menggunakan *bag filter*. (Santoso, 2012)

Faktor yang mempengaruhi ukuran partikel pada proses *Flame Assisted Spray Pyrolysis* adalah :

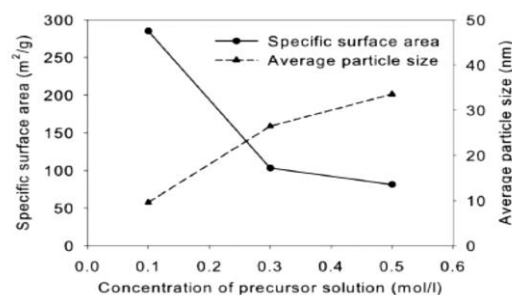
1. Temperatur api

Pada Gambar 2 menunjukkan semakin tinggi temperatur api maka material yang dihasilkan makin berstruktur nano. Penelitian ini dilakukan untuk mendapatkan material nanosilika (SiO_2) dengan *tetraethylorthosilicate* (TEOS) sebagai *bahan baku* dengan konsentrasi 0,5 M. Variasi temperatur yang digunakan yaitu 1200°C, 1350°C, 1610°C, dan 1710°C dengan mengontrol laju aliran gas H_2 dari 3 sampai 6 L/menit (Cho, 2009).



Gambar 2. Pengaruh Temperatur Api Terhadap Ukuran Partikel Nanosilik

2. Konsentrasi precursor

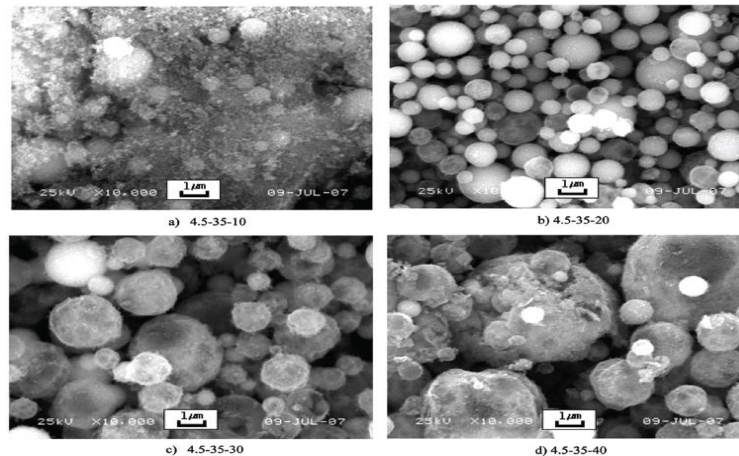


Gambar 3. Pengaruh Konsentrasi Precursor Terhadap Ukuran Partikel

Gambar 3 dapat dilihat bahwa semakin rendah konsentrasi *precursor* maka material yang dihasilkan makin berstruktur nano. Penelitian dilakukan oleh Cho, dkk (2009) untuk mendapatkan material nanosilika (SiO_2) dengan *tetraethylorthosilicate* (TEOS) sebagai *bahan baku* dengan variasi konsentrasi 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; dan 0,5 M dan temperatur 1610°C. (Cho, 2009)

3. Waktu kontak dengan api

Pengaruh waktu kontak dengan api melalui pengaturan debit gas pembawa *precursor* (*carrier gas*) dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh Waktu Kontak Api Melalui Variasi Laju Aliran Fuel, Oxidizer, dan Carrier Gas Terhadap Ukuran Partikel Hydroxyapatite

Gambar 4 terlihat jelas bahwa pengaruh peningkatan laju aliran *carrier gas* dari 10 L/menit sampai 40 L/menit dapat menyebabkan material berstruktur mikro. Hal ini disebabkan semakin tinggi laju aliran gas pembawa akan mengurangi waktu kontak dengan api sehingga sebagian *precursor* mengalami evaporasi tidak sempurna di dalam api yang akan menyebabkan material masih berstruktur mikro. (Cho, 2008)

LiFePO_4 memiliki struktur tiga dimensi yang berisi jalur untuk ion lithium. Kelemahan pada LiFePO_4 adalah pada kerapatan arus yang buruk karena kapasitas densitas arus *reversible* tinggi. Ketidakmampuan pemakaian tingkat tinggi pada LiFePO_4 berhubungan dengan konduktivitas elektrik yang rendah dan difusi Li^+ yang lambat di antarmuka. Difusi Li^+ di antarmuka LiFePO_4 menyebabkan konsentrasi Li^+ yang bergerak melalui antarmuka menurun, sehingga tidak cukup untuk mempertahankan arus dan dengan demikian menyebabkan penurunan kapasitas dengan cepat. (Gunawan, 2012).

Konduktivitas elektrik yang rendah dan difusi Li^+ yang lambat dapat diatasi dengan pengecilan ukuran partikel. (Hamid, 2012). Pengecilan ukuran partikel hingga berukuran nanometer dapat menggunakan berbagai macam metode. Metode yang paling efektif adalah dengan *Flame Assited Spray Pyrolysis* karena biaya murah, produk dalam kemurnian tinggi, keseragaman bentuk yang merata, dan ukuran partikel rata-rata 10-20nm. (Rudin, 2011). Nanopartikel LiFePO_4 yang dihasilkan menggunakan metode *Flame Assited Spray Pyrolysis* dapat meningkatkan konduktivitas elektrik dan mempercepat difusi Li^+ . (Hamid, 2012)

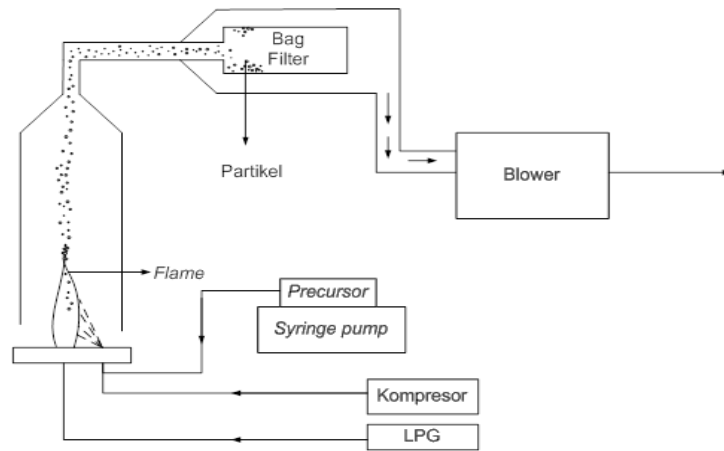
2. METODOLOGI

2.1. BAHAN DAN PERALATAN

Dalam penelitian ini bahan utama yang digunakan adalah meliputi: $\text{LiO.H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, HNO_3 , Aquadest dan Ethanol absolute. Sedangkan peralatan yang digunakan adalah Alat *Flame Assited Spray Pyrolysis*, gelas ukur, *Magnetic Stirrer*, Pipet volume, Cawan porselin, dan *Furnace*.

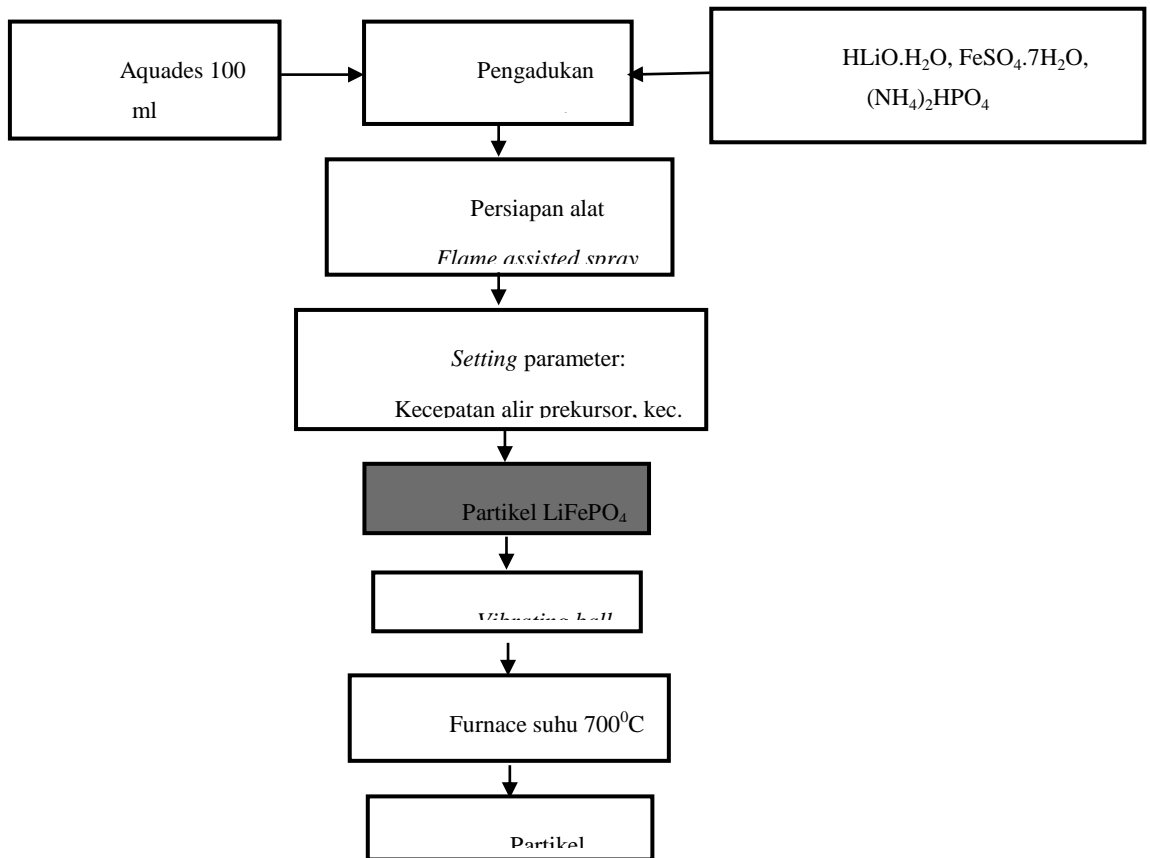
2.2. METODE

Dalam penelitian ini, terdapat beberapa tahapan yang dimulai dengan pembuatan larutan prekursor, instalasi alat *flame assisted spray pyrolysis*, pengujian XRD dan SEM serta analisis data. Gambar 5 menunjukkan rangkaian alat *flame assisted spray pyrolysis*.



Gambar 5. Rangkaian Alat *Flame Assisted Spray Pyrolysis*

Adapun langkah-langkah dalam penelitian ini ditunjukkan pada gambar 6.



Gambar 6. Proses pembuatan katoda dengan FASP

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Hasil

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan nanopartikel LiFePO_4 yang digunakan untuk material katoda baterai lithium ion. Nanopartikel LiFePO_4 dihasilkan dengan menggunakan metode FASP. Parameter operasi pada alat FASP dapat dilihat pada tabel 1.

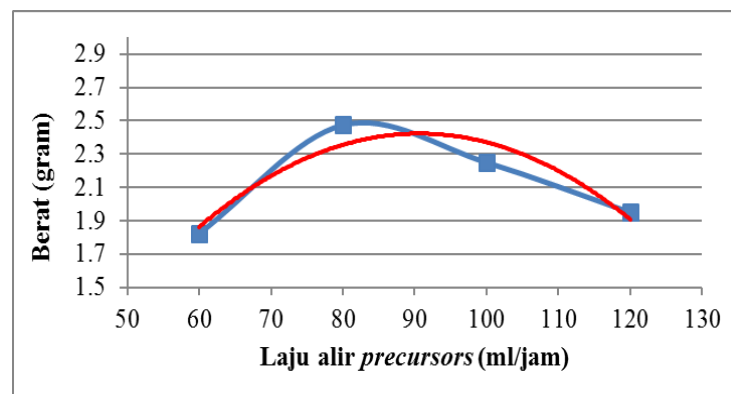
Tabel 1. Kondisi Operasi dan hasil partikel

| o | Laju alir precursor (ml/jam) | Laju alir N2 (l/mnt) | Laju alir LPG (l/mnt) | Volume (ml) | Berat (gram) |
|---|------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------|--------------|
| | 60 | 3,5 | 1 | 60 | 1,823 |
| | 80 | 3,5 | 1 | 60 | 2,476 |
| | 100 | 3,5 | 1 | 60 | 2,250 |
| | 120 | 3,5 | 1 | 60 | 1,949 |

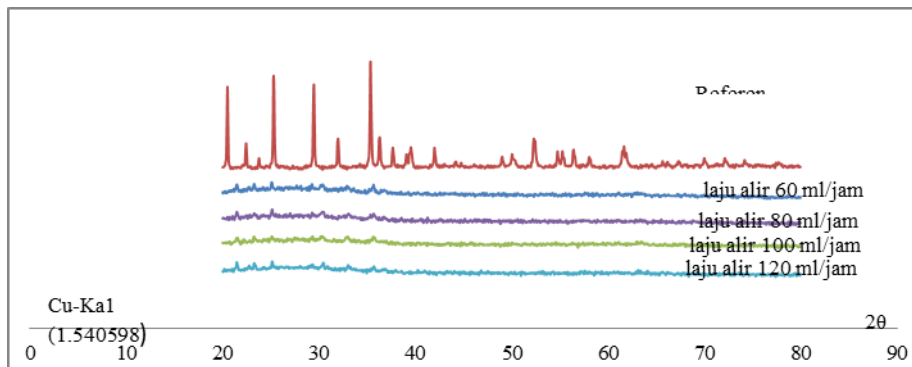
Variabel yang digunakan adalah nilai kecepatan aliran bahan (*precursor*) dan parameter lainnya diatur dengan nilai yang sama. Sehingga diharapkan mendapatkan parameter operasional yang optimal. Dari tabel di atas ditunjukkan bahwa pada laju alir precursor 60 ml/jam menghasilkan partikel lebih sedikit dibandingkan pada laju alir yang lain hal ini terjadi kemungkinan dikarenakan *bag filter* berukuran 10 mikrometer, sehingga banyak material yang tersedot oleh blower. Temperatur flame saat percobaan sekitar 600 ° C - 700 ° C dan konsentrasi precursor 0,86 M. Dari tabel di atas menunjukkan larutan precursor 60 ml menghasilkan partikel terbanyak yaitu sebesar 2,476 gram LiFePO₄.

3.2. Pembahasan

Gambar 7 menunjukkan trendline hasil FASP dari laju alir *precursors* terhadap massa partikel. Hasil partikel mengalami peningkatan secara kuantitas dengan laju alir *precursors* 60 ml/jam sampai 80 ml/jam dan mengalami penurunan pada laju alir *precursors* 100 ml/jam dan 120 ml/jam. Hal ini dikarenakan semakin cepat laju alir *precursors* maka proses pengkabutan larutan tidak terjadi dengan sempurna. Hal ini mengakibatkan partikel yang terbentuk dalam ukuran yang cukup besar untuk tidak dapat tersedot oleh *blower* dan tertampung di *bag filter*.

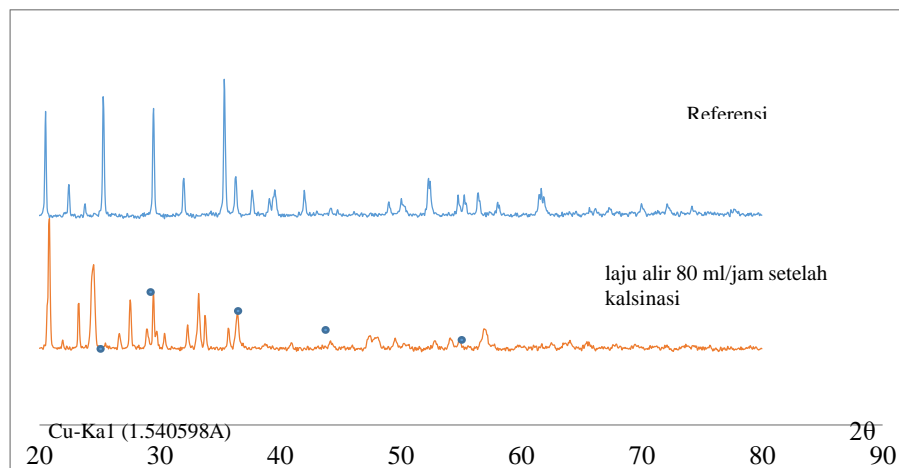


Gambar 7. Grafik antara laju alir precursors dengan massa partikel
 Hasil analisa XRD dari keempat kondisi operasi di atas dapat dilihat pada gambar 8.



Gambar 8. Hasil XRD LiFePO₄ pada keempat Kondisi Operasi

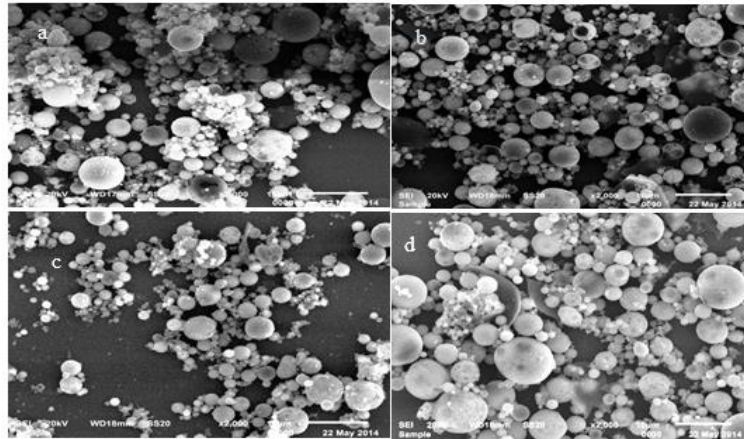
Gambar XRD di atas menunjukkan *peak* yang rendah disebabkan karena partikel hasil FASP masih dalam struktur amorf belum terbentuk struktur kristal. Intensitas pada hasil analisa XRD dapat ditambah dengan proses kalsinasi akan tetapi akan menambah ukuran dari partikel tersebut. Proses kalsinasi dilakukan di dalam furnace selama 4 jam pada suhu 700 ° C dialiri dengan gas N₂. Serbuk nanopartikel LiFePO₄ pada kondisi operasi laju alir precursor 80 ml/jam setelah dikalsinasi dan di analisa XRD hasilnya adalah sebagai berikut :



Gambar 9. Hasil XRD LiFePO₄ setelah proses kalsinasi

Dari hasil XRD sampel pada gambar 9 menunjukkan bahwa intensitas LiFePO₄ lebih tinggi dibanding sebelum dikalsinasi. Tujuan kalsinasi sebenarnya adalah untuk membentuk struktur kristal partikel. Hal ini di buktikan dengan adanya peak yang sangat tajam dibandingkan dengan partikel tanpa kalsinasi. Setelah dibandingkan dengan basis berupa LiFePO₄ standar didapatkan beberapa peak yang identik dengan referensi menunjukkan bahwa LiFePO₄ telah terbentuk dan ada peak yang berbeda menunjukkan bahwa partikel yang dihasilkan belum murni. Fasa kristal yang dihasilkan menurut referensi adalah orthorhombic dengan kepadatan 3.595 g/cm³ yang diketahui menggunakan program Match.

Selain analisa XRD, analisa SEM juga dilakukan untuk mengetahui bentuk dan ukuran partikel bahan. Hasil analisa SEM keempat kondisi operasi di atas dapat dilihat pada gambar



Gambar 10. Hasil Analisa SEM LiFePO₄ untuk Partikel dengan Laju Alir (a) 60 ml/jam, (b) 80 ml/jam, (c) 100 ml/jam, (d) 120 ml/jam

Gambar 10 (a) pada laju alir 60 ml/jam ukuran partikel hampir seragam dan paling kecil yaitu pada 1-2 μm dengan ukuran rata-rata sebesar 1.95 μm . Gambar 10 (b) pada laju alir 80 ml/jam ukuran rata-rata partikel adalah sebesar 1.467 μm . Gambar 10 (c) ukuran rata-rata partikel sebesar 1.785 μm . Sedangkan gambar 10 (d) terlihat sangat mencolok perbedaan ukuran partikelnya dan terlihat ukuran partikel semakin besar. Ukuran rata-rata partikel pada gambar 10 (d) yaitu sebesar 2.232 μm . Fenomena tersebut terjadi karena semakin besar laju alir precursor akan menyebabkan waktu kontak dengan api berkurang maka sebagian precursor mengalami penguapan tidak sempurna yang dapat menyebabkan partikel LiFePO₄ teraglomerasi dan terbentuk partikel dengan ukuran mikro. Sedangkan bentuk partikel dari semua sampel rata-rata adalah sama yaitu berbentuk bulat.

4. KESIMPULAN

Penelitian berbasis teknologi nano dengan metode *flame assisted spray pyrolysis* dalam rangka memproduksi bahan katoda pada baterai lithium ion telah berhasil dilakukan. Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah:

1. Kondisi optimum pada alat FASP adalah dengan parameter kecepatan laju alir *precursor* 80 ml/jam, laju alir gas N₂ 3.5 l/mnt, laju alir gas LPG 1 l/mnt dan volume *precursor* setiap operasi adalah 60 ml. Dimana produk yang dihasilkan sebanyak 2.476 g/jam.
2. Karakteristik partikel kondisi parameter optimum adalah partikel dengan fase struktur amorf, ukuran rata-rata sebesar 1.467 μm , dan bentuknya secara umum adalah bulat.
3. Untuk menghasilkan partikel dengan struktur kristal maka partikel harus dikalsinasi dengan temperatur di bawah titik leleh material.

DAFTAR PUSTAKA

- Cho, J. S., D. S. Jung, dkk., 2008. *Spherical shape hydroxyapatite powders prepared by flame spray pyrolysis* Journal of Ceramic Processing Research Vol. 9, pp.348-352.
- Cho, K., H. Chang, dkk., 2009. *Mechanisms of the formation of silica particles from precursors with different volatilities by flame spray pyrolysis*. Aerosol Science and Technology vol.43, pp.911-920.
- Fernandez, Benny Rio. 2011. *Makalah Sintesis Nanopartikel*. Univ. Andalas Padang.
- Gunawan, Indra dkk. (2012). Pengaruh Penambahan Polilaktat Pada Kinerja Bahan Katoda Komposit LiFePO₄ / C. BIN PTBIN BATAN.
- Hamid, N.A. dkk. 2012. *High-capacity cathodes for lithium-ion batteries from nanostructured LiFePO₄ synthesized by highly-flexible and scalable flame spray pyrolysis*. Journal of Power Sources 216 (2012) 76e83
- Jüstel, Manuela *et al.* 2012. *Synthesis of LiFePO₄ by Ultrasonic and Nozzle Spray Pyrolysis*. Z. Phys. Chem. 226 (2012) 177–183
- Priyanto, Dedy Eka. 2011. *Bergaul dengan Baterai Litium*. www.chemistry.org.

- Purwaningsih, Dyah dan Hari Sutrisno. 2012. *Pengembangan Material $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ Untuk Aplikasi Elektroda Positif Baterai Litium*. UNY : Yogyakarta.
- Rudin, Thomas dkk. *Uniform nanoparticles by flame-assisted spray pyrolysis (FASP) of low cost precursors*. J Nanopart Res. 2011 July ; 13(7): 2715–2725.
- Santoso, Ki Bagus Teguh dan M. Nur Eka Fitriadi. 2012. *Pembuatan Nanopartikel Tungsten Trioksida (WO_3) Menggunakan Proses Flame Assisted Spray Pyrolysis (FASP)*. Laporan Penelitian. UNS : Surakarta.