

PENGARUH PENAMBAHAN POLILAKTAT PADA KINERJA BAHAN KATODA KOMPOSIT LiFePO_4/C

Indra Gunawan

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan
e-mail : gindra@lycos.com

ABSTRAK

PENGARUH PENAMBAHAN POLILAKTAT PADA KINERJA BAHAN KATODA KOMPOSIT LiFePO_4/C . Telah dipelajari penambahan polilaktat dan karbon pada precursor LiFePO_4 untuk mempelajari pengaruhnya pada perilaku komposit LiFePO_4/C . Bahan katoda LiFePO_4 diperoleh dari pengendapan larutan cair $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dan $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. LiFePO_4 diperoleh dicampur dengan polimer *biodegradable PolyLactic Acid (PLA)* pada perbandingan berat yang divariasikan 6 %, 8 %, 10 %, 12 % polimer. *Heat treatment* dilakukan dengan pemanasan satu kali pada 700 °C selama 4 jam. Sifat-sifat kimia-fisis material katoda dianalisis dengan menggunakan *Simultaneous Thermal Analysis (STA)*, *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Scanning Electron Microscope (SEM)* dan *Particle Size Analyzer (PSA)*. Untuk pengukuran konduktivitas dengan menggunakan *High Precision LCRmeter*, komposit katoda disiapkan dengan cara penekanan serbuk LiFePO_4/C dengan alat tekan hidrolik 200 kg/cm². Analisis TG menunjukkan penurunan berat bertahap pada suhu pembentukan LiFePO_4 pada 470 °C dan pirolisis *PLA* sisa terus terjadi pada 600 °C. Sebagian besar sampel memberikan data *XRD* konsisten dengan fase tunggal LiFePO_4 . Hasil *SEM* memperlihatkan distribusi seragam pada kandungan *PLA* 6 % dengan konduktivitas $1,99 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$.

Kata kunci: Metode presipitasi, LiFePO_4 , *PLA*, Komposit, Karakterisasi kimia fisis

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF POLYLACTIDE ADDITION TO THE PERFORMANCE OF LiFePO_4/C COMPOSITE AS CATHODE MATERIALS. The polylactide and carbon addition to LiFePO_4 have been studied to investigate the behavior of LiFePO_4/C composite. The cathode material of LiFePO_4 was prepared by coprecipitation of $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution. The resulting LiFePO_4 was mixed with biodegradable polymer *PLA* in the concentration of 6, 8, 10, 12 % weight of polymer. Heat treatment was done by heating the precursor at 700 °C for 4 hour. The physical chemistry properties of cathode materials analyzed by using *Simultaneous Thermal Analysis (STA)*, *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Scanning Electron Microscope (SEM)* and *Particle Size Analyzer (PSA)* methods. *High Precision LCRmeter* was used to perform conductivity measurement, in which the LiFePO_4/C powder samples were prepared by using 200 kg/cm² hydrolic press. TG analysis inform gradually weight decrease at LiFePO_4 temperature formation of 470 °C and pyrolysis of remaining *PLA* occur at 600 °C. From all samples *XRD* data indicate pure phase of LiFePO_4 . *SEM* image shows the uniform distribution particle of sample with 6 % *PLA* content with conductivity of $1.99 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$.

Keywords : Coprecipitation method, LiFePO_4 , *PLA*, Composite, Physical chemistry characterization

PENDAHULUAN

Dalam beberapa tahun terakhir, olivin LiFePO_4 sangat ekstensif dipelajari sebagai bahan katoda untuk baterai Li ion karena kapasitas teoretis tinggi (170 mAh/g), stabil, murah dan ramah lingkungan. Namun, tingkat kinerja yang buruk telah membatasi aplikasinya. Faktor utama untuk tingkat kinerja yang buruk adalah kemampuan yang dikaitkan dengan konduktivitas elektronik intrinsik yang buruk [1]. Perilaku komposit LiFePO_4/C bergantung pada kemurnian fase bahan aktif, ukuran partikel, struktur karbon aditif, jumlah kandungan karbon, bentuk kontak

karbon dan resep pencampuran dan sintering [2]. Fosfoolivin jenis LiFePO_4 memiliki keterkaitan struktur P-O-Fe yang menghasilkan reaksi redoks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dengan energi 3,4 V dibandingkan Li/Li^+ .

LiFePO_4 memiliki struktur tiga dimensi yang berisi jalur untuk ion lithium, namun memiliki kapasitas densitas arus *reversible* tinggi sehingga terjadi kerugian pada kerapatan arus. Ketidakkampuan pemakaian tingkat tinggi pada LiFePO_4 ini dikaitkan dengan konduktivitas elektronik yang rendah dan difusi Li^+ yang lambat di antarmuka [3,4]. Difusi Li^+ di

antarmuka $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, menyebabkan konsentrasi Li^+ yang bergerak melalui antarmuka menurun, sehingga tidak cukup untuk mempertahankan arus dan menyebabkan penurunan kapasitas dengan cepat.

Dua pendekatan baru-baru ini telah dicoba untuk mengatasi masalah di atas. Satu pendekatan adalah untuk meningkatkan konduktivitas elektronik dengan penambahan bahan aditif yang bersifat konduktif, yaitu, lapisan karbon dengan melalui sintesis komposit LiFePO_4/C [5-9], dengan penambahan bahan kation selektif *supervalent* [5,6]. Pendekatan kedua adalah, pengontrolan ukuran partikel dengan mengoptimalkan kondisi sintesis [7]. Telah dilaporkan [8,9] bahwa penambahan karbon telah memecahkan masalah. Penambahan karbon sebelum pembentukan fasa kristalin menekan pertumbuhan partikel selama proses sintesis dan meningkatkan konduktivitas elektronik melalui kontak antar partikel.

Berbagai sumber karbon telah dilaporkan untuk membuat komposit LiFePO_4/C , seperti *dianhydride naphthalenetetracarboxylic* [10], *hydroxyethylcellulose* [11], *resorsinol formaldehid* gel [12], gula putih [13], karbon hitam [14], *polypropylene* [15] dan sukrosa [10]. Struktur karbon sisa pada partikel LiFePO_4 merupakan faktor penentu penting dari kinerja elektrokimia bahan ini [11,12]. Hal tersebut menegaskan bahwa pelapisan karbon dengan karakter elektron terluar sp^2 menimbulkan konduksi elektronik relatif tinggi dibanding partikel LiFePO_4 dengan karakter elektron terluar sp^3 , yang mengakibatkan kinerja elektrokimia meningkat.

Poli (asam laktat) adalah poliester alifatik termoplastik berasal dari sumber daya terbarukan, seperti pati jagung di Amerika Serikat, produk tapioka ubi atau pati di Asia atau *sugarcane* di seluruh dunia. *PLA* dapat terurai dalam kondisi tertentu, seperti kehadiran oksigen, dan tidak sulit untuk didaur ulang. Dalam penelitian ini, *PLA* digunakan sebagai sumber karbon dan *heat treatment* yang diterapkan dalam mempersiapkan bahan komposit LiFePO_4/C ditentukan dengan analisis termogravimetri.

Penelitian ini melaporkan penambahan polilaktat dan karbon pada precursor LiFePO_4 untuk mempelajari pengaruhnya pada perilaku komposit LiFePO_4/C . Sebuah metode kopersipitasi diadopsi untuk mempersiapkan LiFePO_4 dan kompositnya dengan penambahan karbon. Untuk mendapatkan distribusi karbon yang seragam, polimer aditif dilarutkan dalam suatu pelarut untuk membentuk larutan dan kemudian dicampur homogen dengan partikel amorf LiFePO_4 sebelum pemanasan akhir selama sintesis komposit.

METODE PERCOBAAN

Bahan-bahan yang digunakan adalah $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (*Aldrich*) dan $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*).

Diendapkan campuran larutan cair $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dan $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dengan pengontrolan pH. Endapan kemudian disaring, lalu dicuci dengan air distilasi diperoleh campuran $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ dan Li_3PO_4 . Setelah itu dilakukan pengadukan dengan kecepatan tinggi sambil dialirkan gas nitrogen, prekursor yang diperoleh kemudian dicuci dan disaring kembali. Bahan katoda LiFePO_4 dicampur dengan polimer *biodegradable PLA* pada perbandingan berat yang divariasi 6 %, 8 %, 10 % dan 12 % polimer. *Heat treatment* dilakukan dengan pemanasan satu kali pada $700\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam.

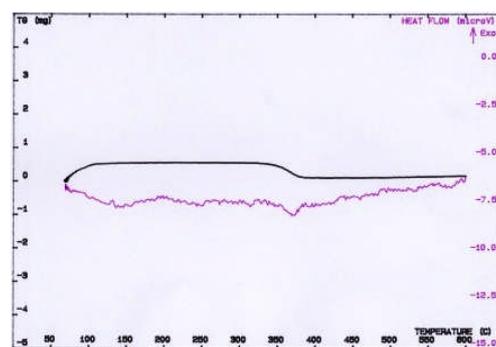
Sifat-sifat fisis material katoda dianalisis dengan menggunakan *Simultaneously Thermal Analysis (STA)*, *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Scanning Electron Microscope (SEM)*, dan *Particle Size Analyzer (PSA)*. Untuk pengukuran konduktivitas dengan menggunakan *High Precision LCRmeter*, komposit katoda disiapkan dengan cara penekanan serbuk LiFePO_4/C dengan alat tekan hidrolik 200 kg/cm^2 .

HASIL DAN PEMBAHASAN

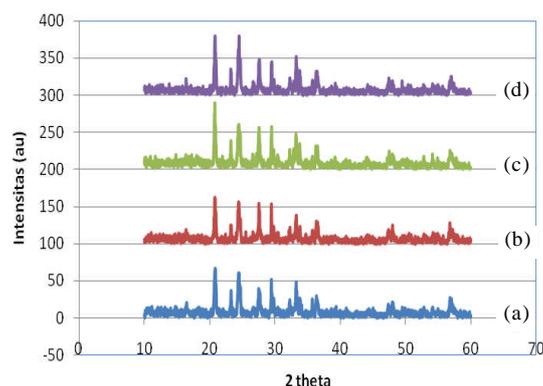
Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh polimer sebagai sumber karbon aditif pada kinerja elektrokimia dan sifat fisik dari komposit LiFePO_4/C . Gambar 1 menunjukkan grafik *Thermogravimetri (TG)* dan analisis *Differential Thermal Analysis (DTA)* komposit LiFePO_4/C dengan penambahan *PLA* 6 %.

Analisis *TG* digunakan untuk menentukan suhu yang tepat dalam perlakuan panas. Kurva *TG* dari prekursor mengandung *PLA* (Gambar 1) adalah khas dari serbuk campuran yang terdiri dari Li_2CO_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ untuk bereaksi menghasilkan LiFePO_4 [14]. Selain itu, telah dilaporkan sebelumnya [12] bahwa pirolisis *PLA* didalam aliran gas nitrogen terjadi pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$ hingga $425\text{ }^\circ\text{C}$ dan bahwa hanya sejumlah kecil residu bertahan di suhu sampai dengan $450\text{ }^\circ\text{C}$. Prekursor LiFePO_4 dengan penambahan *PLA* mengandung air kristal dari $\text{Fe}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ yang terurai pada suhu kurang dari $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Pada jangkauan suhu $350\text{ }^\circ\text{C}$ hingga $420\text{ }^\circ\text{C}$, ada penurunan berat karena dekomposisi Fe_2O_4 dan reaksi dengan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sedangkan *PLA* cepat terurai. Setelah



Gambar 1. Grafik *TG* dan *DTA* komposit LiFePO_4/C dengan penambahan *PLA* 8 %.

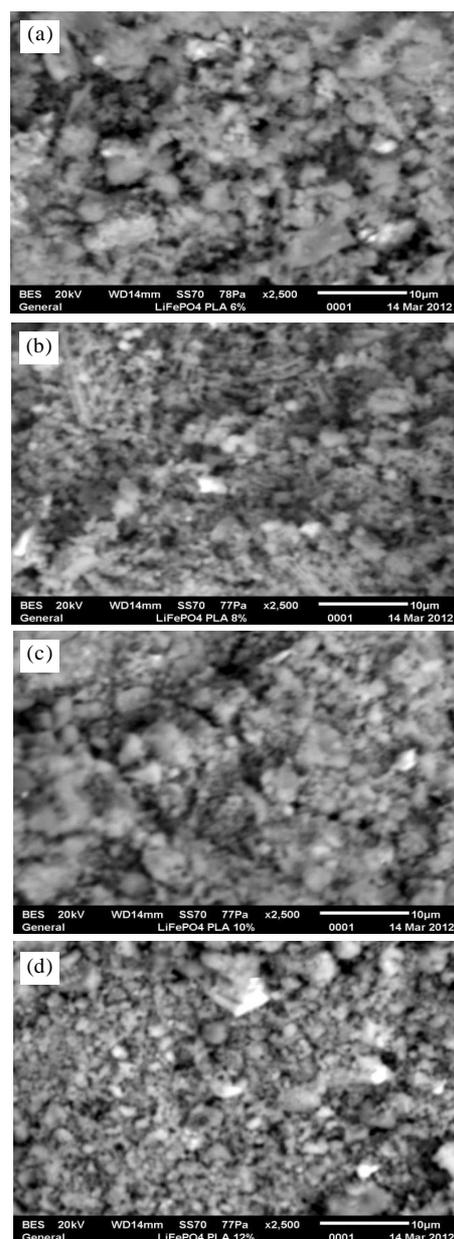


Gambar 2. Pola XRD serbuk LiFePO₄ hasil sintering dengan kandungan PLA (a). 6 %, (b). 8 %, (c). 10 % dan (d). 12 %.

pembentukan LiFePO₄ pada suhu 470 °C, berat produk menurun sedikit dan sangat landai. Penurunan berat secara bertahap diamati di atas suhu pembentukan LiFePO₄. Dengan pirolisis PLA yang tersisa terus terjadi sampai suhu 600 °C. Pola TG juga menunjukkan bahwa pembentukan LiFePO₄ dan pirolisis PLA terjadi dalam kisaran suhu yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa ada kemungkinan terjadi pelapisan karbon bersamaan dengan peruraian PLA dan pembentukan serbuk LiFePO₄. Tidak terdapat perbedaan yang nyata pada pola TG/DTA untuk penambahan PLA hingga 12 %. Untuk mengkonfirmasi hasil analisis TG, analisis XRD dilakukan pada serbuk LiFePO₄ hasil sintering dengan kandungan PLA 6 %, 8 %, 10 % dan 12 %, seperti ditunjukkan pada Gambar 2(a), Gambar 2(b), Gambar 2(c) dan Gambar 2(d).

Sebagian besar sampel memberikan data XRD konsisten dengan fasa LiFePO₄ tunggal murni dengan pola sedikit fasa pengotor, yang adalah besi fosfida (Fe₂P). Terdapatnya pengotor Fe₂P mungkin disebabkan oleh kandungan karbon tinggi dikombinasikan dengan suhu tinggi menyebabkan Fe dan P membentuk Fe₂P aktif [13]. Puncak utama difraksi LiFePO₄ terjadi pada sudut 2θ = 17,04°; 20,7°; 24°; 29,6°; 30,98°; 35,5° dan 42,2° sesuai dengan bidang kristal (020), (011), (101), (200), (210), (201) dan (112). Sedangkan puncak utama Fe₂P terjadi pada sudut 2θ = 25,748°; 31,287°; 40,317°; 44,225°; 47,347° bersesuaian dengan bidang kristal (001), (101), (111), (201), (210). Karbon C hasil pembakaran PLA memiliki puncak utama 2θ = 26,403°; 44,43° dan 54,591° bersesuaian dengan bidang kristal (002), (101) dan (004).

Penambahan kandungan PLA yang berbeda dapat berpengaruh terhadap susunan butir LiFePO₄. Komposit LiFePO₄/C berwarna hitam, berbeda kontras dengan warna abu-abu LiFePO₄. Hal tersebut seperti ditunjukkan dengan hasil SEM pada Gambar 3. Strukturmikro LiFePO₄ menunjukkan adanya perbedaan susunan butir pada kandungan PLA berbeda. Pada kandungan PLA 6 % terlihat jelas terjadinya distribusi partikel yang merata hal tersebut dikarenakan hasil sintesis LiFePO₄ menggunakan metode pengendapan sehingga

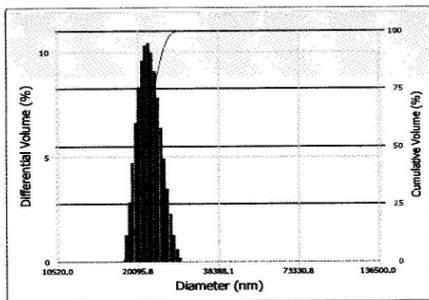


Gambar 3. Susunan butir dari LiFePO₄ terhadap kandungan PLA berbeda (a). 6 % PLA, (b). 8 % PLA, (c). 10 % PLA dan (d). 12 % PLA.

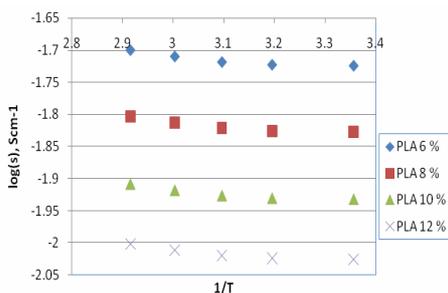
menghasilkan ukuran butir yang seragam. Pada kandungan PLA lebih besar yaitu 8 %, 10 % dan 12 % distribusi partikel menyebar dengan tidak merata hal ini disebabkan oleh ketidakmampuan partikel LiFePO₄ mengikat PLA dalam jumlah yang lebih banyak. Dengan 6 % berat PLA pada bahan awal, berat 7,06 % unsur karbon ditemukan di komposit LiFePO₄/C pada satu langkah perlakuan panas 700 °C.

Distribusi partikel LiFePO₄ dengan menggunakan analisis distribusi volume dari PSA terlihat di Gambar 4. Dari analisis distribusi volume diperoleh ukuran rata-rata partikel tersebut adalah 21,9 µm.

Pengukuran konduktivitas dilakukan dengan menggunakan High Precision LCR-meter yang



Gambar 4. Analisis volume distribusi dengan menggunakan Particle Size Analyzer (PSA).



Gambar 5. Grafik dari log σ terhadap $1/T$ dari sistem $\text{LiFePO}_4/\text{PLA}$.

dihubungkan ke komputer untuk akuisisi data. Pengukuran dilakukan dalam rentang suhu 25°C hingga 70°C . Konduktivitas tertinggi $1,99 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ yang diperlihatkan oleh katoda berbasis LiFePO_4 dengan konsentrasi PLA 6 % berat. Namun, konduktivitas cenderung menurun dengan penambahan PLA lebih banyak. Hal ini mungkin disebabkan oleh terbatasnya mobilitas pembawa muatan dan pembentukan pasangan ion netral dan ion aggregates.

Salah satu sifat penting dari sebuah elektroda polimer yang harus dipelajari adalah sifat ketergantungan suhu terhadap perilaku konduktivitas ionik. Grafik log σ dibandingkan $1/T$ dari sistem ditunjukkan pada Gambar 5. Grafik tersebut menunjukkan nilai konduktivitas yang menurun seiring bertambahnya PLA ditambahkan. Konduktivitas LiFePO_4 sebelum ditambahkan PLA adalah $4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ menjadi $1,99 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ pada penambahan PLA 6 % atau terjadi peningkatan sebesar hamper 50 kali dari harga konduktivitas awal. Grafik tersebut juga menunjukkan bahwa konduktivitas meningkat seiring dengan kenaikan suhu. Grafik kecenderungan konduktivitas terhadap suhu mengikuti bentuk empiris *Vogel Tammann Fulcher (VTF)*, yaitu migrasi ion terutama pada gerakan segmental dari rantai polimer di wilayah amorf. Perilaku ini dapat dijelaskan dengan menggunakan model volume bebas.

Pada peningkatan suhu, luas muka polimer bertambah menghasilkan volume bebas semakin luas. Hal ini menyebabkan peningkatan mobilitas ion dan mobilitas segmental yang membantu transportasi ion dan mengakibatkan peningkatan konduktivitas.

KESIMPULAN

Dari hasil percobaan yang dilakukan, diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Dari analisis *TG/DTA* air kristal dari $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ terurai pada suhu $< 250^\circ\text{C}$. Pada rentang suhu 350°C hingga 420°C , ada penurunan berat karena dekomposisi FeC_2O_4 dan reaksi dengan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sedangkan *PolyLactic Acid (PLA)* cepat terurai. Penurunan berat secara bertahap diamati di atas suhu pembentukan LiFePO_4 pada 470°C , dimana pirolisis PLA yang tersisa terus terjadi sampai suhu 600°C .
2. Sebagian besar sampel memberikan data *XRD* konsisten dengan fasa tunggal LiFePO_4 dengan pola sedikit fasa pengotor, yang adalah besi fosfida (Fe_2P).
3. Strukturmikro LiFePO_4 menunjukkan adanya perbedaan susunan butir pada kandungan PLA berbeda. Pada kandungan PLA 6 % terlihat jelas distribusi partikel yang merata dan seragam. Pada kandungan PLA lebih besar yaitu 8 %, 10 % dan 12 % distribusi partikel menyebar dengan tidak merata hal ini disebabkan oleh ketidakmampuan partikel LiFePO_4 mengikat PLA dalam jumlah yang lebih banyak.
4. Dari analisis distribusi volume diperoleh ukuran rata-rata partikel adalah $21,9 \mu\text{m}$.
5. Pengukuran konduktivitas dilakukan dengan menggunakan *High Precision LCRmeter* dalam rentang suhu 25°C hingga 70°C . Konduktivitas tertinggi $1,99 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ diperlihatkan oleh katoda berbasis LiFePO_4 dengan konsentrasi PLA 6 % berat.

UCAPAN TERIMAKASIH

Diucapkan terimakasih kepada Drs. Bambang Sugeng, MT atas pengukuran dan penyediaan data referensi *XRD*.

DAFTAR ACUAN

- [1]. STRIEBEL K., SHIM J., SRINIVASAN V. and NEWMAN J., *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) A664
- [2]. HU Y., DOEFFM., KOSTECKI R. and FINONES R., *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1279-1285
- [3]. ONG C.W., LIN Y.K. and CHEN J.S., *J. Electrochem. Soc.*, **154** (6) (2007) A527-A533
- [4]. PROSINI P.P., CAREWSKA M., SCACCIA S., WISNIEWSKI P., PASSERINE S. and PASQUALI M., *J. Electrochem. Soc.*, **149** (7) (2002) A886-A890
- [5]. AIHARAY. and FARRINGTON G. C., *Chem. Eng. News*, May 20 (1985) 42
- [6]. JAIPAL R.M., SREEKANTH T. and RAO U.S., *Solid State Ionics*, **126** (1999) 55-63

- [7]. SHRIVER D.F., KODAMA M., NAKAHARA K., OKISE H. and MURATA K., *J. Power Sources*, **65** (1997) 143
- [8]. MICHAEL M.S., JACOB M.M.E., PRABAHARAN S.R.S. and RADHAKRISHNA S., *Solid State Ionics*, **98** (1997) 167
- [9]. RAMESH S. and AROF A.K., *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 1197
- [10]. SUKESHINI A.M., NISHIMOTO A. and WATANABE M., *Solid State Ionics*, **86-88** (2002) 98
- [11]. RAJENDRAN S. and UMA T., *J. Power Sources*, **88** (2000) 282
- [12]. MIYAMOTO T. and SHIBAYAMA K., *J. Appl. Phys.*, **44** (1973) 5372
- [13]. ZHANG D., HARAN B.S., DURAIRAJAN A., WHITE R.E., PODRAZHANSKY Y. and POPOV B.N., *J. Power Sources*, **91** (2000) 122
- [14]. THOMAS M.G.S.R., BRUCE P.G., GOODENOUGH J.B., *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1521