

ANALISIS KINETIKA REAKSI PEMBENTUKAN LiFePO₄ DENGAN MENGGUNAKAN METODE *KISSINGER*

Indra Gunawan

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN

Kawasan Puspiptek Serpong 15314, Tangerang

e-mail : gindra@lycos.com

ABSTRAK

ANALISIS KINETIKA REAKSI PEMBENTUKAN LiFePO₄ DENGAN MENGGUNAKAN METODE *KISSINGER*. Telah dilakukan analisis kinetika reaksi pembentukan LiFePO₄ dengan menggunakan metode *Kissinger*. Sintesis LiFePO₄ dilakukan dengan mencampur LiCl, FeCl₂·4H₂O dan H₃PO₄ ekuimolar dengan pelarut air. Homogenasi larutan dilakukan dengan pengaduk magnet pada suhu 60 °C. Prekursor LiFePO₄ diperoleh setelah dilakukan pemanasan pada suhu 200 °C selama 2 jam untuk menghilangkan pelarut. Prekursor LiFePO₄ dianalisis dengan *Differential Thermal Analysis (DTA)* pada beberapa kecepatan pemanasan yaitu 5 °C menit⁻¹, 10 °C menit⁻¹, 15 °C menit⁻¹ dan 20 °C menit⁻¹. Prekursor juga dipanaskan pada suhu 700 °C selama 4 jam di dalam *furnace* untuk dikonfirmasi kemurnian fasa dan struktur kristalnya dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)* dan pengamatan morfologinya dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Dengan menggunakan metode *Kissinger*, energi aktivasi reaksi pembentukan LiFePO₄ telah dapat ditentukan sebesar E_a = 412 kJmol⁻¹ dan frekuensi tumbukan A = 1,1705 x 10³.

Kata kunci : Kinetika reaksi, Metode *Kissinger*, *DTA*, LiFePO₄

ABSTRACT

REACTION KINETIC ANALYSIS OF SYNTHESIZED LiFePO₄ USING KISSINGER METHOD. The reaction kinetic analyses of synthesized LiFePO₄ have been done using Kissinger method. LiFePO₄ was prepared by mixing equimolar amount of LiCl, FeCl₂·4H₂O and H₃PO₄ in distilled water solution. Solution homogenization was achieved by magnetic stirring and heating at 60 °C. LiFePO₄ precursor obtained after heat treatment at 200 °C for 2 hours. LiFePO₄ precursor was then analyzed by using Differential Thermal Analysis (DTA) at heating rate of 5, 10, 15 and 20 °C min⁻¹ respectively. LiFePO₄ powder was obtained after heating at 700 °C for 4 hours, then the X-Ray Diffractometer (XRD) analysis was done to confirm phase purity and crystalline structure, meanwhile morphology observation was done by using Scanning Electron Microscope (SEM). By using Kissinger method, activation energy of LiFePO₄ formation reaction was about E_a = 412 kJmol⁻¹, and the frequency factor A = 1,1705 x 10³.

Key words : Reaction kinetic, Kissinger method, *DTA*, LiFePO₄

PENDAHULUAN

Berbagai peralatan komunikasi dan transportasi menuntut adanya sumber energi yang dapat dipindahkan. Disisi lain penggunaan bahan bakar berbasis fosil sebagai penggerak alat transportasi menimbulkan berbagai dampak lingkungan akibat emisi gas buangnya. Dari sini terlihat jelas bahwa isu lingkungan terkait dengan energi tidak hanya terbatas pada sumber energi baru dan terbarukan tetapi juga dalam masalah pencegahan polusi udara. Diantara solusi terbaik dalam hal ini adalah pemanfaatan energi listrik yang disimpan dalam sebuah media seperti *fuel cell* dan baterai sebagai penggerak kendaraan bermotor.

Baterai menjadi perangkat yang penting untuk menyimpan energi listrik [1]. Baterai dapat ditemukan di hampir semua kendaraan bermotor (mobil, kapal, pesawat), berbagai jenis peralatan elektronika portabel (telepon selular, komputer, radio portabel), fasilitas bangunan (sebagai cadangan daya), peralatan nirkabel, senter, alarm asap, alat pacu jantung, instrumen biomedis, jam tangan dan alat bantu dengar. Pada dasarnya baterai sederhana dalam konsep, akan tetapi pengembangan baterai ternyata jauh lebih lambat dibanding peralatan elektronika lain. Lambatnya kemajuan ini karena sulitnya mendapatkan bahan elektroda dan elektrolit yang sesuai, bersamaan

dengan itu adalah kesulitan penguasaan antarmuka antara keduanya.

Karakteristik bahan juga menentukan jumlah energi listrik yang tersimpan dalam sistem baterai. Maka pengembangan bahan baru elektrolit dan elektroda baterai menjadi kunci pengembangan baterai sebagai penyimpanan energi dan perangkat konversi generasi baru.

Jumlah energi listrik per massa atau volume dari baterai yang bisa diberikan adalah fungsi dari tegangan sel dan kapasitas, dan tergantung pada sistem kimia di dalamnya. Kandungan energi yang tersimpan dari baterai dapat dimaksimalkan dalam tiga cara, yaitu mencari beda potensial kimia yang besar antara dua elektroda, membuat massa (volume) dari reaktan per elektron yang dipertukarkan sekecil mungkin dan memastikan bahwa elektrolit tidak terkonsumsi secara kimia di dalam baterai. Kondisi ini berlaku untuk baterai *MH* (*Metal Hydride*) lebih baru, Ni dan baterai lithium-ion. Salah satu elemen kunci dari kedua baterai adalah bahwa ion yang sama (H^+ untuk Ni-*MH* dan Li^+ untuk baterai ion lithium) berpartisipasi pada kedua elektroda, bergerak reversibel dari bahan elektroda, bersamaan dengan penangkapan atau pelepasan elektron. Baterai Ni-*MH* digunakan untuk kendaraan listrik hibrida dan elektronika lebih murah, sedangkan baterai ion lithium digunakan pada perangkat elektronika *high-end* dan sekarang digunakan dalam alat-alat listrik.

Pertukaran ion Li^+ terjadi diantara anoda grafit (Li_xC_6) dan katoda oksida berlapis ($Li_{1-x}TMO_2$), dengan TM adalah logam transisi (biasanya kobalt tetapi kadang-kadang nikel atau mangan). Energi yang besar ($\approx 180Whkg^{-1}$) dengan tegangan rata-rata 3,8 V adalah 5 kali lebih tinggi dari yang disimpan oleh baterai timbal-asam. Selama 20 tahun terakhir, berbagai jenis baterai telah dikembangkan, terutama yang dapat digunakan untuk menggerakkan *electric vehicles* (kendaraan listrik). Sebagian besar dari perkembangan ini didorong juga oleh kebutuhan baterai untuk komputer laptop, ponsel dan alat-alat listrik tanpa kabel.

Dibandingkan dengan semua sistem lain, ion lithium adalah baterai paling serbaguna. Baterai ini dapat dirangkai dari beragam pasangan bahan elektrokimia karena ada sejumlah besar struktur yang dapat bertindak sebagai elektroda untuk lithium seperti Al, Si, Sn dan Sb, dan senyawa antar logam, seperti SnSb, Cu_6Sn_5 dan Cu_2Sb , telah dikembangkan karena bereaksi dengan lithium, baik dengan cara penyisipan lithium atau dengan kombinasi lithium dimasukkan kedalamnya.

Logam transisi oksida, seperti $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, dan spinel $LiMnO_2$ [3] telah dipelajari sebagai bahan katoda. $LiFePO_4$ dapat digunakan sebagai bahan katoda baterai lithium ion. Kemudian Li-M- PO_4 (M = Fe, Co, Mn, Ni) secara intensif dipelajari sebagai katoda baterai ion lithium. Karena biaya murah, kapasitas kepadatan teoritis tinggi ($170mAhg^{-1}$), kestabilan panas dan reversibilitas yang sangat baik, $LiFePO_4$ telah dianggap sebagai bahan

katoda yang menjanjikan untuk baterai ion lithium [4]. Pelarut cair dan air, jauh lebih murah dibanding *N-Metil-2-Pirolidone* (*NMP*) dan ramah lingkungan. *Poliacrylic Acid* (*PAA*) juga lebih murah dibanding *Polivinylidene Fluoride* (*PVDF*) sebagai pengikat (*binder*) dalam preparasi katoda dan anoda [5]. Sebagian besar fokus penelitian bahan $LiFePO_4$ pada perbaikan metode sintesis dan peningkatan kemampuan elektrokimia [6,7]. Sejauh ini studi kinetika reaksi sintesis $LiFePO_4$ belum banyak dilaporkan.

Pada penelitian ini dipelajari analisis kinetika reaksi pembentukan $LiFePO_4$ sebagai alternatif lain bahan katoda untuk sel baterai berbasis lithium dengan menggunakan metode *kissinger*.

TEORI

Ada sejumlah metode untuk mengukur energi aktivasi reaksi kimia. Metode umum yang sering digunakan adalah metode hamburan balik spektrometer Rutherford dan resonansi *spin* elektron. Satu metode sederhana lain adalah berdasarkan data pengukuran termogravimetri (*TG/DTA*) pada suatu rentang suhu (nonisothermal) yang pertama sekali dilaporkan oleh *Kissinger*.

Anggapan yang biasanya digunakan untuk menyederhanakan permasalahan adalah bahwa kecepatan reaksi (transformasi fasa) adalah perkalian dua fungsi, satu bergantung hanya pada suhu (*T*) dan yang lainnya bergantung hanya pada perubahan fraksi (konversi), α mengikuti Persamaan (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \dots\dots\dots (1)$$

Konstanta kecepatan reaksi *k* adalah fungsi suhu mengikuti Persamaan Arrhenius seperti Persamaan (2) :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (2)$$

Dengan persamaan kecepatan pemanasan seperti Persamaan (3) :

$$\beta = \frac{dT}{dt} \dots\dots\dots (3)$$

Maka ketiga Persamaan (1), Persamaan (2) dan Persamaan (3) di atas dapat disubstitusikan dan diperoleh Persamaan (4) :

$$\frac{E_a}{RT_{max}^2} = \frac{An}{\beta} (1-\alpha_{max})^{n-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{max}}\right) \dots\dots\dots (4)$$

Dengan menganggap reaksi tingkat satu maka $n = 1$, sehingga Persamaan (4) dapat ditulis menjadi Persamaan (5) :

$$\frac{E_a}{RT_{max}^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{max}}\right) \dots\dots\dots (5)$$

Analisis Kinetika Reaksi Pembentukan LiFePO4 dengan Menggunakan Metode Kissinger (Indra Gunawan)

Untuk reaksi tingkat lain dengan $n \neq 0$ dan $n \neq 1$, karena harga $(n-1)\left(\frac{2RT_{max}}{E}\right) \ll 1$, maka diperoleh Persamaan (6) :

$$n(1-\alpha_{max})^{n-1} \approx 1 + (n-1)\left(\frac{2RT_{max}}{E_a}\right) \approx 1 \dots\dots (6)$$

Jika Persamaan (6) disubstitusikan ke Persamaan (4) maka diperoleh hasil yang sama seperti ditulis dengan Persamaan (5). Jika Persamaan (5) diambil logaritmanya maka diperoleh Persamaan (7) :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{max}} \dots\dots\dots (7)$$

Dimana :

- β = Kecepatan scan alat DTA (°C menit⁻¹),
- E_a = Energy aktivasi reaksi (kJ mol⁻¹),
- R = Konstanta gas umum (8,314 kJ mol⁻¹ K⁻¹).

Grafik antara $\ln(\beta/T_{max}^2)$ terhadap T_{max}^{-1} adalah linier dengan kemiringan $(-E_a/R)$, sehingga energi aktivasi reaksi E_a dapat dihitung. Faktor frekuensi tumbukan A dihitung dengan menggunakan Persamaan (7).

METODE PERCOBAAN

Bahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan: lithium klorida LiCl (Merck), ferroklorida tetrahidrat FeCl₂.4H₂O (Merck) dan asam fosfat H₃PO₄ (Merck) dari pelarut air.

Alat

Alat-alat karakterisasi yang digunakan meliputi : *Simultaneous Thermal Analysis (STA)* (Setaram TAG 24 S). Kemurnian fasa dan struktur Kristal ditentukan dengan *X-Ray Diffractometry (XRD)* Shimadzu XD 610. Morfologi diamati dengan *Scanning Electron Microscope (SEM)* JEOL JSM 6510 LA. *Furnace* (Fischer) untuk *sintering* prekursor. Semua peralatan ada di PTBIN BATAN Serpong.

Cara Kerja

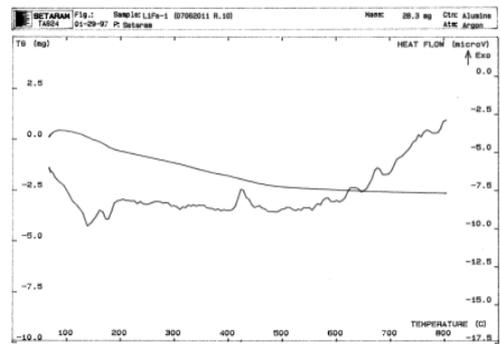
Bahan-bahan LiCl, FeCl₂ dan H₃PO₄ dengan perbandingan stoikiometris dicampur dan dilarutkan dengan air. Pemanasan dilakukan pada 60 °C dengan plat pemanas dan pengaduk magnet agar homogen. Penguapan pelarut sekaligus presinter dilakukan pada suhu 200 °C selama 2 jam diperoleh prekursor. Prekursor LiFePO₄ dianalisis dengan *DTA/TGA* pada beberapa kecepatan pemanasan yaitu 5 °C/menit, 10 °C/menit, 15 °C/menit dan 20 °C/menit. Prekursor juga dipanaskan pada suhu 700 °C selama 4 jam didalam *furnace*

dengan mengalirkan gas N₂ untuk membentuk fasa kristalinitnya, kemudian dikonfirmasi kemurnian fasa dan strukturnya dengan menggunakan *XRD*, sedangkan pengamatan morfologi permukaan dilakukan dengan menggunakan *SEM*.

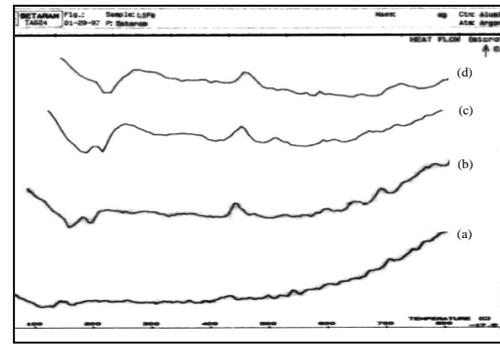
HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1 menunjukkan kurva Thermogravimetri dan *Differential Thermal Analyses (TG-DTA)* dari prekursor LiFePO₄ pada kecepatan pemanasan 10 K/menit. Sedangkan Gambar 2 memperlihatkan kurva *DTA* dari prekursor LiFePO₄ pada kecepatan pemanasan berturut-turut 5 K/menit, 10 K/menit, 15 K/menit dan 20 K/menit.

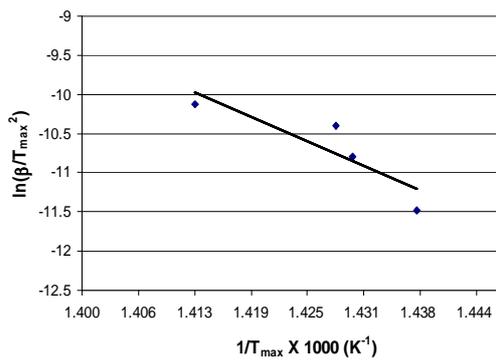
Dari kurva *TG-DTA* dapat dilihat terdapatnya dua puncak yaitu puncak endotermis ditandai dengan kurva minimum dan puncak eksotermis ditandai dengan kurva maksimum pada grafik *DTA*. Puncak endotermis muncul dalam rentang suhu 80 °C hingga 230 °C disertai dengan penurunan massa secara curam seperti terlihat dengan kurva *TG*. Penurunan massa cenderung lebih lambat seiring kenaikan suhu. Suhu pada saat puncak endotermis terjadi disebabkan oleh dekomposisi air kristal yang terdapat di bahan awal. Puncak eksotermis muncul dalam kisaran suhu 400 °C hingga 500 °C. Munculnya puncak eksotermis ini disebabkan oleh proses perubahan prekursor LiFePO₄ yang amorf menuju fasa kristalin. Setelah kristal inti terbentuk, seiring dengan kenaikan



Gambar 1. Kurva TG-DTA dari prekursor LiFePO₄ pada kecepatan pemanasan 10 K/menit.



Gambar 2. Kurva DTA dari prekursor LiFePO₄ pada kecepatan pemanasan: (a). 5 K/menit, (b). 10 K/menit, (c). 15 K/menit dan (d). 20 K/menit.



Gambar 3. Grafik linierisasi antara $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ terhadap T_{\max}^{-1} dari puncak DTA pada beberapa kecepatan pemanasan dengan menggunakan metode Kissinger.

Tabel 1. Hubungan antara $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ terhadap T_{\max}^{-1} dari puncak DTA pada beberapa kecepatan pemanasan (β).

B (Kmen ⁻¹)	T _{max} (K)	ln(β/T _{max} ²)	T _{max} ⁻¹ x 1000	Frekuensi tumbukan, Ax10 ⁻⁴ (dihitung dengan Persamaan 7)
5	695,73	-11,4805	1,4373	4,77
10	699,23	-10,7974	1,4301	9,46
15	700,93	-10,3945	1,4283	14,1
20	707,93	-10,129	1,4125	18,5

$A_{\text{rata-rata}} = 11,7$

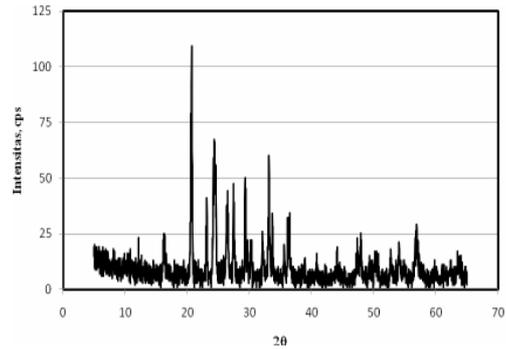
suhu, inti kristal membesar, dan kemudian sejumlah besar kristal LiFePO₄ terbentuk dengan disertai pelepasan panas.

Dari berbagai kecepatan pemanasan diperoleh beberapa kurva DTA seperti terlihat di Gambar 2, sehingga dapat ditentukan suhu puncak T_{max} onset yang merupakan titik puncak eksotermis. Kemudian dibuat grafik hubungan antara $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ terhadap T_{\max}^{-1} untuk menentukan energi aktivasi reaksi pembentukan LiFePO₄ dengan menggunakan metode Kissinger. Gambar 3 dan Tabel 1 menunjukkan hubungan dimaksud.

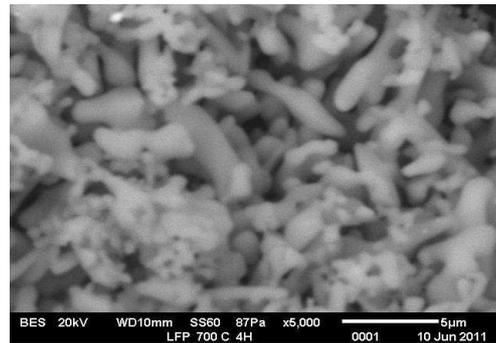
Gambar 3 memberikan kemiringan $-E_a/R = -49,638$ sehingga energi aktivasi $E_a = 412,7 \text{ kJmol}^{-1}$. Dari dinamika reaksi kimia, karena energi aktivasi transformasi fasa kristal lebih besar dari 400 kJmol⁻¹, pembentukan kristal LiFePO₄ dari prekursor terjadi lambat. Pertumbuhan kristal yang lambat menentukan tekstur permukaan dan biasanya distribusi kristal LiFePO₄ lebih seragam. Frekuensi tumbukan A diperoleh dengan menggunakan Persamaan (7) diperoleh hasil $A = 1,1705 \times 10^3$, sehingga persamaan kecepatan reaksi pembentukan LiFePO₄ dapat ditentukan dengan menggunakan Persamaan (1) dan Persamaan (2), yaitu :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1,1705 \times 10^3 \exp\left(-\frac{4,127 \times 10^5}{RT}\right) (1-\alpha) \dots (8)$$

Gambar 4 menunjukkan pola XRD LiFePO₄ setelah disinter dari prekursor pada suhu sintesis 700 °C selama 4 jam, menunjukkan terbentuknya kristal LiFePO₄, yang ditandai oleh munculnya puncak difraksi



Gambar 4. Pola XRD LiFePO₄ setelah disinter dari prekursor pada suhu sintesis 700 °C selama 4 jam.



Gambar 5. Foto SEM serbuk LiFePO₄ setelah sintering pada suhu 700 °C selama 4 jam.

cukup sempit, simetris pada sudut-sudut 17 °; 20,73 °; 23,14 °; 24,33 °; 26,5 °; 27,45 °; 28,8 °; 29,32 °; 32,11 °; 35,6 °; 36,5 °; 38 °; 42 °; 44 °; 54 ° dan 56,93 ° yang sesuai dengan data difraksi LiFePO₄ dari JCPDS PDF 40-1499 sebagai referensi yaitu puncak difraksi terjadi pada sudut-sudut 17,12 °; 20,75 °; 22,65 °; 24 °; 25,252 °; 29,676 °; 32,16 °; 34,44 °; 35,5 °; 36,5 °; 38,71 °; 42,15 °; 44,88 °; 54,87 ° dan 56,53 ° bersesuaian dengan refleksi bidang (020), (011), (120), (101), (111/021), (121/200), (031), (220), (131), (211), (041), (112), (122), (142) dan (331).

Gambar 5 memperlihatkan foto SEM serbuk LiFePO₄ setelah sintering pada suhu 700 °C selama 4 jam. Terlihat partikel berbentuk polihedral, berpori dan sedikit teraglomerasi. Dari pengamatan SEM, partikel berbentuk polihedral diperkirakan berukuran antara 1 μm hingga 5 μm. Berdasarkan pengamatan ini, pemanasan pada suhu 700 °C selama 4 jam sudah mencukupi untuk membentuk struktur kristal LiFePO₄.

KESIMPULAN

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

1. Dengan menggunakan metode Kissinger, energi aktivasi reaksi pembentukan LiFePO₄ telah dapat ditentukan sebesar $E_a = 412 \text{ kJmol}^{-1}$, frekuensi tumbukan $A = 1,1705 \times 10^3$ dan persamaan kecepatan reaksi pembentukan LiFePO₄

$$\text{adalah } \frac{d\alpha}{dt} = 1,1705 \times 10^3 \exp\left(-\frac{4,127 \times 10^5}{RT}\right) (1-\alpha).$$

2. Pola XRD LiFePO₄ setelah disinter dari prekursornya pada suhu sintesis 700 °C selama 4 jam, menunjukkan terbentuknya kristal LiFePO₄. Terbentuknya kristal LiFePO₄ ditandai oleh munculnya puncak difraksi cukup sempit, simetris pada sudut-sudut 17 °; 20,73 °; 23,14 °; 24,33 °; 26,5 °; 27,45 °; 28,8 °; 29,32 °; 32,11 °; 35,6 °; 36,5 °; 38 °; 42 °; 44 °; 54 °; 56,93 ° yang sesuai dengan data difraksi LiFePO₄ sesuai JCPDS PDF 40-1499.
 3. Dari pengamatan SEM, partikel LiFePO₄ berbentuk polihedral, berpori dan sedikit teraglomerasi, partikel polihedral diperkirakan berukuran antara 1 µm hingga 5 µm.
- [2]. D. LINDEN, T. B. REDDY, (Eds), *Handbook of Batteries*, 3rd Ed, McGraw-Hill, New York, (2002)
 - [3]. ZHU S., ZHOU H., MIYOSHI T., HIBINO M., HONMAI, ICHIHARAM., *Adv. Mater.*, **16** (2004) 2012
 - [4]. SURESH P., SHUKLAA.K., MUNICHANDRAIAH N., *J. Power Sources*, **161** (2006) 1307-1313
 - [5]. PARK K.S., KANG K.T., LEE S.B., *Mater. Res. Bull.*, **39** (2004) 1803-1810
 - [6]. PROSINI P.P., CAREWSKA M., SCACCIA S., *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 4205-4211
 - [7]. FRANGER S., LECRAS F., BOURBON C., *J. Power Sources*, **119-121** (2003) 252-257
 - [8]. PANJAITAN E., KARTINI E., WAGIYO, NUGRAHA T., IHSAN M., Development of Thin Film Electrode LiCoO₂ by DC-Sputtering, *International Conference on Materials Science and Technology*, Serpong, (2010)

DAFTAR ACUAN

- [1]. ARMAND M., TARASCON J. M., *Nature*, **451** (7) (2008) 652-658