

SINTESIS DAN KARAKTERISASI MATERIAL KATODA LiFePO_4 PADA BATERAI LITHIUM ION

Galuh Jaizah Sabrina¹⁾, Zainul Arifin Imam Supardi²⁾

¹⁾ Mahasiswa Program Studi Fisika Universitas Negeri Surabaya, email: galuhsabrina@mhs.unesa.ac.id

²⁾ Dosen Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, email: zainularifin@unesa.ac.id

Abstrak

Saat ini penelitian mengenai material katoda pada baterai lithium ion sedang gencar dilakukan. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui hasil sintesis LiFePO_4 dengan metode sintesis *solid-state reaction*. Telah dilakukan sintesis karakterisasi material LiFePO_4 dengan metode *solid state reaction* pada kondisi kalsinasi dan sintering dialiri gas nitrogen. Hasil XRD menunjukkan masih terdapat fasa impuritas Fe_2O_3 dan hasil FE-SEM juga menunjukkan adanya fasa impuritas yang menggumpal dengan fasa LiFePO_4 . Nilai koefisien difusi lithium ion dan nilai konduktivitas LiFePO_4 masing-masing sebesar $0,5838 \text{ cm}^2/\text{cm}$ dan $0,0109 \text{ S/cm}$.

Kata Kunci: Fasa, Difusi ion lithium, Konduktivitas, LiFePO_4 , Fe_2O_3 .

Abstract

Currently research on lithium battery cathodes is being intensively carried out. The aim of this research is to describe synthesis of LiFePO_4 with solid-state reaction method. Synthesis of LiFePO_4 materials with solid-state reaction method under nitrogen calcination and sintering condition. The XRD test showed that there is still an impurity phase of Fe_2O_3 and the FE-SEM test also indicate the presence of an impurity phase which agglomeration with the LiFePO_4 phase. The diffusion coefficient of lithium ion and the value of LiFePO_4 conductivity were $0.5838 \text{ cm}^2/\text{cm}$ and 0.0109 S/cm , respectively.

Keywords: Phase, Diffusion of lithium-ion, Conductivity, LiFePO_4 , Fe_2O_3 .

PENDAHULUAN

Pada era sekarang ini, kemajuan teknologi dalam energi listrik seperti *power cell*/baterai berkembang sangat pesat (Yuniarti et al., 2013), dimana *power cell*/baterai yang terdapat pada alat-alat elektronik seperti *handphone*, tablet, *gadget portable*, dan lain-lain membutuhkan alat penyimpanan energi yang memiliki kapasitas penyimpanan energi yang tinggi dengan bentuk yang tipis. Salah satu alat penyimpanan energi yang memenuhi adalah baterai lithium ion (Waluyo et al., 2014). Baterai lithium ion terdiri dari empat komponen utama yakni katoda, anoda, separator dan elektrolit. Bahan katoda yang biasanya digunakan pada baterai lithium ialah LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , dan LiFePO_4 (Triwibowo et al., 2016). Katoda dengan material LiCoO_2 banyak digunakan pada baterai lithium ion komersial (Kang et al., 2008) namun LiCoO_2 memiliki banyak kekurangan seperti biaya yang diperlukan mahal, tidak ramah lingkungan, dan sifat termal yang tidak stabil (Yamada et al., 2001). Kandidat pengganti dari LiCoO_2 ialah LiFePO_4 , material ini memiliki banyak kelebihan dibandingkan dengan bahan katoda lainnya antara lain yaitu memiliki kapasitas *discharge* teoritis yang tinggi (170 mAh/g), stabil terhadap suhu, murah, dan ramah lingkungan (Yuniarti et al., 2013). Kestabilan termal pada material LiFePO_4 karena pada atom oksigen yang

terdapat pada struktur LiFePO_4 terikat kuat dengan atom Fe dan atom P sehingga dapat dikatakan LiFePO_4 lebih stabil pada temperatur tinggi daripada LiCoO_2 dimana LiFePO_4 stabil hingga temperatur $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sedangkan LiCoO_2 mulai terdekomposisi pada temperatur $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (Gong et al., 2016).

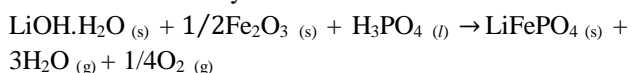
Ada beberapa metode yang digunakan dalam sintesis LiFePO_4 yaitu *solid-state reaction*, sol-gel, *hydrothermal*, *solvothetmal*, dan sebagainya (Satyavani et al., 2015) Metode *solid state reaction* dalam sintesis LiFePO_4 dipilih karena metode yang sederhana, ramah lingkungan serta membutuhkan waktu yang pendek dan biaya yang murah (Cheng, et al., 2017)

Beberapa penelitian mengenai LiFePO_4 telah dilakukan yaitu penelitian oleh (Kang et al., 2008), menggunakan bahan awal yaitu Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Pada penelitian kang dkk menyebutkan bahwa LiFePO_4 telah berhasil disintesis dengan metode *one step solid-state reaction* dan *ball milling*. (Wang et al., 2007) juga menyebutkan bahwa metode *solid-state reaction* dalam sintesis LiFePO_4 dapat meningkatkan homogenitas partikel dan memperkecil ukuran partikel yang terbentuk.

METODE

Penelitian ini merupakan penelitian eksperimen yang dilakukan di Laboratorium. Penelitian ini meliputi tiga tahap yaitu fabrikasi serbuk LiFePO_4/C , pembuatan sel elektroda positif, karakterisasi material.

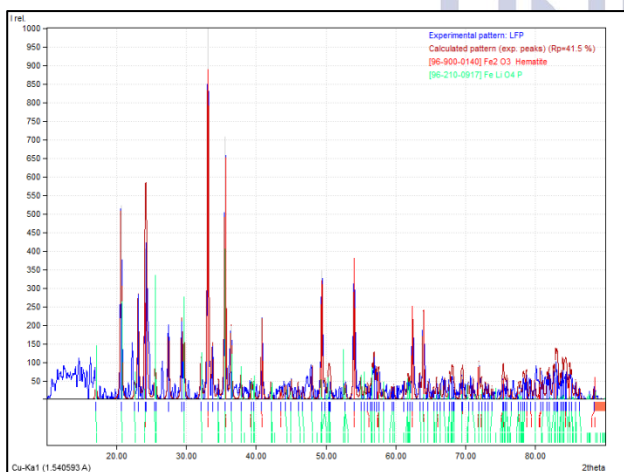
Preparasi bahan awal yang digunakan ditentukan sesuai dengan perhitungan stoikiometri. Berikut ini adalah reaksi kimianya:



Metode yang digunakan dalam sintesis ini adalah metode *solid-state reaction*. Bahan-bahan seperti $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ dan Fe_2O_3 sesuai dengan stoikiometri dicampur dan digerus menggunakan mortar hingga halus dan dilarutkan menggunakan H_3PO_4 . Kemudian, dikeringkan dalam ruang asam dan dikalsinasi pada suhu 700°C selama 2 jam serta disinter pada suhu 900°C selama 6 jam. Setelah serbuk LiFePO_4 terbentuk, proses yang dilakukan ialah proses pembuatan sel elektroda positif dengan perbandingan $\text{LiFePO}_4 : \text{PVDF} : \text{Super P}$ sebesar $85 : 10 : 5$. Fungsi dari Super P adalah sebagai bahan konduktifnya, sedangkan PVDF adalah sebagai pengikat dan DMAC sebagai pelarut.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dilakukan pengujian XRD untuk mengidentifikasi fasa yang terbentuk dari material aktif katoda LiFePO_4 . Identifikasi ini dilakukan dengan rentang sudut $10^\circ-90^\circ$ kemudian harga sudut 2θ antara sampel yang diuji dengan data referensi dibandingkan. Dari hasil pengujian XRD ini diperoleh kurva yang menunjukkan besarnya intensitas terhadap sudut 2θ dapat dilihat pada Gambar 1.

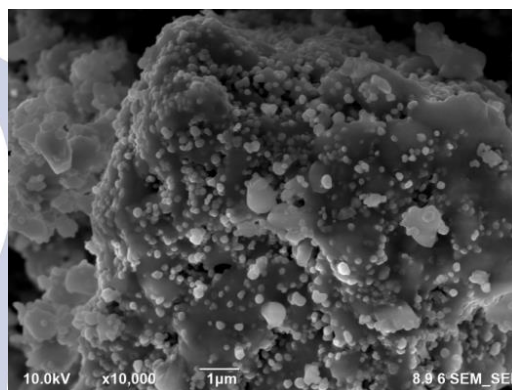


Gambar 1. Hasil identifikasi fasa untuk serbuk LiFePO_4

Pada Gambar 2 merupakan hasil identifikasi fasa untuk serbuk dari sampel LiFePO_4 tanpa coating

karbon, setelah dicocokkan dengan database (PDF) terdapat puncak intensitas yang menunjukkan bahwa terdapat dua fasa yang terbentuk yaitu fasa LiFePO_4 dan Fe_2O_3 . Fasa LiFePO_4 yang terbentuk memiliki intensitas yang cukup kecil sedangkan fasa Fe_2O_3 memiliki intensitas yang cukup tinggi. Hal ini dapat dilihat dari puncak intensitas dari kedua fasa yang terbentuk, puncak intensitas menunjukkan fasa Fe_2O_3 lebih tinggi dibandingkan dengan puncak intensitas LiFePO_4 .

Hasil karakterisasi morfologi sampel dengan menggunakan FE-SEM (Field Emission *Scanning Electron Microscope*) dengan perbesaran 10k SE dapat dilihat pada Gambar 2.

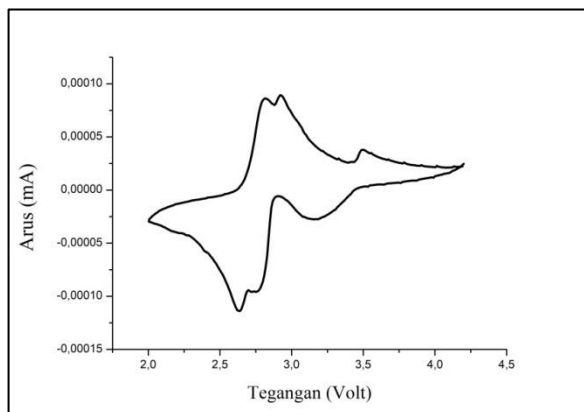


Gambar 2. Morfologi sampel LiFePO_4 hasil karakterisasi menggunakan FE-SEM pada perbesaran 10k SE

Pada Gambar 2 menunjukkan bahwa serbuk LiFePO_4 memiliki ukuran butir yang tidak homogen dan tidak tersebar merata. Adanya gumpalan-gumpalan mengindikasikan terjadinya aglomerasi, dimana beberapa partikel Fe_2O_3 dan partikel LiFePO_4 bergabung menjadi satu sehingga terlihat seperti partikel yang besar dan ukurannya tidak seragam pada tempat-tempat tertentu.

Pada pengujian *Cyclic Voltammetry* dilakukan pengujian setengah sel dengan sampel berupa *coin cell*, dalam pengujian ini LiFePO_4/C berperan sebagai katoda dengan *Lithium Metallic* yang berperan sebagai anoda dan diantara katoda dan anoda dipisahkan oleh separator dengan elektrolit yang digunakan adalah LiPF_6 . Data hasil pengujian *Cyclic Voltammetry* berupa kurva yang menunjukkan hubungan antara tegangan (Volt) sebagai input dengan output berupa arus (mA), pada kurva tersebut terdapat puncak dengan arah ke atas yang disebut sebagai puncak anodik menunjukkan proses oksidasi sedangkan puncak dengan arah ke bawah yang disebut puncak katodik menunjukkan proses reduksi (Wardah, 2012). Proses oksidasi atau proses de-interkalasi terjadi pada saat *charging* dimana ion lithium bergerak dari katoda menuju anoda sedangkan proses reduksi atau proses interkalasi terjadi pada saat *discharging* dimana ion lithium bergerak dari anoda

menuju katoda (Toprakci et al., 2010). Kurva hasil *Cyclic Voltammetry* ini dapat dilihat pada gambar 3.



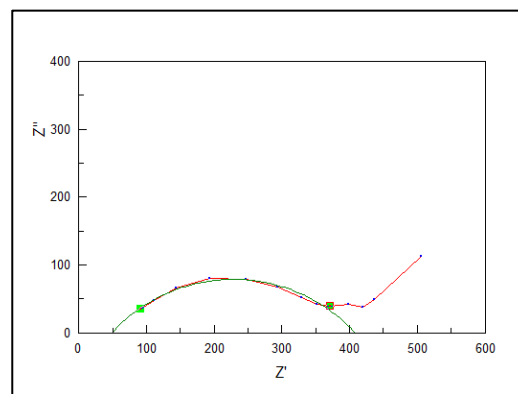
Gambar 3. Grafik hasil uji *Cyclic Voltammetry*

Dapat diketahui dari Gambar 3 bahwa puncak oksidasi dan reduksi yaitu pada rentang 3,43 – 3,62 Volt dan 2,94 – 3,44 Volt, puncak tersebut merupakan puncak oksidasi dan reduksi dari LiFePO₄ serta dari gambar diatas juga ditunjukkan adanya puncak oksidasi dan reduksi lain dengan karakteristik yang berbeda, puncak tersebut merupakan puncak oksidasi dan reduksi dari Fe₂O₃. Hal ini sesuai dengan hasil karakterisasi XRD bahwa fasa yang terbentuk mengandung impuritas yang cukup besar. Dari hasil uji CV juga dapat diketahui nilai koefisien difusi lithium ionnya dengan menggunakan persamaan *Randles-Sevcik* sebagai berikut:

$$i_p = 2.659 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

Dimana n adalah banyaknya elektron per molekul, A luas permukaan (cm²), C konsentrasi ion Li (mol/cm³), D koefisien difusi ion Li dan v adalah kecepatan scan (V/s) dan i_p adalah arus puncak (A) (Wang, 2015). Hasil perhitungan nilai koefisien difusi lithium ion dari LiFePO₄ yaitu sebesar 0,5838 cm²/cm.

Pada hasil pengujian EIS, data yang diperoleh kemudian dibuat grafik berupa *co-lege plot* sehingga tampak seperti pada Gambar 4 sampel membentuk pola busur setengah lingkaran (*semicircle*) yang disebut sebagai "*Nyquist Plot*" dan garis lurus yang disebut sebagai impedansi *Wargburg*. Dari grafik terlihat bahwa impedansi yang dihasilkan memiliki komponen real dan imajiner, sumbu X menyatakan komponen impedansi real (Z') dan sumbu Y sebagai impedansi imajiner (Z''). Dari kedua impedansi tersebut dapat dihitung nilai resistansi elektronik (R_e) dan resistansi transfer muatan (R_{ct}), dimana nilai kedua resistansi tersebut akan digunakan untuk menghitung nilai konduktivitas LiFePO₄. Berikut adalah hasil dari uji EIS LiFePO₄ :



Gambar 4. Grafik hasil uji EIS LiFePO₄

Pada pola busur setengah lingkaran, sebelah kiri menunjukkan nilai resistansi elektronik (R_e) dan sebelah kanan menunjukkan nilai resistansi transfer muatan (R_{ct}). Garis lurus pada kurva EIS menunjukkan nilai koefisien difusi *Wargburg* dari ion Li. Semakin tegak garis, maka semakin besar nilai koefisien difusi ion Li. Artinya proses interkalasi dan deinterkalasi ion Li berlangsung semakin cepat (Triwibowo, Joko, 2011). Dari grafik EIS diatas diperoleh nilai konduktivitas LiFePO₄ sebesar 0,0109 S/cm.

PENUTUP

Simpulan

Sintesis LiFePO₄ telah berhasil disintesis dengan metode *solid-state reaction* dan *ball milling*. Hasil XRD menunjukkan masih terdapat fasa impuritas Fe₂O₃ dan hasil FE-SEM juga menunjukkan adanya fasa impuritas yang menggumpal dengan fasa LiFePO₄. Nilai koefisien difusi lithium ion dan nilai konduktivitas LiFePO₄ masing-masing sebesar 0,5838 cm²/cm dan 0,0109 S/cm.

Saran

Perlu dilakukan proses kalsinasi dan sintering dalam furnace dalam kondisi vacuum untuk mencegah adanya oksigen yang dapat mempengaruhi sampel dan suhu sintering yang lebih tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- Caldero'n, C. A., Thomas, J. E., Lener, G., Barraco, D. E., & Visintin, A. (2017). Electrochemical comparison of LiFePO₄ synthesized by a solidstate method using either microwave heating or tube furnace. *Journal of Applied Electrochemistry*.
- Cheng, W., Wang, L., Sn, Z., Wang, Z., Qibing, Z., Lv, D., et al. (2017). Preparation and Characterization of LiFePO₄·xLi₃V₂(PO₄)₃ Composites by Two-Step Reaction Method for Lithium-Ion Batteries. *Materials Letters*, doi: 10.1016/j.matlet.2017.04.008.

- Gong, C., Xe, Z., Wen, s., Ye, Y., & Xie, X. (2016). Advanced carbon materials/olivine LiFePO_4 composites cathode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 93-112.
- Kang, H. C., Jun, D. K., Jin, Bo., Jin, E. M., Park, K. H., Gu, H. B., Kim, K. W. (2008). Optimized solid-state synthesis LiFePO_4 cathode materials using ball-milling. *Journal of Power Sources*, 340-346.
- Toprakci, O., Toprakci, H. A., Ji, L., & Zhang, X. (2010). Fabrication and Electrochemical Characteristic of LiFePO_4 Powders for Lithium-Ion Batteries. *Journal Powder and Particle*, 311-318.
- Triwibowo, J., Priyono, S., Purawardi, I., Lestaningsih, T., & Ratri, C. R. (2016). Study on electrochemical performance of carbon-coated LiFePO_4 as cathode material. *AIP Conference Proceedings* (p. 150009). American Institute of Physics.
- Waluyo, H., & Noerochiem, L. (2014). Pengaruh Temperatur Hydrothermal terhadap Performa Elektroda LiFePO_4 sebagai Katoda Baterai Ion Lithium Type Aqueous Elektrolit. *JURNAL TEKNIK POMITS*, 2337-3539.
- Wang, Y., Liu, B., Li, Q., Cartmell, S., Ferrara, S., Deng, Z. D., et al. (2015). Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review. *Journal of Power Sources*, 330-345.
- Wardah, H. (2012). Pengembangan Sensor BOD berbasis *Rhodotorula mucilaginosa* UICC Y-181 Terimobilisasi dalam Gelatin dan Alginat Menggunakan Elektroda Emas dan Boron-Doped Diamond Termodifikasi Nanopartikel Emas. *Tesis*.
- Yamada, A., Chung, S.C., & Hinokuma, K. (2001). Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society* A224-A229.
- Yuniarti, E., Triwibowo, J., & Suharyadi, E. (2013). Pengaruh pH, Suhu dan Waktu pada Sintesis LiFePO_4/C dengan Metode Sol-Gel Sebagai Material Katoda untuk Baterai Sekunder Lithium. *Berkala MIPA*, 218-228.