

*Article*

# **Pembuatan Katoda Baterai Lithium Ion Iron Phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ) dengan Metode Solid State Reaction**

**Elizabeth Putri Permatasari, Mega Permata Rindi, Agus Purwanto\***

Program Studi Sarjana Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Jl. Ir. Sutami No. 36 A Surakarta 57126, Telp./Fax. (0271) 632112  
E-mail: [aguspurw@gmail.com](mailto:aguspurw@gmail.com) (Corresponding author)

**Abstract.** One of the most finest materials for lithium ion battery nowadays is lithium iron phosphate or  $\text{LiFePO}_4$ . Lithium iron phosphate was synthesized with solid state reaction method by optimizing the variable of material and temperature. The variable for calcination temperatures were 700oC, 800oC, and 900oC while the basic materials as Fe sources were  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{FeSO}_4$ . Particles morphologies and quantity of crystal were investigated in details by X-ray diffraction analysis XRD. XRD imaging showed diffraction of nanoparticles  $\text{LiFePO}_4$  with crystal quantity 40,4% (800oC) and 59,1% (900oC) of materials  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , which the most quantity from other samples. Thus, cathode materials were made from  $\text{LiFePO}_4$  that synthesized at calcination temperatures 800oC and 900oC. In conclusion the material cathode from  $\text{LiFePO}_4$  that had been synthesized had so many impurities because it was hard to get single phase of nanoparticles  $\text{LiFePO}_4$  and need more improvement in optimizing the process condition for ideal cathode material.

**Keywords:** Lithium Ion Battery, Solid State Reaction, Lithium Iron Phosphate, X-Ray Diffraction

**EQUILIBRIUM** Volume 16 No.1 Januari 2017  
Online at <http://equilibrium.ft.uns.ac.id>

## 1. Pendahuluan

Pada era globalisasi seperti sekarang ini penggunaan peralatan elektronik seperti telepon genggam, laptop dan gadget lainnya semakin meningkat. Hal ini menyebabkan perlunya peralatan penyimpan energi listrik (baterai) yang efisien, bahan baku mudah diperoleh, ekonomis, ramah lingkungan dan berkapasitas tinggi. Salah satu jenis baterai yang efisien adalah baterai sekunder. Salah satu baterai sekunder yang saat ini menjadi fokus utama di bidang energi terbarukan adalah penggunaan baterai lithium ion. Sejak dikomersialkan untuk pertama kalinya oleh Sonny pada tahun 1991, baterai lithium ion menjadi sumber energi listrik yang paling banyak dipergunakan (Rao, 2013). Kelebihan baterai ion lithium adalah memiliki lifecycle panjang (500-1000 siklus), beda potensial tinggi, densitas energi tinggi dan kapasitas spesifik lebih tinggi dibandingkan dengan baterai sekunder yang lain. Selain itu, baterai ion lithium sudah banyak digunakan sebagai sumber energi untuk peralatan elektronik portable bahkan pada mobil listrik (Allison, 2015).

Beberapa material katoda pada baterai ion lithium yang telah disintesis yaitu lithium mangan oxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) lithium cobalt oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ) (Reimer, 1992) dan lithium iron phosphate (LFP) (Hamid, 2012). Dari ketiganya, material  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mudah dibuat, ramah lingkungan dan harga terjangkau namun memiliki kapasitas rendah (110 mAh/g) dan konduktivitas listrik lebih rendah yakni sekitar 10-5 S/cm. Sedangkan  $\text{LiCoO}_2$  merupakan salah satu material katoda yang paling sukses dikomersialkan (Reimer, 1992), memiliki kapasitas spesifik tertinggi (220 mAh/g), konduktivitas listrik cukup tinggi yakni 10-3 s/cm, namun material ini harganya mahal dan tidak ramah lingkungan karena mengandung logam berat. Sehingga, banyak penelitian yang telah dilakukan untuk menemukan material yang jauh lebih murah, tidak beracun, tidak berbahaya dan mudah didapatkan untuk menggantikan material Co yang tidak ramah lingkungan (Ahn, 2010).

Salah satu material katoda baterai lithium ion yang saat ini terus dikembangkan adalah lithium iron phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ), yang pertama kali diperkenalkan oleh John Good pada tahun 1997 sebagai elektroda katoda yang menjanjikan untuk baterai lithium ion.  $\text{LiFePO}_4$  memiliki berbagai kelebihan dibandingkan material katoda lain seperti harga yang terjangkau, tidak beracun, mudah didapatkan, thermal dan chemical stability yang tinggi, memiliki performa elektrokimia yang stabil pada kondisi terisi penuh dan memiliki kapasitas yang tinggi (170 mAh/g) serta life cycle yang lebih panjang (Xiangcheng, 2012).

Beberapa metode pembuatan  $\text{LiFePO}_4$  yang sering digunakan adalah lain yaitu metode kopresipitasi (Chaochao, 2015), solid state (Xiangcheng, 2012), sol-gel (Shanchez, 2005), carbothermal reduction (Kong, 2012), spray pyrolysis (Hamid, 2012) dan lain – lain. Dari beberapa metode tersebut, dipilih metode solid state reaction sebagai metode terbaik dalam pembuatan katoda LFP pada penelitian ini. Metode ini digunakan karena dapat menghasilkan partikel dengan range ukuran mikrometer hingga nanometer, proses sintesis yang satu tahap juga dapat menghasilkan partikel tunggal maupun multi komponen, prosesnya juga relative cepat dan dapat diterapkan di industri, dan yang terpenting sangat cocok digunakan untuk membuat baterai lithium dari iron phosphate. Tetapi, hal utama yang menjadi kendala dalam memperoleh  $\text{LiFePO}_4$  dengan performa sebaik teoritisnya adalah karena konduktivitas listrik rendah yaitu berorde 10-9 S/cm dan sulitnya mensintesis single-phase  $\text{LiFePO}_4$  karena  $\text{Fe}^{2+}$  yang sangat mudah teroksidasi (Allison, 2015). Oleh karena itu, perlu optimasi proses pembuatan  $\text{LiFePO}_4$  seperti suhu kalsinasi atau material yang digunakan dalam mensintesis lithium iron phosphate. Sehingga hasil yang diharapkan akan sesuai dengan performa teoritisnya.

## 2. Metode Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .  $\text{LiFePO}_4$  dibuat dengan menimbang secara stoikiometris ( $\text{Li} : \text{Fe} : \text{PO}_4 = 1 : 0,5 : 1$ )  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiOH}$  dan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dan mencampurkannya dalam ballmill. Proses ballmill berlangsung selama 10 menit. Untuk mempelajari pengaruh suhu kalsinasi, dilakukan proses furnace dengan temperatur 700°C, 800°C, 900°C selama 10 jam. Variasi juga dilakukan pada reaktan yang direaksikan. yaitu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  digantikan dengan  $\text{FeSO}_4$ . Campuran ini kemudian di-furnace pada suhu yang sama dengan yang sebelumnya yaitu 700°C, 800°C, 900°C selama 10 jam. Semua proses furnace dilakukan dengan kondisi dialiri gas argon.

Kemudian semua padatan yang terbentuk dihaluskan dengan mortar sehingga didapatkan serbuk  $\text{LiFePO}_4$ . Serbuk  $\text{LiFePO}_4$  yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan X-Ray

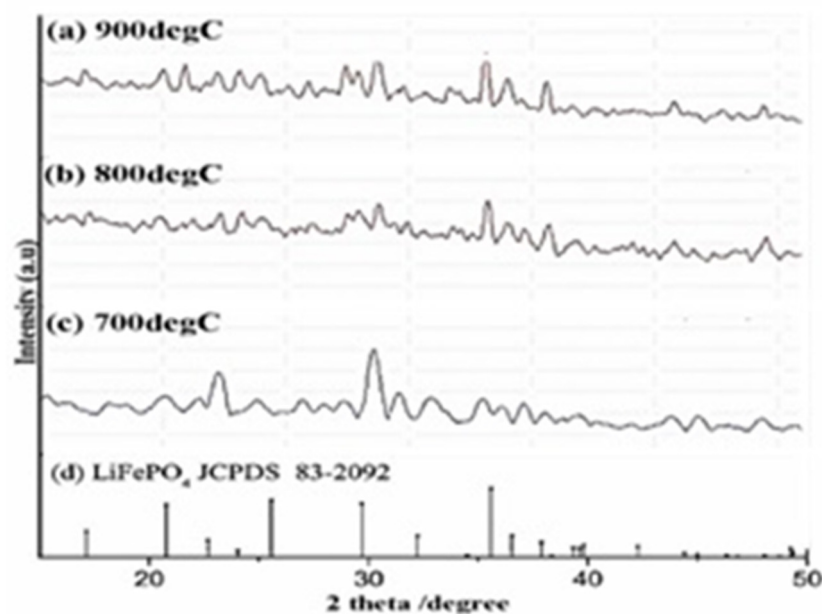
Diffraction. Uji XRD menggunakan CuK- $\alpha$  sebagai sumber cahaya dengan mengaplikasikan scanning speed  $2\theta$ /menit pada rentang sudut  $10^\circ$  sampai  $80^\circ$ .

### 3. Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi  $\text{LiFePO}_4$  dengan uji XRD

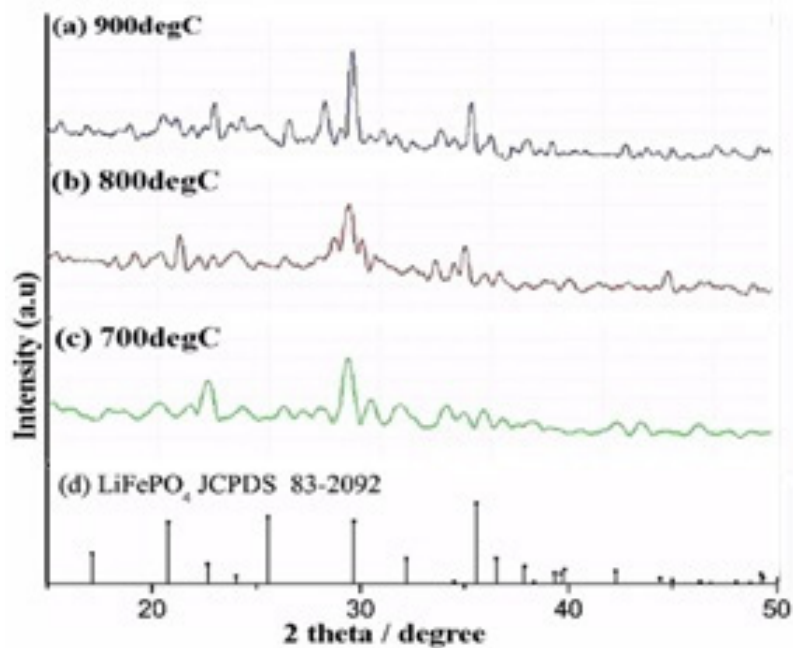
Hasil pola difraksi sinar x serbuk  $\text{LiFePO}_4$  yang disintesis dengan suhu kalsinasi  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  selama 10 jam ditampilkan pada Gambar 1. Masing-masing suhu kalsinasi memiliki pola difraksi yang berbeda. Terlihat pada gambar, puncak difraksi ( $2\theta$ )  $\text{LiFePO}_4$  didapatkan pada pola XRD suhu furnace  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ , dan  $900^\circ\text{C}$  tetapi bentuk grafik yang ditunjukkan sangat berbeda dari referensi (JCPDS 83-2092). Hal ini dikarenakan masih banyaknya puncak difraksi yang bukan mengindikasikan  $\text{LiFePO}_4$ . Hal ini dikarenakan masih banyaknya puncak difraksi yang bukan mengindikasikan  $\text{LiFePO}_4$ . Puncak difraksi paling kuat pada sudut  $36^\circ$  yang ditunjukkan pada difraksi variasi suhu  $800^\circ\text{C}$  dan  $900^\circ\text{C}$  maka fase yang paling dominan adalah  $\text{LiFePO}_4$  (Hong, 2010). Sedangkan difraksi XRD variasi suhu  $700^\circ\text{C}$  puncak difraksi paling kuat pada sudut  $30^\circ$  sehingga fase yang paling dominan adalah  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ .

Puncak-puncak difraksi yang terdapat pada pola XRD suhu  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  dan  $900^\circ\text{C}$  menunjukkan terbentuknya  $\text{LiFePO}_4$ . Namun Gambar 1 juga terdeteksi puncak-puncak yang bukan mengindikasikan  $\text{LiFePO}_4$ . Puncak-puncak ini menunjukkan masih terdapat fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anatase,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rutile, dan  $\text{LiOH}$  yang belum bereaksi. Selain itu, beberapa puncak merupakan difraksi nanopartikel yang bukan  $\text{LiFePO}_4$  seperti  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ , lithium iron(III) diphosphate, indium iron lithium diphosphate, Tavorite dan Arrojadite.



Gambar 1. Hasil XRD Serbuk  $\text{LiFePO}_4$  dari  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan Variasi Suhu (a) $900^\circ\text{C}$ , (b) $800^\circ\text{C}$ , (c) $700^\circ\text{C}$  dan (d)Pola XRD  $\text{LiFePO}_4$  JCPDS 83-2092.

Gambar 2 merupakan hasil pola difraksi sinar x serbuk  $\text{LiFePO}_4$  yang dibuat dari material  $\text{FeSO}_4$  dan disintesis dengan metode solid state pada suhu furnace  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  selama 10 jam.



Gambar 2. Hasil XRD Serbuk LiFePO<sub>4</sub> dari FeSO<sub>4</sub> dengan Variasi Suhu (a)900° C, (b)800° C, (c)700° C dan (d)Pola XRD LiFePO<sub>4</sub> JCPDS 83-2092

Dibandingkan dengan hasil difraksi pada Gambar 1, puncak-puncak pola difraksi sinar x serbuk LiFePO<sub>4</sub> memiliki intensitas lebih tinggi. Namun, puncak difraksi paling kuat adalah pada sudut 29° yang ditunjukkan pada difraksi variasi suhu 700°C, 800°C dan 900°C maka fase yang paling dominan yaitu lithium iron(III) diphosphate dengan intensitas tertinggi pada variasi suhu 900°C (Hong, 2010). Hal ini menunjukkan hampir tidak ada kristal nanopartikel LiFePO<sub>4</sub> yang terbentuk.. Puncak-puncak difraksi yang terdapat pada pola XRD suhu 700°C, 800°C dan 900°C bukan mengindikasikan LiFePO<sub>4</sub>. Puncak-puncak ini menunjukkan masih terdapat fase FeSO<sub>4</sub> anatase, FeSO<sub>4</sub> rutile, dan LiOH yang belum bereaksi. Selain itu, beberapa puncak merupakan difraksi nanopartikel yang bukan LiFePO<sub>4</sub> seperti lithium iron(III) diphosphate, indium iron lithium diphosphate, Tavorite dan Arrojadite.

Hasil kuantitas difraksi sinar x dari Match untuk serbuk LiFePO<sub>4</sub> yang terbentuk dari Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada suhu 800°C sebesar 40,4% dan pada suhu 900°C sebesar 59,1%. Untuk varietas lain kuantitas partikel yang terbentuk sangat kecil berkisar antara 0-1% sehingga tidak ikut dicantumkan.

#### 4. Kesimpulan

Dalam penelitian ini, dilakukan sintesis LiFePO<sub>4</sub> dengan menggunakan variasi suhu furnace, macam material pembuat LiFePO<sub>4</sub>. Variasi suhu furnace adalah 700°C, 800°C, 900°C. Sedangkan macam material yang digunakan adalah Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan FeSO<sub>4</sub>. Hasil XRD menunjukkan partikel LiFePO<sub>4</sub> berhasil terbentuk pada suhu kalsinasi 800°C dan 900°C dari Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada suhu 800°C sebanyak 40,4% dan pada suhu 900°C sebanyak 59,1% yang kemudian dijadikan bahan katoda baterai Li-ion.

Serbuk LFP yang paling baik yaitu dihasilkan pada suhu 900°C selama 10 jam karena terbentuk material LFP sebanyak 59,1%.

#### Daftar Pustaka

Allison-Bruce, S.A., dan Abumere, O.E. 2015. "Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C Composite Cathode Material for Lithium-Ion Batteries". Department of Physics, University of Port Harcourt. Port Harcourt.

- Amor, Ghazi Ben, Nouredine Amdouni, Habib Boughzala, dan Jean-Marc Greneche. 2013, "Effects of Modified Solid State Synthesis on Physico-Chemistry and Electrochemical Properties of LiFePO<sub>4</sub> Material", *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, Vol. 15, pp 101-107, France.
- Belt, J., V. Utgikar, I. Bloom, 2011, "Calendar and PHEV Cycle Life Aging of High-Energy, Lithiumion Cells Containing Blended Spinel and Layered-Oxide Cathodes", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp 10213–10221.
- H, Wiggers, Hamid, N. A., Wennig, S., Hardt, S., Heinzl, A., Schulz, C, 2012, "High-capacity Cathodes for Lithium-Ion Batteries from Nanostructured LiFePO<sub>4</sub> Synthesized by Highly-Flexible and Scalable Flame Spray Pyrolysis", *Journal of Power Sources*, Vol. 216, pp. 76-83.
- Hong, K.S., C.W. Ahn, M.G. Ha, 2010, "Improvement of the Electrochemical Properties in Nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlF<sub>3</sub>-coated LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials", *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 297-301, pp 906-911, Switzerland.
- Honggowiranto, W., Sudaryanto, Evvy Kartini, dan Agus Purwanto, 2015, "Electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> Cylinder Cell Battery", *AIP Conference Proceeding*, 1710, 030042(2016).
- Huang, Chaochao, Desheng Ai, Li Wang, Xiangming He, 2016, "LiFePO<sub>4</sub> Crystal Growth during Coprecipitation", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 11, pp 754 – 762. China.
- J. J. Wang, X. L. Sun, 2012, "Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries", *Energy Environ. Sci.*, Vol.5, pp.5163-5185.
- Kong, X.H, Xiaoming Sun, Yadong Li, 2012, "Synthesis of ZnO Nanobelts by Carbothermal Reduction and Their Photoluminescence Properties", *Department of Chemistry and the Key Laboratory of Atomic & Molecular Nanoscience, Chem Lett* 32: 546-547. China.
- Linden, David., Thomas B. Reddy, 2002, "Handbook of Batteries", 3rd ed, McGraw-Hill : New York.
- Mazman, Muhsin, Omur Cuhadar, Davut Uzun, dkk, 2014, "Optimization of LiFePO<sub>4</sub> Synthesis by Hydrothermal Method", *Turk. J. Chem*, Vol. 38, pp 297-308, Turkey.
- Rao, M. C. 2013, "Improving Electrochemical Performance of Lithium-Ion Batteries using LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathodes", *J. Chem. Bio, Phy. Sci. Sec.C*, 1:00-00.
- Reimers, J.N., dan J.R. Dahn, 1992, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 139 p. 2091.
- Sanchez, M.A.E., G.E.S. Brito, M.C.A. Fantini, dkk, 2005, "Synthesis and Characterization of LiFePO<sub>4</sub> Prepared by Sol–Gel Technique", *J. Solid State Ionics*, Vol. 177, pp 497-500, Brazil.
- Sun, Xiangcheng, Kai Sun, 2012, "Controlled Preparation and Surface Structure Characterization of Carbon-Coated Lithium Iron Phosphate and Electrochemical Studies as Cathode Materials for Lithium Ion Battery", *International Journal of Materials and Chemistry*, Vol.5, pp. 218-224, Canada.
- Takada, K, 2008, "Progress and prospective of Solid State Ionics for Batteries", *Osaka Prefecture University, Japan*.
- Yin, Yanhong, Xiangnan Li, Xinxin Mao, dkk, 2013, "Solid State Reaction Preparation of LiFePO<sub>4</sub>/(C + Cu) Cathode Material and Its Electrochemical Performance", *J. Mater. Sci. Technol*, Vol.29, pp 937-942.