

Sintesis dan Analisis Struktur Material Aktif Katoda $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$

Betty Haifa Sarwono^{1,†}, Siti Ahmatri¹, Bambang Prihandoko²

¹Program Studi Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah Jakarta

²Pusat Penelitian Fisika LIPI, Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang selatan

[†]corresponding author: bettyhaifa@gmail.com

Abstrak. Sebuah sintesis material katoda $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ dengan metode *solid-state* telah selesai dilakukan. Bahan dasar yang digunakan adalah $\text{LiOH.H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnO_2 , Ni dan H_3PO_4 . Bahan yang digunakan ada yang berasal dari bahan baku lokal yaitu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dan MnO_2 dan sisanya menggunakan bahan import dari *china*. Pada penelitian ini digunakan variasi waktu *sintering* yaitu 4 jam, 6 jam, 8 jam dan total 10 jam dengan temperatur 800°C . Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan pengujian Difraktometer Sinar-X (XRD). Analisis data XRD dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak PDXL Rigaku. Hasil analisis menunjukkan bahwa *sintering* pada temperatur 800°C selama total 10 jam menghasilkan fasa $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ yang satu fasa. Dan co-doping Mn dan Ni berhasil didoping pada LiFePO_4 .

Kata Kunci: *sintering*, $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$, *solid-state*

Abstract. Synthesis Cathode material, $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$, has been synthesized by the solid-state method. Basic materials that used in this research are $\text{LiOH.H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnO_2 , Ni, and H_3PO_4 . Several basic materials that used in this research obtained from the local raw material such as $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and MnO_2 , and the remaining materials obtained by importing from China. Sintering time in this research are varied from 4 hours, 6 hours, 8 hours, and 10 hours, and all varied time are treated at 800°C . The characterization that used in this research is X-Ray Diffractometer (XRD). XRD data are analyzed using PDXL Rigaku software. The results of this research show that sintering at 800°C during total time 10 hours yields $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ in one phase. Co-doping Mn and Ni had been successfully doped in LiFePO_4 .

Keywords: *sintering*, $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$, *solid-state*

PENDAHULUAN

Penggunaan peralatan elektronik seperti *handphone* dan laptop semakin meningkat. Hal ini menyebabkan perlunya peralatan penyimpan energi listrik yang efisien, bahan baku mudah diperoleh, ekonomis, ramah lingkungan dan berkapasitas tinggi. Salah satu jenis baterai yang memiliki beda potensial tinggi, densitas energi yang tinggi dan stabilitas *cycling* yang baik yaitu baterai ion lithium. Baterai ion lithium sudah banyak digunakan sebagai sumber energi untuk peralatan elektronik portable bahkan pada mobil listrik. Baterai lithium terdiri dari tiga komponen utama yaitu elektrolit, anoda dan katoda.

Beberapa material katoda pada baterai lithium yang telah disintesis yaitu LiFePO_4 , LiCoO_2 dan LiMnPO_4 . Dari ketiganya LiCoO_2 memiliki kapasitas spesifik tertinggi dan konduktivitas listrik yang cukup tinggi yaitu 10^{-3} S/cm [1], namun material ini harganya mahal dan tidak ramah lingkungan karena mengandung logam berat. Sedangkan pada material LiMnPO_4 mudah dibuat, ramah lingkungan dan harga terjangkau namun memiliki kekurangan yaitu performa yang buruk [2].

LiFePO_4 (*Lithium iron phosphate*) diteliti sebagai material katoda baterai lithium-ion dengan harga yang murah, tidak beracun, ramah lingkungan, biaya fabrikasi rendah, kestabilan termal, aman dan terbentuk dari unsur - unsur yang banyak dialam, dan memiliki densitas energi

yang tinggi. Akan tetapi LiFePO_4 mempunyai kekurangan yaitu *specific capacity* yang lebih rendah dibandingkan dengan LiMnPO_4 dan LiNiPO_4 . Untuk meningkatkan kapasitas spesifik dengan cara mendoping bahan-bahan lain seperti Mn dan Ni.

LiFePO_4 (*Lithium iron phosphate*) merupakan material katoda baru yang digunakan pada baterai ion lithium. LiFePO_4 sebagai material pembentuk katoda menunjukkan bahwa keduanya memenuhi kriteria sebagai material katoda pada baterai ion lithium dimana keduanya memiliki *reversibility* yang baik untuk pasangan redoks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [3]. Dalam keadaan oksidasi, ion besi pada LiFePO_4 memiliki bilangan oksidasi 2+. Berbagai metode telah dikembangkan untuk membuat material katoda LiFePO_4 yaitu metode *solid-state*, sol-gel, dan *microwave heating* [4].

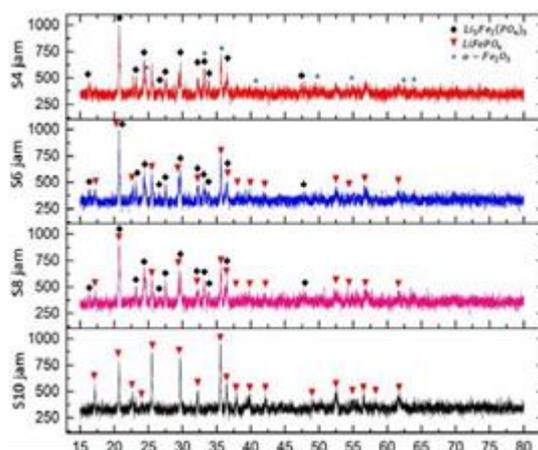
Dari berbagai metode masing-masing memiliki keunggulan dan kelemahan. Dan metode yang paling mudah dilakukan karena persiapan alat sederhana, variabel kontrol mudah adalah reaksi *solid-state*. Dimana metode ini merupakan metode pencampuran dua material atau lebih.

Penelitian sebelumnya di Pusat Penelitian Fisika LIPI telah berhasil membuat LiFePO_4 sebagai katoda baterai lithium ion tetapi masih menggunakan bahan-bahan yang terbuat dari *China*. Dalam penelitian akan dipakai bahan-bahan seperti MnO_2 dan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yang dibuat dari bahan lokal yang didapatkan dari P2 Metalurgi & Material LIPI. Pada penelitian ini bertujuan untuk membentuk material $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ melalui mekanisme *solid-state*, dan mengetahui fasa yang terbentuk dari pembentuk material $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$.

METODE PENELITIAN

Langkah awal penelitian menyiapkan bahan-bahan dasar mengikuti perbandingan massa dan molar masing-masing bahan sesuai dengan stokiometri. Bahan-bahan yang digunakan yaitu $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnO_2 , Ni, H_3PO_4 . Bahan-bahan semua ditimbang kemudian dicampur dengan menggunakan mortar dan gelas beaker, setelah semua bahan-bahan tercampur merata kemudian dikeringkan kedalam oven sampai mengeras. Setelah bahan mengeras kemudian digerus dan diayak 200 mesh. Selanjutnya dikalsinasi pada temperatur 700°C selama 2 jam untuk menghilangkan zat volatil. Setelah dikalsinasi kemudian digerus lagi, yang selanjutnya memasuki proses *sintering* pada temperatur 800°C dengan variasi waktu 4 jam, 6 jam, 8 jam dan hasil *sintering* 8 jam ditambahkan dengan *soft carbon* yaitu tepung tapioka (*sintering* 10 jam). *Soft carbon* digunakan untuk penstabil fasa yang berbentuk amorf. Selanjutnya serbuk $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD).

HASIL DAN PEMBAHASAN



GAMBAR 1. Pola Difraksi pada $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ *sintering* 4 jam 6 jam 8 jam dan 10 jam

Analisis pola difraksi pada $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ Secara kualitatif, pola difraksi yang tertera pada Gambar 1 terlihat bahwa posisi puncak-puncak dari serbuk yang *disintering* pada temperature 800°C selama 4 jam, 6 jam, 8 jam dan 10 jam berada pada posisi yang sama dengan

puncak LiFePO_4 dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Puncak-puncak ini mengacu pada pola difraksi nomor PDF: 04-015-6070 untuk LiFePO_4 . Nomor PDF: 04-001-3207 untuk $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ atau fasa NASICON dan Fe_2O_3 dengan nomor PDF: 01-089-0596. Pada waktu *sintering* 4 jam terdeteksi fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan fasa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Terdeteksinya fasa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yang merupakan bahan baku, berarti waktu *sintering* yang diberikan masih belum cukup untuk membakar semua bahan-bahan. Pada waktu *sintering* 6 terdeteksi fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan fasa LiFePO_4 , pada waktu *sintering* 6 jam sudah terbentuk fasa LiFePO_4 . Waktu *sintering* 8 jam terdeteksi fasa LiFePO_4 dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Pada waktu *sintering* 10 jam dihasilkan dari pencampuran hasil *sintering* 8 jam dengan tepung tapioka sebagai penstabil fasa. Hasil waktu *sintering* 10 jam terdeteksi fasa LiFePO_4 yang merupakan *single phase*.

TABEL 1. Parameter kisi dengan variasi waktu *sintering*

	Fasa	A	B	C	Chi ² , Rwp
Sintering 4 Jam	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	8.551(5)	12(6)	8.585(4)	1.26, 9.94
	Fe_2O_3	5.0288(15)	5.0288(15)	13.726(5)	
Sintering 6 Jam	$\text{LiFe}(\text{PO}_4)$	10.273(3)	6.0035(19)	4.713(16)	1.07, 9.4
	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	8.579(4)	12.049(6)	8.610(4)	
Sintering 8 Jam	$\text{LiFe}(\text{PO}_4)$	10.298(5)	6.014(3)	4.729(90)	1.13, 9.3
	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	8.590(4)	12.050(6)	8.623(4)	
Sintering 10 Jam	LiFePO_4	10.316(4)	6.012(2)	4.703(19)	1.071, 9.33

Dengan bertambahnya waktu *sintering* akan menyebabkan kristalinitas fasa bertambah. Dalam pola difraksi, fenomena ini dapat dilihat pada intensitas yang meningkat dan puncak puncaknya menyempit. Hal ini dikarenakan keteraturan bidang kristal meningkat sehingga bidang-bidang kristal yang terdeteksi oleh peralatan XRD semakin bertambah dan menyebabkan intensitas yang dihasilkan semakin tinggi.

Pola XRD dari $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$ *sintering* pada temperatur 800°C dengan variasi waktu 4 jam, 6 jam, 8 jam dan 10 jam dianalisis dengan menggunakan metode *rietveld*. Nilai Rwp dan *chi-square* yang diperoleh sudah baik karena nilai Rwp sudah dibawah 10% dan nilai *chi-square* dibawah 1.3 yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Kemudian, doping Mn dan Ni pada LiFePO_4 tidak mengubah struktur kristal dari sampel *sintering* 800°C dengan waktu 4 jam, 6 jam, 8 jam, dan 10 jam. Doping Mn dan Ni menempati situs Fe sehingga tidak merubah struktur pada kristal LiFePO_4 yang terlihat pada Tabel 2.

TABEL 2. Parameter Struktur *sintering* 800°C/10 jam

Element	X	Y	Z	Occupancy
Li	0.000000	0.000000	0.000000	1.000
Fe	0.282220	0.250000	0.97472	0.700
P	0.094860	0.250000	0.41820	1.000
O	0.096780	0.250000	0.74279	1.000
O	0.457100	0.250000	0.20602	1.000
O	0.165580	0.046460	0.28478	1.000
Mn	0.282220	0.250000	0.97472	0.200
Ni	0.282220	0.250000	0.97472	0.100

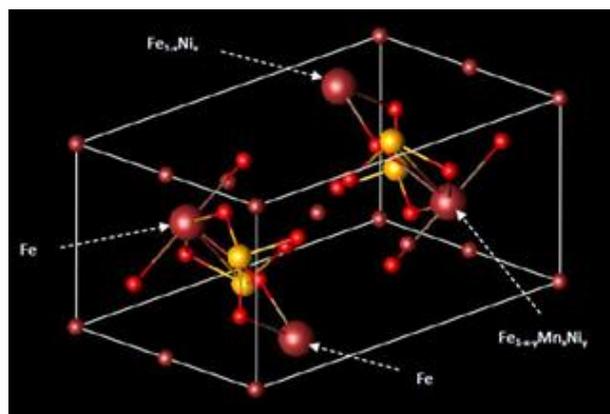
Secara kuantitatif, pencocokan data posisi-posisi puncak difraksi terukur dengan database fasa-fasa dalam bentuk PDF dilakukan dengan menggunakan software PDXL Rikagu.

TABEL 3. Persentase fasa

Waktu <i>sintering</i>	Komposisi fasa (%)		
	LiFePO_4	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
4 jam	-	84	16

6 jam	54.7	45.3	-
8 jam	39.2	60.8	-
10 jam	100	-	-

Berdasarkan pengamatan secara kuantitatif pada waktu *sintering* 4 jam fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki persentasi fasa 84 dan adanya fasa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ persentasi fasanya yaitu 16. Pada waktu *sintering* 6 jam terjadi transformasi fasa dari sebagian $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ menjadi LiFePO_4 . Pada waktu *sintering* 8 jam transformasi fasa dari fasa Nasicon menjadi Fasa LiFePO_4 . Sedangkan pada waktu *sintering* 10 jam, fasa LiFePO_4 memperoleh persentasi 100%. Berdasarkan penjelasan, dapat diketahui bahwa fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ merupakan fasa metastabil dimana memiliki kecenderungan bertransformasi fasa.



GAMBAR 2. Struktur LiFePO_4 doping Mn dan Ni

Sintering pada temperatur 800°C selama 8 jam mempunyai fasa yang sama dengan *sintering* pada temperatur 800°C selama 6 jam sehingga strukturnya juga sama, LiFePO_4 dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ berstruktur *orthorhombic*. Namun walaupun $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ mempunyai struktur *orthorhombic* tetapi bentuknya seperti kubus. Dalam LiFePO_4 , struktur yang stabil adalah *orthorhombic*. Pada *sintering* temperatur 800°C selama 10 jam terbentuk fasa LiFePO_4 yaitu *orthorhombic* yang strukturnya dapat dilihat pada Gambar 2. Proses *sintering* pada temperatur 800°C selama 10 jam ini sudah berhasil menghasilkan fasa LiFePO_4 yang berstruktur *orthorhombic* yang berbentuk memanjang.

KESIMPULAN

Setelah melakukan sintesis dan uji $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$, diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Berdasarkan penelitian yang telah berhasil disintesis $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ menggunakan bahan baku lokal $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dan MnO_2 dengan reaksi *solid-state*.
2. $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ *sintering* pada temperatur 800°C selama total 10 jam menghasilkan fasa LiFePO_4 .
3. LiFePO_4 telah berhasil didoping oleh Mn dan Ni pada *sintering* pada temperatur 800°C selama 10 jam.

REFERENSI

- [1] E.I. Santiago, "Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis." *Solid state ionic*, no158 (2003), pp. 91-102
- [2] Bakenov, Zhumabay. Taniguchi, Izumi. LiMnPO_4 olivine as a cathode for Lithium Batteries. *The open materials science journal* no 5 (2011), pp. 222-227
- [3] Shu, Hongbo, et al. "Improved Electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode via Ni and Mn co-doping for lithium-ion batteries. *journal of power sources* no. 237 (2013), pp. 149-155

- [4] T. Joko, "Rekayasa Bahan $\text{Li}_x\text{TiMn}_y\text{Fe}_z(\text{PO}_4)_3$ Sebagai Katoda Solid Polymer Battery (SBB) Lithium.", Thesis S2 Fakultas Teknik Universitas Indonesia, 2011.
- [5] Borong Wu, Yonghuan Ren and Ning Li. 2011. "LiFePO4 Cathode Material". Electric Vehicles "The Benefits and Barriers. Dr. Seref Soylu (Ed.).
- [6] Ismunandar, *Padatan oksida logam : struktur, sintesis, dan sifat-sifatnya* (ITB, Bandung, 2006)