

OPTIMASI SUHU REAKSI SINTESIS SENYAWA LiFePO_4 MENGUNAKAN PREKURSOR LITHIUM SULFAT SEBAGAI SUMBER ION LITHIUM

Rispiandi^{1,*} Eko Andrijanto²

^{1,2}Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Bandung, Jl. Gegerkalong Hilir Ds. Ciwaruga Bandung Barat

*E-mail: rispiandi@gmail.com

ABSTRAK

Dengan meningkatnya kebutuhan akan konsumsi energi, maka semakin meningkat pula kebutuhan akan peralatan untuk menyimpan energi, seperti baterai lithium. *Lithium-ion batteries* (LIBs) sebagai alat penyimpanan energi dianggap paling efektif karena memiliki densitas energi yang tinggi. Senyawa LiFePO_4 (LIPO) mulai dievaluasi sebagai material alternatif katoda pengganti LiCoO_2 pada baterai lithium, karena dianggap memiliki stabilitas termal yang tinggi. Pada penelitian ini, dipelajari pengaruh kondisi reaksi sintesis pembentukan LiFePO_4 menggunakan bahan baku Li_2SO_4 . Metode yang digunakan adalah *solid state reaction* yang dioptimasi dengan memvariasikan suhu kalsinasi 600, 650, dan 700°C selama 5 jam. Difraktogram LiFePO_4 hasil sintesis dibandingkan dengan difraktogram standar LiFePO_4 - JCPDS 40-1499. Ketiga variasi suhu ini menghasilkan difraktogram yang sangat identik dengan standar LiFePO_4 , namun demikian pada suhu 700°C merupakan kondisi yang optimum untuk menghasilkan LiFePO_4 dengan tingkat kemiripan yang lebih baik dengan LiFePO_4 rujukan. Dapat disimpulkan bahwa Li_2SO_4 dapat dijadikan bahan baku sumber lithium dalam sintesis material katoda LiFePO_4 .

Kata kunci: Baterai Lithium Ion, LiFePO_4 , sintesis solid state, suhu kalsinasi, XRD

ABSTRACT

The need for energy storage equipment such as lithium batteries, will rise in parallel with rising energy demand. Due to their high energy density, lithium-ion batteries (LIBs) seem to be the most effective energy storage devices right now. LiFePO_4 (LIPO) compounds have been investigated as an alternate cathode material in lithium battery to replace LiCoO_2 due to its thermal stability. In this work, the effect of reaction conditions on the synthesis of LiFePO_4 using Li_2SO_4 as the raw material was investigated. The synthesis of LiFePO_4 used solid-state reaction which optimized by varying calcination temperature within 600, 650 and 700°C. The LiFePO_4 diffractogram was compared to the standard LiFePO_4 - JCPDS 40-1499 and the results are identical. However, diffractogram at 700°C shows the most similar to the reference and this is considered the optimum condition. As a conclusion, Li_2SO_4 can be used as a raw material in the production of LiFePO_4 .

Keywords: *Lithium battery, LiFePO_4 , solid state synthesis, calcination temperature, XR*

PENDAHULUAN

Dengan semakin meningkatnya kebutuhan akan konsumsi energi, maka semakin dibutuhkan peralatan yang semakin canggih dalam mengkonversi energi dan menyimpannya, seperti *rechargeable battery* yang dapat

menyimpan energi listrik dalam bentuk energi kimia. *Lithium-ion batteries* (LIBs) menjadi salah satu yang paling populer karena dianggap memiliki densitas energi yang tinggi, tidak memiliki efek memori, *self-discharge* yang kecil dan praktis tidak memerlukan

perawatan. Setelah kurang lebih 20 tahunan sejak pertama LIBs diluncurkan oleh Sony pada tahun 1992, LIBs mulai berperan dan mendominasi dalam penggunaan perangkat elektronik portabel dan sekarang semakin penting perannya dalam skala yang lebih besar seperti untuk mobil listrik dan sistem *backup energy* (UPS, *uninterruptible power supply*). Sementara permintaan LIBs semakin banyak dan standar yang diminta semakin tinggi seperti tingkat keamanan, lebih tahan lama, lebih kecil/ringan, dan yang penting adalah lebih murah (Ozan dkk., 2010, Shukla dkk., 2008, Padhi dkk., 1997).

Material yang umumnya dipakai sebagai katoda adalah LiCoO_2 (Ritchie dkk., 2001) pada lithium baterai yang beredar dipasaran dan digunakan untuk sumber energi peralatan elektronik seperti telepon seluler dan laptop. LiCoO_2 memiliki harga mahal, bermasalah dengan kestabilan termal, dan bersifat racun sehingga perlu dicari material baru yang dapat menggantikan LiCoO_2 . Banyak material baru yang mulai menarik perhatian para peneliti seperti LiNiO_2 , LiMn_2O_4 dan LiFePO_4 (Zhu dkk., 2013). Senyawa LiFePO_4 mulai dilirik sebagai alternatif yang paling cocok menggantikan LiCoO_2 , selain murah, mudah didapat, lebih aman dan memiliki termal stabilitas yang tinggi. Terdapat beberapa metode yang telah dikembangkan dalam pembuatan atau sintesis material LiFePO_4 diantaranya adalah: *solid state synthesis*, *mechanochemical activation*, *carbothermal reduction*, *microwave heating*, *hydrothermal synthesis*, *solgel synthesis*, *spray pyrolysis*, *coprecipitation*, *micro emulsion drying* dan masih banyak lagi (Liu dkk., 2010, Choi dkk., 2007, Zhou dkk., 2009, Kong dkk., 2012).

Dalam penelitian ini, dipilih metode *solid state synthesis*, mengingat

metode ini mudah dikerjakan dengan peralatan yang sederhana. Di dalam penelitian ini diteliti pengaruh suhu kalsinasi terhadap terbentuknya material LiFePO_4 dan kemurnian dari LiFePO_4 yang disintesis. Pada penelitian ini digunakan precursor Li_2SO_4 sebagai sumber ion lithium.

METODE

Senyawa LiFePO_4 disintesis dengan metode *solid state synthesis* dengan menggunakan bahan Li_2SO_4 , H_2O , $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dan NH_4PO_4 pada rasio molar 1:1:0,5. Sintesis dengan metode *solid state reaction* ini dilakukan dengan cara mencampurkan ketiga bahan tersebut ke dalam sebuah mortar. Sebelum dilakukan pencampuran, pelarut asetun ditambahkan secukupnya ke dalam campuran bahan tersebut. Penambahan asetun dilakukan agar campuran dapat diaduk dan dapat membentuk pasta. Kemudian, campuran yang sudah homogen tersebut dipanaskan pada suhu 120°C selama 2 jam agar dapat melepaskan air yang terikat. Setelah itu pemanasan dilanjutkan pada suhu 350°C selama 1 jam. Setelah pemanasan, proses kalsinasi dilakukan pada suhu yang lebih tinggi yaitu 500° , 650° dan 700°C selama 10 jam untuk membentuk fasa kristalin LiFePO_4 .

Karakterisasi produk LiFePO_4 hasil sintesis dilakukan menggunakan XRD. Karakterisasi dengan XRD ini dilakukan menggunakan instrumentasi X-ray difraktometer dengan kondisi $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda=0,15406$ nm dan dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA dengan sudut scan 2θ (2 theta) bervariasi dari 20°C sampai 70°C , dan dengan step $0,01^\circ\text{C}$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pencampuran reaktan dalam bentuk padat dapat dilihat pada Gambar

1, sedangkan campuran reaktan yang telah ditambahkan pelarut aseton hingga homogen ditunjukkan pada Gambar 2. Setelah itu padatan dipanaskan pada suhu 120°C selama 2 jam untuk menghilangkan air atau aseton yang terjebak di dalam campuran kristal/padatan. Setelah itu padatan yang diperoleh dipanaskan (kalsinasi) pada variasi untuk melihat seberapa besar pengaruh suhu terhadap perubahan struktur kristal.



Gambar 1. Prekursor sebelum dicampur

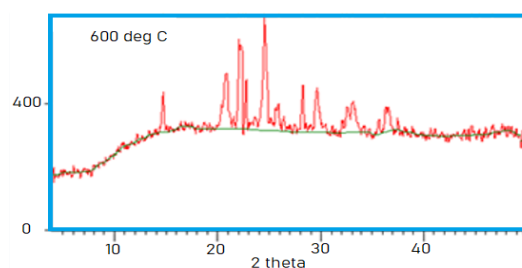


Gambar 2. Prekursor setelah pencampuran

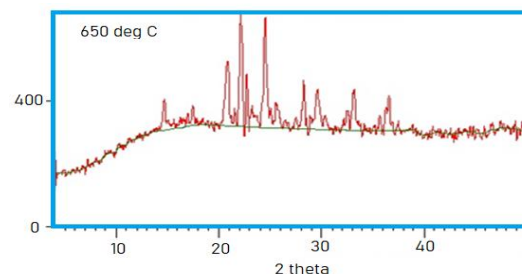
Proses kalsinasi dilakukan di dalam tungku pemanas (*furnace*) yang diatur suhunya (600, 650° dan 700°C). Perubahan suhu kalsinasi ini diharapkan dapat menghasilkan perubahan fasa kristal dari amorphous menjadi kristalin, karena fasa kristalin dapat diperoleh dengan semakin tingginya suhu kalsinasi. Diharapkan pada suhu 700°C dapat diperoleh formasi struktur kristalin sampel yang lebih baik. Hal ini dapat dilihat melalui puncak difraktogram XRD.

Pada Gambar 3, 4, dan 5 disajikan puncak-puncak difraktogram dari material yang disintesis pada suhu yang

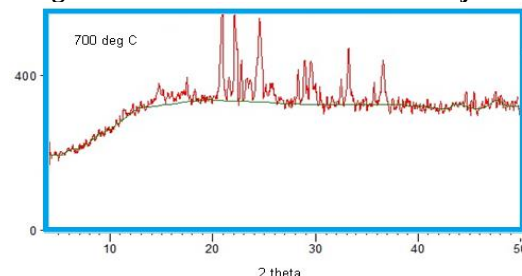
berbeda (600, 650, dan 700°C) dan ditandai dengan LiFePO_4 pada suhu 600°, 650° dan 700°C secara berturut-turut. Gambar 6 menampilkan standar difraktogram LiFePO_4 JCPDS 40-1499. Apabila diperhatikan dengan seksama, pada Gambar 6 tersebut dapat diamati paling tidak terdapat 7 puncak utama yaitu pada sudut $2\theta = 36,5^\circ, 33^\circ, 29,5^\circ, 25,5^\circ, 24,5^\circ, 22,5^\circ$, dan $20,5^\circ$. Puncak-puncak tersebut ternyata juga ditemukan pada Gambar 3, 4, dan 5. Pada gambar 7 ditunjukkan lebih jelas sudut 2θ dari ketiga variasi suhu secara berjajar (*superimposed*).



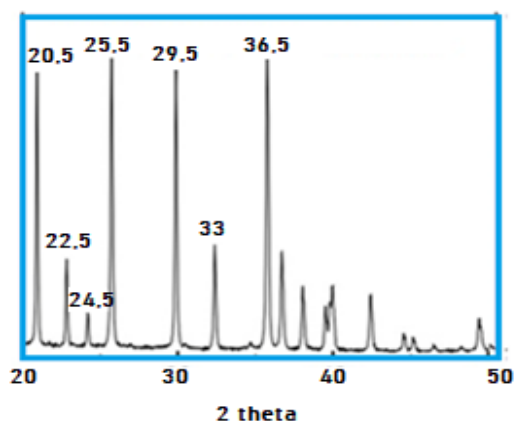
Gambar 3. Difraktogram X-Ray dari sampel dengan suhu kalsinasi 600°C selama 10 jam



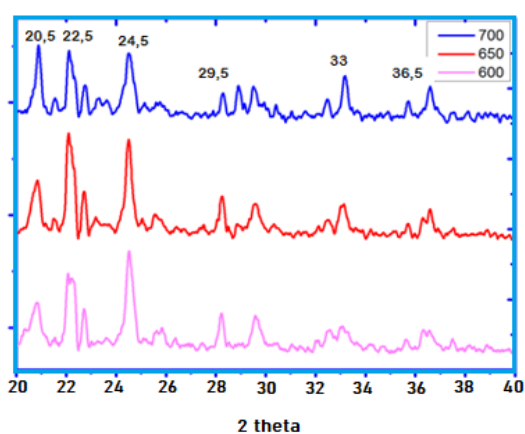
Gambar 4. Difraktogram X-Ray dari sampel dengan suhu kalsinasi 650°C selama 10 jam



Gambar 5. Difraktogram X-Ray dari sampel dengan suhu kalsinasi 700°C selama 10 jam



Gambar 6. Difraktogram X-Ray dari LiFePO_4 standar JCPDS 40-1499



Gambar 7. Difraktogram X-Ray dari LiFePO_4 hasil sintesis

Fenomena ini tentunya menunjukkan bahwa material yang disintesis sesuai dengan material katoda LiFePO_4 yang diinginkan. Hal ini menunjukkan bahwa sintesis LiFePO_4 berhasil dan dapat digunakan sebagai katoda pada baterai lithium ion. Penjelasan detail dari perbandingan puncak-puncak tersebut dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan puncak standar LiFePO_4 dengan LiFePO_4 yg disintesis.

Sudut 2 theta			
LiFePO_4 Standar	LiFePO_4 600°	LiFePO_4 650°	LiFePO_4 700°
20,5	20,8	20,8	20,8
22,5	22,3	22,3	22,1
24,5	24,5	24,5	24,7
29,5	29,5	29,5	29,4
33	32,9	33,1	33,1
36,5	36,2	36,5	36,6

Tabel 1 menunjukkan bahwa kemiripan puncak difraktogram dari standar dan LiFePO_4 mendekati 99%. Kesimpulan yang dapat ditarik dari Tabel 1 ini adalah bahwa variasi suhu 600, 650, dan 700°C tidak mempengaruhi pembentukan puncak pada difraktogram, yang artinya pembuatan LiFePO_4 dapat dilakukan pada suhu 600°C dan tidak perlu dilakukan pada suhu yang lebih tinggi. Namun demikian, puncak-puncak yang mendekati difraktogram standar adalah pada saat material dikalsinasi pada suhu 700° dan dianggap kondisi optimum. Pada Tabel 1 juga ditunjukkan pula pergeseran posisi sudut 2θ pada saat suhu dinaikkan dari 600 ke 700°C, akan tetapi hal ini tidak mempengaruhi perubahan puncak-puncak yang dihasilkan, pergeseran posisi sudut 2θ hanya berubah pada order 0,1 derajat.

SIMPULAN

LiFePO_4 berhasil disintesis menggunakan metode *solid state synthesis*. LiFePO_4 yang dihasilkan dengan variasi suhu 600°C, 650°C, 700°C memberikan hasil yang tidak jauh berbeda. Kondisi optimum yang ideal dalam pembuatan senyawa LiFePO_4 adalah pada suhu 700°C, dengan hasil difraktogram yang sangat mendekati difraktogram standar. Li_2SO_4 dapat dijadikan sebagai prekursor sumber ion lithium pada pembuatan material katoda

LiFePO₄. Keberhasilan sintesis dengan metode ini dibuktikan dengan membandingkan puncak-puncak dari difraktogram yang dihasilkan dengan puncak standar LiFePO₄ JCPDS 40-1499.

DAFTAR RUJUKAN

- Choi, D. and Kumta, P. N., "Surfactant based sol gel approach to nanostructured LiFePO₄ for high rate Li ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol 163 (2007) 1064-1069.
- Kong, B. L, Zhang P, Liu, C. M, Liu, H, Luo, C. H, Kang, L. "Fabrication of promising LiFePO₄/C composite with a core-shell structure by a moderate in situ carbothermal reduction method", *Journal Electrochimica Acta*, Vol 70 (2012) 19– 24.
- Liu, H.X., Zhao, W.Z., " Synthesis of LiFePO₄/C by solid-liquid reaction milling method", *Journal Powder Technology*, Vol 197 (2010) 309-313.
- Ozan Toprakci, Hatice A.K. Toprakci, Liwen Ji, and Xiangwu Z., (2010) : Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Powders for Lithium-Ion Batteries, *KONA Powder and Particle Journal* No.28.
- Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S. and Goodenough, J. B., (1997): Phosphoolivinesas PositiveElectrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Journal of Electrochemical Society*, No.144, pp.11881194.
- Ritchie, A.G., "Recent Development And Future Prospects For Lithium Rechargeable Batteries". *Journal of power Sources*, Vol 96 (2001) 1 – 4.
- Shukla, A. K. and Prem Kumar,T., (2008): Materials for nextgeneration lithium batteries, *Current Science*, No.94(3), pp.314331.
- Zhou, W., He, W., Li, Z., Zhao, H., Yan, S., "Biosynthesis and electrochemical characteristics of LiFePO₄/C by microwave processing". *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol 13 (2009) 1819-1823.
- Zhu, M.Y., Tang, S., Shi, H., Hub, H., "Synthesis of FePO₄.xH₂O for fabricating submicrometer structured LiFePO₄/C by a co-precipitation method". *Ceramics International*, Vol 40 (2013) 2685 – 2690.