

ANALISIS STRUKTUR KRISTAL LiFePO_4 OLIVINE SEBAGAI BAHAN KATODA BATERAI LI-ION

(CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF OLIVINE LiFePO_4 AS CATHODE MATERIALS FOR LI-ION BATTERY)

Indra Gunawan, Ari Handayani, dan Saeful Yusuf

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir, BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

E-mail: gindra@lycos.com

Received : 22 Mei 2013; revised : 17 September 2013; accepted : 18 September 2013

ABSTRAK

Sintesis LiFePO_4 dilakukan dengan pencampuran LiCl , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan H_3PO_4 ekuimolar ke dalam air. Homogenisasi larutan dilakukan dengan pengaduk magnetik pada suhu 60°C . Prekursor LiFePO_4 diperoleh setelah pemanasan 200°C dengan *furnace* selama 2 jam. Sintering prekursor LiFePO_4 dilakukan pada suhu 700°C dengan *furnace* selama 4 jam dengan aliran N_2 untuk membentuk fasa kristalit LiFePO_4 . Kemurnian fasa dan struktur kristal dianalisis dengan menggunakan XRD. Analisis struktur kristal dari pola difraksi sinar-X dilakukan dengan perangkat lunak FULLPROF. Pengamatan morfologinya dilakukan dengan menggunakan SEM dengan kombinasi *Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)* dan pengukuran gugus fungsional dengan FT-IR. Hasil analisis struktur kristal menunjukkan bahwa senyawa LiFePO_4 memiliki struktur Kristal *orthorhombic*, *space group* 62, simbol P_{nma} (Hermann-Mauguin) dengan parameter kisi $a = 6.0019999$, $b = 10.330000$, $c = 4.6999998$.

Kata kunci : LiFePO_4 , Katoda, Baterai Li-ion

ABSTRACT

Synthesis of LiFePO_4 was done by mixing of LiCl , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and H_3PO_4 at equimolar amount in water as solvent. Homogenization of solution was performed with a hot plate-magnetic stirrer at a 60°C . LiFePO_4 precursor was obtained after heating at 200°C for 2 hours in a furnace while solvent removal. Sintering of LiFePO_4 precursor was heat treated at 700°C for 4 hours in a furnace in N_2 gas flow to form LiFePO_4 crystallites phase. The phase purity and crystal structure were confirmed by using XRD. Structural model analysis of X-ray diffraction patterns was performed with the software of FULLPROF. Morphology observations were performed by using SEM with combination of Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), and the functional groups analysis by FTIR. The results of analysis showed that the LiFePO_4 compound has a crystal structure of orthorhombic, Space group 62, Symbol P_{nma} (Hermann-Mauguin), Cell parameter $a = 6.0019999$, $b = 10.330000$, $c = 4.6999998$.

Keywords : LiFePO_4 , Cathode, Li-ion battery

PENDAHULUAN

Penelitian ini merupakan bagian dari penelitian energi baru dan terbarukan yang dapat diisi ulang dari sumber energi lain yang murah dan berkelanjutan. Sebagai bagian dari program penelitian PTBIN di bidang pengembangan sumber energi baru dan terbarukan untuk mendukung penguasaan teknologi di bidang energi. Pembuatan bahan katoda LiCoO_2 telah dilakukan (Panjaitan 2010; Nugraha 2010). Pada penelitian ini akan dikembangkan *lithium ferophospat* (LiFePO_4)

sebagai alternatif lain dari bahan katoda untuk sel baterai berbasis *lithium*. Penggunaan senyawa *lithium* dalam bentuk fosfat akan mudah dipasangkan dengan *lithium* elektrolit padat, gelas atau polimer.

Lithium iron phosphat telah menjadi salah satu kandidat yang paling menjanjikan sebagai bahan katoda untuk baterai sekunder *lithium* interkalasi berdasarkan penelitian Padhi, dkk (1997) dibandingkan dengan bahan katoda konvensional, seperti LiCoO_2 dan LiNiO_2 .

LiFePO_4 menunjukkan banyak keuntungan seperti tidak beracun, murah, berstruktur stabil sehingga aman untuk digunakan sebagai bahan katoda baterai *lithium* ukuran besar di kendaraan listrik dan hibrida dengan kapasitas teoritis tinggi (170 mAh/g). *Lithium iron phosphat* memiliki ikatan kovalen kuat antara oksigen dan fosfat membentuk satuan polianion yang kuat sehingga memiliki kestabilan yang lebih baik dibanding oksidanya. Pembentukan polianion juga memperbesar ruang bebas yang tersedia bagi *lithium*. Ikatan logam P-O- membantu menstabilkan energi redoks dari kation logam dan memungkinkan perpindahan ion lebih cepat. Di samping itu ikatan antara atom oksigen dalam fosfat lebih kuat dibanding dengan cobalt, sehingga beberapa sel LiFePO_4 memiliki sifat tahan panas dalam pemakaiannya (Jayaprakash 2008; Mai 2008; Wang 2007).

Komposisi tipikal film katoda adalah substrat logam LiFePO_4 72 wt%, asetilena hitam 8 wt%, dan 20 wt% polietilena oksida sebagai pengikat. *Acetylene black* memastikan konduktivitas listrik sepanjang film (Doeff, 2003), dan pengikat membuat film utuh selama pemrosesan. Bahan-bahan ini dilarutkan pada substrat logam menggunakan asetonitril. Kapasitas elektrokimia bahan adalah 85 mAh/g (Koichi 2007; Levi 1997).

Konduktifitas katoda utamanya ditentukan oleh kandungan besi. Pemilihan garam fosfat dikarenakan ukuran molekul yang memungkinkan ion *lithium* bergerak dari dan ke elektrolit dalam proses penggunaan (*discharge*) dan pengisian ulang (*recharge*). Kandungan *lithium* dalam katoda dapat diharapkan sebagai sumber ion dari komponen baterai berbasis *lithium*. Pengembangan baterai *lithium* ini diharapkan menjadi solusi permasalahan energi terkait dengan isu lingkungan.

Tujuan kegiatan ini adalah untuk menentukan struktur kristal terbentuk dan impuritasnya dengan menggunakan XRD, pengamatan morfologi permukaan dan pengukuran FTIR dari LiFePO_4 yang diperoleh.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Percobaan dilakukan dengan menggunakan bahan-bahan: *lithium chloride* (LiCl) (Merck, Jerman), *ferrochloride tetrahidrat* ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Merck, Jerman), asam fosfat (H_3PO_4) (Merck, Jerman), air suling sebagai pelarut. Sedangkan alat-alat yang digunakan antara lain X-ray diffractometry (XRD, Shimadzu XD 610) yang digunakan untuk menentukan kemurnian fasa dan struktur kristal. Morfologi permukaan diamati dengan *Scanning Electron Microscope* dengan kombinasi *Energy*

Dispersive Spectrometry (SEM-EDS, JEOL JSM 6510 LA), dan gugus fungsional diukur dengan FTIR (FT-IR Tensor 27 Bruker).

Metode

Bahan-bahan LiCl, FeCl_2 dan H_3PO_4 dicampur dengan perbandingan stoikiometris dan dilarutkan dengan air. Pemanasan dilakukan pada 60°C dengan plat pemanas dan pengaduk magnetik agar homogen. Penguapan pelarut sekaligus pemanasan awal (*presinter*) dilakukan pada suhu 200°C selama 2 jam. Prekursor dipanaskan dengan *furnace* pada suhu 700°C selama 4 jam dengan mengalirkan gas N_2 untuk membentuk fasa kristalit LiFePO_4 . LiFePO_4 yang diperoleh dikarakterisasi dengan XRD, SEM-EDS dan FTIR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penghalusan pola difraksi dilakukan pertama sekali dengan menggunakan prosedur Le Bail (1988), dengan memperkirakan struktur kristal dari fase yang mungkin ada dan memberi nilai awal parameter kisi. Setelah itu hasil pola difraksi yang disimulasikan oleh program digunakan untuk penghalusan berikutnya mirip dengan yang digunakan dalam metode Rietveld, yaitu : penghalusan latar belakang, parameter dan konstanta kisi. Gambar 1a dan 1b menunjukkan pola difraksi hasil simulasi dan penghalusan Rietveld untuk serbuk prekursor dan LiFePO_4 terbentuk. Pola difraksi untuk intensitas teramati (Y_{obs}), intensitas yang dihitung (Y_{calc}), posisi Brag dan deviasi ($Y_{obs} - Y_{calc}$) terlihat dengan jelas di gambar tersebut. Pada Gambar 1a pola difraksi prekursor terdiri dari dua fasa yaitu Li_3PO_4 sebanyak 21,1 % dan LiFePO_4 sebanyak 79,9 %. Puncak utama difraksi Li_3PO_4 terjadi pada sudut $2\theta = 16,9^\circ; 19,8^\circ; 23,1^\circ; 29,2^\circ; 30,4^\circ; 35,5^\circ; \text{ dan } 40,4^\circ$ bersesuaian dengan bidang [020], [011], [101], [200], [210], [211] dan [022]. Puncak utama difraksi LiFePO_4 terjadi pada sudut $2\theta = 17,04^\circ; 20,7^\circ; 24^\circ; 29,6^\circ; 30,98^\circ; 35,5^\circ \text{ dan } 42,2^\circ$ sesuai dengan bidang kristal [020], [011], [101], [200], [210], [201] dan [112].

Hal ini menunjukkan bahwa rute sintesis yang dikembangkan di sini memberikan reaktan yang sangat reaktif, karena pada tahap *presintering* LiFePO_4 sudah terbentuk.

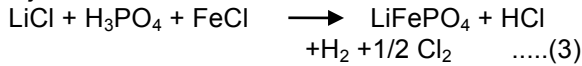
Pada pencampuran LiCl, FeCl_2 dan H_3PO_4 kemudian dilakukan pemanasan sehingga pelarutnya menguap, dari pola XRDnya dapat diasumsikan reaksi yang terjadi adalah :



Setelah dilakukan pemanasan pada 700° C selama 4 jam reaksi yang terjadi adalah



Secara keseluruhan reaksi (1) dan (2) jika dijumlahkan adalah:



Gambar 1b memperlihatkan pola penghalusan dan menghasilkan *profile* LiFePO₄ orthorombik dengan parameter kisi a= 6.02 Å, b= 10.2999 Å, c= 4.70 Å. Parameter lain dan faktor *reability* hasil penghalusan analisis struktur tertera di Tabel1

Gambar 2 adalah peta densitas Fourier. Program Fourier menghitung kepadatan hamburan di dalam sel satuan simetri kristal apapun dengan satuan jumlah elektron per Ångstrom kubik. Gambar 3 adalah foto SEM dari LiFePO₄. Partikel LiFePO₄ berbentuk polihedral, berpori dan sedikit teraglomerasi, partikel polihedral diperkirakan berukuran antara 1 dan 5 µm. Di sini dapat diamati beberapa *void* masih bisa ditemukan diantara partikel, karena gas-gas yang menguap keluar dari reaktan menyebabkan serbuk terbentuk *porous*. Hasil komposisi kimia permukaan komposit LiFePO₄ ditunjukkan juga dengan Gambar 3. Pengamatan dilakukan dengan SEM-EDS pada perbesaran 350 X. Pengamatan *mode spot* memperlihatkan distribusi unsur-unsur Fe sebesar 6,51 % berat, P sebesar 9,04 % berat, O sebesar 58,6 % berat dan C sebesar 25,04 %

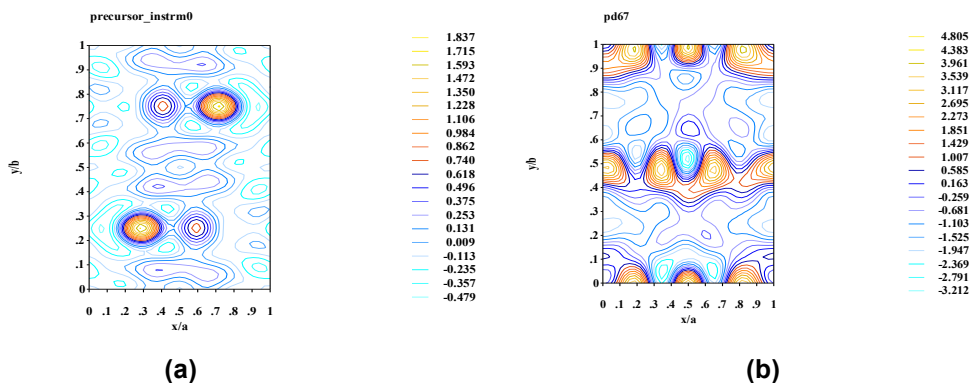
berat. Unsur Li tidak dapat teramati oleh EDS karena berat atomnya rendah

FTIR adalah instrumen yang cukup memadai untuk menyelidiki struktur ikatan suatu bahan. Spektrometri FTIR dari sampel prekursor dan LiFePO₄ ditunjukkan pada Gambar 4 dan Gambar 5. Dari spektroskopi FTIR prekursor, spectrum absorpsi berasal dari getaran intramolekular (PO₄)⁻, yang melibatkan perpindahan atom oksigen pada bilangan gelombang 898 - 1094 cm⁻¹ dan 551-680 cm⁻¹. Dari Gambar 5, spektrum FTIR untuk getaran intramolekular (PO₄)⁻ sampel LiFePO₄ terlihat lebih halus dan sempit, dibandingkan dengan Gambar 4, yang berada dalam kisaran bilangan gelombang 966-1103 cm⁻¹ dan 538-625 cm⁻¹.

Pada kurva Gambar 5, jika dibandingkan dengan kurva Gambar 4, terdapat perbedaan pada penyerapan panjang gelombang di kisaran 650-950 cm⁻¹ dimana getaran anion fosfat lain seperti (P₂O₇)⁻ dan (P₃O₁₀)⁻ tampak di Gambar 5 namun tidak di Gambar 4. Tidak adanya struktur ini didalam prekursor menunjukkan bahwa tidak terdapat kompleks tersebut didalam prekursor LiFePO₄. Absorpsi pada bilangan gelombang 1113 cm⁻¹ berasal dari vibrasi peregangan simetris dan anti-simetris O-P-O. Absorpsi pada 1059 dan 1103 cm⁻¹ berasal dari vibrasi anti-simetris peregangan P-O. Absorpsi di 966 dan 625 cm⁻¹ berasal dari vibrasi peregangan P-O. Absorpsi pada 569 cm⁻¹ berasal dari vibrasi anti-simetris O-P-O. Absorpsi di 538 cm⁻¹ berasal dari vibrasi simetris O-P-O.

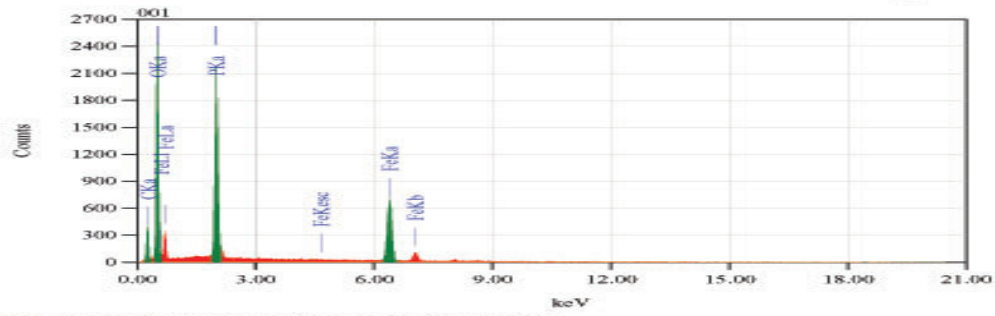
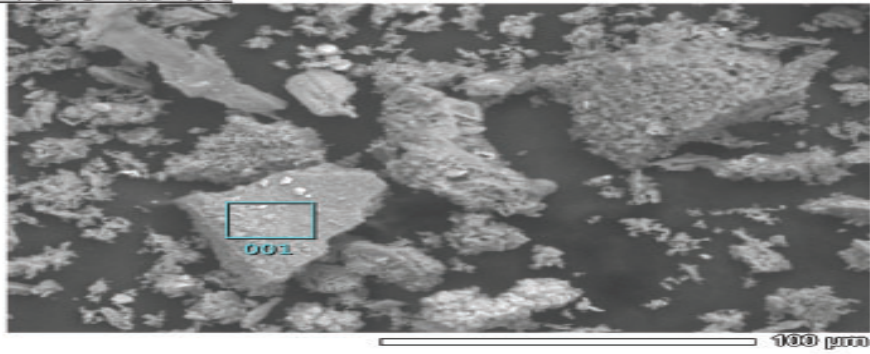
Tabel 1. Hasil-hasil analisis struktur (metode Rietveld)

Parameter	Fase1 : LiFePO ₄	Fase 2: Li ₃ PO ₄
a(Å)	6.020000	6.122093
b(Å)	10.299992	10.482502
c(Å)	4.700005	4.943085
Rp, %	1.86	1.86
Rwp, %	4.29	4.29
RE, %	4.30	4.30
RF, %	1,19	0,72
Fraksi, %	79,9	21,1
Densitas, g/cm ³	1,79	0,544



Gambar 2. Peta densitas grafik Fourier (a) prekursor, (b) LiFePO₄

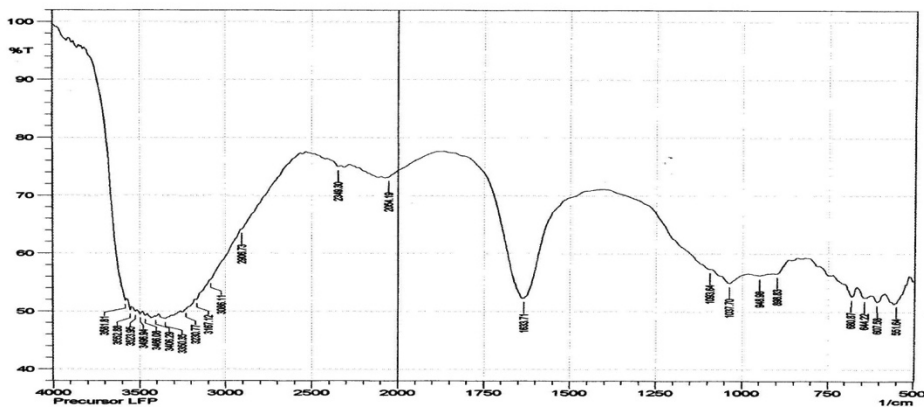
LFP 700 C 4H 001



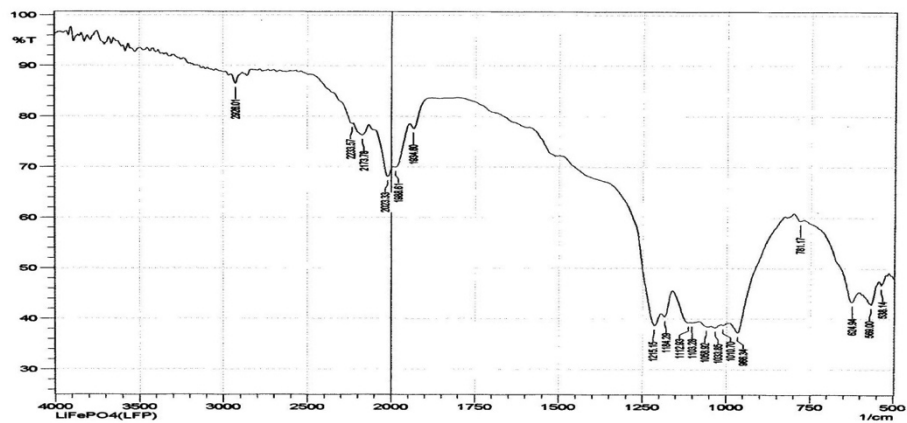
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient = 0.1991

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	Z
O	0.2777	16.41	0.11	25.84				8
C	0.2835	49.56	0.12	58.60				6
Fe	6.4013	14.83	0.07	9.06				26
Li	6.3998	19.21	0.23	6.51				3
Total		100.00		100.00				

Gambar 3. Foto SEM dari komposit LiFePO_4



Gambar 4. Spektrum prekursor dengan FTIR



Gambar 5. Spektrum LiFePO_4 dengan FTIR

KESIMPULAN

Pola XRD prekursor hasil pemanasan pada 200 °C selama 2 jam menunjukkan dua fasa yaitu Li_3PO_4 sebanyak 21,1 % dan LiFePO_4 sebanyak 79,9 %. Pola penghalusan LiFePO_4 hasil sintering menghasilkan profile orthorombik dengan parameter kisi $a = 6.02 \text{ \AA}$, $b = 10.2999 \text{ \AA}$, $c = 4.70 \text{ \AA}$. Partikel komposit LiFePO_4 berbentuk polihedral, berpori dan sedikit teraglomerasi, beberapa void masih bisa ditemukan diantara partikel. Dari spektrometri FTIR prekursor, spectrum absorpsi berasal dari vibrasi intramolekular (PO_4), yang melibatkan perpindahan atom oksigen pada bilangan gelombang 898-1094 cm^{-1} dan 551-680 cm^{-1} . Spektrum vibrasi intramolekular (PO_4) sampel LiFePO_4 terlihat lebih halus dan sempit, yang muncul pada kisaran bilangan gelombang 966-1103 cm^{-1} dan 538-625 cm^{-1} . Terdapat perbedaan pada absorpsi bilangan gelombang pada kisaran 650-950 cm^{-1} dimana getaran anion fosfat lain seperti (P_2O_7) dan (P_3O_{10}), tidak terdapat didalam prekursor LiFePO_4 .

DAFTAR PUSTAKA

- Doeff, M., Y. Hu, Q.F. McLarnon, and R. Kostecki. 2003. Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO_4 . *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6:207-209.
- Jayaprakash, N., N. Kalaiselvi, and P. Periasamy. 2008. Synthesis and characterization of $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (M=Cu, Sn; $x=0.02$) cathodes : study on the effect of carbon substitution in LiFePO_4 material. *Int. J. Electrochem. Sci.*3: 476-488.
- Jin, En Mei, Bo Jin, Dae-Kyoo Jun, Kyung-Hee Park, Hal-Bon Gu, and Ki-Won Kim. 2008. A study on the electrochemical characteristic of LiFePO_4 cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method. *J. Power Sources* 178 : 801-806.
- Ju, S., Hongrui Peng, Guicun Li, and Kezheng Chen. 2012. Synthesis and electrochemical properties of LiFePO_4 single-crystalline nanoplate dominated with *bc*-planes. *Materials Letters*. 74: 22-25.
- Koichi, U., K.K Shinei, M. Fuminobu, K. Yoshihiro, and K. Naoaki. 2007. Improvement of electrochemical characteristic of natural graphite negative electrode coated with polyacrylic-acid in pure propylene-carbonate electrolyte. *J. Power Sources*, 173: 518-521.
- Konarova, S., and I. Taniguchi. 2009. Physical and electrochemical properties of LiFePO_4 nanoparticles synthesized by a combination of spray pyrolysis with wet ball-milling. *J. Power Sources* 194: 1029-1035.
- LeBail, A., H. Duroy, and J.L. Fourquet J. L. 1988. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by x-ray powder diffraction. *Mat. Res.Bull.* 23:447-452.
- Nugraha, T., E. Kartini, E. Panjaitan, H. Jodi, H. Wagiyono, M. Ihsan, S. Supandi, dan R. Salam. 2010. The use of DC sputtering technique for the development of thin film battery using LiCoO_2 as cathode. Dalam: *Prosiding Presentasi Hasil Penelitian dan Pengembangan Iptek Bahan*.
- Padhi, K., K.S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough. 1997. Phospo-olivine as positive electrode material for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc* 144:1189-1194.
- Panjaitan, E., E. Kartini, Wagiyono, T. Nugraha, dan M. Ihsan. 2010. Development of Thin Film Electrode LiCoO_2 by DC-Sputtering. Dalam: *Prosiding International Conference on Materials Science and Technology*. Serpong.

