

STUDI TEORITIS MATERIAL KATODA BATERAI ION LITIUM LiFePO_4 BERDASARKAN KALKULASI TEORI FUNGSIONAL KERAPATAN

Lalu Suhaimi¹, Syamsul Bahtiar², Muhammad Hilmy Alfaruqi³

^{1), 2), 3)} Program Studi Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik, Universitas Teknologi Sumbawa

¹ lalu.suhaimi@uts.ac.id, ² syamsul.bahtiar@uts.ac.id, ³ muhammad.hilmy.alfaruqi@uts.ac.id

ABSTRACT

To fully utilize the intermittent renewable energy resources, energy storage applications such as lithium-ion batteries (LIBs) become very critical. Among LIBs components, cathode part is very important. LiFePO_4 material is among the cathode material which has gained significant attention owing to its environmentally friendly and low-cost features compared to Co- or Ni-based cathodes. In this study, we present a theoretical investigation of LiFePO_4 material using density functional theory calculations. We optimized LiFePO_4 as well as FePO_4 structures. Li ion intercalation potential into the structure was also calculated. In addition, the electronic structure of the material was also studied. The present study may provide an insight for further investigation of cathode materials for LIB applications.

Keywords: Cathode material, LiFePO_4 , Density functional theory, Lithium-ion battery

ABSTRAK

Dalam memanfaatkan energi baru dan terbarukan yang bersifat tidak berkesinambungan, aplikasi penyimpanan energi seperti baterai ion litium (BIL) menjadi sangat penting. Di antara komponen BIL yang sangat penting adalah katoda. Material LiFePO_4 merupakan salah satu katoda untuk BIL yang menarik perhatian sangat besar dikarenakan sifatnya yang relatif ramah lingkungan serta relatif tidak mahal dibandingkan dengan katoda lain berbahan Co atau Ni. Pada penelitian ini, kami menyajikan hasil studi teoritis material LiFePO_4 menggunakan kalkulasi teori fungsional kerapatan. Kami melakukan optimasi struktur LiFePO_4 beserta FePO_4 . Kemudian, nilai potensial interkalasi ion Li ke dalam struktur juga diprediksi. Selain itu, struktur elektronik material tersebut juga dipelajari. Studi ini dapat menjadi bahan acuan yang dapat digunakan sebagai teknik dalam mempelajari material untuk aplikasi katoda pada BIL.

Kata Kunci: Material katoda, LiFePO_4 , Teori fungsional kerapatan, Baterai ion litium

PENDAHULUAN

Semakin tingginya pertumbuhan penduduk di dunia dari tahun ke tahun berakibat pada semakin tingginya permintaan energi. Sayangnya, di antara sumber energi yang banyak digunakan saat ini, yaitu energi yang berasal dari fosil, semakin menurun dikarenakan berkurangnya cadangan minyak [1]. Dan, penggunaan energi dari fosil tersebut juga merusak lingkungan disebabkan oleh emisi hasil pembakaran bahan bakar tersebut. Oleh karena itu, sumber energi alternatif, yang dikenal dengan sumber energi baru dan terbarukan seperti sumber energi dari tenaga matahari, angin, dan ombak semakin banyak dipelajari dan dikembangkan.

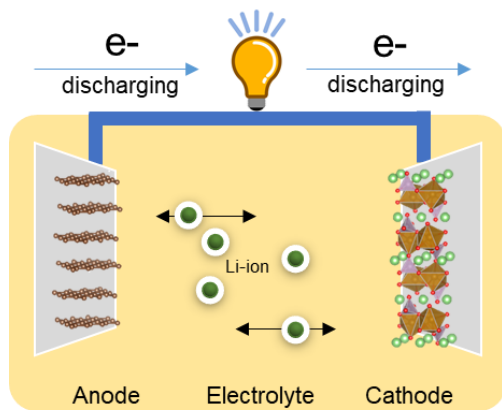
Dalam pengembangan energi baru dan terbarukan, perlu dicatat bahwa sistem tersebut perlu memiliki dukungan dalam menyimpan energi yang telah diproduksi, sehingga keberadaan teknologi baterai menjadi sangat penting [2]. Di antara jenis baterai

yang tersedia, baterai ion litium (BIL) dengan karakteristik kepadatan energi dan daya yang tinggi menjadi salah satu pilihan utama. BIL ini juga telah banyak digunakan dalam berbagai peralatan elektronika seperti kamera digital, laptop, dan telepon seluler [2].

BIL secara umum terdiri dari tiga bagian utama, yaitu (*anode*) anoda, (*cathode*) katoda, dan (*electrolyte*) elektrolit (Gambar 1). Anoda terbuat dari material berbahan karbon, ini digunakan untuk sistem *full-cell* (sel-penuh). Adapun untuk sistem *half-cell* (sel-setengah), maka logam Li yang digunakan. Bagian katoda menggunakan logam transisi, baik itu oksida atau pun fosfat.

Mekanisme kerja dari BIL berdasarkan pada pergerakan ion Li. Misalnya, saat proses *charging* (isi ulang), ion Li akan keluar dari katoda dan masuk ke anoda. Sebaliknya, saat penggunaan (*discharging*), Li akan keluar dari anoda dan masuk ke katoda. Setelah memahami komponen

dan mekanisme BIL, sehingga dapat dilihat bahwa teknologi BIL tidak lepas dari perkembangan material penyusunnya yang telah disebutkan di atas, yaitu anoda, katoda, dan elektrolit. Di antara material katoda yang cukup menarik perhatian adalah LiFePO_4 (LFP) karena sifatnya yang relatif ramah lingkungan dan tidak terlalu tinggi harganya. Selain itu, ikatan kovalen antara P dan O sangat kuat, berguna untuk menjaga kestabilan oksigen agar tidak membentuk gas oksigen yang berbahaya bagi keamanan baterai saat pemakaian. Material LFP ini pertama kali dikenalkan oleh Goodenough dkk pada tahun 1997 [3]. Pada material LFP, atom Fe berada pada setengah situs oktahedra, sedangkan atom P berada pada seperdelapan situs tetrahedral. LFP memiliki potensial bernilai ~ 3.5 V dengan menggunakan acuan Li/Li^+ . Secara teori, kapasitas senilai 170 mAh g^{-1} dapat dihasilkan oleh material LFP.



Gambar 1. Skema dari baterai ion litium.

Dalam mempelajari material katoda, selain melalui eksperimen, studi teoritis menggunakan kalkulasi *density functional theory* – DFT (teori fungsional kerapatan, TFK) juga banyak dilakukan. TFK merupakan sebuah pendekatan yang digunakan untuk menghitung struktur elektronik dan energi total sistem. Pendekatan ini digunakan karena persamaan Schrödinger badan-banyak (*many-body*) tidak dapat diselesaikan. Dengan menggunakan TFK ini, sifat-sifat material dapat diprediksi, meskipun masih didapatkan perbedaan nilai dengan hasil eksperimen [4]. Di antara sifat material katoda yang dapat diprediksi adalah struktur, konduktivitas, dan stabilitas material [4,5]. Rofle dkk melakukan studi ikatan kimia dan konduktivitas LFP [6]. Chen dkk mempelajari difusi litium pada LFP yang *doping* oleh vanadium [7]. Berdasarkan pengetahuan kami, dalam pencarian literatur terkait studi LFP menggunakan teknik TFK,

kebanyakan studi menggunakan program komersial VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*). Adapun studi menggunakan program *open-source* Quantum Espresso (QE) jumlahnya relatif lebih sedikit, terlebih lagi pada literatur nasional [8,9]. Hal ini memotivasi kami untuk melakukan studi material LFP menggunakan program QE. Pada artikel ini, kami menyajikan hasil studi struktur dan sifat elektrokimia dari LFP. Studi ini diharapkan dapat menjadi referensi dalam penelitian material untuk katoda pada BIL khususnya LFP menggunakan program QE.

METODE PENELITIAN

```
1  &CONTROL
2  calculation = 'vc-relax'
3  nstep = 100
4  outdir = './output/'
5  prefix = 'VLAB'
6  pseudo_dir = './'
7  restart_mode = 'from_scratch'
8  wf_collect = .TRUE.
9  /
10
11 &SYSTEM
12 degauss = 0.002
13 ecutwfc = 30
14 ibrav = 0
15 nat = 2
16 ntyp = 1
17 occupations = 'smearing'
18 /
19
20 &ELECTRONS
21 electron_maxstep = 100
22 mixing_beta = 0.5
23 scf_must_converge = .FALSE.
24 /
25
26 &IONS
27 ion_dynamics = 'bfgs'
28 upscale = 10
29 /
30
31 &CELL
32 cell_dofree = 'all'
33 cell_dynamics = 'bfgs'
34 /
35
36 ATOMIC_SPECIES
37 Li 6.941 li_pbe_v1.4.uspp.F.UPF
38
39 K_POINTS {automatic}
40 1 1 1 0 0 0
41
42 CELL_PARAMETERS {angstrom}
43 3.4268171900 0.0000000000 0.0000000000
44 0.0000000000 3.4268171900 0.0000000000
45 0.0000000000 0.0000000000 3.4268171900
46
47 ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
48 Li 0 0 0
49 Li 1.713408595 1.713408595 1.713408595
50
```

Gambar 2. Contoh input file yang digunakan dalam kalkulasi DFT menggunakan program QE.

Pada penelitian ini kami menggunakan program QE untuk melakukan kalkulasi DFT, yang juga menerapkan gelombang teraugmentasi proyektor

(*projector augmented wave*) *pseudopotential* dan formulasi Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) dipilih untuk menggambarkan kontribusi *electron exchange correlation* [10]. *Cut-off* energi fungsi gelombang yang digunakan adalah 30 Ry (408 eV). Adapun *pseudopotential* yang digunakan sebagai berikut: Li: Li_pbe_v1.4.uspp.F.UPF, Fe: Fe.pbe-spn-kjpaw_psl.0.2.1.UPF, P: P.pbe-nrkkus_psl.1.0.0.UPF, dan O: O.pbe-nrkkus_psl.0.1.0.0.UPF untuk mempresentasikan interaksi antara elektron dan ion.

Di sini kami melakukan dua jenis kalkulasi, yaitu kalkulasi akurasi rendah dan tinggi. Pada kalkulasi akurasi rendah, kami labeli dengan A dan kalkulasi akurasi tinggi, dilabeli B. Yang membedakan adalah parameter k-point yang digunakan. Kalkulasi A menggunakan k-point 1x1x1 untuk semua material sedangkan kalkulasi B menggunakan k-point 9x9x9 untuk logam Li, dan 3x5x6 untuk FePO₄ dan LiFePO₄.

Untuk kalkulasi optimasi, algoritma Broyde-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) serta ambang batas konversi 1×10^{-6} digunakan, yang mana semua sumbu dan sudut sel unit serta elemen didalamnya bebas berpindah. Visualisasi struktur menggunakan program VESTA [11,12].

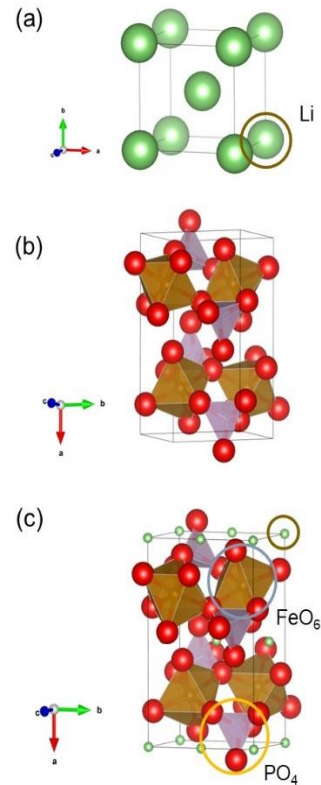
Sebagai input struktur, kami menggunakan *file* dengan format cif dari Materials Project. Contoh input yang kami gunakan dapat dilihat pada Gambar 2. Adapun seluruh input dan output dapat diakses pada laman Github kami [13].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perhitungan yang kami lakukan pertama kali adalah optimasi struktur material, disebut juga dengan *structural relaxation* atau *structural optimization*. Gambar 3 mengilustrasikan hasil material Li, FePO₄, dan LiFePO₄ yang telah dilakukan optimasi. Dapat kita lihat bahwa struktur logam Li memiliki struktur kubus berpusat-badan (BCC, *body-centered cubic*). Adapun konstanta kisi ($a = b = c$) dari logam Li adalah 3.1033 Å dengan menggunakan kalkulasi A dan 3.3868 Å menggunakan kalkulasi B.

FePO₄ merupakan material hasil proses *charging* LiFePO₄. Dan sebaliknya, saat baterai dioperasikan, ion Li akan masuk ke dalam struktur FePO₄ membentuk LiFePO₄. Dalam proses ini terjadi perubahan *volume* dari sel unit, yaitu ekspansi sel unit pada LiFePO₄. Pada kalkulasi A, diprediksi terjadi perubahan *volume* sebesar 10.67%, sedangkan pada kalkulasi B, didapat 12.37% perubahan *volume*. Lebih spesifik, perubahan terjadi pada konstanta kisi *a* dan *b*. Dapat kita lihat juga bahwa FePO₄ dan LiFePO₄ tersusun atas unit dasar FeO₆ dan PO₄. Konstanta

kisi dari material yang telah dikalkulasi dirangkum dalam Tabel 1. Secara umum, hasil kalkulasi tersebut cukup mendekati nilai dari hasil eksperimen.



Gambar 3. Struktur (a) Li, (b) FePO₄, dan (c) LiFePO₄ yang telah dioptimasi.

Tabel 1. Konstanta kisi material hasil kalkulasi DFT

Material	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volum <i>e</i> (Å ³)
Li-A	3.103	3.103	3.103	29.886
Li-B	3.386	3.386	3.386	38.847
FePO ₄ -A	9.367	5.478	4.406	226.139
FePO ₄ -B	9.12931	5.25474	4.410	211.572
LiFePO ₄ -A	9.879	5.720	4.428	250.281
LiFePO ₄ -B	9.570	5.578	4.452	237.761

Keterangan: Label A dan B merupakan jenis kalkulasi sebagaimana dijelaskan pada bagian Metode Penelitian.

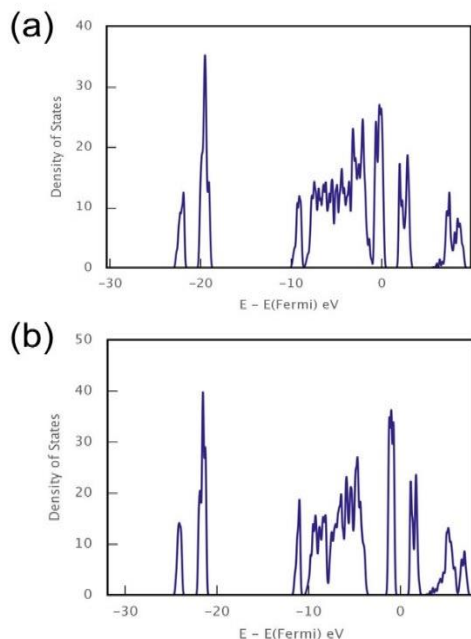
Selain mempelajari evolusi struktur saat ion Li masuk atau pun keluar, prediksi beda potensial material juga krusial dalam studi katoda. Beda potensial katoda LiFePO₄ (potensial interkalasi ion Li) dapat dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$V = -\Delta G / zxF, \quad (1)$$

di mana ΔG (kJ mol^{-1}) merupakan perubahan energi bebas Gibbs, F ($96\,485\text{ A s mol}^{-1}$) merupakan konstanta Faraday, dan z merupakan jumlah elektron yang terlibat. ΔG dapat diasosiasikan dengan perubahan energi total yang didapat dari kalkulasi DFT. Dalam hal ini, dikarenakan nilai entropi yang sangat kecil, maka dapat diabaikan. Oleh karena itu, perubahan energi total dapat dihitung menggunakan:

$$\Delta E = E_{\text{LiFePO}_4} - E_{\text{FePO}_4} - E_{\text{Li}}, \quad (2)$$

di mana E_{LiFePO_4} adalah energi DFT total LiFePO_4 , E_{FePO_4} merupakan energi DFT total FePO_4 , sedangkan E_{Li} adalah energi DFT total Li. Dengan menggunakan persamaan (1) dan (2), dari kalkulasi A didapatkan nilai beda potensial senilai 2.01 V, sedangkan kalkulasi B menghasilkan 4.03 V. Data eksperimen menunjukkan bahwa beda potensial $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ memiliki nilai 3.5 V [3].



Gambar 3. Plot kerapatan keadaan material (a) FePO_4 dan (b) LiFePO_4 .

Dari hasil simulasi menggunakan kalkulasi DFT ini, kalkulasi B memiliki nilai lebih dekat dari nilai eksperimen. Sebagai catatan, studi teoritis yang dilakukan sebelumnya oleh Zhang dkk menggunakan program CASTEP menunjukkan hasil serupa dan nilai potensial juga sangat

dipengaruhi oleh jenis fungsional serta parameter Hubbard yang digunakan [14].

Kami juga mengevaluasi sifat elektronik dari material FePO_4 dan LiFePO_4 dengan melakukan kalkulasi kerapatan keadaan (density of states). Kerapatan keadaan total material FePO_4 dan LiFePO_4 ditampilkan pada Gambar 4. Dapat terlihat bahwa pada posisi $E - E(\text{Fermi})$ material FePO_4 terdapat pita konduksi, sedangkan pada material LiFePO_4 tidak terdapat pita konduksi dan juga tidak terdapat pita valensi. Pengamatan ini memprediksi bahwa material FePO_4 bersifat logam sedangkan material LiFePO_4 bersifat semikonduktor. Adapun pengamatan secara eksperimen menunjukkan bahwa kedua material tersebut bersifat semikonduktor. Parameter-parameter lainnya seperti nilai koreksi Hubbard dan juga fungsional tertentu sangat berpengaruh pada hasil prediksi [14,15]. Penelitian berikutnya kami akan mempelajari pengaruh penambahan nilai koreksi Hubbard serta fungsional lain yang diimplementasikan dalam program QE.

KESIMPULAN DAN SARAN

Sebagai kesimpulan dari penelitian ini, kami telah melakukan studi teoritis menggunakan kalkulasi TFK dengan memanfaatkan program QE. Hasil dari dua kalkulasi menggunakan k-point yang berbeda menunjukkan bahwa nilai parameter kisi cukup mendekati nilai pengamatan eksperimen. Adapun pada prediksi potensial interkalasi ion Li, kalkulasi menggunakan k-point $3 \times 5 \times 6$ lebih akurat. Dalam memprediksi struktur elektronik material, hasil kalkulasi menunjukkan hasil yang tidak terlalu akurat. Walau diperlukan penyesuaian beberapa parameter seperti penambahan nilai koreksi Hubbard atau pun penggunaan fungsional lainnya, studi ini dapat memberikan tambahan wawasan untuk studi material menggunakan kalkulasi DFT yang diimplementasikan dalam program QE.

REFERENSI

- [1] H. Chen, T.N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li dan Y. Ding, "Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review", Progress in Natural Science, Vol. 19, hlm. 291-312, 2019.
- [2] J.-M. Tarascon dan M. Armand, "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries", Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group, World Scientific, hlm. 171-179, 2011.

- [3] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy dan J.B. Goodenough, "*Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*", Journal of Electrochemical Society, Vol. 144, hlm. 1188-1194, 1997.
- [4] Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, G. Sai Gautam, M. Liu, A. Jain, K. Persson dan G. Ceder, "*Materials Design Rules for Multivalent Ion Mobility in Intercalation Structures*", Chemistry of Materials, Vol. 27, hlm. 6016-6021, 2015.
- [5] A. Ismail, H.A. Prabowo dan M.H. Alfuruqi, "*Potassium-Intercalated Manganese Dioxide as Lithium-ion Battery Cathodes: A Density Functional Theory Study*", Sinergi, Vol. 23, hlm. 55-60, 2019.
- [6] X.-J. Kou, H. Ke, C.-B. Zhu dan Rolfe, "*First-Principles Study of the Chemical Bonding and Conduction Behavior of LiFePO₄*", Chemical Physics, Vol. 446, hlm. 1-6, 2015.
- [7] H. Lin, Y. Wen, C. Zhang, L. Zhang, Y. Huang, B. Shan dan R. Chen, "*A GGA+U Study of Lithium Diffusion in Vanadium Doped LiFePO₄*", Solid State Communications, Vol. 152, hlm. 999-1003, 2012.
- [8] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni dan I. Dabo, "*QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials*", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 21, hlm. 395502, 2009.
- [9] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli dan M. Cococcioni, "*Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*", , Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 29, hlm. 465901, 2017.
- [10] J.P. Perdew, K. Burke dan M. Ernzerhof, "*Generalized Gradient Approximation Made Simple*", Physical Review Letters, Vol. 77, hlm. 3865, 1996.
- [11] K. Momma dan F. Izumi, "*VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis*", Journal of Applied Crystallography, Vol. 41, hlm. 653-658, 2008.
- [12] K. Momma dan F. Izumi, "*VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data*", Journal of Applied Crystallography, Vol. 44, hlm. 1272-1276, 2011.
- [13] Repositori DFT LiFePO₄ Cathode, GitHub, <https://github.com/hilmyalfaruq/DFT-LiFePO4-cathode>
- [14] Y. Zhang, J.A. Alarco, A.S. Best, G.A. Snook, P.C. Talbot dan J.Y. Nerkar, "*Re-evaluation of experimental measurements for the validation of electronic band structure calculations for LiFePO₄ and FePO₄*", RSC Advances, Vol. 9, hlm. 1134-1146, 2019.
- [15] F. Zhou, K. Kang, T. Maxisch, G. Ceder dan D. Morgan, "*The Electronic Structure and Band Gap of LiFePO₄ and LiMnPO₄*", Solid State Communications, Vol. 132, hlm. 181-186, 2004.