

POTENSI RISET DAN PENGEMBANGAN FePO₄ DARI BAHAN BAKU LOKAL Fe₂O₃ DI INDONESIA

THE POTENCY OF FePO₄ RESEARCH AND DEVELOPMENT FROM Fe₂O₃ LOCAL SOURCE IN INDONESIA

Ibrahim Purawiardi

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI)
Kawasan PUSPIPTEK Gd. 470, Tangerang Selatan 15314, Banten, Indonesia
e-mail : ibrahimpurawiardi@gmail.com; rade026@lipi.go.id

Abstrak

Riset dan pengembangan baterai lithium mulai banyak dilakukan di Indonesia sejak awal dekade 2000-an. Diantara salah satu material yang dikembangkan adalah bahan aktif katoda LiFePO₄, dengan harapan bahwa seluruh bahan baku pembuatan LiFePO₄ diperoleh dari sumberdaya lokal. Sumber-sumber bahan baku LiFePO₄ sendiri adalah LiOH atau LiOH.H₂O atau Li₂CO₃ atau CH₃COOLi sebagai sumber Li, Fe₂O₃ sebagai sumber Fe, dan H₃PO₄ sebagai sumber PO₄³⁻. Diantara berbagai sumber bahan baku tersebut, Fe₂O₃ dan H₃PO₄ dapat diperoleh dari dalam negeri, namun sumber lithium masih harus impor. Oleh sebab itu, produksi LiFePO₄ kedepannya tidak akan dapat 100% menggunakan bahan baku lokal. Namun, terdapat satu cara yang dapat dilakukan agar menggunakan 100% bahan baku lokal, yaitu pengembangan FePO₄. FePO₄ ini nantinya berpotensi untuk diproduksi dan diekspor sebagai bahan baku pembuatan LiFePO₄. Disamping itu, FePO₄ juga memiliki nilai tambah lain sebagai bahan pelapis pencegah oksidasi pada permukaan logam. Oleh sebab itu, material ini cukup strategis untuk dikembangkan di Indonesia.

Kata kunci : FePO₄; prospek riset dan pengembangan; Fe₂O₃.

Abstract

Since early decades of 2000s, research and development of lithium batteries began in Indonesia. One of the developed material is LiFePO₄ cathode active material, with the hope that all raw materials for its synthesis are obtained from local resources. The sources of LiFePO₄ synthesis are LiOH or LiOH.H₂O or Li₂CO₃ or CH₃COOLi for Li source, Fe₂O₃ for Fe source, and H₃PO₄ for PO₄³⁻ source. Among these sources, Fe₂O₃ and H₃PO₄ can be obtained from local mineral resource and local factory, but lithium source has to still be imported. Therefore, the future production of LiFePO₄ cannot be 100% using local raw materials. However, there is one way that can be done to use 100% local raw materials, namely the development of FePO₄. This FePO₄ has prospects to be produced and exported as raw material for synthesizing LiFePO₄. In addition, FePO₄ also has other added values as an oxidation-prevention coating material on metal surface. Therefore, this material is strategic enough to be developed in Indonesia.

Keywords : FePO₄; the prospect of research and development; Fe₂O₃.

Diterima (received): 21 Oktober 2019, Direvisi (revised): 17 Desember 2019,
Disetujui (accepted): 20 Desember 2019

PENDAHULUAN

Riset dan pengembangan baterai lithium sudah dimulai sejak awal dekade 2000-an di Indonesia. Kegiatan riset baterai lithium ini sendiri banyak dilakukan di dunia untuk menjawab tantangan pengembangan energi non-fosil guna mengatasi kelangkaan energi fosil di masa depan¹⁾. Penggunaan baterai lithium sendiri banyak diterapkan sebagai sumber dan penyimpan energi pada peralatan elektronik dan kendaraan listrik²⁾.

Baterai lithium sendiri terdiri dari berbagai jenis diantaranya *lithium-ion battery*³⁾, *lithium-polymer battery*^{2,4)}, dan *lithium-air battery*⁵⁾. Di Indonesia sendiri, riset dan pengembangan yang paling banyak dilakukan adalah *lithium-ion battery*.

Riset dan pengembangan baterai *lithium-ion* yang dilakukan di Indonesia umumnya menitikberatkan pada pembuatan material-material bahan aktif untuk katoda, anoda dan elektrolit. Bahan-bahan aktif untuk katoda yang dikembangkan sendiri adalah LiFePO_4 ^{6,7,8,9)} dan LiMnPO_4 ¹⁰⁾. Sementara itu, bahan aktif untuk anoda yang dikembangkan adalah $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^{11,12,13)}, sedangkan bahan elektrolit yang dikembangkan adalah LiBOB ^{14,15,16,17)}.

Diantara berbagai material yang dikembangkan tersebut, pengembangan material LiFePO_4 paling banyak melibatkan instansi riset dan juga industri. Hal ini tentunya menciptakan kolaborasi yang baik sebagai inisiasi awal jaringan industri untuk memproduksi LiFePO_4 dalam skala nasional. Selain melibatkan industri lokal yang memproduksi asam fosfat (H_3PO_4), kegiatan riset dan pengembangan LiFePO_4 di Indonesia ini juga menciptakan sub riset baru, yaitu pengembangan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ khusus untuk mendukung pengembangan LiFePO_4 untuk bahan aktif katoda baterai lithium dari sumber bahan baku mineral lokal¹⁸⁾. Dari data-data ini, dapat kita peroleh informasi bahwa pengembangan material LiFePO_4 sudah dapat dilakukan dengan memanfaatkan bahan baku lokal Fe_2O_3 dan H_3PO_4 . Namun, hal yang menjadi masalah adalah sumber bahan baku lithium masih harus impor, sedangkan harapan besar yang dibebankan adalah menciptakan industri pembuatan LiFePO_4 dengan bahan baku 100% lokal.

Permasalahan ini sebetulnya bukanlah tanpa solusi. Prinsip dari industri sendiri haruslah memberikan nilai tambah sehingga hasil produksi dapat dijual. Jika kita perhatikan kembali permasalahan LiFePO_4 ,

masalah hanyalah timbul karena lithium masih harus impor. Namun, bila kita lihat potensi Fe_2O_3 dan H_3PO_4 yang dapat diperoleh dari sumberdaya mineral dan industri lokal, maka seharusnya ada alternatif lain yang dapat dikejar. Alternatif tersebut adalah pengembangan material FePO_4 . Pengembangan FePO_4 sendiri cukup efektif untuk memanfaatkan 100% sumber bahan baku lokal Fe_2O_3 dan H_3PO_4 .

Bahan baku Fe_2O_3 sendiri dapat diperoleh secara melimpah di Indonesia. Fe_2O_3 ini didapat dari proses ekstraksi bijih besi. Di Indonesia sendiri, potensi cadangan bijih besi tersebar di pulau Sumatera, Jawa, Kalimantan dan di beberapa kawasan timur Indonesia¹⁹⁾. Bijih besi di Indonesia sebagian besar didapatkan dalam bentuk pasir besi. Berdasarkan data dari Badan Pusat Statistik pada tahun 2017, produksi pasir besi di Indonesia mencapai 1.955.926 ton²⁰⁾. Pasir besi di Indonesia sendiri umumnya mengandung mineral bijih Fe_3O_4 dan Fe_2O_3 . Kualitas sebagian besar Fe_2O_3 yang telah diekstraksi dan dimurnikan dari bijih besi di Indonesia umumnya dapat diolah menjadi jenis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{18,19,21)}. Jenis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ atau lazim disebut hematit ini dapat disintesis menjadi LiFePO_4 ²²⁾ yang artinya juga dapat disintesis menjadi FePO_4 . Dengan potensi yang melimpah ini, maka Fe_2O_3 yang dihasilkan dari bijih besi di Indonesia memiliki prospek yang cukup besar untuk diolah menjadi FePO_4 .

FePO_4 ini nantinya memiliki prospek untuk dijual sebagai hasil produksi lokal sebagai bahan baku pembuatan LiFePO_4 . Oleh sebab itu, tulisan ini mengulas bagaimana potensi pengembangan FePO_4 untuk bahan baku baterai lithium di Indonesia.

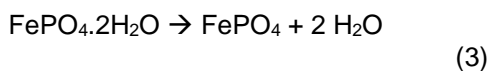
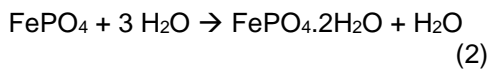
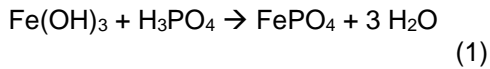
SINTESIS FePO_4 KONVENSIONAL SKALA LABORATORIUM

Sintesis FePO_4 dapat dilakukan dengan berbagai macam proses. Dari berbagai macam proses tersebut, akan dipaparkan empat contoh metode konvensional skala laboratorium yang umum dilakukan sebagai gambaran singkat proses sintesisnya.

Sebagian besar proses sintesis dapat dilakukan pada kondisi suhu dan tekanan ruang, namun kelembaban (RH) harus diatur dalam kondisi yang rendah (kondisi *dry room*).

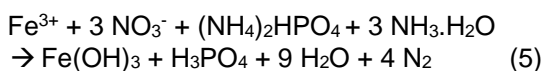
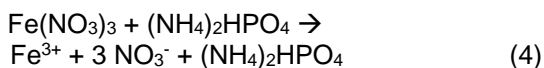
Sintesis FePO₄ dari Fe(OH)₃

Metode sintesis yang pertama adalah dengan cara mereaksikan Fe(OH)₃ dengan H₃PO₄^{23,24} sehingga terjadi reaksi (1), (2) dan (3) seperti berikut.



Pada reaksi ini terdapat tiga tahapan yaitu pelarutan dan pereaksian (1), filtrasi (2), dan dehidrasi thermal (3). Pada tahap pertama, Fe(OH)₃ dilarutkan pada larutan asam fosfat (H₃PO₄) hingga bereaksi dan menghasilkan larutan FePO₄ + 3 H₂O. Larutan ini kemudian difiltrasi sehingga didapatkan presipitat FePO₄·2H₂O. Selanjutnya, presipitat ini dikeringkan untuk menguapkan air (H₂O) melalui proses dehidrasi thermal sehingga diperoleh FePO₄ murni.

Kunci utama keberhasilan proses ini adalah kemurnian dari Fe(OH)₃. Fe(OH)₃ ini dapat disintesis dari Fe(NO₃)₃. Prosesnya adalah mengikuti dua tahapan reaksi berikut ini²⁴.

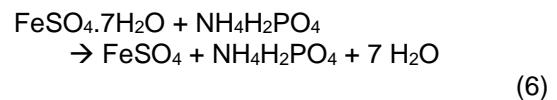


Pada tahapan yang pertama, Fe(NO₃)₃ dilarutkan pada (NH₄)₂HPO₄ sehingga menghasilkan larutan seperti pada hasil reaksi (4). Larutan (4) ini kemudian ditambahkan NH₃·H₂O untuk menstabilkan pH pada kisaran 2-5²⁴. Hasil reaksi ini akan menghasilkan larutan Fe(OH)₃ + H₃PO₄ + 9 H₂O, sementara N₂ merupakan gas buang hasil reaksi (5). Larutan ini kemudian difiltrasi dan dikeringkan untuk memisahkan Fe(OH)₃ dari asam fosfat (H₃PO₄) dan air (H₂O). Hasil akhir dari proses ini adalah presipitat Fe(OH)₃ murni yang nantinya akan digunakan untuk mensintesis FePO₄ melalui tahapan reaksi (1), (2), dan (3).

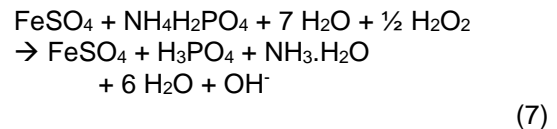
Sintesis FePO₄ dari FeSO₄·7H₂O

Metode sintesis FePO₄ yang kedua adalah dengan menggunakan bahan baku

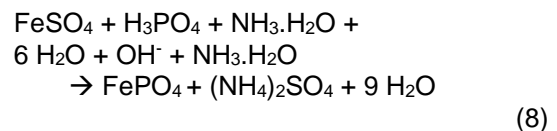
FeSO₄·7H₂O²⁵. Pada tahap pertama, FeSO₄·7H₂O ini dilarutkan pada NH₄H₂PO₄ dalam temperatur ruang seperti berikut.



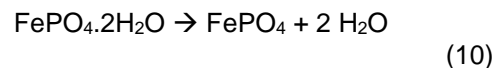
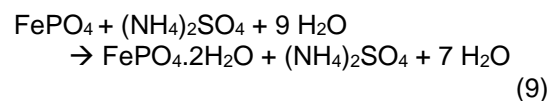
Kemudian, cairan H₂O₂ ditambahkan untuk menghasilkan asam fosfat (H₃PO₄) pada larutan sesuai dengan reaksi (7) berikut.



Larutan hasil reaksi (7) ini kemudian ditambahkan NH₃·H₂O untuk menstabilkan pH hingga kisaran 2²⁵ dan kemudian diaduk dalam kondisi temperatur 90 °C hingga terbentuk presipitat pada larutan. Reaksinya adalah sebagai berikut.



Larutan hasil reaksi (8) ini kemudian difiltrasi dan dicuci hingga menghasilkan produk presipitat berupa FePO₄·2H₂O. Gambaran reaksi yang terjadi adalah seperti persamaan reaksi (9) berikut.

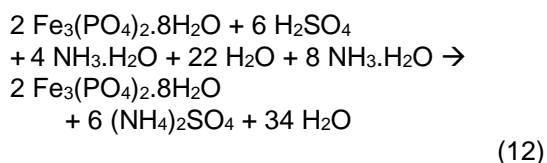
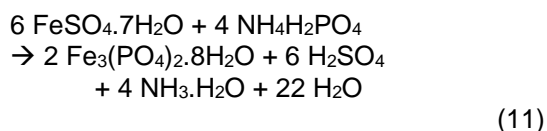


Serbuk FePO₄·2H₂O selanjutnya dapat dikeringkan dengan proses dehidrasi thermal sehingga diperoleh FePO₄ murni sesuai dengan persamaan reaksi (10).

Sintesis FePO₄ dari Fe₃(PO₄)₂·8H₂O

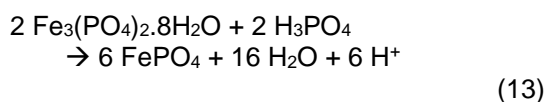
Metode sintesis yang ketiga merupakan pengembangan dari metode sintesis yang kedua. Perbedaannya adalah, pada metode sintesis yang ketiga ini dilakukan secara dua tahap, dimana tahap pertama adalah mensintesis *precursor* Fe₃(PO₄)₂·8H₂O terlebih dahulu²⁵.

Precursor Fe₃(PO₄)₂·8H₂O ini disintesis dari bahan baku FeSO₄·7H₂O melalui tahapan-tahapan proses reaksi berikut.

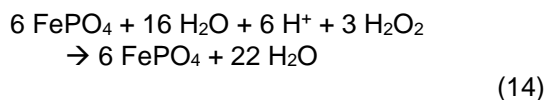


Reaksi ini diawali dari pelarutan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pada larutan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Setelah itu, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ditambahkan untuk menstabilkan pH. Pada tahap akhir, larutan difiltrasi untuk memisahkan presipitat dengan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dan air. Presipitat yang didapat itulah yang merupakan $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ yang merupakan *precursor* untuk sintesis FePO_4 .

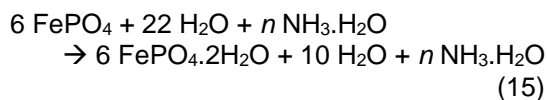
Precursor $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ini kemudian direaksikan dengan asam fosfat sehingga membentuk reaksi pada larutan sebagai berikut.



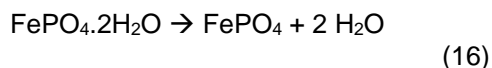
Setelah itu, larutan H_2O_2 ditambahkan sehingga reaksinya menjadi



Kemudian, larutan $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ditambahkan hingga pH stabil pada kisaran 2 seperti reaksi berikut ini⁽²⁵⁾.



Lalu, pada tahap terakhir, larutan akhir difiltrasi dan dikeringkan hingga didapatkan $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Selanjutnya $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ini dapat dikeringkan dengan proses dehidrasi termal untuk menghasilkan serbuk FePO_4 murni seperti pada reaksi (16) berikut.



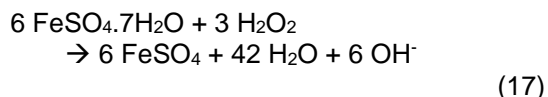
Sintesis FePO_4 dengan $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Metode sintesis yang keempat ini juga merupakan modifikasi dari metode sintesis yang kedua. Perbedaannya adalah pada

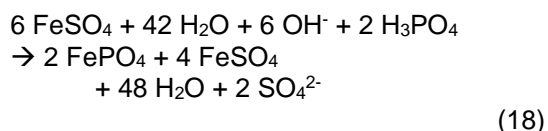
metode sintesis ini tidak digunakan $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ untuk menstabilkan pH-nya, namun menggunakan $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ⁽²³⁾.

Bahan baku awal yang digunakan pada metode yang keempat ini sama seperti pada metode sintesis kedua dan ketiga, yaitu menggunakan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ⁽²³⁾.

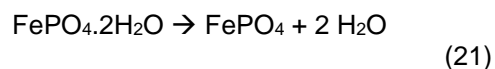
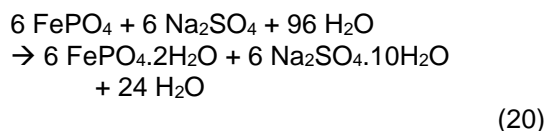
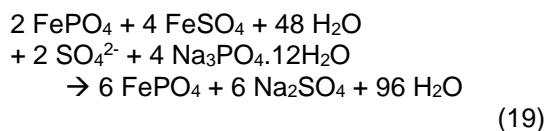
Proses sintesisnya adalah pertama-tama cairan H_2O_2 ditambahkan pada bahan baku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sambil diaduk sehingga terjadi reaksi (17) berikut.



Setelah itu asam fosfat (H_3PO_4) ditambahkan sehingga terjadi reaksi (18) berikut.



Reaksi (17) ini merupakan proses inisiasi awal untuk mengoksidasikan Fe^{2+} dalam senyawa FeSO_4 . Sebagian Fe^{2+} ini kemudian mengalami oksidasi menjadi Fe^{3+} dalam bentuk senyawa FePO_4 saat reaksi (18)⁽²³⁾. Reaksi (18) ini hanya membuat sebagian Fe^{2+} saja mengalami oksidasi menjadi Fe^{3+} . Oleh sebab itu, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kemudian ditambahkan untuk membuat sisa Fe^{2+} yang belum mengalami oksidasi juga teroksidasi menjadi Fe^{3+} dalam bentuk senyawa FePO_4 . Gambaran reaksinya adalah seperti pada persamaan reaksi (19) berikut.



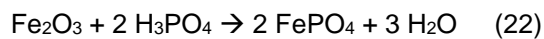
Larutan akhir hasil reaksi (19) ini kemudian difiltrasi hingga didapatkan presipitat akhir berupa $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ seperti yang tertulis pada hasil akhir filtrasi (20). Selanjutnya proses dehidrasi termal (21) dengan temperatur sekitar 700 ± 10 °C dapat

dilakukan untuk menghasilkan produk utama FePO₄ dari FePO₄.2H₂O⁽²³⁾. Sementara itu, hasil sintesis lain berupa Na₂SO₄.10H₂O dapat diolah sebagai produk samping menjadi Na₂SO₄ melalui serangkaian proses pencucian dan kristalisasi⁽²³⁾.

PROSPEK SINTESIS FePO₄ DARI Fe₂O₃

Dari penjabaran empat metode sintesis FePO₄ konvensional sebelumnya, dapat kita peroleh informasi bahwa bahan-bahan baku yang umumnya digunakan sebagai sumber Fe dalam sintesis adalah Fe(OH)₃^(23,24) dan FeSO₄.7H₂O^(23,25). Artinya, tidak ada satu pun sumber utama bahan bakunya yang menggunakan mineral Fe₂O₃.

Sebetulnya, mineral Fe₂O₃ ini dapat juga digunakan sebagai bahan baku pembuatan FePO₄. Proses reaksinya pun secara teoritis cukup singkat, yaitu dengan mereaksikannya pada larutan asam fosfat (H₃PO₄) seperti reaksi berikut.



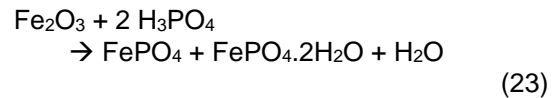
Proses untuk reaksi (22) ini dapat dilakukan sambil diaduk pada temperatur ruang. Hasil reaksi (22) tersebut merupakan hasil reaksi dalam asumsi yang ideal dimana asumsinya H₂O yang dihasilkan berfasa gas seluruhnya menjadi uap air, sehingga hasil reaksi yang tersisa adalah FePO₄. Produk FePO₄ yang dihasilkan ini kemungkinan berbentuk bongkahan padat sehingga perlu dihancurkan dan dihaluskan hingga menjadi serbuk halus. Setelah itu, serbuk tersebut dikalsinasi dengan temperatur tertentu agar kristal FePO₄ yang dihasilkan menjadi sempurna berstruktur heksagonal dengan susunan atom yang order.

Reaksi (22) ini merupakan asumsi reaksi yang sempurna sesuai dengan desain. Pada kondisi riilnya, belum tentu reaksi tersebut yang terjadi. Ada tiga kemungkinan hasil reaksi tersebut tidak berlangsung sesuai desain reaksi (22).

Kemungkinan yang pertama adalah reaksi yang terjadi sesuai dengan desain reaksi (22), hanya saja tidak seluruh H₂O yang terbentuk berfasa gas (uap air). Bila hal ini yang terjadi, maka sisa hasil reaksi yang terbentuk adalah larutan FePO₄ dan air. Untuk itu, proses lanjutan dapat dilakukan dengan cara memfiltrasi larutan tersebut agar diperoleh presipitat FePO₄ murni. Presipitat FePO₄ murni tersebut kemudian dikalsinasi dengan temperatur

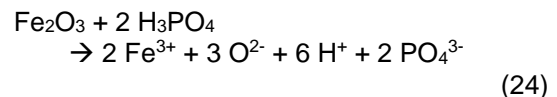
tertentu agar didapatkan produk FePO₄ dengan struktur heksagonal yang order.

Kemungkinan yang kedua adalah reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut.

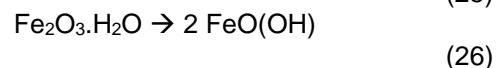
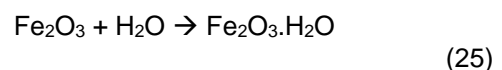


Dengan asumsi reaksi (23) ini maka hanya sebagian saja didapatkan presipitat FePO₄, karena sebagian lagi menjadi FePO₄.2H₂O. Jika H₂O yang dihasilkan menjadi uap air semua, maka proses lanjutan dehidrasi termal dapat dilakukan. Sementara bila H₂O yang dihasilkan berfasa cair atau menjadi air, maka proses filtrasi dapat dilakukan terlebih dahulu untuk memisahkan air dengan presipitat. Presipitat yang tersisa ini terdiri dari FePO₄ dan FePO₄.2H₂O. Presipitat ini kemudian perlu dilakukan proses dehidrasi termal agar dihasilkan FePO₄ murni. FePO₄ yang telah dimurnikan ini kemudian dikalsinasi agar didapatkan FePO₄ dengan struktur kristal heksagonal yang order.

Kemungkinan yang ketiga adalah reaksi yang dihasilkan benar-benar tidak membentuk FePO₄. Jika hal ini yang terjadi, maka reaksi yang terjadi hanyalah ionisasi saja seperti pada persamaan reaksi (24) berikut.

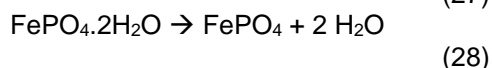
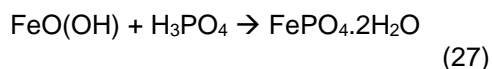


Jika reaksi (24) ini yang terjadi, maka dapat dipastikan bahwa Fe₂O₃ ini tidak dapat direaksikan langsung dengan asam fosfat. Untuk itu, Fe₂O₃ ini perlu dihidrasi terlebih dahulu seperti dua tahapan reaksi (25) dan (26) berikut



Pada reaksi (25), hidrasi Fe₂O₃ akan menghasilkan kemungkinan fasa transisi Fe₂O₃.H₂O yang berstruktur kristal heksagonal. Kemudian, bila proses hidrasi telah berlangsung sempurna, fasa transisi Fe₂O₃.H₂O tersebut dapat berubah menjadi fasa FeO(OH) yang berstruktur kristal orthorhombik seperti reaksi (26). Setelah dihasilkan FeO(OH), barulah produk FeO(OH) ini direaksikan dengan asam fosfat hingga menghasilkan produk FePO₄.2H₂O

sesuai dengan persamaan reaksi (27) berikut



$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ini kemudian dapat diproses dengan dehidrasi termal guna menghasilkan produk akhir FePO_4 seperti pada reaksi (28). Produk akhir FePO_4 ini kemudian dapat dikalsinasi agar didapatkan struktur kristal heksagonal yang lebih order.

Berbagai kemungkinan hasil reaksi langsung Fe_2O_3 dengan H_3PO_4 yang terjadi tersebut dapat disebabkan oleh perbedaan jenis Fe_2O_3 yang digunakan. Seperti kita ketahui, Fe_2O_3 sendiri memiliki berbagai jenis fasa yaitu α , β , γ , dan ϵ ¹⁸). Fasa α atau yang lazim disebut *hematite* memiliki karakteristik struktur kristal rhombohedral dengan grup ruang $R(-)3c$. Fasa β memiliki struktur *body-centered cubic* (BCC) dengan grup ruang $1a3$. Fasa γ atau lazim disebut *maghemite* memiliki struktur kubik dengan grup ruang $P4_132$. Sementara itu, fasa ϵ memiliki karakteristik struktur kristal orthorhombik dengan grup ruang $Pbnm$. Perbedaan karakteristik fasa ini tentunya akan menyebabkan perbedaan kemudahan bereaksi dengan asam fosfat. Untuk itu, penelitian secara khusus tentunya diperlukan untuk mengetahui fasa Fe_2O_3 mana yang paling efektif direaksikan dengan asam fosfat agar menghasilkan FePO_4 dengan struktur kristal yang bagus. Celah inilah yang dapat dijadikan prospek riset pembuatan FePO_4 dari Fe_2O_3 . Hal ini juga didukung dengan melimpahnya sumber Fe_2O_3 di Indonesia.

Disamping itu, optimasi proses sintesis dari berbagai kemungkinan yang telah dijabarkan sebelumnya tentunya juga sangat diperlukan, terutama dalam hal optimasi temperatur dan durasi waktu dalam reaksi pencampuran atau pelarutan, dehidrasi termal dan kalsinasi. Celah ini juga dapat dimanfaatkan untuk riset optimasi proses sintesis skala laboratorium dan optimasi proses skala pilot dalam pengembangannya ke depan.

Hasil pengembangan FePO_4 yang dihasilkan dari bahan baku lokal Fe_2O_3 dan H_3PO_4 ini kemudian dapat diekspor atau digunakan sebagai bahan baku riset di dalam negeri. Prospek aplikasi yang utama dari FePO_4 ini antara lain dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan LiFePO_4

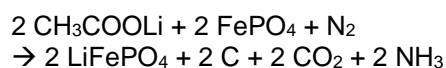
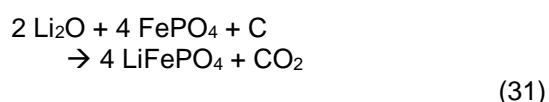
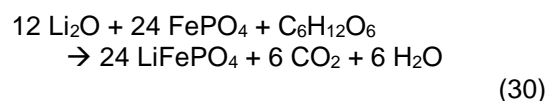
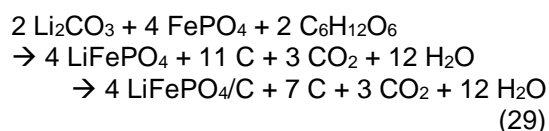
sebagai bahan aktif katoda baterai lithium^{23,24,25,26}). Potensi nilai tambah lain dari FePO_4 adalah dapat digunakan langsung sebagai pestisida dan pelapis anti oksidasi pada beberapa logam. Selain itu, produk setengah jadi dari FePO_4 yang berupa $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ juga dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan material aktif $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ untuk baterai sodium²⁷). Berbagai nilai tambah dari hasil sintesis FePO_4 ini tentunya cukup untuk menjadi alasan kuat prospek pengembangan industri pembuatan FePO_4 ini cukup strategis untuk dikembangkan di Indonesia sebagai bahan ekspor dengan pasar strategis industri baterai lithium, industri baterai sodium, industri pestisida, industri manufaktur dan industri logam.

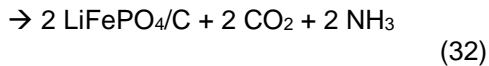
PROSPEK FePO_4 SEBAGAI BAHAN BAKU INDUSTRI BATERAI SEKUNDER

FePO_4 atau $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dalam bentuk hidratnya umumnya lebih sering digunakan sebagai bahan baku pembuatan bahan aktif katoda LiFePO_4 untuk aplikasi baterai sekunder lithium^{23,24,25,26}). Selain itu, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ juga dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan material aktif $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ untuk baterai sekunder sodium. Untuk mengetahui bagaimana gambaran penggunaannya, maka desain sintesis menggunakan FePO_4 maupun $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ akan dijabarkan pada dua sub bab berikut ini.

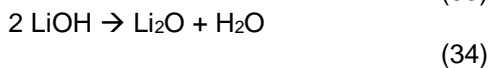
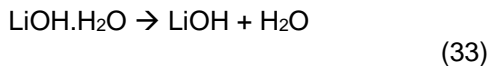
FePO_4 Sebagai Bahan Baku LiFePO_4

Sintesis LiFePO_4 dari bahan baku FePO_4 dapat dilakukan melalui empat jalur sintesis berikut ini.





Untuk mensintesis LiFePO₄ dengan pilihan empat jalur ini, dapat digunakan Li₂CO₃, Li₂O, atau *lithium acetate* cair (CH₃COOLi) sebagai sumber lithium. Li₂O sendiri selain dapat diperoleh secara komersial, juga dapat diperoleh dari proses dehidrasi termal LiOH.H₂O atau LiOH seperti contoh reaksi (33) dan (34) berikut.



Proses sintesis (29) dan (30) merupakan jalur sintesis dengan metode sol-gel dimana glukosa (C₆H₁₂O₆) dilelehkan terlebih dahulu hingga menjadi gel kental. Setelah menjadi gel kental, barulah ditambahkan serbuk-serbuk sumber lithium (Li₂CO₃ atau Li₂O) dan FePO₄. Setelah dicampurkan hingga homogen, barulah akan didapatkan gel kental yang sudah merupakan *precursor*. *Precursor* ini kemudian dikalsinasi dalam kondisi inert dengan temperatur tertentu hingga didapatkan produk akhir LiFePO₄. Hasil dari sintesis (30) didapatkan serbuk LiFePO₄ murni tanpa campuran karbon, sedangkan hasil sintesis (29) didapatkan serbuk komposit LiFePO₄/C. Serbuk komposit ini dapat berupa komposit campuran LiFePO₄ dan karbon biasa, atau dapat juga berupa *carbon-coated* LiFePO₄. *Carbon-coated* LiFePO₄ ini dapat digunakan langsung sebagai bahan aktif katoda baterai lithium. Namun, serbuk LiFePO₄ murni harus dilapisi karbon amorf terlebih dahulu agar menjadi *carbon-coated* LiFePO₄ sebelum digunakan sebagai bahan aktif katoda baterai lithium.

Jalur sintesis (31) menggunakan metode *solid-state*. Pada proses ini, serbuk-serbuk Li₂O, FePO₄ dan karbon amorf dicampur hingga merata. Campuran ini kemudian dikalsinasi dalam kondisi inert dengan temperatur tertentu untuk menghasilkan serbuk LiFePO₄ murni. Dalam jalur sintesis ini, proses kalsinasi dapat terjadi dalam beberapa tahapan agar diperoleh struktur kristal *phospho-olivine* yang order dan sempurna. LiFePO₄ yang dihasilkan dari proses ini tidak dapat digunakan langsung sebagai bahan aktif katoda baterai lithium. Nantinya, serbuk LiFePO₄ yang dihasilkan dari proses sintesis ini perlu dilapisi karbon amorf terlebih dahulu agar menjadi *carbon-*

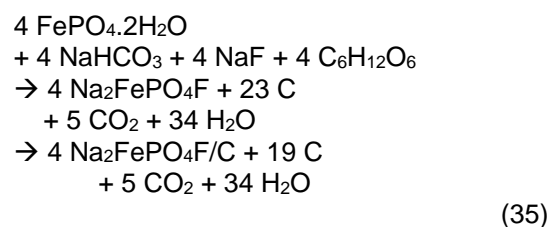
coated LiFePO₄ sebelum digunakan sebagai bahan aktif katoda baterai lithium.

Jalur sintesis (32) dilakukan dengan metode hidrotermal dalam kondisi inert (dialiri gas N₂). Pada metode ini, bahan-bahan baku (*lithium acetate* dan FePO₄) dicampurkan menjadi sebuah larutan di dalam *autoclave*. Hasil dari proses sintesis ini adalah serbuk komposit LiFePO₄/C. Serbuk komposit ini umumnya sudah dalam bentuk *carbon-coated* LiFePO₄ sehingga dapat digunakan langsung sebagai bahan aktif katoda baterai lithium.

Jalur-jalur sintesis LiFePO₄/C ini juga masih banyak dikembangkan oleh para ilmuwan dan para insinyur agar memperoleh jalur sintesis yang efisien dan hemat energi. Oleh sebab itu, penggunaan bahan FePO₄ tentunya memiliki prospek yang sangat strategis untuk digunakan sebagai bahan baku riset dan pengembangan metode sintesis LiFePO₄/C, disamping juga dapat digunakan langsung sebagai bahan baku utama pada pabrik pembuatan LiFePO₄/C skala industri.

FePO₄ Sebagai Bahan Baku Na₂FePO₄F

Disamping dapat dijual dalam bentuk serbuk FePO₄, FePO₄ juga dapat dijual dalam bentuk hidratnya, yaitu FePO₄.2H₂O. Serbuk FePO₄.2H₂O ini dapat digunakan dalam sintesis Na₂FePO₄F, yang umumnya digunakan untuk bahan aktif baterai sodium²⁷⁾. Jalur sintesisnya adalah sebagai berikut.



Produk sintesis yang dihasilkan dapat berupa campuran komposit biasa antara serbuk Na₂FePO₄F dan karbon, atau dapat juga berupa *carbon-coated* Na₂FePO₄F.

Teknologi baterai sodium sendiri merupakan alternatif sumber energi lain selain baterai lithium. Riset dan pengembangannya pun mulai banyak dilakukan di berbagai negara. Oleh sebab itu, pengembangan FePO₄.2H₂O juga memiliki prospek yang cukup baik sebagai sumber bahan baku riset dan industri baterai sodium di masa depan.

SIMPULAN

Dari penjabaran-penjabaran yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa bahan baku lokal Fe_2O_3 memiliki prospek yang besar untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan FePO_4 dan juga $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dalam bentuk hidratnya.

Metode sintesis FePO_4 konvensional umumnya memerlukan proses yang panjang dan tidak menggunakan Fe_2O_3 sebagai bahan baku. Oleh sebab itu, proses sintesis FePO_4 dari bahan baku Fe_2O_3 lokal yang melimpah jauh lebih prospektif untuk dikembangkan di Indonesia. Disamping itu, rantai proses sintesis FePO_4 dari Fe_2O_3 juga lebih singkat dibandingkan metode sintesis konvensional.

Optimasi parameter proses dalam pembuatan FePO_4 menggunakan bahan baku lokal Fe_2O_3 masih perlu dilakukan dikarenakan masih minimnya riset skala laboratorium di Indonesia. Oleh sebab itu, celah ini dapat dimanfaatkan sebagai prospek riset dan pengembangan FePO_4 dari bahan baku lokal Fe_2O_3 di Indonesia yang dapat dimulai dari riset dan optimasi proses skala laboratorium.

Bila FePO_4 ini berhasil disintesis dengan kemurnian tinggi dari bahan baku lokal Fe_2O_3 serta mampu ditingkatkan hingga skala pilot, maka terdapat prospek pasar di masa depan sebagai bahan baku industri baterai sekunder lithium dan sodium.

DAFTAR PUSTAKA

- Balogun, M. S., Qiu, W., Luo, Y., Meng, H., Mai, W., Onasanya, A., Olaniyi, T. K., Tong, Y., *A Review of the Development of Full Cell Lithium-ion Batteries: the Impact of Nanostructured Anode Materials*, Nano Research, Vol. 9, No. 10, 2016, p. 2823-2851.
- Zhang, Q., Liu, K., Ding, F., Liu, X., *Recent Advances in Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries*, Nano Research, Vol. 10, No. 12, 2017, p. 4139-4174.
- Writer, B., *Lithium-ion Batteries: a Machine-generated Summary of Current Research*, Springer, Cham, Switzerland, 2019.
- Choudhury, S., *Rational Design of Nanostructured Polymer Electrolytes and Solid-Liquid Interphases for Lithium Batteries*, in Springer Theses, Springer, 2019.
- Imanishi, N., Luntz, A. C., Bruce, P., *The Lithium Air Battery: Fundamentals*, Springer, New York, NY, United States, 2014.
- Triwibowo, J., Priyono, S., Purawiardi, I., Lestariningsih, T. Ratri, C. R., *Study on Electrochemical Performance of Carbon-coated LiFePO_4 as Cathode Material for Lithium Ion Batteries*, AIP Conference Proceedings, Vol. 1755, No. 1, 2016, p. 150009.
- Triwibowo, J., Yuniarti, E., Suharyadi, E., *The Characteristic of Carbon-coated LiFePO_4 as Cathode Material for Lithium Ion Battery Synthesized by Sol-gel Process in One Step Heating and Varied pH*, AIP Conference Proceeding, Vol. 1617, No. 1, 2014, p. 52-56.
- Triwibowo, J., Alamsyah, I., Setiawan, J., *Synthesis and Characterization of Carbon-coated LiFePO_4 with Various Carbon Sources as Cathode Material for Lithium Ion Batteries through a Solid-state Process*, Materials Science Forum, Vol. 827, 2015, p. 186-191.
- Triwibowo, J., Priyono, S., Purawiardi, I., Ratri, C. R., Suwandi, E., *Electrochemical Performance of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.10, 0.15, 0.2$) Synthesized by Solid State Process as Cathode Material for Li-ion Battery*, AIP Conference Proceedings, Vol. 1712, No. 1, 2016, p. 050015.
- Triwibowo, J., Setiawan, J., Purawiardi, I., Prihandoko, B., *Study on Carbon-coated $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.15$) as Cathode Material for Lithium Ion Batteries*, Materials Science Forum, Vol. 827, 2015, p. 140-145.
- Firnadya, S. A., Syahrial, A. Z., Subhan, A., *Enhancing Battery Performance by Nano Si Addition to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material on Lithium-ion Battery*, Ionics, Vol. 24, No. 4, 2018, p. 1029-1037.
- Setiawan, D., Subhan, A., Saptari, S. A., *Ca-doped LTO Using Waste Eggshells as Ca Source to Improve the Discharge Capacity of Anode Material for Lithium-ion Battery*, AIP Conference Proceedings, Vol. 1862, No. 1, 2017, p. 030073.
- Noerochim, L., Fikry, R., Nurdiansah, H., Purwaningsih, H., Subhan, A., *Synthesis of Dual-phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 Nanowires as Anode for Lithium-ion Battery*, Ionics, Vol. 25, No. 4, 2019, p. 1505-1511.

14. Wigayati, E. M., Lestariningsih, T., Subhan, A., Ratri, C. R., Purawiardi, I., *Synthesis and Characterization of LiBOB as Electrolyte for Lithium-ion Battery*, Ionics, Vol. 22, No. 1, 2016, p. 43-50.
15. Wigayati, E. M., Ratri, C. R., Purawiardi, I., Rohman, F., Lestariningsih, T., *Microstructure Analysis of Synthesized LiBOB*, Indonesian Journal of Chemistry, Vol. 15, No. 3, 2015, p. 242-247.
16. Wigayati, E. M., Lestariningsih, T., Ratri, C. R., Purawiardi, I., Prihandoko, B., *Synthesis of LiBOB Fine Powder to Increase Solubility*, Makara Journal of Technology, Vol. 21, No. 1, 2017, p. 26-32.
17. Wigayati, E., Ridlo, R., Subhan, I., Purawiardi, I., *Synthesis and Characterization of PVdF-LiBOB Electrolyte Membrane with ZrO₂ as Additives*, The Journal of Pure and Applied Chemistry Research, Vol. 6, No. 3, 2017, p. 228.
18. Prasetyo, A. B., Prasetyo, P., Matahari, I., *Pembuatan α -Fe₂O₃ dari Hasil Pengolahan Bijih Besi Primer Jenis Hermatit untuk Bahan Baku Baterai Lithium*, Metalurgi, Vol. 29, No. 3, 2014, p. 179-190.
19. Septiyana, K. D., Priyono, Rochman, N. T., Yuswono, Rahman, T. P., Nugroho, D. W., Ikono, R., Nofrizal, Maulana, N. N., *Sintesis dan Karakterisasi Pigmen Hematit (α -Fe₂O₃) dari Bijih Besi Alam Melalui Metode Presipitasi*, Youngster Physics Journal, Vol. 1, No. 4, 2013, p. 95-100.
20. Badan Pusat Statistik (BPS), <https://www.bps.go.id/linkTableDinamis/view/id/1126>, diakses Desember 2019.
21. Zanut, H., Putra, A., Astuti, *Sintesis dan Karakterisasi Pigmen Hematit (α -Fe₂O₃) dari Bijih Besi di Jorong Kepalo Bukik Kabupaten Solok Selatan Menggunakan Metode Presipitasi*, Jurnal Fisika Unand, Vol. 6, No. 2, 2017, p. 149-155.
22. Purawiardi, R. I., Ratri, C. R., Suwandi, E., *Perubahan Fasa dalam Pembuatan Serbuk LiFePO₄ dengan Tiga Tahap Perlakuan Panas Tanpa Pelapisan Karbon*, Metalurgi, Vol. 31, No. 1, 2016, p. 43-50.
23. Si, X., Li, M., Fu, X., *An Improved Method to Prepare FePO₄ by Introduction Na₃PO₄ and its Usage for Fabricating LiFePO₄*, Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed., Vol. 34, No. 5, 2019, p. 1097-1102.
24. Zhu, Y., Tang, S., Shi, H., Hu, H., *Synthesis of FePO₄.xH₂O for Fabricating Submicrometer Structured LiFePO₄/C by a co-Precipitation Method*, Ceramics International, Vol. 40, 2014, p. 2685-2690.
25. Chen, C., Liu, G. B., Wang, Y., Li, J. L., Liu, H., *Preparation and Electrochemical Properties of LiFePO₄/C Nanocomposite using FePO₄.2H₂O Nanoparticles by Introduction of Fe₃(PO₄)₂.8H₂O at Low Cost*, Electrochimica Acta, Vol. 113, 2013, p. 464-469.
26. Yang, X., Zhang, S. M., Zhang, J. X., *Synthesis and Modification of Iron-based Cathode Materials: Iron Phosphate for Lithium Secondary Batteries*, Arab. J. Sci. Eng., Vol. 39, 2014, p. 6687-6691.
27. H. Hu, Y. Wang, Y. Huang, H. B. Shu, X. Y. Wang., *Na₂FePO₄F/C Composite Synthesized via a Simple Solid-state Route for Lithium-ion Batteries*, J. Cent. South Univ., Vol. 26, 2019, p. 1521-1529.

(halaman ini sengaja dikosongkan)