

## REVIEW : STUDI KINERJA DAN MODIFIKASI DOPING PADA MATERIAL $\text{LiFePO}_4$ SEBAGAI KATODA BATERAI LI-ION

<sup>1)</sup>Hana Nur Hamida, <sup>2)</sup>Munasir

<sup>1)</sup> Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, email: [hana.19009@mhs.unesa.ac.id](mailto:hana.19009@mhs.unesa.ac.id)  
<sup>2)</sup> Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, email: [munasir\\_physics@unesa.ac.id](mailto:munasir_physics@unesa.ac.id)

### Abstrak

Dalam situasi krisis energi dan perkembangan pesat peralatan elektronik saat ini, baterai lithium ion telah menjadi fokus penelitian sebagai perangkat penyimpanan energi yang memiliki kepadatan energi tinggi, aman, dan terjangkau. Di antara berbagai jenis baterai lithium ion,  $\text{LiFePO}_4$  telah menarik perhatian dalam bidang baterai dengan kapasitas besar. Keunggulan  $\text{LiFePO}_4$  antara lain stabilitas yang baik, biaya yang rendah, serta ramah lingkungan. Namun, karena koefisien difusi ion lithium dan konduktivitasnya yang rendah, hal tersebut membatasi kinerja baterai lithium ion. Dalam artikel ini di review pengaruh dari doping logam dan non logam terhadap performa elektrokimia  $\text{LiFePO}_4$ . Setiap ion yang di doping memiliki efek yang berbeda pada bahan katoda  $\text{LiFePO}_4$ . Dari banyak penelitian menjelaskan bahwa jumlah doping yang tepat dapat meningkatkan kinerja bahan katoda  $\text{LiFePO}_4$  hingga batas tertentu. Setiap ion doping memiliki keunggulan masing-masing sehingga dapat membuktikan bahwa modifikasi doping telah berhasil membantu menstabilkan struktur kristal  $\text{LiFePO}_4$ , dan meningkatkan stabilitas siklusnya serta meningkatkan laju difusi ion lithium dan meningkatkan konduktivitas antarpartikel dalam  $\text{LiFePO}_4$ .

**Kata Kunci:**  $\text{LiFePO}_4$ , Doping, Baterai Lithium Ion

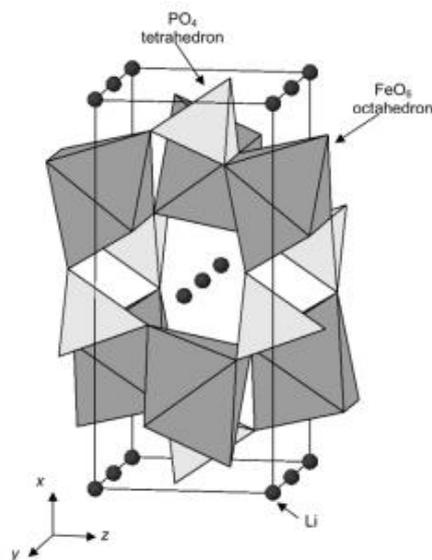
### Abstract

*In the current situation of energy crisis and rapid development of electronic equipment, lithium-ion batteries have become the focus of research as energy storage devices that have high energy density, are safe, and affordable. Among the various types of lithium-ion batteries,  $\text{LiFePO}_4$  has attracted attention in the field of large capacity batteries. The advantages of  $\text{LiFePO}_4$  include good stability, low cost, and environmental friendliness. However, due to its low lithium-ion diffusion coefficient and conductivity, it limits the performance of lithium-ion batteries. This article reviews the effect of metal and non-metal doping on the electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$ . Each doped ion has a different effect on the  $\text{LiFePO}_4$  cathode material. Many studies explain that the right amount of doping can improve the performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material to a certain extent. Each doping ion has its own advantages so that it can prove that doping modification has successfully helped stabilize the crystal structure of  $\text{LiFePO}_4$  and improve its cycle stability as well as increase the diffusion rate of lithium ions and increase the interparticle conductivity in  $\text{LiFePO}_4$ .*

**Keywords:**  $\text{LiFePO}_4$ , Doping, Lithium-Ion Battery

## I. PENDAHULUAN

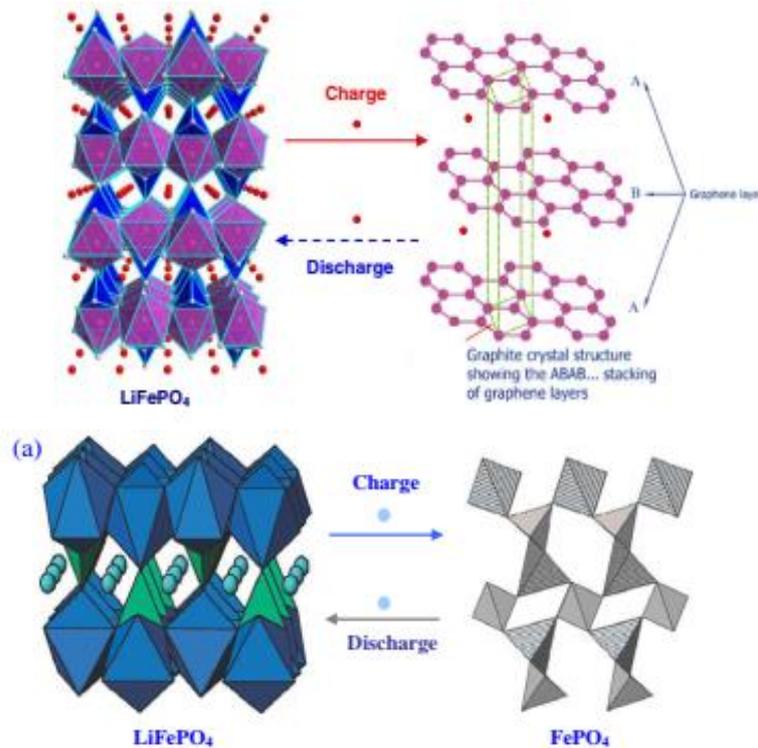
Bersamaan dengan kemajuan teknologi, pemanfaatan alat elektronik terutama alat *portable* juga meningkat seperti laptop, dan ponsel. Umumnya, alat *portable* bergantung pada penyimpanan daya yang dikenal sebagai baterai sebagai sumber dayanya. Baterai merupakan perangkat yang dapat mengubah energi kimia yang terkandung dalam bahan aktifnya menjadi energi listrik melalui reaksi elektrokimia. Baterai terdiri dari dua macam, yaitu baterai sekunder dan baterai primer. Baterai sekunder adalah baterai yang dapat diisi ulang sehingga dapat digunakan berkali-kali, sedangkan baterai primer adalah baterai sekali pakai yang tidak dapat diisi ulang. Pada alat elektronik menggunakan salah satu jenis baterai sekunder yaitu baterai *lithium-ion* (Sarwono *et al.*, 2018). Baterai *lithium-ion* merupakan sistem penyimpanan energi yang paling menjanjikan karena kinerja elektrokimia yang luar biasa dan kapasitasnya yang tinggi (Fu *et al.*, 2019). Baterai *lithium-ion* terdiri dari katoda (elektroda positif), anoda (elektroda negatif), elektrolit, dan separator. Material  $\text{LiFePO}_4$  telah dipelajari secara luas dan menjadi bahan katoda yang paling menjanjikan sejak diperkenalkan oleh Goodenough *et al.*  $\text{LiFePO}_4$  telah banyak digunakan karena kelebihanannya dalam hal keamanannya yang tinggi, kepadatan energi yang relatif tinggi, serta biaya yang lebih rendah (X. Liu *et al.*, 2022, p. 2; Q. Wang *et al.*, 2021).



Gambar 1. Struktur kristal  $\text{LiFePO}_4$  (Zhang *et al.*, 2020).

Seperti yang terlihat pada Gambar 1.  $\text{LiFePO}_4$  termasuk dalam struktur olivin. Dalam struktur tersebut, terbentuk tetrahedron fosfor oksida ( $\text{PO}_4$ ), oktahedron oksigen litium ( $\text{LiO}_6$ ), dan oktahedron ferit ( $\text{FeO}_6$ ), dengan P, Li, dan Fe sebagai pusatnya. Karena adanya ikatan kovalen yang kuat antara P dan O dalam tetrahedron  $\text{PO}_4$ , atom oksigen tidak mengalami oksidasi, sehingga atom oksigen selalu dalam keadaan stabil selama proses pengisian dan pengosongan. Hal ini menjadikan  $\text{LiFePO}_4$  lebih unggul dibandingkan bahan katoda lainnya dalam hal kinerja keselamatan dan kinerja siklus. Namun demikian,  $\text{LiFePO}_4$  juga memiliki kekurangan yaitu koefisien difusi ion yang rendah ( $D_{\text{Li}^+} < 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ ) serta konduktivitas elektronik yang lebih rendah ( $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{S/cm}$ ) sehingga dapat menghambat dalam penyimpanan energi (Yu & Jiang, 2018). Hal ini menjadi faktor penggunaan lithium besi fosfat dalam baterai dalam skala yang besar sangat terbatas.

Selama proses pengisian dan pengosongan  $\text{LiFePO}_4$ , 1 mol  $\text{LiFePO}_4$  dapat menampung 1 mol  $\text{Li}^+$  dan 1 mol elektron, sehingga kapasitas teoritisnya sekitar 170 mAh/g. Dalam elektroda katoda,  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$  mengalami reaksi reduksi oksidasi yang sesuai dengan ekstraksi dan penyisipan  $\text{Li}^+$  antara bahan katoda dan anoda, dan membentuk siklus pengisian dan pengosongan. Selama proses ini, struktur kristal  $\text{LiFePO}_4$  hampir tidak mengalami perubahan susunan, hal tersebut menunjukkan stabilitas struktural yang baik, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Struktur orthorombic  $\text{LiFePO}_4$  dan proses *charge discharge* (Feng *et al.*, 2012).

Dalam beberapa tahun terakhir, penelitian yang berkaitan dengan  $\text{LiFePO}_4$  difokuskan pada peningkatan performanya, terutama untuk mengatasi kekurangan yang dimiliki. Beberapa metode telah dikembangkan untuk mengatasi kekurangan tersebut yaitu dengan pelapisan karbon, doping ion, mengurangi ukuran partikel ke skala nanometer, dan lain-lain (Chien *et al.*, 2020). Doping ion telah terbukti memberikan efek yang signifikan dalam meningkatkan konduktivitas elektronik  $\text{LiFePO}_4$  dan koefisien difusi  $\text{Li}^+$ . Oleh karena itu, pada artikel ini akan direview beberapa penelitian tentang modifikasi doping ion pada  $\text{LiFePO}_4$  sebagai katoda baterai lithium ion.

## II. PEMBAHASAN

### A. Doping pada Li dan Fe

Doping ion logam dapat menyebabkan cacat kisi  $\text{LiFePO}_4$ , namun dapat membantu meningkatkan konduktivitas ion dan laju difusi ion lithium sehingga meningkatkan kinerja elektrokimia pada baterai. Pemilihan ion yang di doping juga tergantung pada lokasi doping yang akan digunakan. Secara umum, semakin dekat jari-jari kedua ion, maka kedua ion semakin mudah menggantikan satu sama lain. Di sisi lain, semakin tinggi valensi ion doping, semakin memudahkan pembentukan lubang tambahan dalam kisi kristal setelah proses doping. Hal ini memiliki peranan yang sangat penting dalam meningkatkan konduktivitas material serta tingkat difusi ion lithium di dalam material.

#### 1. Doping Li site

Saat melakukan doping pada  $\text{LiFePO}_4$  dengan ion logam pada situs Li, sering digunakan unsur logam yang memiliki elektron valensi tinggi dengan ukuran jari-jari yang lebih kecil, seperti  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , dan sebagainya. Berdasarkan prinsip pertama dari studi tersebut, diketahui bahwa doping ion logam bervalensi tinggi dengan jari-jari yang lebih kecil pada situs Li dapat meningkatkan mobilitas lubang dalam  $\text{LiFePO}_4$ . Hal ini memungkinkan transisi dari semikonduktor intrinsik tipe N menjadi semikonduktor ekstrinsik tipe P, yang pada gilirannya meningkatkan konduktivitas. Efek ini memiliki dampak positif pada peningkatan kinerja elektrokimia.

Chen *et al.*, (2019) telah melakukan penelitian doping K terhadap LiFePO<sub>4</sub> dengan metode solid state. Dimana struktur elektronik dari semua sampel dihitung berdasarkan teori fungsional kepadatan. Celah pita yang dihitung untuk sampel Li<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> (x = 0, 0.005, 0.01, dan 0.02) adalah 0.765 eV, 0.698 eV, 0.694 eV, dan 0.711 eV. Celah pita yang sempit dapat efektif mengurangi hambatan transfer elektron, yang menghasilkan konduktivitas elektronik yang lebih tinggi dalam bahan. Celah pita ini terutama ditentukan oleh 3d-elektron Fe. Perubahan celah pita dalam Li<sub>0.995</sub>K<sub>0.005</sub>FePO<sub>4</sub> terkait dengan perluasan kisi kristal karena ukuran ionik K<sup>+</sup> (r= 1.31 Å) yang lebih besar dibandingkan dengan Li<sup>+</sup> (r= 0.68 Å). Hasil penelitian menunjukkan bahwa Li<sub>0.995</sub>K<sub>0.005</sub>FePO<sub>4</sub> memiliki retensi kapasitas yang lebih tinggi, yaitu 92.7% setelah 100 siklus, dibandingkan dengan LiFePO<sub>4</sub> (86.3 %) pada 1C. Pengujian EIS menunjukkan bahwa karena adanya jalur difusi ion Li yang lebih luas, koefisien difusi ion Li pada Li<sub>0.995</sub>K<sub>0.005</sub>FePO<sub>4</sub> secara signifikan meningkat dibandingkan dengan LiFePO<sub>4</sub>. Koefisiennya masing-masing adalah  $1.934 \times 10^{-13}$  dan  $1.658 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s. Li<sub>0.995</sub>K<sub>0.005</sub>FePO<sub>4</sub> juga menunjukkan resistensi transfer muatan yang lebih rendah (300.2 dibandingkan dengan 407.1 pada LiFePO<sub>4</sub>). Oleh karena itu, doping ion K<sup>+</sup> dapat secara efektif meningkatkan aktivitas elektrokimia bahan katoda LiFePO<sub>4</sub>, yang menghasilkan kinerja elektrokimia yang lebih baik pada Li<sub>0.995</sub>K<sub>0.005</sub>FePO<sub>4</sub>.

Y. Liu *et al.*, (2021) telah melakukan penelitian bahan katoda komposit Li<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> (x = 0, 0.01, 0.05) disintesis dengan metode solvothermal. Seiring dengan meningkatnya jumlah doping Na, nilai a, c dan v dari LFP, LFP-Na 01 dan sampel LFP Na 05 meningkat terlebih dahulu kemudian menurun. Karena jari - jari Na<sup>+</sup>(0.97 Å) lebih besar daripada Li<sup>+</sup> (0.68 Å), LFP Na 01 memiliki ukuran kisi yang lebih besar yang bermanfaat untuk interkalasi/deinterkalasi Li<sup>+</sup> sehingga meningkatkan laju difusi ion lithium. Hasil penelitian menunjukkan rasio retensi kapasitas discharge Li<sub>0.99</sub>Na<sub>0.01</sub>FePO<sub>4</sub>/C tetap pada 86.7 % setelah 500 siklus pada 10C, karena kristal distorsi struktur yang disebabkan oleh doping Na<sup>+</sup>. Kurva CV dan EIS menunjukkan Li<sub>0.99</sub>Na<sub>0.01</sub>FePO<sub>4</sub>/C meningkatkan konduktivitas Li<sup>+</sup> dan menunjukkan kinerja elektrokimia terbaik.

## 2. Doping Fe site

Dalam penelitian Wang *et al* dan Zheng *et al* telah menunjukkan bahwa pengaruh penurunan doping situs Fe pada ikatan Li-O akan meningkatkan volume kisi dan mendapatkan mobilitas ion dan koefisien difusi yang lebih tinggi. Hal tersebut dapat mengurangi distorsi kisi LiFePO<sub>4</sub> dan energi permukaan kristal, dan dengan demikian mengurangi ukuran partikel, sehingga meningkatkan elektrokimia kinerja LiFePO<sub>4</sub>. LiFePO<sub>4</sub> yang dimodifikasi dengan doping di situs Fe biasanya menggunakan ion Nb, Mo, Co, V, Mn, Zn, Cu, Mg dan Cr. Doping unsur logam pada situs Fe membantu difusi Li<sup>+</sup> dalam jalur satu dimensi, yang sangat konduktif untuk peningkatan konduktivitas elektronik dan konduktivitas ionik bahan katoda LiFePO<sub>4</sub>.

Gao *et al.*, (2021) telah melakukan penelitian untuk mengetahui pengaruh doping Ru pada sifat katoda LiFePO<sub>4</sub>/C. Berdasarkan hasil perhitungan diketahui bahwa doping Ru pada situs Fe memiliki efek positif dalam meningkatkan kemampuan transmisi elektron dan Li<sup>+</sup> dengan mengurangi parameter kisi dan celah pita, serta meningkatkan energi Fermi. Bahan katoda LiFe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C telah berhasil dibuat melalui metode preparasi sol-gel. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa sampel LFP-1 (x=0.01) menunjukkan kapasitas spesifik yang sangat baik, yaitu 162.6 dan 110.6 mAh/g masing-masing pada tingkat muatan 0.1 dan 10C. Selain itu, LFP-1 juga menunjukkan performa cycle yang sangat baik dengan kapasitas retensi hingga 95.6% setelah 300 siklus pada tingkat muatan 5C. Doping Ru terbukti dapat meningkatkan koefisien difusi lithium dan konduktivitas listrik, yang secara signifikan meningkatkan kinerja elektrokimia.

P. Liu *et al.*, (2021) telah melakukan penelitian untuk meningkatkan konduktivitas elektronik dan ionik pada bahan katoda yang diregenerasi dengan doping vanadium. Pola XRD menunjukkan bahwa bahan yang telah didoping dengan V memiliki kristalinitas yang baik dan volume sel yang lebih kecil dibandingkan dengan bahan tanpa doping. Vanadium yang didoping sebanyak 3 mol % V menunjukkan kapasitas pelepasan sebesar 134.3 mAh/g setelah 200 siklus pada tingkat muatan 1C, dengan retensi kapasitas yang tinggi sebesar 99.1%. Pada 2, 5, dan 10C, kapasitas pengosongan berturut-turut adalah 134, 124.1, dan 111.5 mAh/g. Uji elektrokimia menunjukkan kinerja siklus dan laju yang optimal dari sampel LiFe<sub>0.97</sub>V<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub>/C. Hal tersebut juga memastikan bahwa dengan penambahan doping V, volume sel berkurang, koefisien difusi ion lithium meningkat, dan laju serta kinerja siklus meningkat.

Li *et al.*, (2021) telah melakukan penelitian dengan LiFePO<sub>4</sub> yang didoping boron pada situs P, LiFeP<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>4-δ</sub>/C (x= 0, 0.01, 0.02, 0.04), melalui proses solvothermal. Hasil pengujian XRD dan FTIR menunjukkan bahwa doping B masih mempertahankan olivin struktur LiFePO<sub>4</sub>, tetapi dapat mengurangi volume kisi. Pemindaian SEM menunjukkan bahwa ukuran partikel dan aglomerasi relatif menurun setelah doping B. Dengan penambahan jumlah yang sesuai, boron dapat menghasilkan efek yang menguntungkan seperti menghaluskan ukuran kristal, meningkatkan dispersitas, mengurangi resistensi transfer muatan, meningkatkan konduktivitas elektronik, dan meningkatkan mobilitas ion lithium. LiFeP<sub>0.98</sub>B<sub>0.02</sub>O<sub>4-δ</sub>/C menunjukkan kinerja elektrokimia yang sangat baik menghasilkan kapasitas pelepasan discharge 138 mAh/g pada 2C setelah 300 siklus serta retensi kapasitas sebesar 96.9%.

**B. Doping Logam dan Non Logam**

Lv *et al.*, (2018) telah melakukan penelitian doping V<sup>3+</sup> dan F<sup>-</sup> pada bahan katoda LiFePO<sub>4</sub>/C melalui facile wet milling-spray drying carbothermal reduction process. Sampel yang diperoleh memiliki morfologi seperti bowl dengan diameter 5 hingga 10 μm, yang terdiri dari banyak nanopartikel yang lebih kecil dari 100 nm yang diintegrasikan oleh jaringan karbon. Pengaruh dari doping ion V<sup>3+</sup> dan F<sup>-</sup> pada LiFePO<sub>4</sub> menghasilkan initial kapasitas sebesar 137, 130, 112.5, 102, 86 mAh/g (0.5 C, 1C, 3C, 5C, 10C). LiFe<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>0.97</sub>F<sub>0.03</sub>/C menunjukkan siklus yang sangat baik karena resistansi transfer muatan yang rendah, peningkatan konduktivitas listrik dan saluran transpor ion yang lebih banyak.

**Tabel 1.** Modifikasi doping pada LiFePO<sub>4</sub> sebagai katoda baterai lithium ion

No	Doping ion	Doping site	Jumlah Doping Terbaik	Performa elektrokimia (Initial capacity; Cycle abilities)	Referensi
1	K	Li-site	Li <sub>0.995</sub> K <sub>0.005</sub> FePO <sub>4</sub>	151.9, 151.8, 149.2, 128.3, 84.6 mAh/g (0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 3C); 92.7% (1C, 100 siklus)	(Chen <i>et al.</i> , 2019)
2	Na	Li-site	Li <sub>0.99</sub> Na <sub>0.01</sub> FePO <sub>4</sub> /C	156 mAh/g (0.1C); 86,7 % (10C, 500 siklus)	(Y. Liu <i>et al.</i> , 2021)
3	Ru	Fe-site	LiFe <sub>0.99</sub> Ru <sub>0.01</sub> PO <sub>4</sub> /C	162.6, 110.6 mAh/g (0.1C, 10C); 95.6% (5C, 300 siklus)	(Gao <i>et al.</i> , 2021)
4	V	Fe-site	LiFe <sub>0.97</sub> V <sub>0.3</sub> PO <sub>4</sub> /C	134.3, 124.1, 115.5 mAh/g (2C, 5C, 10C); 99.1 % (1C, 200 siklus)	(P. Liu <i>et al.</i> , 2021)
5	B	Fe-site	LiFeP <sub>0.98</sub> B <sub>0.02</sub> O <sub>4-δ</sub> /C	138 mAh/g (2C); 96.9% (2C, 300 siklus)	(Li <i>et al.</i> , 2021)
6	V dan F	V di Fe-site & F di O-site	LiFe <sub>0.95</sub> V <sub>0.05</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0.97</sub> F <sub>0.03</sub> /C	137, 130, 112.5, 102, 86 mAh/g (0.5 C, 1C, 3C, 5C, 10C)	(Lv <i>et al.</i> , 2018)
7	B dan Mg	P-site	LiFeMg <sub>0.02</sub> P <sub>0.98</sub> B <sub>0.02</sub> O <sub>4</sub>	147.4 mAh/g (1C); 98 % (1C, 100 siklus)	(L. Wang <i>et al.</i> , 2022)

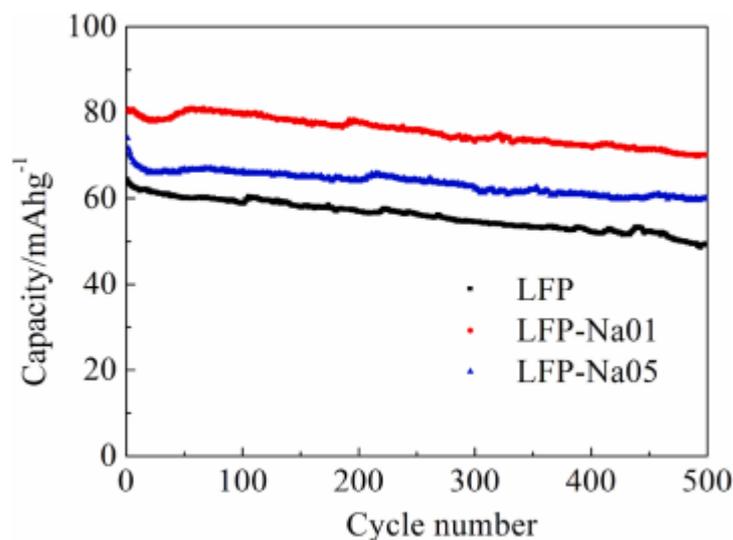
L. Wang *et al.*, (2022) telah melakukan penelitian yang bertujuan untuk meningkatkan konduktivitas intrinsik LiFePO<sub>4</sub> dengan doping B-Mg pada situs P melalui metode solvothermal. Doping ion B yang tepat dapat meningkatkan konduktivitas elektronik dengan menginduksi elektron PO<sub>4</sub><sup>3+</sup>. Selain itu, doping Mg dapat menyeimbangkan masalah kekosongan oksigen yang disebabkan dengan doping B, sehingga memperlancar jalur transmisi ion lithium dan menghasilkan kinerja elektrokimia yang lebih baik. Hasil XRD dan SEM menunjukkan bahwa co-doping B dan Mg tidak mengubah struktur LiFePO<sub>4</sub>. LiFeMg<sub>0.02</sub>P<sub>0.98</sub>B<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> menunjukkan kelebihan kinerja elektrokimia, yang menunjukkan kapasitas pelepasan spesifik 147.4 mAh/g pada 1C dan tingkat retensi kapasitas 98.6% setelah 100 siklus. Bahkan pada suhu 10C, kapasitas pelepasan masih mempertahankan 114.9 mAh/g. Hal tersebut juga menunjukkan bahwa meningkatkan konduktivitas elektronik dan menyeimbangkan kekosongan oksigen dikaitkan dengan tinggi kinerja elektrokimia. Tabel 1 merangkum pengaruh modifikasi doping logam dan non logam pada LiFePO<sub>4</sub> sebagai katoda baterai lithium ion.

### C. Parameter kinerja Baterai Li-Ion

#### 1. Kapasitas Baterai Li-Ion

Kapasitas baterai dinyatakan dalam miliampere-jam (mAh) atau watt-jam (Wh). Ini menunjukkan jumlah energi yang dapat disimpan oleh baterai dan seberapa lama baterai dapat bertahan saat digunakan sebelum harus diisi ulang. Doping dalam konteks baterai  $\text{LiFePO}_4$  (Lithium Iron Phosphate) dapat merujuk pada memperkenalkan jumlah kecil unsur tambahan ke dalam struktur kristal  $\text{LiFePO}_4$  untuk meningkatkan kapasitas baterai. Beberapa pendekatan doping yang dapat digunakan untuk meningkatkan kapasitas baterai  $\text{LiFePO}_4$  meliputi:

(i). Doping dengan unsur lain: Meningkatkan kapasitas spesifik (specific capacity) dalam baterai  $\text{LiFePO}_4$  dapat dilakukan dengan doping menggunakan silikon (Si) dan karbon (C) pada struktur kristal  $\text{LiFePO}_4$ . Doping ini bertujuan untuk meningkatkan kapasitas penyerapan lithium dalam baterai. Doping dengan silikon dapat dilakukan dengan menggantikan sebagian atom fosfor (P) dalam struktur kristal  $\text{LiFePO}_4$  dengan atom silikon (Si). Silikon memiliki kemampuan yang lebih baik dalam menyerap dan melepaskan lithium dibandingkan fosfor. Dengan menggantikan sebagian atom fosfor dengan silikon, kapasitas baterai  $\text{LiFePO}_4$  dapat ditingkatkan karena adanya lebih banyak lithium yang dapat diserap dan dilepaskan selama siklus pengisian dan pengosongan. Doping dengan karbon dapat dilakukan dengan menambahkan lapisan karbon pada partikel  $\text{LiFePO}_4$  atau dengan mencampurkan material karbon dengan  $\text{LiFePO}_4$ . Karbon dapat meningkatkan konduktivitas elektronik dan ionik dalam baterai, memungkinkan reaksi elektrokimia yang lebih efisien. Hal ini dapat meningkatkan kapasitas baterai dan laju pengisian. Tampak pada Gambar 3. Kapasitas katoda  $\text{LiFePO}_4$  berkurang dari 64.4 mAh/g menjadi 49.3 mAh/g, sedangkan LFP-Na 01 dari 80.9 mAh/g menjadi 70.1 mAh/g, LFP-Na 05 berkurang dari 73.9 mAh/g menjadi 59.9 mAh/g. Untuk tingkat peluruhan kapasitasnya adalah 23.4 %, 13.3 %, dan 18.9%. Katoda  $\text{LiFePO}_4$  menunjukkan siklus yang kurang baik. Namun setelah doping dengan  $\text{Na}^+$ .  $\text{Na}^+$  mempertahankan posisi dan mendukung saluran transpor muatan yang membuat struktur kristal material lebih kuat dan kinerja siklus meingkat.



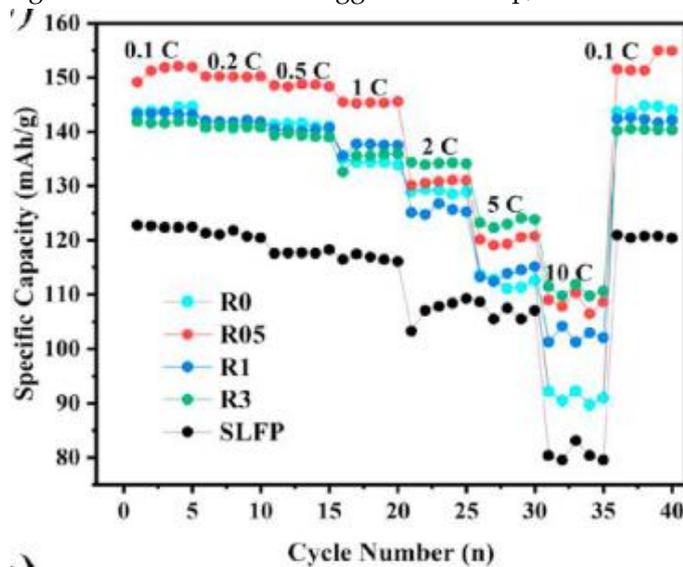
Gambar 3. Kinerja elektrokimia: kapasitas LFP, LFP-Na 01 dan LFP-Na 05 (Y. Liu *et al.*, 2021).

(ii) Modifikasi permukaan: Modifikasi permukaan  $\text{LiFePO}_4$  dengan lapisan tipis atau film konduktor dapat meningkatkan laju transfer ionik dan elektronik. Lapisan konduktor seperti karbon, grafit, atau bahan konduktif lainnya dapat diterapkan pada partikel  $\text{LiFePO}_4$  untuk meningkatkan efisiensi reaksi elektrokimia. Dan (iii) Optimasi struktur kristal: Mengoptimalkan struktur kristal  $\text{LiFePO}_4$  juga dapat meningkatkan kapasitas baterai. Misalnya, mengendalikan ukuran partikel, bentuk, dan orientasi kristal dapat mempengaruhi difusi ionik dan laju reaksi dalam baterai. Penting untuk dicatat bahwa teknik doping dan

modifikasi lainnya dalam baterai LiFePO<sub>4</sub> terus dieksplorasi dan dikembangkan dalam penelitian dan pengembangan. Namun, implementasi praktis dari doping atau teknik lainnya dalam baterai membutuhkan penelitian lanjutan dan uji coba yang lebih luas untuk memastikan keandalan, keamanan, dan efektivitasnya sebelum dapat diterapkan secara luas dalam industri baterai.

## 2. Charge-Discharge Rate dan Siklus Hidup Baterai Li-Ion

Kecepatan Pengisian dan Pengosongan mengacu pada seberapa cepat baterai dapat diisi ulang dan berapa cepat energi dapat dikeluarkan dari baterai saat digunakan. Biasanya diukur dalam ampere (A) atau C-rate, di mana 1C berarti baterai dapat diisi atau dikosongkan sepenuhnya dalam satu jam. Siklus hidup adalah jumlah siklus pengisian dan pengosongan penuh yang dapat dilakukan baterai sebelum kapasitasnya menurun menjadi di bawah tingkat tertentu. Semakin tinggi siklus hidup, semakin tahan lama baterai.

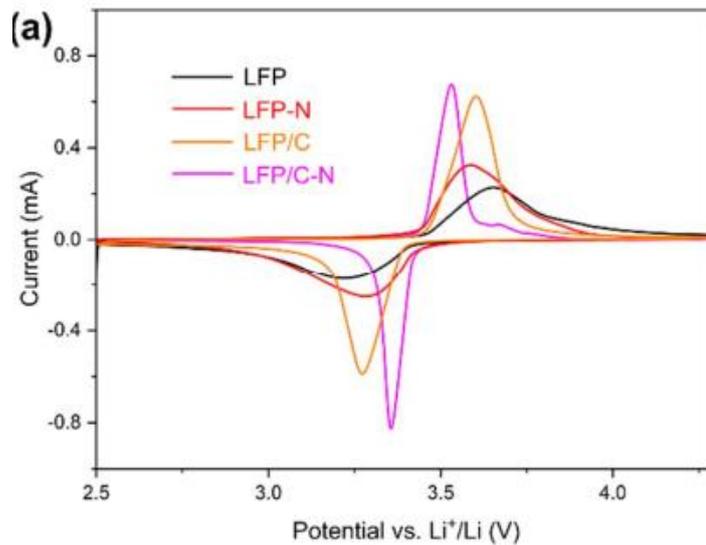


Gambar 4. Kurva Performa Sampel LiFePO<sub>4</sub> dengan Doping V (P. Liu *et al.*, 2021).

Gambar 4 merupakan kurva performa sampel dimana pada sampel R05 memiliki kapasitas spesifik tertinggi yaitu 151.9, 150.1, 148.7, dan 145.5 mAh/g pada 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C dan 1 C. Namun pada tingkat yang lebih tinggi yaitu 2 C, 5 C, dan 10 C, sampel R3 menunjukkan kinerja tingkat yang lebih unggul yaitu 134, 124.1, dan 111.5 mAh/g. Dari gambar dapat dilihat bahwa LiFePO<sub>4</sub> yang belum didoping memiliki kinerja kurang baik, namun saat diberi doping V. Seiring dengan jumlah V yang lebih tinggi menunjukkan kapasitas discharge yang lebih tinggi, yang disebabkan oleh peningkatan koefisien difusi lithium dari bahan katoda yang diregenerasi oleh doping V.

## 3. Efisiensi Energy Baterai Li-Ion

Efisiensi baterai mengukur seberapa baik baterai dapat mengubah energi listrik menjadi energi kimia saat diisi ulang dan seberapa efisien energi kimia tersebut dikonversi menjadi energi listrik saat digunakan.

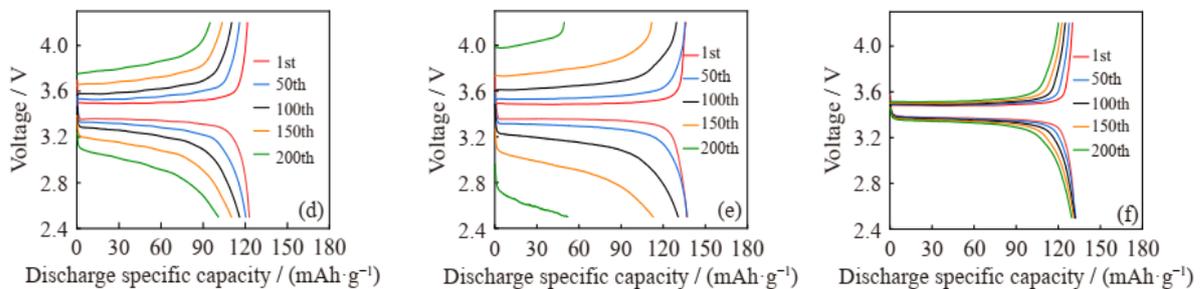


Gambar 5. Kurva Cyclic Voltametry pada Sampel LiFePO<sub>4</sub>, dan LFP/C doping N antara 2.5 dan 4.6 V pada scan rate 0.1 mV/s (Zhang *et al.*, 2022).

Efisiensi energi baterai lithium ion berhubungan dengan reaksi reduksi dan oksidasi yang terjadi didalam baterai. Pada Gambar 5 menunjukkan kurva CV dari sampel LFP, LFP-N, LFP/C, dan LFP/C-N yang diukur pada laju 0.1 mV/s. Semua sampel mencerminkan sepasang Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> puncak redoks di dekat 3.3 V dan 3.6 V, sesuai dengan interkalasi dan deinterkalasi Li<sup>+</sup> dalam LiFePO<sub>4</sub>. Simetri puncak kurva CV mencerminkan reversibilitas proses elektrokimia. Kurva CV dari setiap sampel menunjukkan hasil yang baik bahwa bahan katoda memiliki kinerja cycle yang baik, yaitu konsisten dengan hasil uji siklus. LFP/C dan LFP/C-N dengan struktur core-shell menunjukkan puncak redoks yang lebih tajam, menunjukkan kinetika elektrokimia yang cepat dalam transfer muatan. LFP/C-N menghasilkan perbedaan potensial redoks terendah 176 mV, yang menunjukkan derajat polarisasi terkecil dan reversibilitas siklus tertinggi dalam LFP/C-N.

#### 4. Self-Discharge

Self-discharge adalah kehilangan kapasitas baterai seiring berjalannya waktu ketika tidak digunakan. Semakin rendah tingkat self-discharge, semakin lama baterai dapat disimpan tanpa pengurangan yang signifikan dalam kapasitasnya



Gambar 6. Profil Discharge pada (d) LFP bekas (SLFP), (e) LFP (RLFP), dan (f) Mg-RLFP (Tong *et al.*, 2023)

Pada Gambar 6. Disajikan kurva *charge-discharge* SLFP, RLFP, dan Mg-RLFP pada 1C untuk siklus ke-1, ke-50, ke-100, ke-150, dan ke-200. Setelah lebih dari 200 siklus, kurva sampel Mg-RLFP masih dapat diamati pada 3.5 V/3.4 V dengan polarisasi kecil. Karena adanya doping Mg<sup>2+</sup> meningkatkan stabilitas struktural LFP, sehingga kurva *charge-discharge* menunjukkan stabilitas yang tinggi. Apabila dibandingkan, SLFP memiliki polarisasi yang parah, dan saat *charge-discharge* lebih tidak stabil. Polarisasi SLFP meningkat secara signifikan saat *cycle*, dan kurva *charge-discharge* menghilang bertahap dan mengalami peluruhan kapasitas secara signifikan. Hal tersebut menunjukkan struktur kristal material sangat rusak.

### III. KESIMPULAN

LiFePO<sub>4</sub> merupakan bahan terbaik sebagai katoda baterai lithium ion. Kelebihan dari bahan tersebut antara lain biayanya relatif murah, dapat menunjukkan stabilitas siklus yang baik, kinerja keselamatan yang baik, dan kemampuan penyimpanan energi yang baik. Namun, ada beberapa kelemahan yang perlu diatasi. Konduktivitas elektronik LiFePO<sub>4</sub> yang rendah dan koefisien difusi ion lithium yang juga rendah memiliki dampak negatif pada kinerja elektrokimia secara keseluruhan. Hal ini menjadi hambatan serius dalam pengembangan baterai lithium ion. Untuk mengatasi kekurangan tersebut, peneliti telah melakukan berbagai eksperimen. Salah satu metode yang paling umum digunakan adalah modifikasi doping. Berdasarkan beberapa artikel yang direview, modifikasi doping dapat menggunakan doping logam, doping non logam, serta doping logam dan non logam secara bersamaan. Selain itu, doping dapat dilakukan di situs Li, situs Fe, situs P, situs O, dan bahkan dilakukan secara multi situs atau pada 2 situs. Setiap ion doping memiliki keunggulan masing-masing sehingga dapat membuktikan bahwa modifikasi doping telah berhasil membantu menstabilkan struktur kristal LiFePO<sub>4</sub>, dan meningkatkan stabilitas siklusnya serta meningkatkan laju difusi ion lithium dan meningkatkan konduktivitas antarpartikel dalam LiFePO<sub>4</sub>.

### DAFTAR PUSTAKA

- Chen, Z., Zhang, Z., Zhao, Q., Duan, J., & Zhu, H. (2019). Understanding the Impact of K-Doping on the Structure and Performance of LiFePO<sub>4</sub> /C Cathode Materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(1), 119–124. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16449>
- Chien, W.-C., Li, Y.-R., Wu, S.-H., Wu, Y.-S., Wu, Z.-H., James Li, Y.-J., & Yang, C.-C. (2020). Modifying the Morphology and Structure of Graphene Oxide Provides High-performance LiFePO<sub>4</sub>/C/rGO Composite Cathode Materials. *Advanced Powder Technology*, 31(11), 4541–4551. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.10.002>
- College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, China., & Zhang, H. (2020). A review of the Doping Modification of LiFePO<sub>4</sub> as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 12041–12067. <https://doi.org/10.20964/2020.12.71>
- Fu, Y., Wei, Q., Zhang, G., Zhong, Y., Moghimian, N., Tong, X., & Sun, S. (2019). LiFePO<sub>4</sub>-Graphene Composites as High-Performance Cathodes for Lithium-Ion Batteries: The Impact of Size and Morphology of Graphene. *Materials*, 12(6), 842. <https://doi.org/10.3390/ma12060842>
- Gao, Y., Xiong, K., Zhang, H., & Zhu, B. (2021). Effect of Ru Doping on the Properties of LiFePO<sub>4</sub> /C Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Omega*, 6(22), 14122–14129. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00595>
- Li, Y., Wang, L., Liang, F., Yao, Y., & Zhang, K. (2021). Enhancing High Rate Performance and Cyclability of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials for Lithium Ion Batteries by Boron doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 880, 160560. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160560>
- Liu, P., Zhang, Y., Dong, P., Zhang, Y., Meng, Q., Zhou, S., Yang, X., Zhang, M., & Yang, X. (2021). Direct Regeneration of Spent LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials with Pre-oxidation and V-doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 860, 157909. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157909>
- Liu, X., Zhao, R., Xia, Y., & Li, Q. (2022). Improved Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub>/carbon Cathode for Lithium-ion Batteries. *Ionics*, 28(10), 4579–4585. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04715-z>
- Liu, Y., Qin, W., Zhang, D., Feng, L., & Wu, L. (2021). Effect of Na<sup>+</sup> in situ doping on LiFePO<sub>4</sub>/C Cathode Material for Lithium-ion Batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, 31(1), 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.10.006>
- Lv, Y., Huang, B., Tan, J., Jiang, S., Zhang, S., & Wen, Y. (2018). Enhanced low temperature electrochemical performances of LiFePO<sub>4</sub>/C by V<sup>3+</sup> and F<sup>-</sup> co-doping. *Materials Letters*, 229, 349–352. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.049>

- Sarwono, B. H., Saptari, S. A., & Prihandoko, B. (2018). Sintesis dan Analisis Struktur Material Aktif Katoda LiFe<sub>0,7</sub>Mn<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,1</sub>PO<sub>4</sub>. *Al-Fiziya: Journal of Materials Science, Geophysics, Instrumentation and Theoretical Physics*, 1(1). <https://doi.org/10.15408/fiziya.v1i1.8998>
- Tong, H., Li, Y., Mao, G., Wang, C., Yu, W., Liu, Y., & Liu, M. (2023). Regeneration of Spent LiFePO<sub>4</sub> as a High-Performance Cathode Material by a Simultaneous Coating and Doping Strategy. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 30(6), 1162–1170. <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2577-2>
- Wang, L., Wei, R., Zhang, H., Zhang, K., Liang, F., Yao, Y., & Li, Y. (2022). B-Mg co-doping behavior of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Material: Balance of Oxygen Vacancy and Enhancement of Electrochemical Performance. *Ionics*, 28(2), 593–600. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04349-7>
- Wang, Q., Wang, Y., Luo, S., Li, P., Yan, S., Zhang, Y., Liu, X., Mu, W., Teng, F., Wang, Y., & Lei, X. (2021). High-Performance LiFePO<sub>4</sub> Cathode Material was Prepared by Multiple Intensification Process with Acid-washed Iron Red as Raw Material. *International Journal of Energy Research*, 45(12), 18245–18256. <https://doi.org/10.1002/er.6963>
- Yu, Z., & Jiang, L. (2018). Olivine LiFePO<sub>4</sub> Nanocrystals Grown on Nitrogen-doped Graphene Sheets as High-rate Cathode for Lithium-ion Batteries. *Solid State Ionics*, 325, 12–16. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.020>
- Zhang, B., Wang, S., Liu, L., Li, Y., & Yang, J. (2022). One-Pot Synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/N-Doped C Composite Cathodes for Li-ion Batteries. *Materials*, 15(14), 4738. <https://doi.org/10.3390/ma15144738>