



Tugas Akhir - MM091381

**PENGARUH KONSENTRASI POLIVINIL
ALKOHOL (PVA) TERHADAP PERFORMA
ELEKTROKIMIA $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ HASIL PROSES SOL-
GEL SEBAGAI ANODA UNTUK BATERAI ION
LITHIUM TIPE *AQUEOUS* ELEKTROLIT**

Ilham Azmy
NRP. 2710 100 067

Dosen Pembimbing
Dr. Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng

JURUSAN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2014

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)



Final Project - MM091381

**THE EFFECTS OF POLYVINYL ALCOHOL (PVA)
CONCENTRATION ON ELECTROCHEMICAL
PERFORMANCE $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ BY SOL-GEL
PROCESS AS ANODE FOR LITHIUM ION
BATTERY TYPE AQUEOUS ELECTROLYTE**

Ilham Azmy
NRP. 2710 100 067

Advisor
Dr. Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng

MATERIALS AND METALLURGICALS ENGINEERING
Faculty of Industrial Technology
Sepuluh Nopember Institute of Technology
Surabaya
2014

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

**PENGARUH KONSENTRASI POLIVINIL ALKOHOL
(PVA) TERHADAP PERFORMA ELEKTROKIMIA
 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ HASIL PROSES SOL-GEL SEBAGAI ANODA
UNTUK BATERAI ION LITHIUM TIPE *AQUEOUS*
ELEKTROLIT**

TUGAS AKHIR

**Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu
Syarat Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
Pada**

**Bidang Studi Material Inovatif
Program Studi S- 1 Jurusan Teknik Material dan Metalurgi
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

Oleh :

Ilham Azmy

NRP. 2710100067

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

Dr. Lukman Noerochim, S.P., M.Sc. (Pembimbing 1)



SURABAYA

Juli 2014

(halaman ini sengaja dikosongkan)

**PENGARUH KONSENTRASI POLIVINIL ALKOHOL
(PVA) TERHADAP PERFORMA ELEKTROKIMIA
LiTi₂(PO₄)₃ HASIL PROSES SOL-GEL SEBAGAI
ANODA UNTUK BATERAI ION LITHIUM TIPE
AQUEOUS ELEKTROLIT**

Nama : Ilham Azmy
NRP : 2710100067
Jurusan : Teknik Material dan Metalurgi, ITS
Dosen Pembimbing : Dr. Lukman Noerochim, S.T., M.Sc

Abstrak

Penelitian tentang baterai ion lithium sebagai sistem penyimpanan energi berkembang begitu pesat. Pada baterai ion lithium, salah satu bagian utama adalah anoda yang terdiri atas material LiTi₂(PO₄)₃. Maka, penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi polivinil alkohol (PVA) terhadap performa elektrokimia LiTi₂(PO₄)₃ sebagai anoda baterai ion lithium. Proses sintesis material LiTi₂(PO₄)₃ dilakukan dengan proses sol-gel menggunakan Li₂CO₃, TiO₂, NH₄H₂PO₄, dan variasi penambahan konsentrasi 5 wt%, 10 wt%, 15 wt% polivinil alkohol (PVA). Pada pengujian XRD dari ketiga sampel, teridentifikasi LiTi₂(PO₄)₃ sesuai dengan JCPDS 35-074 meskipun masih ada fasa lain dalam intensitas yang kecil. Pengujian SEM menunjukkan bahwa material LiTi₂(PO₄)₃ 5wt.% PVA memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan lainnya. Namun demikian, ukuran partikel tidak merata dan masih ada sedikit aglomerasi karena proses kalsinasi pada temperatur tinggi. Pengujian performa elektrokimia Cyclic Voltammetry (CV) menunjukkan bahwa anoda LiTi₂(PO₄)₃ 5wt.% PVA menunjukkan nilai kinetik ion yang tinggi, karena pada anoda tersebut memiliki ukuran partikel yang paling kecil dibandingkan yang lainnya sehingga meningkatkan difusivitas ion Li⁺. Adapun pengujian Galvanostat Charge-Discharge menunjukkan bahwa anoda LiTi₂(PO₄)₃ 5wt.% PVA

memiliki stabilitas yang lebih baik karena pada anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt.% PVA memiliki sebaran ukuran partikel yang lebih kecil sehingga transfer ion saat proses interkalasi/de-interkalasi dapat berlangsung secara stabil.

Kata Kunci : $(\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3)$, Polivinil Alkohol (PVA), Sol-gel, Performa Elektrokimia.

**THE EFFECTS OF POLIVINYL ALCOHOL (PVA)
CONCENTRATION ON ELECTROCHEMICAL
PERFORMANCE $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ BY SOL-GEL PROCESS AS
ANODE FOR LITHIUM ION BATTERY TYPE AQUEOUS
ELECTROLYTE**

Name : Ilham Azmy
NRP : 2710100067
Departement : Materials and Metallurgical
Engineering, ITS
Advisor : Dr. Lukman Noerochim, S.T., M.Sc

Abstract

The development of research on lithium ion battery as energy storage system is very rapidly. In lithium ion battery, one of the main part composed as anode by the material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. So, this research aimed to determine the effect of the concentration of polyvinyl alcohol (PVA) on the electrochemical performance $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as an anode of lithium ion battery. The synthesis process of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ conducted by sol-gel process that using Li_2CO_3 , TiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, and variations in concentrations of 5 wt%, 10 wt%, 15 wt% polyvinyl alcohol (PVA). In the XRD testing of three samples, identified $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ according to JCPDF 35-074 although there is still other phase in a small intensity. The SEM test showed the material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt.% PVA have particles size smaller than the other variations. However, the particle size is not homogeny and there is still little agglomeration due to the calcination process at high temperature. The electrochemical performance test of Cyclic Voltammetry (CV) showed that anode $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt.% PVA showed high ion kinetic values, because at the anode has the smallest particle size compared to the other,

increasing the Li^+ ion diffusivity. The Charge-Discharge Galvanostat testing showed that the anode $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt.% PVA has better stability because the anode $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt.% PVA has a particle size distribution smaller, so that the transfer of ions during the process of intercalation/deintercalation can take place in a stable.

Keywords: $(\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3)$, Polivinil Alcohol (PVA), Sol-gel, Electrochemical Performance.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT atas limpahan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan Tugas Akhir ini yang berjudul :

“Pengaruh Konsentrasi Polivinil Alkohol (PVA) Terhadap Performa Elektrokimia $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Hasil Proses Sol-Gel Sebagai Anoda Untuk Baterai Ion Lithium Tipe Aqueous Elektrolit”

Tugas Akhir ini disusun untuk memenuhi syarat memperoleh gelar Sarjana Teknik (ST) Jurusan Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Penulis juga mengucapkan terima kasih yang sebesar - besarnya kepada :

1. Allah SWT yang selalu memberikan rahmat dan kelancaran dalam perjuangan Tugas Akhir ini.
2. Ayah, Ibu, beserta keluarga atas segala doa dan dukungan yang telah diberikan selama ini.
3. Bapak Dr. Lukman Noerochim, ST., M.Sc.Eng selaku dosen pembimbing yang telah membimbing secara optimal selama menyelesaikan Tugas Akhir ini.
4. Bapak Dr. Sungging Pintowantoro, S.T, M.T selaku Ketua Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI - ITS.
5. Ibu Yuli Setiyorini, ST., M.Phil selaku dosen wali yang selalu memotivasi dan memberikan arahan untuk lebih baik.
6. Dosen Tim Penguji Seminar dan Sidang & seluruh civitas akademika Teknik Material dan Metalurgi FTI - ITS.

Penulis menyadari bahwa penyusunan Tugas Akhir ini masih jauh dari kesempurnaan, maka kritik dan saran yang membangun dari berbagai pihak sangat diharapkan.

Surabaya, Juli 2014
Penulis

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)



DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	v
ABSTRAK	vii
KATA PENGANTAR	xi
DAFTAR ISI	xiii
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR TABEL	xvii

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	4

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sejarah Baterai	5
2.2 Sejarah Baterai Ion Lithium	8
2.3 Baterai Ion Lithium	9
2.4 Dasar-dasar Elektrokimia	11
2.4.1 Prinsip Mekanisme Reaksi Baterai Lithium-Ion ..	11
2.4.2 Sifat-sifat Dasar Elektroda	13
2.5 Sifat-sifat Dasar Baterai	16
2.6 Material untuk Anoda	17
2.6.1 Anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	17
2.6.2 Struktur Kristal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	18
2.6.3 Peningkatan Performa $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	19
2.7 Polivinil Alkohol (PVA)	21
2.8 Teknik Sol-gel	22



2.9 Elektrolit Aqueous	25
2.10 Metode <i>Doctor Blade</i>	27
2.11 Sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Berbasis PVA	28

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Bahan.....	29
3.2 Alat Dan Pengujian.....	29
3.3 Flow Chart	30
3.4 Prosedur Preparasi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	33
3.4.1 Studi Literatur	33
3.4.2 Proses Sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan Sol-Gel	33
3.4.3 Proses <i>Drying</i>	34
3.4.4 Penggerusan Serbuk	34
3.4.5 Proses Kalsinasi	35
3.5 Proses Preparasi Elektroda Anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	35
3.6 Pengujian Karakterisasi	39
3.6.1 Scanning Electron Microscope (SEM)	39
3.6.2 X-Ray Diffraction (XRD)	40
3.7 Pengujian Performa Elektrokimia	43
3.7.1 Galvanostat Charge-Discharge	43
3.7.2 Cyclic Voltammetry (CV).....	43

BAB IV ANALISA DATA dan PEMBAHASAN

4.1 Sintesa Lithium Titanium Posfat $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	47
4.2 Hasil Karakterisasi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	49
4.2.1 Karakterisasi XRD Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	49
4.2.2 Karakterisasi SEM Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	52
4.3 Hasil Uji Performa Elektrokimia	55
4.3.1 Analisa Hasil Uji Cyclic Voltammetry (CV)	56
4.3.2 Analisa Hasil Uji Galvanostat Charge-Discharge	61



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan67

5.2 Saran 67

DAFTAR PUSTAKA 69

LAMPIRAN 72



(Halaman ini sengaja dikosongkan)



DAFTAR TABEL

Tabel 3.1 Massa spesifik material aktif $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ untuk pengujian <i>charge-discharge</i> dan pengujian <i>Cyclic Voltammetry (CV)</i>	38
Tabel 4.1 Massa polivinil alkohol dalam larutan aquades	47
Tabel 4.2 Ukuran kristal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan berbagai variasi ...	52
Tabel 4.3 Massa material aktif $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ untuk Uji CV.....	56
Tabel 4.4 Intensitas puncak pada variasi material anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	60
Tabel 4.5 Massa material aktif $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ untuk pengujian Charge-discharge	61



(Halaman ini sengaja dikosongkan)



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Empat variasi baterai listrik Volta	6
Gambar 2.2 Prinsip operasi dari baterai lithium-ion saat pengisian dan pemakaian	12
Gambar 2.3 Potensial dengan kapasitas bahan elektroda positif dan negatif saat ini digunakan atau di bawah pertimbangan serius untuk generasi berikutnya dengan sel berbasis Li isi ulang.....	17
Gambar 2.4 Struktur Kristal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	19
Gambar 2.5 Proses reaksi sol-gel dan hasil reaksi sol-gel	23
Gambar 2.6 a). Tahapan pembentukan sol, b). Tahapan pembentukan	24
Gambar 2.7 Skema umum proses pembuatan sol-gel	25
Gambar 2.8 Terjadinya Interkalasi Dari beberapa Jenis Elektroda dalam <i>Aqueous</i>	26
Gambar 2.9 Kurva ideal cyclic voltammetry untuk:a.) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 3 wt% PVA dan b.) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 3% PVA dan penambahan 15% wt acetylene black cam-macam cacat titik	29
Gambar 2.10 Tipikal kurva ideal charge-discharge $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 3 wt% PVA dan penambahan wt% acetylene black .	30
Gambar 2.10 Kurva <i>Cycle</i> ideal untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 3 wt% PVA dan penambahan wt% acetylene black	30
Gambar 3.1 Diagram Alir Sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	34
Gambar 3.2 Magnetic stirer	35
Gambar 3.3 Muffle Furnace	36
Gambar 3.4 Mortar dan pestle	36
Gambar 3.5 Vacuum Furnace	37
Gambar 3.6 Pelapisan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ pada stainless mesh	37
Gambar 3.7 Elektroda anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang telah dipreparasi untuk pengujian a) <i>Cyclic voltammetry</i> , dan b) <i>Galvanostat Charge-Discharge</i>	40



Gambar 3.8 Cara Kerja SEM.....	41
Gambar 3.9 Alat SEM.....	42
Gambar 3.10 Mekanisme kerja XRD	43
Gambar 3.11 Mesin XRD PANalytical	44
Gambar 3.12 Peralatan <i>Galvanostatic Charge-Discharge</i>	45
Gambar 3.13 Peralatan Uji <i>Cyclic Voltammetry</i>	46
Gambar 4.1 Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dari hasil sintesis, (a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA; (b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA; (c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA	48
Gambar 4.2 Perbandingan Hasil uji XRD untuk: a). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ murni, b). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA, c). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA, dan d). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA	50
Gambar 4.3 Hasil uji SEM pada perbesaran 100.000x untuk a). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA; b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA; c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA.....	54
Gambar 4.4 Kurva CV dari material anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ untuk, a). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA; b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA; c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA.....	58
Gambar 4.5 Kurva <i>charge-discharge</i> sel a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA // LiFePO_4 150 °C b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA // LiFePO_4 200 °C c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA // LiFePO_4 175 °C untuk <i>cycle</i> pertama didalam larutan <i>aqueous</i> elektrolit Li_2SO_4 pH 13	63
Gambar 4.6 Performa <i>Cycling</i> dari a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA untuk 50 <i>cycle</i> didalam larutan <i>aqueous</i> elektrolit Li_2SO_4 pH 13	65

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kemajuan teknologi berkembang sangat cepat pada berbagai bidang ilmu. Salah satunya dibuktikan dengan adanya berbagai inovasi perangkat elektronik yang serba canggih misalnya pada *chip* dan *transistor*. Namun, saat ini tidak hanya dibutuhkan perangkat elektronik yang serba canggih tetapi juga dibutuhkan yang berukuran lebih kecil sehingga memudahkan pengguna yang memiliki mobilitas tinggi karena ringan dan bersifat *portable*. Oleh karena itu, dibutuhkan inovasi bidang material elektronik untuk menciptakan material elektronik berukuran kecil dalam skala nano sehingga dapat memenuhi kebutuhan saat ini.

Di era baru ini, sistem penyimpanan energi terbarukan yang bersih difokuskan untuk pengembangan riset dan kebutuhan *power* bagi industri. Bahan bakar fosil masih mendominasi untuk masalah energi sekarang ini, tetapi saat ini perilaku mobilitas setiap individu di dalam masyarakat telah menciptakan sejumlah besar masalah yang semakin hari semakin besar, seperti intensitas gas karbon, persediaan sumber minyak dari fosil dan emisi polutan seperti nitrogen oksida (NO_x), sulfur dioksida (SO₂), dan partikel pengotor lainnya. [Liu dan Cao, 2010; Notter *et al*, 2010]. Salah satu system penyimpanan energi terbarukan tersebut adalah *rechargeable lithium-ion battery*. *Rechargeable lithium-ion battery* melibatkan *insertion/extraction* dari ion-ion lithium secara bolak-balik dari/ke *host matrix* (material elektroda) selama proses *charge/discharge*. Proses *insertion/extraction* lithium terjadi didalam elektrolit yang mengalir secara bolak-balik yang disertai dengan reaksi reduksi-oksidasi (redoks) didalam *host matrix* dibantu dengan aliran dari elektron yang melalui eksternal sirkuit. (Gholam-Abbas Nazri, 2009)



Pada baterai lithium ion terdapat 4 bagian utama yang salah satunya adalah bagian anoda. Anoda yang dipakai adalah $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan struktur kristal rhombohedral tipe *NASICON* (*Sodium Superionic Conductor*) dan merupakan salah satu material anoda yang sangat menjanjikan. Memiliki voltage operasi yang baik pada *aqueous* elektrolit (2.5 V vs Li/Li^+) [J.Y, Luo, 2007]. Kapasitas teoritis (~ 138 mAh/g), konduktivitas listrik sekitar $((2-3)10^{-3} \text{ Scm}^{-1})$ [N.V Kosova dkk, 2005]. Pada baterai lithium ion memakai prinsip *reversible* berdasarkan aliran ion lithium dalam baterai antara anoda dan katoda. Pada proses *charge*, anoda menerima ion lithium dari katoda melalui elektrolit begitupun sebaliknya. Sederhananya, ion lithium (Li^+) dan elektron bergerak *reversible* antara katoda dan anoda pada saat *charge* dan *discharge*.

Kelemahan dari anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dapat direduksi sedemikian rupa untuk meningkatkan performanya. Beberapa cara yang dilakukan yaitu mereduksi ukuran partikel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dan melapisi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ menggunakan karbon dari beberapa bahan sumber karbon seperti glukosa, sukrosa dan bahan-bahan organik lainnya. Pada penelitian tersebut, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dilapisi dengan karbon dengan berbagai macam komposisi menggunakan sukrosa yang diharapkan dapat membentuk komposit $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ yang tepat untuk memperbaiki performa $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sebagai anoda untuk baterai lithium ion.

Namun demikian, salah satu cara lain dalam rangka memperbaiki sifat $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ adalah dengan mengubah ukuran partikelnya menjadi lebih kecil. Polivinil alkohol (PVA) sebagai salah satu material yang dapat digunakan dalam rangka pembentukan lapisan tipis yang sangat menunjang untuk membentuk material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan skala nano.

Maka, dilakukanlah penelitian yang akan membahas mengenai sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ menggunakan proses sol-gel



dengan variasi pengaruh konsentrasi larutan polivinil alkohol (PVA). Metode sol-gel dan penambahan PVA tersebut dimaksudkan untuk memperbaiki sifat material anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dan memperoleh hasil nanomaterial yang cukup baik.

1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah yang diangkat dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana cara pembuatan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan proses sol-gel?
2. Bagaimana pengaruh konsentrasi polivinil alkohol (PVA) terhadap struktur kristal dan morfologi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$?
3. Bagaimana pengaruh konsentrasi polivinil alkohol (PVA) terhadap performa elektrokimia $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$?

1.3 Batasan Masalah

Adapun batasan masalah yang ditinjau dan ditetapkan agar penelitian ini terarah adalah:

1. Proses pengadukan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan larutan PVA dianggap homogen
2. Kecepatan *stirring* dari *magnetic stirrer* dianggap konstan
3. Laju kenaikan dan penurunan temperatur dianggap konstan
4. Temperatur saat *holding* dianggap konstan
5. Waktu tahan dianggap akurat
6. Temperatur dan tekanan udara sekitar dianggap konstan

1.4 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan yang ingin dicapai penulis dalam penelitian ini adalah:

1. Mengetahui cara pembuatan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan proses sol-gel



2. Menganalisis pengaruh konsentrasi polivinil alkohol (PVA) terhadap struktur kristal dan morfologi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$
3. Menganalisis pengaruh konsentrasi polivinil alkohol (PVA) terhadap performa elektrokimia $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

1.5 Manfaat Penelitian

Adapun manfaat yang ingin bisa dicapai dari penelitian ini adalah:

1. Memberikan informasi tentang struktur kristal dan morfologi akibat pengaruh konsentrasi polivinil alkohol (PVA) pada $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$
2. Memberikan data dan analisa untuk memperbaiki performa elektrokimia $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sebagai anoda untuk baterai ion lithium

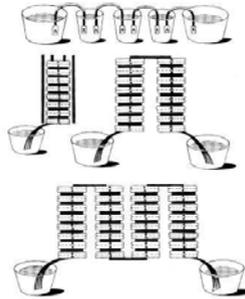
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sejarah Baterai

Listrik ditemukan sekitar 400 tahun yang lalu atau lebih. Akan tetapi pemakaiannya praktisnya baru ada pada abad pertengahan sampai akhir tahun 1800an, dan awalnya dalam cara yang terbatas. Metoda paling awal membangkitkan listrik adalah dengan menciptakan muatan listrik statis. Pada tahun 1660, Otto von Guericke membuat mesin listrik pertama yang terdiri atas bola sulfur besar yang, ketika digosok dan diputar akan menarik bulu dan sobekan kertas kecil.

Pemakaian listrik statis pertama ditemukan oleh Alessandro Volta (1745-1827) dengan alat yang disebut “pistol listrik”. Alat ini terdiri dari sebuah kawat yang dipasang pada bejana yang berisi gas metana. Dengan mengirim bunga api listrik melalui kawat, bejana akan meledak. Pada tahun 1791, ketika bekerja di Universitas Bologna, Luigi Galvani menemukan bahwa otot katak berkontraksi ketika disentuh dengan logam. Terinspirasi oleh percobaan ini, Volta melakukan serangkaian percobaan menggunakan seng, timbal, timah atau besi sebagai pelat positif dan tembaga, perak, emas atau grafit sebagai pelat negatif. Pada tahun 1800, Volta menemukan bahwa dengan menggunakan fluida tertentu sebagai penghantar untuk mendorong reaksi antara logam dan elektroda, dapat dihasilkan arus listrik kontinyu. Ini menuju pada temuan sel volta pertama, yang lebih dikenal sebagai baterai. Volta menemukan lebih lanjut bahwa tegangan akan semakin besar ketika sel volta dipasang bersusun satu diatas yang lain.



Gambar 2.1 Empat variasi baterai listrik Volta

Sumber : <http://elkimkor.com/2012/08/06/sejarah-baterai>

Temuan baru dibuat ketika Sir Humphry Davy memasang baterai listrik terbesar dan paling berdaya pada kubah Institusi Royal London. Ia menghubungkan baterai dengan elektroda arang dan menghasilkan lampu listrik pertama yang paling terang yang pernah dilihat pada masa itu. Penelitian paling penting Davy dibaktikan untuk elektrokimia. Mengikuti percobaan Galvani dan penemuan sel volta, ketertarikan terhadap listrik galvani telah menjadi tersebar luas. Davy mulai menguji pengaruh kimia terhadap listrik pada tahun 1800. Ia segera menemukan bahwa dengan mengalirkan listrik melalui suatu senyawa, senyawa ini terurai, suatu proses yang kemudian disebut elektrolisa. Tegangan yang dihasilkan secara langsung berhubungan dengan reaktivitas elektrolit dengan logam. Dengan bukti tersebut Davy memahami bahwa kerja elektrolisa dan sel volta adalah sama. Pada tahun 1802, Dr. William Cruickshank merancang baterai listrik pertama yang dapat diproduksi secara masal. Cruickshank menyusun lembaran tembaga persegi, yang disolder pada ujungnya, bersama-sama dengan lembaran seng yang berukuran sama. Lembaran ini ditempatkan pada kayu persegi panjang yang direkatkan dengan semen. Lekukan dalam kotak menahan pelat logam



pada posisinya. Kotak ini kemudian diisi dengan elektrolit garam jenuh atau asam.

Pada tahun 1831, Michael Faraday (1791-1867) mendemonstrasikan bagaimana piringan tembaga mampu menyediakan arus listrik konstan ketika diputar pada medan magnet yang kuat. Faraday, yang membantu Davy dan tim risetnya, berhasil membangkitkan gaya listrik terus menerus selama gerakan antara koil dan magnet berlanjut. Generator listrik ditemukan. Proses ini kemudian dibalik dan motor listrik ditemukan. Tidak lama kemudian, transformer dikembangkan yang dapat merubah listrik ke tegangan yang diinginkan. Pada tahun 1833, Faraday memantapkan dasar elektrokimia dengan hukum Faraday, yang menggambarkan jumlah reduksi yang terjadi pada sel elektrolisa.

Pada tahun 1836, John F. Daniell, ahli kimia Inggris, melanjutkan penelitian tentang baterai elektrokimia dan mengembangkan sel yang semakin baik yang menghasilkan arus listrik lebih steady daripada sel volta. Sampai saat itu, semua baterai tersusun atas sel primer, yang berarti baterai tidak dapat diisi ulang. Pada tahun 1859, ahli fisika Perancis Gaston Plate menemukan baterai yang dapat diisi ulang pertama. Baterai sekunder ini berdasarkan pada kimia asam timbal, sistem yang sampai saat ini masih digunakan.

Pada tahun 1899, Waldmar Jungner dari Swedia menemukan baterai nikel-kadmium, yang menggunakan nikel untuk elektroda positif dan kadmium untuk negatif. Dua tahun kemudian, Edison memproduksi rancangan alternatif dengan mengganti kadmium dengan besi. Karena harga bahan yang mahal dibandingkan dengan sel kering dan baterai penyimpanan asam timbal, aplikasi praktis baterai nikel-kadmium dan nikel-besi terbatas. Baterai nikel-kadmium yang tersegel rapat, yang dikenal saat ini, tidak akan ada tanpa keberhasilan Neumann yang secara sempurna membuat segel sel pada tahun 1947.

Terlihat bahwa dari dulu sampai sekarang, manusia tergantung pada listrik, suatu produk yang tidak akan



mungkin tanpa penemu dan peneliti yang telaten, tekun, kreatif dan tidak kenal lelah. Dengan meningkatnya kebutuhan mobilitas, pengembangan baterai yang memiliki kapasitas penyimpanan yang lebih besar mungkin masih dibutuhkan. Meskipun teknologi baterai sudah cukup lama ada, namun sampai saat ini penelitian dan pengembangan baterai ini masih terus berjalan untuk memenuhi kebutuhan teknologi yang terus berkembang.

2.2 Sejarah Baterai Ion Lithium

Di era baru ini, sistem penyimpanan energi terbarukan yang bersih difokuskan untuk pembangunan riset dan power industri. Bahan bakar fosil masih mendominasi untuk masalah energi sekarang ini, tetapi saat ini perilaku mobilitas setiap individu masyarakat adalah menciptakan sejumlah besar masalah yang menjulang, seperti intensitas karbon fosil dan persediaan sumber daya fosil dan emisi polutan seperti nitrogen oksida (NO_x) , sulfur dioksida (SO₂), dan partikel [Liu dan Cao, 2010; Notter *et al*, 2010]. Baterai lithium ion telah menjadi salah satu sumber daya utama untuk perangkat kecil elektronik sejak abad terakhir. Namun, baterai lithium-ion saat ini komersialnya masih tidak cukup baik untuk benar-benar memenuhi kebutuhan masyarakat, dan secara teoritis, ada banyak ruang untuk perbaikan. Selain aplikasi otomotif, perangkat baterai dioperasikan untuk menjadi lebih canggih dengan banyak ruang untuk pengembangan di masa mendatang. Dengan kemajuan pesat dalam elektronik dan meningkatnya permintaan untuk energi bersih yang berkelanjutan, baterai lithium ion dengan densitas energi tinggi, densitas daya yang tinggi, dan stabilitas siklik yang baik sangat diperlukan. Jelas, kinerja perbaikan elektrokimia dapat dicapai dalam sistem ini dengan mengembangkan bahan elektroda, bahan elektroda memegang kunci untuk kemajuan mendasar dalam konversi energi dan penyimpanan dalam



sistem lithium ion baterai, di mana reaksi elektrokimia berlangsung [Arico et al., 2005].

Dalam bidang ini, penelitian telah difokuskan pada pengembangan bahan elektroda dengan kapasitas *discharge* tinggi, *charge / discharge* yang besar, dan siklus hidup yang panjang. Untuk mencapai tujuan ini, banyak upaya telah dikhususkan untuk fabrikasi komposit dan bahan berstruktur nano yang terbaik untuk memfasilitasi perilaku interkalasi ion lithium dengan demikian memberikan informasi yang efektif untuk penelitian lebih lanjut di masa mendatang.

2.3 Baterai Lithium-Ion

Baterai lithium ditunjukkan pada awal tahun 1970 dan merupakan jenis utama non-isi ulang, yang terdiri dari elektroda positif SOCl_2 dan elektroda negatif lithium metal [Robinson, 1974]. Selama 1970a dan 80-an, banyak peneliti yang terlibat dalam program ini untuk mengembangkan baterai isi ulang dan menemukan bahwa beberapa senyawa anorganik dapat bereaksi dengan lithium dan natrium dengan cara reversibel. Pada tahun 1972, Whittingham [Whittingham, 1976] memulai sebuah proyek besar dengan menggunakan TiS_2 sebagai elektroda katoda, logam Li sebagai elektroda anoda, dan perklorat lithium dalam *dioxolane* sebagai elektrolit. TiS_2 adalah senyawa interkalasi terbaik yang tersedia pada saat itu, memiliki struktur jenis berlapis yang sangat menguntungkan, dan merupakan salah satu kandidat yang paling menjanjikan untuk elektroda penyimpanan energi [Abraham et al, 1986;. Holleck dan Driscoll, 1977 , Whittingham, 1973]. Namun, terlepas dari operasi yang sempurna dari elektroda positif, sistem tersebut tidak sempurna. Ditemui kekurangan dari kombinasi elektrolit Li *metal/liquid*, pertumbuhan Li sebagai logam digantikan selama setiap siklus *discharge-recharge* berikutnya, yang menyebabkan bahaya ledakan. masalah keamanan, potensial yang rendah, dan biaya produksi yang tinggi dari bahan ini



menyebabkan orang-orang mulai pindah ke bahan oksida berlapis [Patil et al., 2008]. Vanadium pentoksida (V_2O_5) dan molibdenum trioksida (MoO_3) adalah dua dari oksida yang dipelajari. Molibdenum oksida memiliki kemampuan *rate capability* rendah [Dampier, 1974], sedangkan V_2O_5 telah diteliti selama 30 tahun [Walk dan Gore, 1975; Walk dan Margalit, 1997; Delmas et al, 1994;. Dickens dkk. , 1979; Tarascon dan Armand, 2001]. V_2O_5 memiliki struktur berlapis dengan ikatan oksigen vanadium yang lemah antar lapisan yang sekarang dikenal dengan reaksi mekanisme interkalasi. Namun, transisi multifase dan hilangnya kapasitas *cycling* yang cepat membuat bahan ini cocok untuk aplikasi komersial dalam baterai isi ulang [Walk dan Gore, 1975; Walk and Margalit, 1997; Delmas dkk, 1994;. Dickens dkk, 1979.]. Pada 1980-an, Goodenough dan rekan kerjanya menemukan *framework* $LixMO_2$ ($M = Co, Ni$ dan Mn) yang merupakan senyawa bahan elektroda positif. Pengenalan $LiCoO_2$ sebagai material katoda adalah karena ion lithium yang terdapat pada $LiCoO_2$ dapat disisipkan dan dikeluarkan pada proses elektrokimia. Di sisi lain, pengenalan karbon sebagai material anoda di lithium ion baterai sekunder memiliki sejarah yang menarik. Penyisipan Lithium di kisi grafit dari pelarut *non-aqueous* konvensional dilaporkan dari tahun 1976 [Besenhard, 1976]. Namun demikian, disintegrasi kisi grafit selama interkalasi / de-interkalasi tetap menjadi masalah yang belum terselesaikan. Pencarian untuk sistem baru elektrolit pendukung, termasuk elektrolit polimer, akan menjamin interkalasi reversibel / de-interkalasi yang, pada gilirannya, akan meningkatkan siklus hidup dari bahan grafit [Yazami dan Touzain, 1983]. Sony Corporation, dalam laporannya, melaporkan bahwa penyisipan lithium juga bisa berhasil dilaksanakan dalam bahan karbon [Kasei, 1987]. Ini membuka banyak kemungkinan dalam hal sumber bahan karbon dan pilihan sistem larutan elektrolit. Setelah urutan perkembangan paralel yang mengakibatkan pemilihan $LiCoO_2$



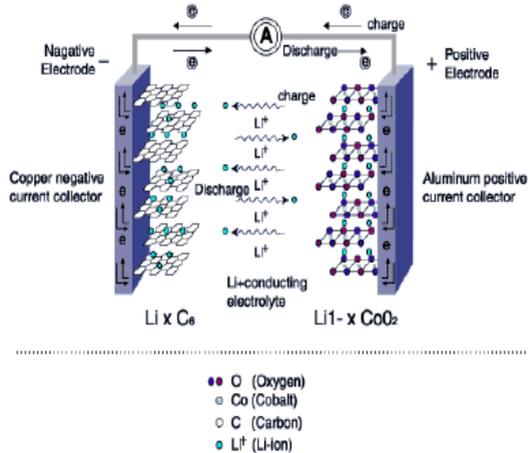
sebagai bahan katoda, Sony Corporation memperkenalkan keberhasilan yang pertama, yaitu karbon yang berdasarkan baterai Li-ion [Nagura dan Tozawa, 1990], yang dikomersialisasikan pada tahun 1991 [Nishi, 2001]. Baterai lithium ion ini memiliki dampak yang kuat pada komunitas baterai di seluruh dunia karena dari tegangan operasi yang tinggi, dan cepat menjadi sumber kekuatan pilihan untuk perangkat elektronik portabel, terutama telepon nirkabel dan komputer laptop, selama 16 tahun terakhir. Sekarang ini, dunia modern tidak dapat dijelaskan tanpa mempertimbangkan adanya baterai lithium ion.

2.4 Dasar-dasar Elektrokimia

Elektrokimia merupakan sifat-sifat dan reaksi kimia yang melibatkan ion-ion didalam larutan atau padatan. Dalam rangka mempelajari sifat-sifat itu, pada umumnya elektrokimia dibangun dari sel-sel. Sebuah tipe sel terdiri dari dua elektrode, katode dan anode, didalam elektrolit ion yang melakukan kontak. Sel *galvanic* adalah sel elektrokimia yang dapat mengkonversikan energi kimia menjadi energi listrik. Sel *galvanic* membangkitkan listrik yang disebabkan reaksi elektrode spontan didalamnya.

2.4.1 Prinsip Mekanisme Reaksi Baterai Lithium-Ion

Dalam arus baterai lithium-ion, biasanya katoda (elektroda positif) terdiri dari bahan dengan struktur berlapis, seperti lithium oksida logam transisi, dan anoda (elektroda negatif) didasarkan pada bahan karbon berlapis graphitic, seperti grafit alam dan bahan karbon lainnya. Sebuah elektrolit yang tidak berupa cairan (misalnya LiPF₆ dalam etilen karbonat/dimetil karbonat (EC/DMC)) dengan separator, atau gel polimer atau padatan polimer elektrolit ditempatkan di antara dua elektroda untuk transfer ion. Sebuah diagram skematik dari proses *charge/discharge* dalam baterai lithium-ion isi ulang ditunjukkan pada gambar 2.2



Gambar 2.2 Prinsip operasi dari baterai lithium-ion saat pengisian dan pemakaian

Sumber: [Wakihara, 2001; Nazri et al, 2009.].

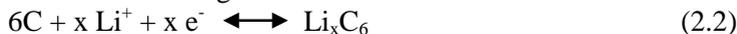
Mekanisme dari baterai lithium-ion dapat didasarkan dari aliran ion lithium dalam baterai antara anoda dan katoda, dan pada saat yang sama, perpindahan elektron luar baterai (sirkuit eksternal) juga terjadi antara anoda dan katoda. Ion lithium termasuk dalam bahan katoda (seperti lithium oksida logam transisi, LiCoO_2), sel-selnya pertama kali harus dibebankan dengan aliran listrik untuk memungkinkan ion lithium keluar dari bahan katoda. Selama proses pemakaian, ion-ion lithium dikeluarkan dari elektroda negatif dan dimasukkan ke dalam elektroda positif melalui elektrolit. Proses generasi lithium ion dan elektron terjadi secara simultan dari reaksi, $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$, di mana elektroda katoda dioksidasi dan elektroda anoda direduksi selama charge, masing-masing. reaksi yang terlibat dalam proses pengisian dan pengosongan dijelaskan di bawah [Nishi, 2001; Wakihara, 2001]:



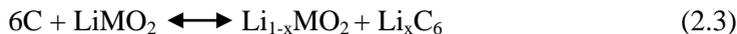
Pada elektroda positif:



Pada elektroda negatif:



Reaksi keseluruhan:



Namun, elektroda harus memungkinkan kedua aliran ion lithium dan elektron, dengan demikian, elektroda harus memiliki kedua konduktivitas ionik yang baik dan konduktivitas elektronik yang baik. Sederhananya, ion lithium (Li^+) bergerak bolak-balik antara katoda dan anoda pada pengisian dan pemakaian, yang menimbulkan perbedaan potensial sekitar 4 V antara kedua elektroda, sedangkan kapasitas baterai tergantung pada jumlah ion lithium yang dapat diekstraksi dari bahan katoda. Nama "lithium ion" untuk baterai ini berasal dari mekanisme yang sederhana, yaitu, transfer ion lithium antara anoda dan katoda.

2.4.2 Sifat-sifat Dasar Elektroda

Untuk menilai sifat-sifat dari elektroda didalam secondary cell, beberapa konsep umum diperkenalkan dibawah ini:

1. *Active Mass* : *Active mass* adalah material yang dapat membangkitkan arus listrik melalui reaksi kimia didalam baterai.
2. *Open Circuit Voltage (OCV)* : OCV adalah tegangan yang melewati terminal dari sel atau baterai saat tidak ada arus eksternal. Hal ini biasanya mendekati tegangan termodinamika untuk sistem tersebut.
3. *Potensial* : Potensial sel ditentukan oleh perbedaan antara potensial kimia pada lithium didalam anoda dan katoda. Untuk sel baterai lithium ion. Istilah katoda dan anoda didefinisikan sebaga elektroda potensial tinggi



dan potensial rendah. Biasanya elektrokimia dari reaksi lithium sel dapat diteliti dengan setengah sel dengan logam lithium sebagai elektrode sebagai *counter* dan *reference*. Dilambangkan sebagai vs Li^+/Li untuk kemudahan penelitian. Pada umumnya, material katoda menunjukkan potensial vs Li^+/Li lebih dari 2 V, sedangkan anoda menunjukkan potensial vs Li^+/Li rendah dari 2 V.

4. *Overcharging* : Usaha untuk charge sebuah baterai melebihi kapasitas listrik dapat menyebabkan baterai meledak, bocor, atau kerusakan dalam elektroda baterai. Itu juga dapat menyebabkan kerusakan charger atau perangkat dalam.
5. *Short circuit* : Short circuit atau hubungan arus pendek dapat menyebabkan baterai berapi atau meledak. Hal tersebut sering terjadi ketika baterai bersentuhan antara katoda dan anoda
6. *Memory effect* : dideskripsikan ketidakjelasan kapasitas yang hilang pada baterai yang mengacu pada fenomena baterai nickel/cadmium yang kehilangan kemampuan untuk memberikan kapasitas penuh jika hanya dimanfaatkan sebagian untuk jangka waktu lama.
7. *Theoretical specific capacity* : Selain potensial, kapasitas spesifik juga sebuah parameter penting untuk menilai material aktif. Kapasitas spesifik teoritis dapat dihitung dari persamaan:

$$Q_{rsc} = \frac{n \times F}{M} \quad (2.4)$$

Dimana n adalah mol dari transfer elektron didalam reaksi elektrokimia, F adalah konstanta Faraday (96485 C) dan M adalah berat molekul dari material aktif.

8. *Specific charge capacity/Specific discharge capacity* : kapasitas *charge* spesifik (Q_c) atau kapasitas *discharge* spesifik (Q_d) dihitung berdasarkan jumlah dari transfer charge :



$$Q_c \text{ atau } Q_d = \frac{I \times t}{m} \quad (2.5)$$

Dimana I adalah arus (mA), t adalah waktu (h) dan m adalah masa dari material aktif jadi satuan dari Q_c dan Q_d adalah mAh/g

9. *Energy* : Energi biasanya diinginkan agar jumlah energi yang tersimpan dalam massa atau volume tertentu setinggi-tingginya. Konsep spesifik energi (SE, Wh/kg) atau energi densitas (ED, Wh/L) memungkinkan perbandingan kandungan energi atau kepadatan energi:

$$SE = \frac{E \times Q}{1000} \quad (2.6)$$

$$ED = \frac{E \times Q \times m}{1000 \times V} \quad (2.7)$$

Dimana E adalah tegangan (V) dari sel, Q adalah kapasitas spesifik (mAh/kg), m adalah berat dari sel (kg), dan V adalah volume dari sel (L)

10. *Power* : Power spesifik (SP, W/kg) dan power density (PD, W/L) adalah kemampuan sel untuk mengirimkan power per unit massa dan unit volume.

$$SP = \frac{SE}{t} \quad (2.8)$$

$$PD = \frac{ED}{t} \quad (2.9)$$

Dimana t adalah waktu discharge (t)

11. *Rate capability* : Rate capability adalah parameter lain untuk menilai performance elektroda. Istilah charge/discharge rate atau C-rate sering digunakan untuk menggambarkan bagaimana kecepatan sel dapat di charge atau discharge. C menunjukkan salah satu kapasitas charge teoritis dari sel atau baterai (mAh) atau nilai kapasitas dari sel atau baterai, sebagai indikasi oleh pembuat. Sebagai contoh, sebuah baterai memiliki kapasitas 1000 mAh, jadi memiliki kemampuan 1000 mA selama 1 jam apabila dilakukan pengisian 1 C. 1 C sering diasumsikan sebagai satu jam



discharge, 0.5 C akan menjadi 2 jam dan 0.1 C akan menjadi 10 jam. C- rate antara 2 dan 10 C disebut medium high rate. C-rate lebih dari 10 C disebut high rate.

12. *Irreversible capacity loss* : Hal ini juga penting untuk mendefinisikan berapa banyak kapasitas yang hilang setiap cycle. Irreversible capacity dapat digambarkan stabilitas sel saat cycling. Irreversible capacity loss dijelaskan oleh persamaan berikut:

Untuk material anoda:

$$\text{Irreversible capacity loss} = \frac{\text{nth } Q_d - \text{nth } Q_c}{\text{nth } Q_d} \times 100\% \quad (2.10)$$

Untuk material katoda:

$$\text{Irreversible capacity loss} = \frac{\text{nth } Q_c - \text{nth } Q_d}{\text{nth } Q_c} \times 100\% \quad (2.11)$$

13. *Capacity retention*: Capacity retention adalah perbandingan antara cycle terakhir dengan cycle pertama dan dihitung dengan persentase sebagai berikut:

$$(C_{100}/C_1) \times 100\% \quad (2.12)$$

Dimana C_{100} adalah kapasitas discharge yang ke seratus kali dan C_1 adalah kapasitas discharge awal.

14. *Coulombic efficiency* : Coulombic efficiency (η) adalah parameter penting lainnya untuk mewakili perbandingan dari kapasitas discharge dengan kapasitas charge.

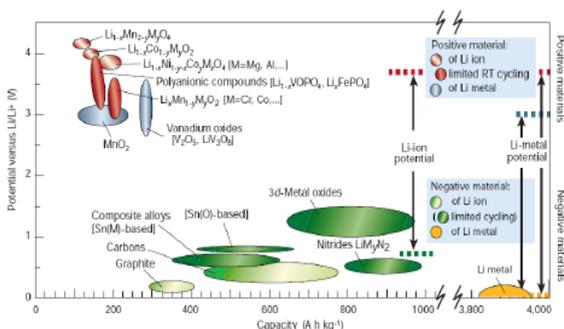
$$\eta = \frac{\text{nth } Q_d}{\text{nth } Q_c} \times 100\% \quad (2.13)$$

2.5 Sifat-sifat Dasar Baterai

Untuk sel lithium-ion yang dapat diisi ulang, istilah katoda dan anoda didefinisikan sebagai elektroda dengan potensial yang lebih tinggi dan potensial yang lebih rendah, pada masing-masing bagian. Biasanya, elektrokimia dari reaksi total sel lithium dapat diselidiki dengan menggunakan



setengah sel logam lithium sebagai perbandingan dan referensi elektroda, dilambangkan sebagai $\text{vs Li}^+ / \text{Li}$ untuk kemudahan penelitian. Biasanya, bahan katoda menunjukkan potensial $\text{vs Li} / \text{Li}$ lebih tinggi dari 2V, sedangkan bahan anoda menunjukkan potensial $\text{vs Li} / \text{Li}$ lebih rendah dari 2V. Gambar 2.3 merangkum potensial elektrokimia dan kapasitas penyimpanan lithium ion dari kedua bahan anoda dan katoda.



Gambar 2.3 Potensial dengan kapasitas bahan elektroda positif dan negatif saat ini digunakan atau di bawah pertimbangan serius untuk generasi berikutnya dengan sel berbasis Li isi ulang

Sumber: [Tarascon dan Armand, 2001].

2.6 Material untuk Anoda

2.6.1 Anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ merupakan salah satu material anoda yang sangat menjanjikan karena memiliki voltage operasi yang baik pada *aqueous* elektrolit (2.5 V vs Li/Li^+) [J.Y, Luo, 2007], kapasitas teoritis (~140 mAh/g), serta biaya yang rendah, ramah lingkungan, voltase yang tinggi. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki konduktivitas yang rendah sekitar $((2-3)10^{-3} \text{ Scm}^{-1})$. Difusi lithium yang rendah dapat diatasi dengan menurunkan dimensi partikel sampai skala nanometer. Untuk mengatasi



konduktivitas listrik yang rendah dapat diatasi dengan *conductive agent* seperti penambahan karbon *coating* yang dapat meningkatkan performance $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Laju kapabilitas dapat ditingkatkan dengan menghubungkannya pada tinggi kemurnian fasa, distribusi partikel, dan pori-pori yang besar.

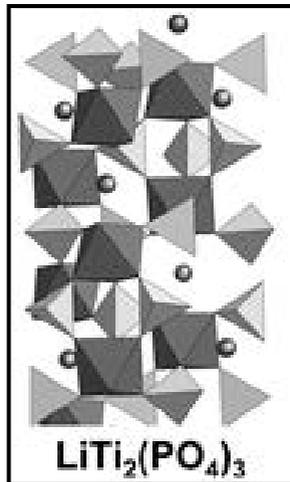
Material anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (rhombohedral) dapat berinterkalasi secara *reversible* sampai mengakomodasi dua ion lithium karena berdasarkan atas proses oksidasi-reduksi:



Ketika ion lithium berinterkalasi dan *de-intercalation* pada material tersebut, atau bisa disebut dengan sel *charge* dan *discharge*, terjadi perubahan volume secara kecil sekitar 6.63%. Diperkirakan hasil tersebut tidak akan menyebabkan stabilitas akan kapasitasnya berkurang.

2.6.2 Struktur Kristal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki struktur dengan tipe NASICON (Na^+ *Superionic Conductor*) rhombohedral dalam system *rhombohedral (space groups R3c)*, dengan $a_{\text{hex}} = 8.5110 \text{ \AA}$ dan $c_{\text{hex}} = 20.843 \text{ \AA}$ [Aatiq dkk, 2002]. Kerangka $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ terdiri dari $[\text{TiO}_6]$ *octahedral* dan $[\text{PO}_4]$ *tetrahedral*. Dua $[\text{TiO}_6]$ *octahedral* dan tiga $[\text{PO}_4]$ *tetrahedral* terikat dalam *c-axis*, dan membentuk lubang struktur atau tempat untuk *interstitial* dalam struktur tersebut, yang dapat mengakomodasi ion lithium.



Gambar 2.4 Struktur Kristal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Setiap $[\text{PO}_4]$ *tetrahedral* berkoneksi dengan empat $[\text{TiO}_6]$ *octahedral*, dan setiap $[\text{TiO}_6]$ *octahedral* berkoneksi dengan enam $[\text{PO}_4]$ *tetrahedral* membentuk potongan-potongan pada sepanjang *c axis*. Ion lithium didistribusikan pada posisi M_1 dan M_2 ; bagaimanapun, posisi yang lebih baik dari M_1 adalah dengan dikelilingi enam atom oksigen dan berada dalam situasi pembalikan (*inverse*). Ketika temperature dinaikkan perpindahan terjadi antara posisi M_1 dan M_2 yang dikoordinir oleh delapan atom oksigen. Ini dapat dianggap bahwa sebelumnya lithium dapat dimasukkan pada posisi M_2 , ketika posisi M_1 dalam keadaan bebas secara bertahap.

2.6.3 Peningkatan Performa $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Beberapa kekurangan dari $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ seperti konduktivitas elektronik rendah dan kapasitas spesifik yang buruk dapat menyebabkan performa baterai melemah. Untuk itu dilakukan beberapa cara dalam peningkatan performa $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ diantaranya:



1. Material Komposit

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki konduktivitas elektronik rendah dapat diatasi dengan menambahkan *conductive agent* untuk membentuk material komposit. Sumber-sumber karbon seperti *acetylene black*, glukosa, sukrosa, *polyvinyl alcohol* (PVA), dan organik lain yang dapat ditambahkan pada raw material dan kemudian dikarburisasi pada temperatur tinggi untuk membentuk material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. Partikel-partikel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dilapisi permukaannya oleh karbon. Hal ini dapat menyebabkan meningkatnya konduktivitas elektronik. Ukuran butir kecil yang uniform akan memberi keuntungan pada *high rate performance*. Diperlukan komposisi yang tepat untuk mendapatkan komposit $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ agar memiliki kapasitas hamper mendekati kapasitas teoritisnya [Borong Wu dkk, 2011].

2. Doping

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ adalah superionic konduktor yang ditentukan oleh strukturnya [Cui Yongli, dkk, 2012]. Coating $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan material konduktif tidak merubah parameter struktur dan tidak memiliki pengaruh pada perubahan konduktivitas di lattice parameter, ketika ion-ion doping masuk ke struktur $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ bisa merubah hal tersebut. Hal ini merupakan metode yang efektif untuk meningkatkan konduktivitas elektronik dan koefisien difusi Li^+ [Borong Wu dkk, 2011].

3. Perubahan struktur nano material

Material nano adalah proses terbaru untuk efisiensi energy penyimpanan dan pengkonversian, dimana proses permukaan dan transport kinetic menentukan perannya. Pada baterai lithium ion adalah salah satu keuntungan untuk memperkenalkan system struktur nano. Aplikasi struktur nano pada peningkatan performa elektroda mempunyai pengembangan yang signifikan pada proses



intercalation ion lithium/ kapasitas penyimpanan, *intercalation rate*, dan stabilitas *cyclic*.

4. Struktur *porous* material

Struktur *porous* material adalah salah satu pencapaian proses yang menjanjikan karena desain struktur *porous* material dengan porositas yang cukup dapat mengakomodasi pelepasan besar *volume* selama *charge/discharge*. Porositas material mempunyai banyak keuntungan untuk digunakan sebagai elektroda dari baterai lithium ion seperti:

- a. Besar porositas pada area permukaan dapat memberikan kontak antara material aktif dan elektrolit.
- b. Dapat meningkatkan konduktivitas elektrik.
- c. Banyaknya porositas dapat menahan perubahan besar *volume* yang disebabkan oleh hancurnya struktur material.
- d. Struktur *microporous* dapat menahan penyebaran dari partikel yang sangat halus.

Dari keuntungan yang didapat dapat ditunjukkan bahwa material ini meningkatkan *reversible capacity*, performa *cycling*, dan *rate capability*.

2.7 Polivinil Alkohol (PVA)

Polivinil Alkohol (PVA) adalah suatu resin yang dibuat dari penggabungan molekul-molekul (polimerisasi) yang diperoleh dari hidrolisis dari polimer vinil ester dengan menggunakan material awal polyvinyl asetat. Polivinil Alkohol adalah salah satu dari beberapa polimer sintetik yang *biodegradable* 3 (Kroschwitz, 1998). PVA berwarna putih, bentuk seperti serbuk, rasa hambar, tembus cahaya, tidak berbau dan larut dalam air. PVA salah satu polimer yang mempunyai sifat hidrofolik dan sebagai perekat. PVA dapat digunakan sebagai lapisan tipis yang sensitif.

Polivinil alkohol memiliki sifat tidak berwarna, padatan termoplastik yang tidak larut pada sebagian besar



pelarut organik dan minyak, tetapi larut dalam air bila jumlah dari gugus hidroksil dari polimer tersebut cukup tinggi (Harper & Petrie, 2003). Karakteristik polivinil alkohol (PVA) memiliki densitas 1,18-1,31 kg/m³, titik leleh 120-140 °C, titik didih 228 °C dan temperatur penguraian dalam air 80 °C (Sheftel, 2000). Polivinil alkohol juga memiliki kekuatan tarik yang tinggi, fleksibilitas yang baik, dan sifat penghalang oksigen yang baik (Ogur, 2005). Maka, polivinil alkohol merupakan plastik yang paling penting dalam pembuatan film yang dapat larut dalam air.

2.8 Teknik Sol-Gel

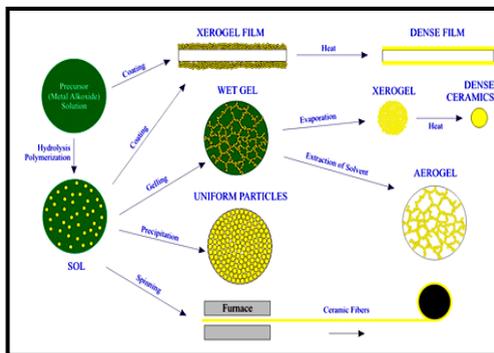
Teknik sol-gel adalah teknik kimia basah untuk pembuatan bahan (biasanya logam oksida) mulai dari larutan kimia yang bereaksi untuk menghasilkan partikel koloid nanosized (atau sol) yang bertindak sebagai prekursor. Prekursor adalah logam alkoxides dan logam yang mengalami reaksi hidrolisis dan polycondensation. Hasilnya adalah sebuah sistem yang terdiri dari partikel padat (ukuran mulai dari 1 nm sampai 1 µm) yang tersebar dalam pelarut. Teknik sol gel memiliki beberapa keuntungan antara lain:

1. Dalam aplikasi penginderaan, materi sensitif dapat dihasilkan dengan menambahkan beberapa unsur dalam matriks sol-gel selama sintesis, yang tidak berinteraksi secara kimia dengan lingkungannya.
2. Pembentukan lapisan tipis yang sangat tinggi yaitu lapisan tipis dalam kisaran ukuran nanometer.
3. Metode sol-gel sederhana, biaya yang sedikit, dan sintesa dalam temperatur relatif rendah. (Nugroho, 2011)

Dalam proses sintesis material porous, teknik sol-gel menjadi salah satu alternatif pilihan. Proses sol-gel meliputi dua tahapan : prekursor awalnya membentuk berat molekul yang tinggi tetapi masih larut secara intermediate. Lalu selanjutnya sol dan intermediate menjadi terhubung dan



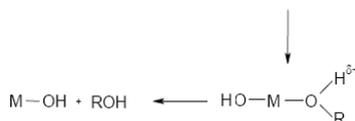
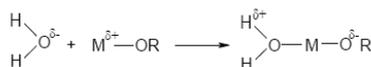
membentuk jaringan silang tiga dimensi, gel. Garam organik atau senyawa organik, seperti metal alkoxides dapat digunakan sebagai prekursor untuk proses reaksi sol-gel.



Gambar 2.5 Proses reaksi sol-gel dan hasil reaksi sol-gel (Zhengfei, 2005)

Prekursor mengalami reaksi *hydrolysis* dan polimerisasi sehingga dapat membentuk “sol”. Setelah terbentuk, maka selanjutnya “gel” yang basah akan terbentuk juga. Dengan perlakuan pemanasan, “gel” akan berubah menjadi keramik. (Zhengfei, 2005).

(1) Hidrolisis metal alkoksida



(2) Kondensasi

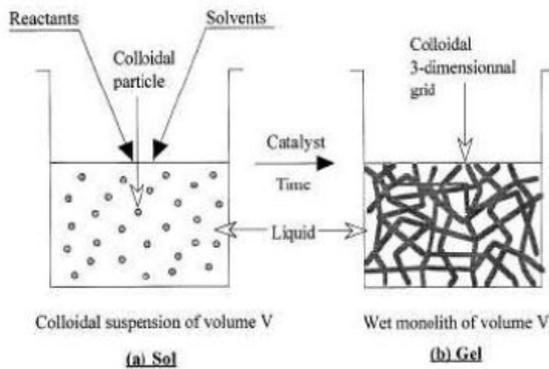




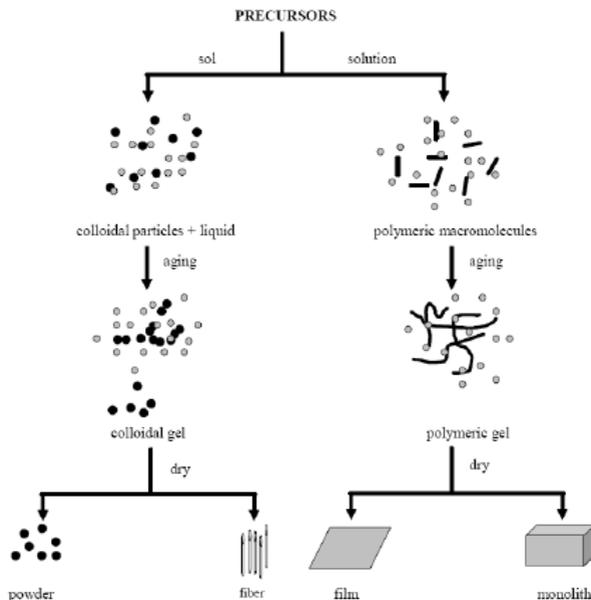
Menurut Iler, polimerisasi sol-gel terjadi dalam tiga tahap:

1. Polimerisasi monomer-monomer membentuk partikel
2. Penumbuhan partikel

Pengikatan partikel membentuk rantai, kemudian jaringan yang terbentuk diperpanjang dalam medium cairan, mengental menjadi suatu gel, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.5 berikut.



Gambar 2.6 a) Tahapan pembentukan Sol dan b) Tahapan pembentukan Gel. (Widodo, 2010)



Gambar 2.7 Skema umum proses pembuatan Sol Gel
(Widodo, 2010)

2.9 Elektrolit Aqueous

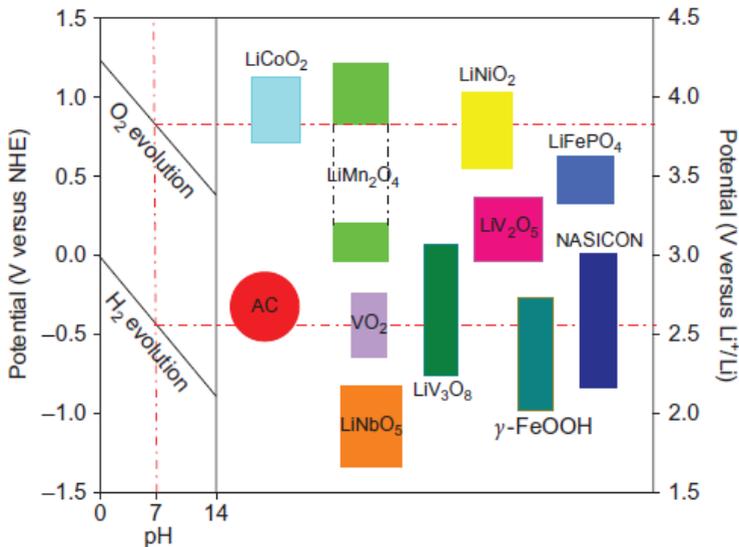
Elektrolit memegang peranan yang penting dalam mendesain sel baterai. Elektrolit merupakan suatu material yang bersifat penghantar ionik, baik dalam bentuk cair ataupun padat. Kebanyakan baterai menggunakan elektrolit cair namun ada juga yang menggunakan elektrolit padat. Elektrolit padat menunjukkan kestabilan pada suhu tinggi, self-discharge rendah dan memiliki resistansi listrik yang baik.

Bahan elektrolit cair dapat menembus celah – celah atau pori – pori dari bahan elektroda, baik anoda maupun katoda. Karena elektrolit berupa larutan, maka elektrolit sangat



mudah mencapai permukaan serbuk elektroda. Pada penerapan elektrolit padat persyaratan tersebut harus tetap dipenuhi, dimana pertemuan permukaan serbuk elektroda dan elektrolit harus terjadi. Oleh karena itu komponen elektroda dibuat dengan komposisi beberapa persen merupakan pencampuran dari bahan elektrolit padat atau garam lithium. Sehingga reaksi redoks dapat berlangsung tepat di permukaan serbuk elektroda. (Bambang,2008)

Elektrolit organik memungkinkan beroperasi pada tegangan tinggi, namun elektrolit organik itu sendiri memiliki beberapa kekurangan, salah satunya mudah terbakar. Saat ini banyak digunakan, elektrolit berbasis elektrolit *Aqueous* yang banyak dikembangkan saat ini memiliki nilai konduktivitas yang baik dan juga lebih murah. Namun elektrolit *aqueous* memiliki stabilitas yang rendah setelah 50 cycle.



Gambar 2.8 Terjadinya Interkalasi Dari beberapa Jenis Elektroda dalam *Aqueous* (Jia-Yan Luo,2010)



Gambar 2.8 menunjukkan potensi interkalasi beberapa bahan elektroda yang mungkin bisa terjadi pada baterai lithium-ion dengan elektrolit *aqueous*. Banyak reaksi lain yang terjadi, seperti elektroda bahan bereaksi dengan air atau O₂, proton co-interkalasi ke bahan elektroda sejajar dengan interkalasi ion lithium, Reaksi evolusi H₂/O₂, dan pelepasan elektroda bahan di dalam air.

Pada pengembangan dari *aquaeous* baterai lithium ion banyak perhatian dari beberapa pihak untuk penggantian elektrolit berbahaya ini, contohnya pada pemakaian elektrolit Li₂SO₄ yang aman dan tidak berbahaya [Sun dan Shigeto, 2010]. Elektrolit Li₂SO₄ termasuk kedalam larutan garam lithium. Konsentrasi larutan Li₂SO₄ mempunyai stabilitas elektrolit yang efektif dan lebih baik dibandingkan dengan *pure water* [Colin dan Roberts, 2010]. Pada konsentrasi garam yang tinggi sebagian besar dari molekul air dalam larutan akan ikut mereduksi aktifitas air dan memperluas jangkauan stabilitas termodinamika. Bertambahnya stabilitas pada konsentrasi Li₂SO₄ dapat menaikkan logaritma kebocoran rapat arus itu sendiri. Jika memperhitungkan rendahnya kebocoran rapat arus, elektrolit Li₂SO₄ dapat digunakan pada voltase 2V dimana kebocoran rapat arus 10 μAcm^{-2} . Dari data tersebut dapat diketahui bahwa voltase larutan elektrolit Li₂SO₄ dalam pemakaiannya berada diatas stabilitas nominal termodinamika *pure water* [Colin dan Roberts, 2010].

2.10 Metode *Doctor Blade*

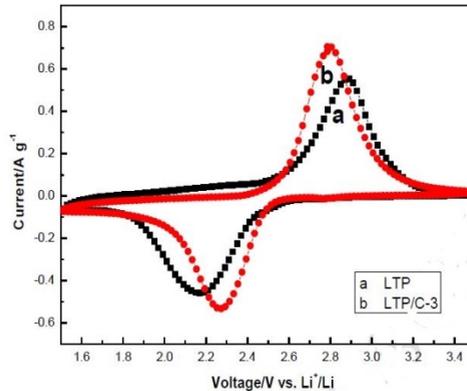
Doctor blade (atau *Tape casting*) adalah salah satu teknik yang digunakan untuk memproduksi *thin film* pada area permukaan yang luas. *Tape casting* atau *doctor blade* merupakan proses yang secara umum dikembangkan pada tahun 1949 sebagai sebuah metode untuk membentuk lembaran material piezoelectric dan kapasitor. Sekarang



diterima sebagai metode *coating* yang presisi. Patent pertama tahun 1952 difokuskan pada penggunaan *aqueous* dan *non-aqueous slurry* digunakan seperti plester oleh perangkat *doctor blade*. Didalam proses *doctor blade*, campuran *slurry* yang baik terdiri dari larutan yang berisi partikel keramik dengan penambahan lain (seperti *binder*, *dispersant* atau *plasticizer*) yang ditempatkan pada substrat dengan *doctor blade*. Ketika bergerak secara konstan diantara *blade* dan substrat, *slurry* dituangkan pada substrat untuk membentuk sebuah lembaran tipis yang mana menghasilkan lapisan gel kemudian dikeringkan. *Doctor blade* dapat beroperasi pada kecepatan hingga beberapa meter per menit dan sangat cocok untuk melapisi substrat dengan rentang yang sangat luas, ketebalan mulai dari 20 milimeter sampai beberapa ratus mikron.

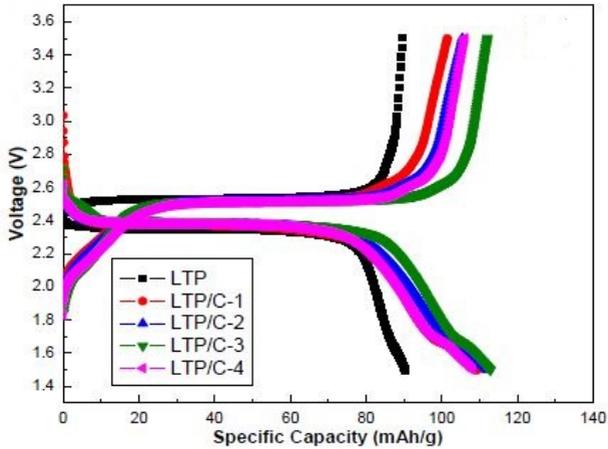
2.11 Sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Berbasis PVA dan Acetylene Black

Penelitian sebelumnya mengenai sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sudah banyak dilakukan dalam kurun waktu baru-baru ini. Salah satu penelitian yang sebelumnya telah dilakukan adalah penelitian mengenai sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ berbasis polivinil alkohol (PVA) dengan proses sol-gel dan penambahan acetylene black. Penambahan polivinil alkohol dan acetylene black dimaksudkan untuk memperbaiki struktur Kristal, morfologi, dan performa elektrokimia dari $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Dalam penelitian ini didapatkan kurva ideal hasil uji cyclic voltammetry (CV) dalam range 1,5- 3,5 V seperti pada gambar 2.9.

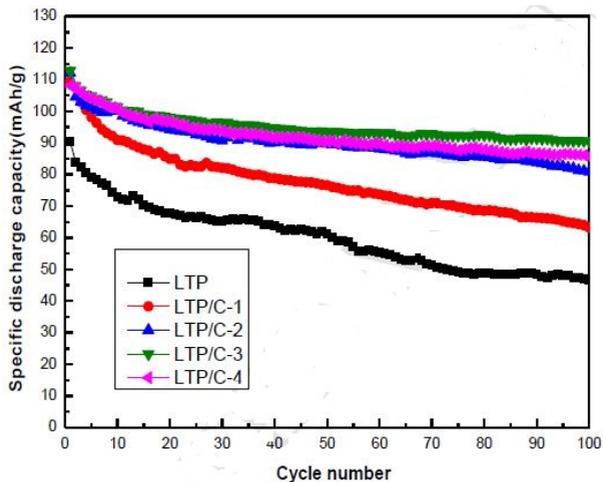


Gambar 2.9 Kurva ideal cyclic voltammetry untuk: a.) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 3 wt% PVA dan b.) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 3% PVA dan penambahan 15% wt acetylene black

Sedangkan untuk kurva charge-discharge ideal dari penelitian ini terlihat pada gambar 2.9 yang menunjukkan bahwa kapasitas dari masing-masing $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi penambahan polivinil alkohol (PVA) dan acetylene black hampir mendekati kapasitas teoritis dari $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ murni. Adapun untuk performa *cycle* dapat dilihat pada gambar 2.10 yang menunjukkan stabilitas semakin membaik ketika penambahan konsentrasi acetylene black. Hal ini bisa dilihat dari kapasitas awal dan akhir $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ setelah proses charge-discharge yang tidak mengalami penurunan kapasitas yang terlalu ekstrem. Oleh karena itu, penambahan polivinil alkohol dan acetylene black menjadi penting dalam sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang dapat meningkatkan performa elektrokimia dari material tersebut.



Gambar 2.10 Tipikal kurva ideal charge-discharge $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 3 wt% PVA dan penambahan wt% acetylene black



Gambar 2.11 Kurva *Cycle* ideal untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 3 wt% PVA dan penambahan wt% acetylene black

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu:

- a. Li_2CO_3 , dalam bentuk serbuk (TOB New Energy)
- b. TiO_2 , dalam bentuk serbuk (Merck)
- c. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, dalam bentuk serbuk (Merck)
- d. Polivinil Alkohol (PVA), dalam bentuk serbuk (Cahaya Kimia)
- e. Li_2SO_4 , dalam bentuk serbuk (Merck)
- f. LiOH , dalam bentuk serbuk (Merck)
- g. Polivinylidene Fluoride (PVDF), dalam bentuk serbuk
- h. Carbon Black, dalam bentuk serbuk
- i. N-Methyl-Pyrrolidone, dalam bentuk larutan
- j. Stainless Mesh, dalam bentuk lembaran
- k. Air suling/aquades (H_2O)
- l. Elektroda Platina
- m. *Saturated Calomel Electrode (SCE)*

3.2 Alat dan Pengujian

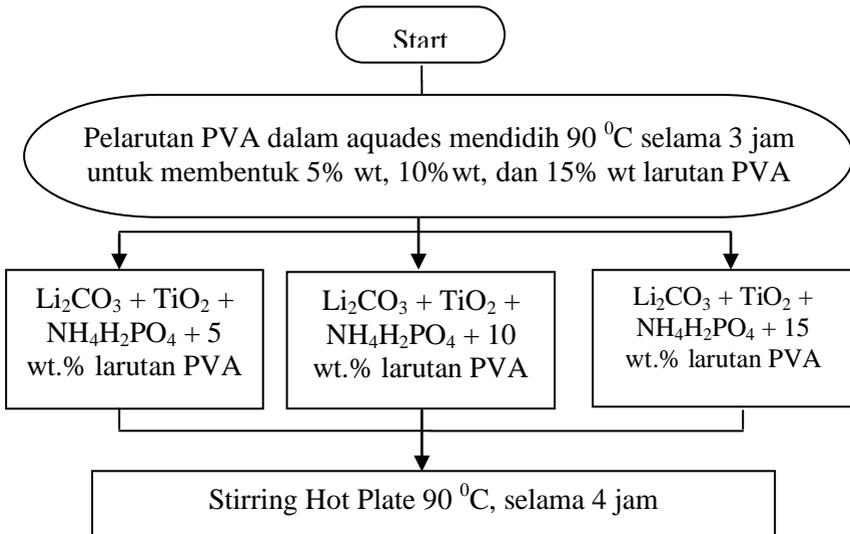
Peralatan dan pengujian yang digunakan dalam penelitian ini yaitu :

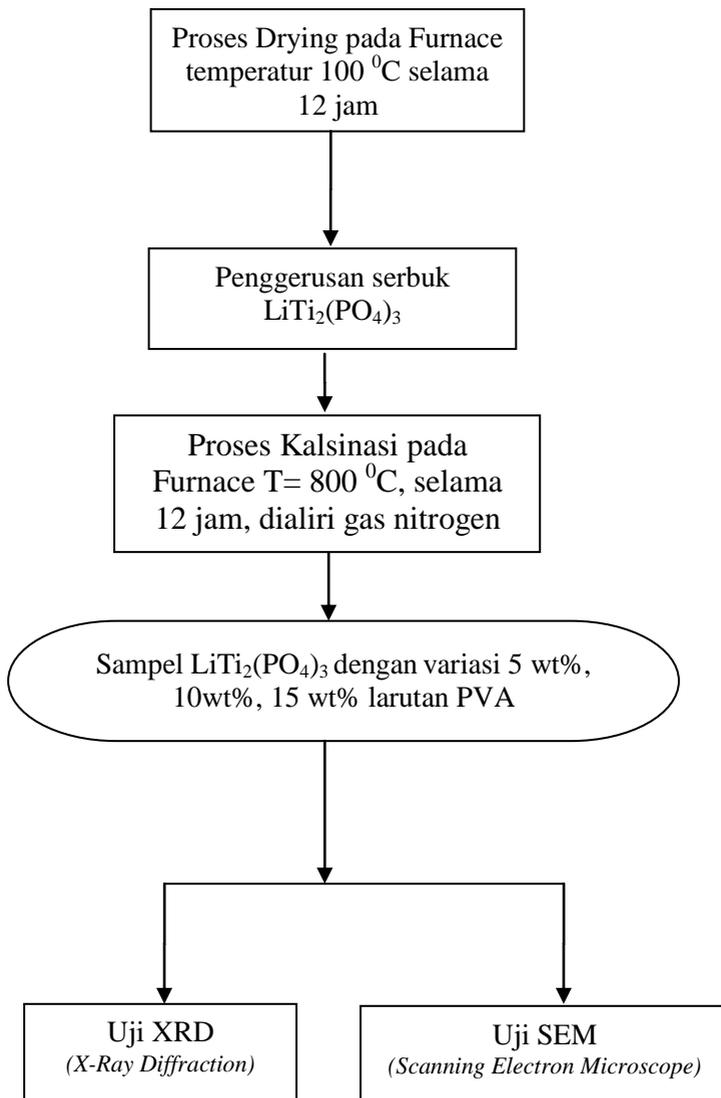
1. Hot plate with magnetic stirrer
Digunakan untuk mencampur larutan menjadi homogen.
2. Neraca Analitik
Alat ini digunakan untuk mengukur massa serbuk Li_2CO_3 , TiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, dan polivinil alkohol.
3. Beaker Glass
Digunakan sebagai wadah untuk melarutkan bahan dasar dan mengendapkan serbuk prekursor.
4. Pengaduk
Digunakan untuk mengaduk larutan.
5. Furnace

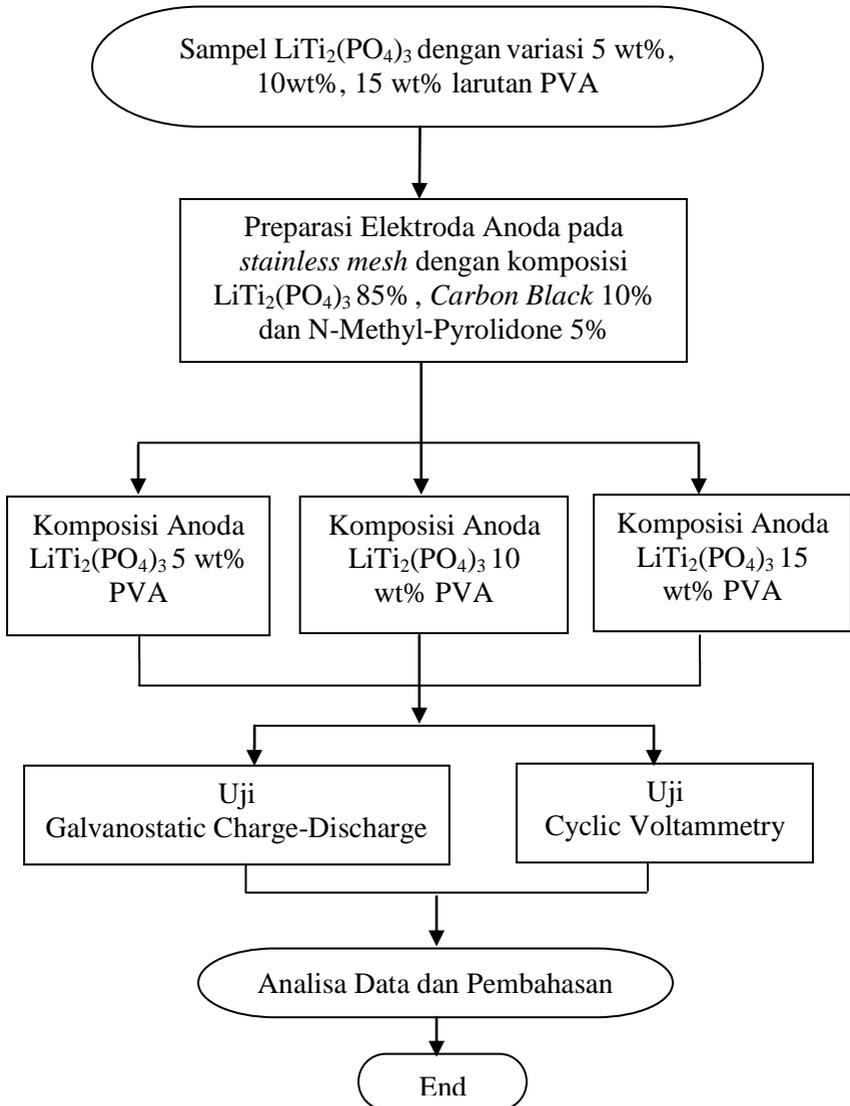


- Digunakan untuk proses pemanasan drying dan kalsinasi.
6. Mortar Pestle
Digunakan untuk proses penggerusan serbuk, agar menjadi lebih kecil dan padat.
 7. Alat Uji *Scanning Electron Microscope (SEM)*
Digunakan untuk mengidentifikasi morfologi dan ukuran partikel.
 8. Alat Uji *X-Ray Diffraction (XRD)*
Digunakan untuk mengidentifikasi fasa dan senyawa yang ada pada material.
 9. Alat Uji *Cyclic Voltametry*
Digunakan untuk menganalisa pola kurva potensial (V) - arus (A) yang kemudian dikonversikan ke kurva potensial (V) - kapasitas ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$).
 10. Alat Uji *Galvanostat charge-discharge*
Digunakan untuk mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan energy.

3.3 Flow Chart







Gambar 3.1 Diagram Alir Sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$



3.4 Prosedur Preparasi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

3.4.1 Studi Literatur

Pada tahap ini meliputi proses pencarian informasi dan *brainstorming* pemahaman dasar mengenai baterai ion lithium, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sebagai material anoda, dan proses pembuatan/sintesis anoda dari material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Sumber literatur tersebut berasal dari jurnal ilmiah baik nasional maupun internasional, buku, dan referensi lainnya.

3.4.2 Proses Sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan Metode Sol-gel

Pada proses sintesis material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ diperlukan bahan dasar yaitu Li_2CO_3 , TiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Adapun bentuk variasi yang digunakan pada penelitian ini adalah dengan menambahkan konsentrasi polivinil alkohol (PVA) sebesar 5 wt %, 10 wt %, dan 15 wt %. Proses sintesis yang digunakan pada penelitian ini dengan teknik sol-gel, dimana polivinil alkohol (PVA) dilarutkan pada aquades dengan masing-masing konsentrasinya. Kemudian dicampurkan ketiga bahan dasar $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan larutan PVA secara homogen sambil diaduk dengan *hot magnetic stirrer* pada temperatur $90\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam seperti yang terlihat pada gambar 3.2



Gambar 3.2 Magnetic Stirrer



3.4.3 Proses *Drying*

Proses drying bertujuan untuk menghilangkan sejumlah air yang terkandung dalam material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Proses drying dilakukan dengan menggunakan *muffle furnace* pada gambar 3.3 dengan temperatur pemanasan 100°C selama 12 jam.



Gambar 3.3 Mufle Furnace untuk Proses *Drying*

3.4.4 Penggerusan Serbuk

Penggerusan adalah proses pengecilan partikel. Tujuan penggerusan adalah untuk membentuk patahan yang tersebar ke seluruh partikel yang digerus pada bahan energi tegangan dan menghasilkan pecahan. Proses ini melibatkan perusakan dan penghalusan materi dengan konsekuensi meningkatnya luas permukaan. (Adibah dkk, 2012)



Gambar 3.4 Mortar dan pestle



3.4.5 Proses Kalsinasi

Proses kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan sejumlah pengotor dan memurnikan material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Proses kalsinasi dilakukan dengan menggunakan vakum furnace dengan temperatur pemanasan $800\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam sambil dialiri gas nitrogen.



Gambar 3.5 Vacuum Furnace

3.5 Proses Preparasi Elektroda Anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Pada proses preparasi elektroda anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ini dilakukan dengan metode *doctor blade* berupa proses pengolesan material terhadap substrat (*stainless mesh*) yang akan dilapisi.



Gambar 3.6 Pelapisan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ pada *stainless mesh*.



Proses preparasi ini, dilakukan dengan pencampuran beberapa material. Material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dicampurkan dengan *carbon black*, dan *polyvinylidene fluoride* (PVDF) sesuai perbandingan massa masing-masing 85:10:5. Material ditimbang sesuai perbandingan massa tersebut, lalu dicampurkan dengan menggunakan alat *mortar pestle* sehingga ketiga material tersebut tercampur secara homogen. Setelah proses pencampuran selesai, maka ditambahkan larutan N-Methyl-2-Pyrrolidone hingga diperoleh larutan yang cukup baik untuk proses pengolesan. Selanjutnya, proses pelapisan pada substrat (*stainless mesh*) dilakukan dengan luas 1 cm^2 menggunakan metode *doctor blade*. Setelah proses pengolesan tersebut, maka elektroda dipanaskan ke dalam *muffle furnace* pada temperatur $100 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam. Proses terakhir adalah menimbang masa material aktif yang sudah terlapisi pada *stainless mesh* dengan massa *stainless mesh* sebelum terlapisi.

Tabel 3.1 Massa spesifik material aktif $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ untuk pengujian *charge-discharge* dan pengujian *Cyclic Voltammetry* (CV)

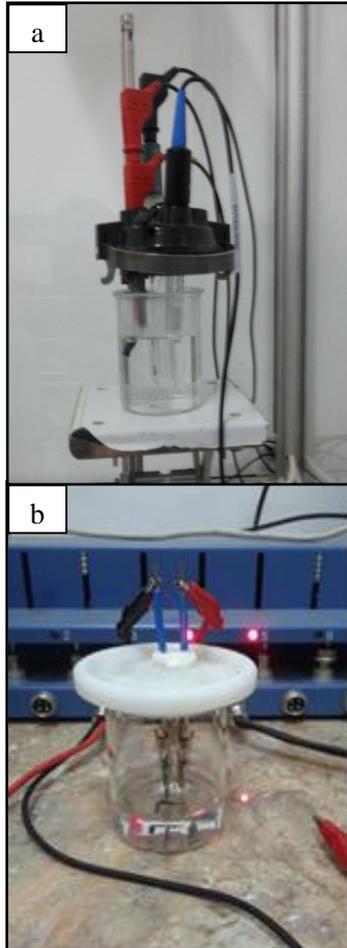
	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5% PVA	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10% PVA	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15% PVA
Massa spesifik <i>charge-discharge</i>	57 mg/cm^2	6 mg/cm^2	3 mg/cm^2
Massa spesifik <i>Cyclic voltammetry</i>	6 mg/cm^2	6 mg/cm^2	$6,3 \text{ mg/cm}^2$
Luas permukaan	1 cm^2	1 cm^2	1 cm^2



Tabel 3.1 menunjukkan massa spesifik material aktif $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang terlapisi pada *stainless mesh* dan dipakai sebagai elektroda anoda pada pengujian performa elektrokimia ini.

Elektrolit yang digunakan pada pengujian ini adalah *aqueous electrolyte*. Proses preparasi elektrolit ini dilakukan dengan pencampuran bahan serbuk Li_2SO_4 dan serbuk LiOH menggunakan larutan aquades sehingga dihasilkan larutan elektrolit 1M Li_2SO_4 pH 13.

Setelah preparasi elektroda anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut dilakukan, maka proses selanjutnya adalah pengujian performa elektrokimia yaitu pengujian cyclic voltammetry (CV) dan pengujian galvanostat charge-discharge yang dipasangkan dengan katoda LiFePO_4 sesuai gambar 3.7.



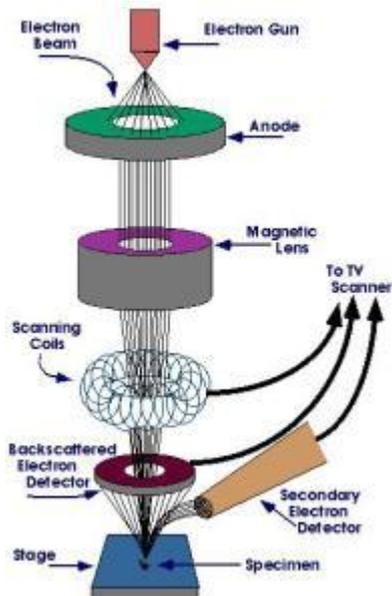
Gambar 3.7 Elektroda anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang telah dipreparasi untuk pengujian a) *Cyclic voltammetry*, dan b) *Galvanostat Charge-Discharge*.



3.6 Pengujian Karakterisasi

3.6.1 Scanning Electron Microscope (SEM)

Scanning Electron Microscope adalah jenis mikroskop elektron yang menampilkan gambar morfologi sampel dengan memanfaatkan sinar elektron berenergi tinggi dalam pola *raster scan*. Cara kerja SEM ditunjukkan pada gambar 3.8 adalah dengan menembakkan elektron dari *electron gun* lalu melewati *condensing lenses* dan pancaran elektron akan diperkuat dengan sebuah kumparan, setelah itu elektron akan difokuskan ke sampel oleh lensa objektif yang ada dibagian bawah. Pantulan elektron yang mengenai permukaan sampel akan ditangkap oleh *backscattered electron detector* (BSE) dan *secondary electron detector* yang kemudian diterjemahkan dalam bentuk gambar pada display. (Perdana, 2013). Berikut gambar mekanisme kerja SEM:



Gambar 3.8 Cara Kerja SEM



Mesin SEM yang digunakan bermerk Zeiss type EVO MA 10 Inspect S50 seperti yang terlihat pada gambar 3.7 Sampel yang digunakan berupa serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Sampel ditempelkan pada *holder* kemudian dimasukkan ke dalam mesin SEM. Permukaan sampel diamati dengan berbagai perbesaran. Dari hasil uji SEM dapat diketahui topografi dan morfologi permukaan sampel, ukuran partikel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dan persebarannya.



Gambar 3.9 Alat SEM

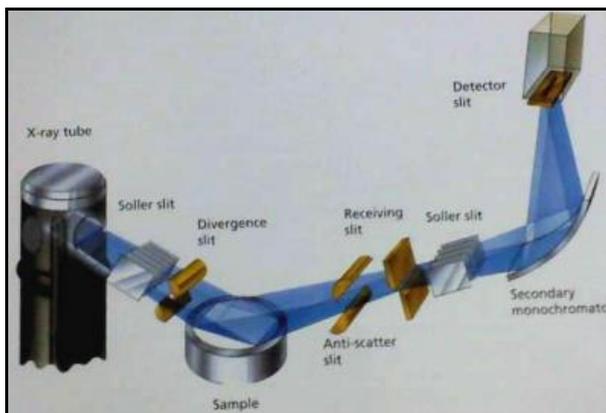
3.6.2 X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) merupakan teknik analisis non-destruktif untuk mengidentifikasi dan menentukan secara kuantitatif tentang bentuk berbagai kristal, yang disebut fase. Identifikasi diperoleh dengan membandingkan pola difaksi dengan sinar-X. XRD dapat digunakan untuk menentukan fase apa yang ada dalam bahan dan konsentrasinya



bahan-bahan penyusunnya. XRD merupakan salah satu alat pengujian material yang biasanya digunakan untuk identifikasi unsur atau senyawa (analisis kualitatif) dan penentuan komposisi (analisis kuantitatif). XRD juga dapat membedakan antara material yang bersifat kristal dan amorf. Selain itu, XRD juga dapat mengukur macam-macam kecacakan dan penyimpangan kristal serta karakterisasi material kristal.

XRD terdiri dari tiga bagian utama, yaitu tabung sinar-X (sumber monokromatis), tempat obyek yang diteliti (*chamber*), dan detektor sinar-X. Pengujian XRD memanfaatkan difraksi dari sinar-X. Secara umum prinsip kerja XRD dapat dilihat pada gambar 3.8, Generator tegangan tinggi berfungsi sebagai pembangkit daya sumber sinar-X pada bagian *x-ray tube*. Sampel berbentuk serbuk yang telah dimampatkan diletakkan diatas wadah yang dapat diatur posisinya. Lalu berkas sinar-X ditembak ke sampel dan didifraksikan oleh sampel, masuk ke alat pencacah. Intensitas difraksi sinar-X ditangkap oleh detektor dan diterjemahkan dalam bentuk kurva.



Gambar 3.10 Mekanisme kerja XRD



Ukuran kristal sendiri dapat dihitung sesuai dengan rumus Debye Scherrer yaitu,

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.1)$$

Sampel akan dianalisa menggunakan XRD dengan mesin PANalytical seperti terlihat pada Gambar 3.9. Pengujian dilakukan dengan sinar X menggunakan *range* sudut $10^\circ - 90^\circ$ dan menggunakan panjang gelombang $\text{CuK}\alpha$ sebesar 1.54056 \AA . Identifikasi fasa hasil pengujian XRD pada penelitian ini melalui search match dengan *software High Score* serta dengan pencocokan manual dengan kartu ICDD.



Gambar 3.11 Mesin XRD PANalytical



3.7 Pengujian Performa Elektrokimia

3.7.1 Galvanostat Charge-Discharge

Pengujian charge discharge digunakan untuk mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan energi. Kapasitas energi atau muatan dinyatakan dalam satuan mAh/gram. Tes charge-discharge dilakukan dengan kepadatan arus konstan. Kapasitas (Q) dapat dihitung berdasarkan waktu charge discharge menggunakan rumus $Q = I \times t$, dimana I adalah kerapatan arus dan t adalah waktu. Peralatan galvanostat charge-discharge ditunjukkan pada gambar 3.10.



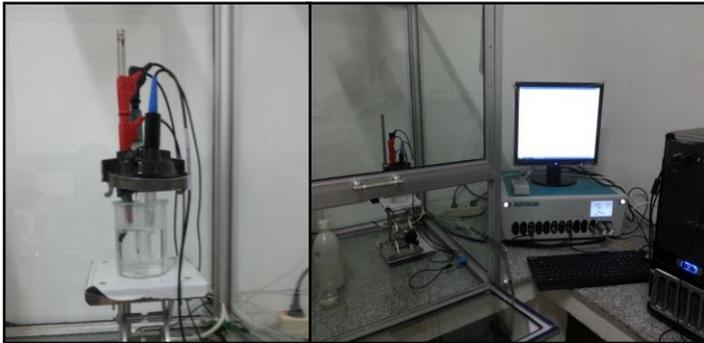
Gambar 3.12 Peralatan *Galvanostatic Charge-Discharge*

3.7.2 Cyclic Voltammetry (CV)

Metode voltametrik atau polarography atau polarographic analysis merupakan metode elektroanalisis dimana informasi tentang analit diperoleh dari pengukuran arus fungsi potensial. Teknik pengukurannya dilakukan dengan cara mempolarisasikan elektroda kerja. Metode ini termasuk metode aktif karena pengukurannya berdasarkan potensial yang terkontrol. Pengukuran ini dilakukan dengan menerapkan suatu potensial kedalam sel elektrokimia, kemudian respon arus yang dihasilkan dari proses reaksi



redoks diukur. Respon arus diukur pada daerah potensial yang telah ditentukan. Kemudian dibuat plot arus fungsi potensial yang disebut voltamogram siklik. Scan tegangan dengan metode voltametri siklik ini tentunya menghasilkan respon arus yang spesifik. Jika respon arus fungsi scan potensial ini digambarkan, maka akan berbentuk kurva voltamogram. alat Jenis peralatan uji Cyclic Voltammetry ini menggunakan alat AUTOLAB PGSTAT 128 N seperti gambar 3.13.



Gambar 3.13 Peralatan Uji *Cyclic Voltammetry*

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Lithium Titanium Posfat $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

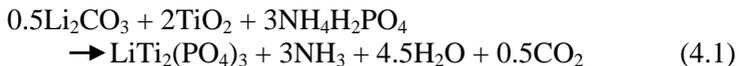
Proses sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi penambahan konsentrasi polivinil alkohol (PVA) untuk anoda baterai ion lithium dilakukan dengan proses sol-gel. Proses tersebut diawali dengan penambahan 5 wt%, 10 wt%, 15 wt% polivinil alkohol (PVA) ke dalam 20 gr aquades, sehingga didapatkan massa polivinil alkohol (PVA) yang digunakan pada penelitian ini dalam tabel 4.1.

Tabel 4.1 Massa polivinil alkohol dalam larutan aquades

	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ wt% PVA		
	5 wt.%	10 wt.%	15 wt.%
Massa PVA	1 gram	2 gram	3 gram

Setelah proses penambahan polivinil alkohol (PVA) tersebut, selanjutnya dilakukan *stirring* yang berlangsung selama 3 jam pada temperatur 90^0 C, sehingga polivinil alkohol (PVA) akan larut dalam aquades tersebut. Proses selanjutnya adalah menambahkan Li_2CO_3 , TiO_2 , dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dengan perhitungan stoikiometri. Larutan tersebut kemudian diaduk selama 4 jam menggunakan *stirrer* pada temperatur 90^0 C dengan kecepatan 800 rpm. Pada proses ini dihasilkan larutan berwarna putih.

Dalam proses sol-gel, masing-masing prekursor $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dicampurkan hingga sesuai dengan persamaan reaksi:



$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang dihasilkan dalam penelitian ini berbentuk serbuk dengan jumlah yang telah dilakukan, maka setelah



proses sintesa selesai sampel dengan jumlah berat yang telah ditentukan diberi perlakuan *drying* pada *furnace* dengan temperatur 100 °C selama 12 jam. Fungsi dari proses *drying* ini adalah mengurangi kadar air pada sampel. Setelah proses *drying* selesai, sampel tersebut digerus dengan *mortar pestle* hingga didapatkan serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Namun demikian, untuk mendapatkan kadar $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan kemurnian yang tinggi, maka dilakukanlah proses kalsinasi, dimana sampel ditempatkan pada *crucible* yang kemudian dilakukan pemanasan ke dalam *furnace* pada temperatur 800 °C sambil dialiri gas nitrogen. Setelah itu, sampel kembali digerus hingga didapat ukuran partikelnya yang lebih kecil. Sampel akhir dari proses sintesis metode sol-gel adalah serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang berwarna putih.



Gambar 4.1 Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dari hasil sintesis, (a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA; (b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA; (c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA

Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang ditunjukkan pada gambar 4.1 tersebut, kemudian akan dikarakterisasi dengan menggunakan uji XRD dan SEM. Adapun pengujian elektrokimia akan dilakukan dengan uji Galvanostat Charge-Discharge dan Cyclic Voltammetry (CV).



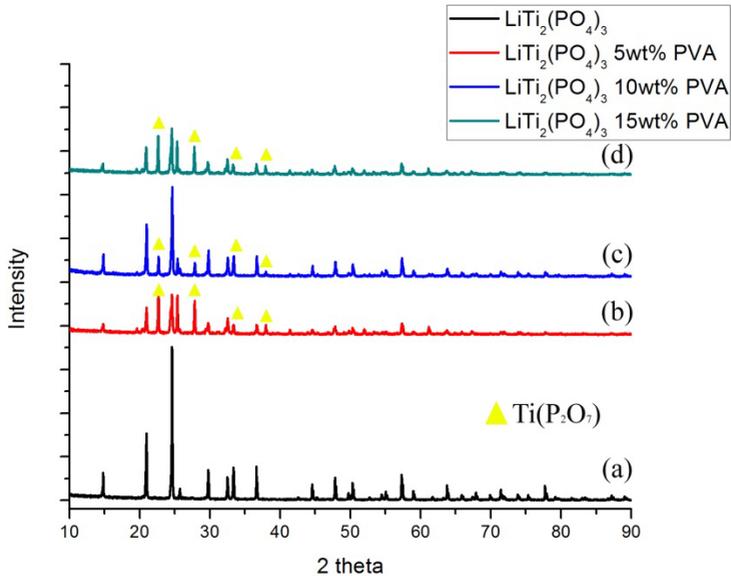
4.2 Hasil Karakterisasi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Setelah proses sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ selesai, maka dilakukanlah proses karakterisasi material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut. Proses karakterisasi material yang pertama adalah pengujian dengan menggunakan mesin XRD. Pengujian XRD dilakukan untuk mengetahui dan mengidentifikasi senyawa/fasa yang terkandung dari material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang merupakan hasil sintesis. Selanjutnya, proses karakterisasi dilanjutkan dengan pengujian SEM yang bertujuan untuk mengidentifikasi morfologi dan ukuran partikel yang terbentuk dari hasil sintesis.

4.2.1 Karakterisasi XRD Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Pengujian XRD dilakukan dengan menggunakan alat Philips Analytical, terhadap sampel serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Pengujian dilakukan dengan sinar X menggunakan range sudut yang tergolong panjang, yakni 0° - 90° dan menggunakan panjang gelombang sebesar 1.54056 \AA . Identifikasi fasa hasil pengujian XRD pada penelitian ini melalui search match dengan *profile fitting* dari *software High Score* serta dengan pencocokan manual dengan kartu PDF dari software ICDD. Proses karakterisasi bahan yaitu serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Karakterisasi yang dilakukan adalah analisa XRD untuk mengetahui fasa yang terdapat pada serbuk awal. Pengujian XRD dilakukan menggunakan alat Philips Analytical.

Langkah awal yang dilakukan adalah melakukan identifikasi terhadap hasil pengujian difraksi sinar-X (XRD) untuk memastikan terbentuknya $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Identifikasi fasa hasil pengujian XRD pada penelitian ini melalui search match dengan *profile fitting* dari *software High Score* serta dengan pencocokan manual dengan kartu PDF dari software ICDD untuk puncak - puncak yang teridentifikasi saat search match. Hasil analisa XRD serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Perbandingan Hasil uji XRD untuk: a).

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ murni, b). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA, c).

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA, dan d). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA

Pada kartu JCPDS 35-0754 untuk material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ murni ditunjukkan dengan grafik pada gambar 4.2.(a).

Adapun setelah dilakukan analisa XRD pada sampel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang sudah disintesis dengan metode sol-gel, pada grafik (b) gambar 4.2. sampel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA ditunjukkan bahwa fasa $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang sesuai dengan (JCPDS 35-0754) dan intensitas puncak tertinggi pada 2θ 22,6668°. Akan tetapi, dari hasil search match terlihat terbentuknya fasa lain pada serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut yaitu fasa $\text{Ti}(\text{P}_2\text{O}_7)$ dalam intensitas sedikit.

Pada grafik (c) gambar 4.2, sampel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA terlihat bahwa serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ adalah fasa $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan intensitas puncak tertinggi pada 2θ



24,6340 °. Hal ini sesuai dengan (JCPDS 35-0754). Namun demikian, pada sampel ini juga masih terbentuk fasa $\text{Ti}(\text{P}_2\text{O}_7)$ dalam intensitas yang lebih kecil dibandingkan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA. Intensitas tersebut dapat dilihat dari *peak intensity* $\text{Ti}(\text{P}_2\text{O}_7)$ yang lebih rendah.

Pada gambar 4.2 grafik (d) sampel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA memperlihatkan bahwa serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut adalah fasa $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan intensitas puncak tertinggi pada 2θ 24,5747°. Hasil identifikasi juga menunjukkan hal ini sesuai dengan (JCPDS 35-0754). Tetapi, pada sampel ini juga masih terdapat fasa $\text{Ti}(\text{P}_2\text{O}_7)$ dalam intensitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan dibandingkan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% dan 10wt.% PVA.

Perhitungan pengukuran kristal yang terbentuk pada sampel adalah sesuai dengan rumus Debye Scharrer pada persamaan 4.1 sebagai berikut.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.2)$$

$$B^2 = Bm^2 - Bs^2 \quad (4.3)$$

$$Bm = FWHM \times \frac{\pi}{180} \quad (4.4)$$

Dimana D adalah ukuran kristal dalam nm, λ adalah panjang gelombang yang digunakan dalam uji XRD yaitu 1.54056 Å, θ adalah posisi sudut terbentuknya puncak, B adalah lebar setengah puncak pada difraktogram (radian), Bm adalah lebar setengah puncak metrial yang diuji (radian), dan Bs adalah lebar setengah puncak material standard (radian). Pada uji XRD ini menggunakan silikon sebagai material standard, sehingga didapatkan Bs sebesar 0,000875 rad. Dengan menggunakan data FWHM pada hasil pengujian XRD maka dapat diketahui nilai B (rad). Sehingga ukuran kristal dari $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan penambahan konsentrasi PVA tersebut adalah sebagai berikut.



Tabel 4.2 Ukuran kristal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan berbagai variasi.

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (wt.% PVA)	$2\theta^\circ$	FWHM	B (rad) 10^{-3}	D (Å)
5	24,6282	0.1171	2,04268	694.75
10	24,6340	0.1171	2,04268	694.76
15	24,5747	0.1004	1,7513	810.34

Dari Tabel 4.2 diatas dapat diketahui bahwa pada $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ seiring dengan penambahan konsentrasi PVA ukuran kristal menjadi lebih besar. Dari tabel diketahui bahwa dengan komposisi 5 wt.% PVA, ukuran kristal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ menghasilkan ukuran kristal paling kecil yaitu 694,75 Å. Sedangkan pada komposisi 15 wt.% PVA, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki ukuran kristal tertinggi yaitu sebesar 810,34 Å.

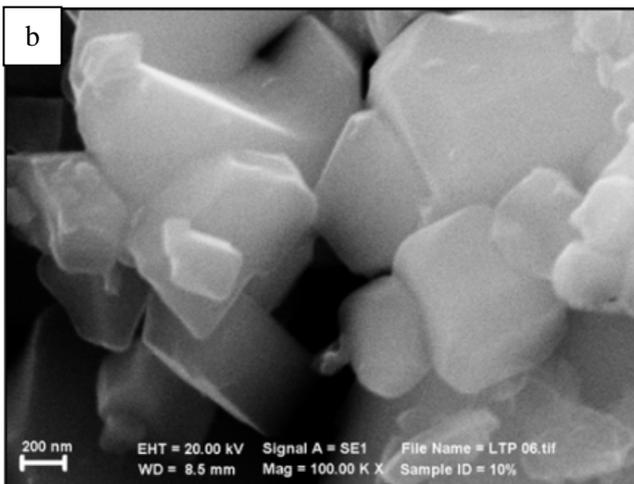
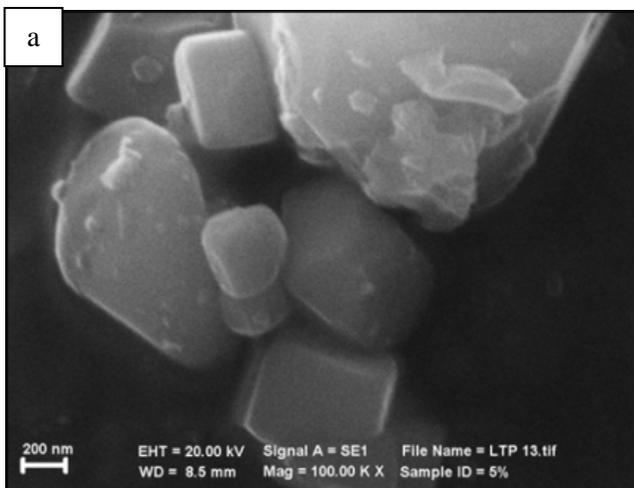
Dari hasil pengujian XRD juga, ditemukan bahwa ketiga sampel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan masing-masing variasi penambahan konsentrasi 5 wt.% PVA, 10 wt.% PVA, 15 wt.% PVA menunjukkan keseragaman dengan adanya fasa $\text{Ti}(\text{P}_2\text{O}_7)$ meskipun dalam intensitas yang kecil. Hal yang menyebabkan munculnya fasa $\text{Ti}(\text{P}_2\text{O}_7)$ karena prekursor yang dipakai dalam proses sintesis tidak tercampur secara homogen. Apalagi ini didukung dengan jumlah prekursor Li_2CO_3 yang memang sangat sedikit sesuai perhitungan stoikiometri, yang kemungkinan bereaksi terlebih dahulu dengan senyawa lain, sehingga prekursor TiO_2 dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bereaksi satu sama lain tanpa adanya senyawa Li_2CO_3 . Maka, terbentuklah fasa $\text{Ti}(\text{P}_2\text{O}_7)$ dalam jumlah yang sedikit.

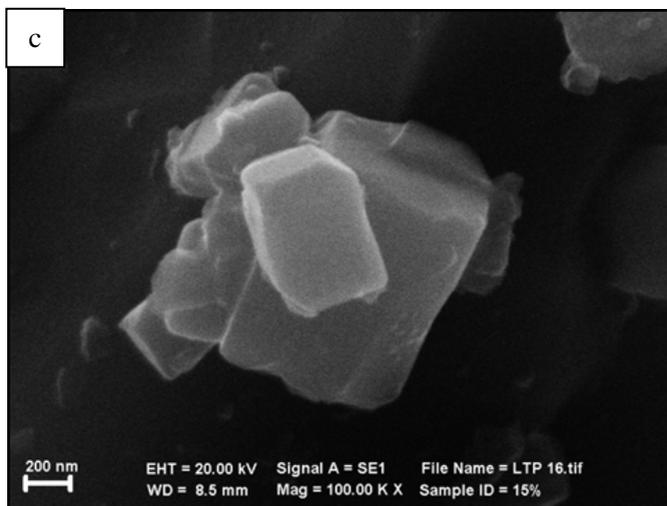
4.2.2 Karakterisasi SEM Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Sebelum dilakukan pengujian, sampel serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ terlebih dulu dicuci dengan menggunakan alkohol. Hal ini dilakukan untuk mengurangi terjadinya aglomerasi (penggumpalan). Lalu, sampel *dicoating* dengan Aurum supaya pemantulan elektron pada saat pengujian bisa



memantul secara sempurna. Pengamatan uji *Scanning Elektron Microscope* (SEM) dilakukan dengan mesin SEM bermerk Zeiss type EVO MA 10 Inspect S50 yang bertujuan untuk mengamati morfologi dari serbuk Lithium Titanium Posfat $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.





Gambar 4.3 Hasil uji SEM pada perbesaran 100.000 kali untuk a). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA; b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA; c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA

Pada gambar 4.3 ditampilkan morfologi serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan masing-masing variasi penambahan konsentrasi polivinil alkohol (PVA). Perbesaran yang dilakukan pada uji SEM ini dengan perbesaran 100.000 kali. Dari ketiga gambar tersebut dapat diperoleh perbandingan sebaran partikel pada $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki sebaran partikel yang rata dan cenderung membentuk agregat dengan partikel-partikel yang lain sehingga terlihat ada yang menggumpal.

Gambar 4.3 (a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA menunjukkan adanya partikel dengan ukuran 75,7 nm - 330,6 nm yang berbentuk pipih (segiempat) tak beraturan dengan sedikit terjadi aglomerasi. Gambar 4.3 (b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA menunjukkan adanya partikel dengan ukuran 173,5 nm - 237,4 nm yang berbentuk sebagian segiempat dan sebaran tak beraturan, serta masih sedikit juga ada aglomerasi. Gambar 4.3 (c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA menunjukkan



partikel dengan ukuran 348,2 nm - 832,5 nm yang sangat tidak merata sebaran ukuran partikelnya dan aglomerasi masih saja terjadi.

Dari pengamatan SEM, ketiga material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ menunjukkan ukuran partikel dengan skala nanometer. Pola ini juga sesuai dengan hasil dari setiap material yang disintesis dengan metode sol-gel, yang memiliki ukuran partikel relatif kecil. Akan tetapi, hanya material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt.% PVA saja yang terlihat menunjukkan sebagai nanomaterial (< 100 nm). Penambahan konsentrasi PVA menunjukkan meningkatnya ukuran partikel. Namun demikian, ukuran tersebut jelas tidak merata disetiap sisi, hal ini disebabkan karena pola pemanasan dan pencampuran yang tidak merata ketika proses sintesis material dilakukan.

Namun di sisi lain, pada pengamatan SEM untuk ketiga material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut memperlihatkan terjadinya aglomerasi, hal ini sulit untuk diantisipasi karena material diberi perlakuan panas yang tinggi hingga $800\text{ }^\circ\text{C}$ dalam waktu yang cukup lama, sehingga tegangan permukaannya menjadi tinggi dan terjadilah proses penggumpalan (aglomerasi).

4.3 Hasil Uji Performa Elektrokimia

Proses pengujian performa elektrokimia dilakukan dengan dua metode, yaitu dengan menggunakan peralatan Cyclic Voltammetry dan Galvanostat Charge-Discharge. Pengujian CV bertujuan untuk mendapatkan kurva potensial (V) - arus (A) yang kemudian dikonversikan ke kurva potensial (V)—kapasitas (mAg^{-1}). Pengujian Galvanostat Charge-Discharge bertujuan untuk menganalisa kemampuan material menyimpan energy dan stabilitas selama *cycle* berjalan pada sel yang diujikan.

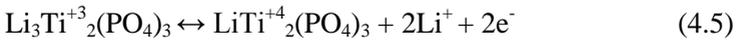
4.3.1 Analisa Hasil Uji Cyclic Voltammetry (CV)

Pada pengujian cyclic voltammetry (CV) digunakan alat AUTOLAB PGSTAT 128 N. Adapun data yang diperoleh

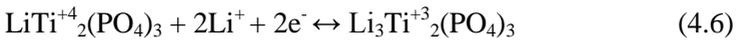


dari hasil pengujian ini berupa kurva potensial (V) - arus (A) yang kemudian dikonversikan ke kurva potensial (V)–kapasitas (mAg⁻¹). Pengujian ini dilakukan dalam larutan elektrolit *aqueous* 1M Li₂SO₄ pH 13 dan menggunakan Pt foil sebagai elektroda *counter* dan *saturated calomel electrode* (SCE) sebagai elektroda *reference*.

Pada saat proses *discharge*, terjadilah reaksi oksidasi pada anoda LiTi₂(PO₄)₃ yang memenuhi persamaan reaksi :



Dan pada saat *charge* terjadi reaksi reduksi dengan persamaan:



Adapun massa material yang digunakan dalam pengujian ini tertera pada tabel 4.3. Massa material tersebut akan digunakan untuk mendapatkan hasil kapasitas (mAg⁻¹) pada kurva CV setelah dikonversikan dari arus (A).

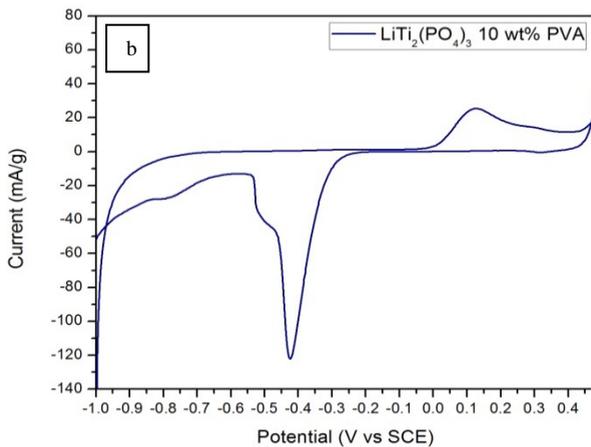
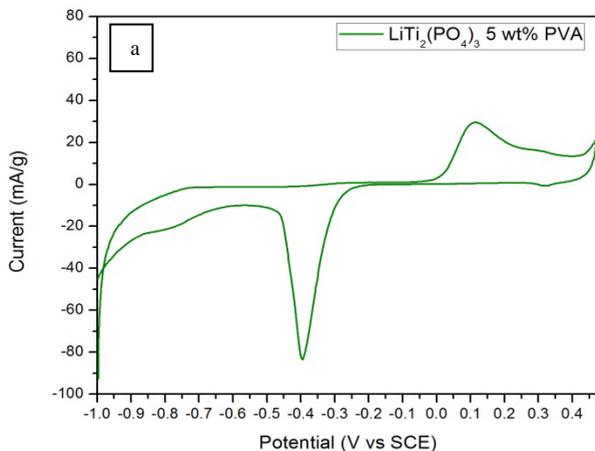
Tabel 4.3 Massa material LiTi₂(PO₄)₃ untuk pengujian CV.

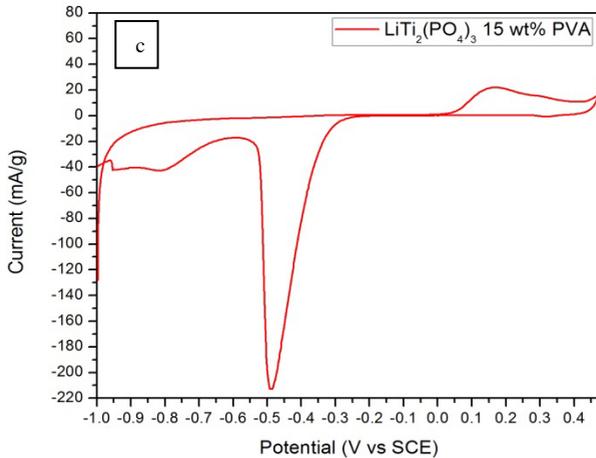
/	LiTi₂(PO₄)₃ 5 wt.% PVA	LiTi₂(PO₄)₃ 10 wt.% PVA	LiTi₂(PO₄)₃ 15 wt.% PVA
Massa material	6 mg	6 mg	6,3 mg

Seperti dijelaskan sebelumnya, bahwa hasil dari pengujian CV adalah kurva potensial (V) - arus (A). Dengan menggunakan massa material aktif tersebut, maka kurva tersebut dapat dikonversikan ke dalam kurva potensial (V) - kapasitas (mAg⁻¹). Proses konversi kurva tersebut menggunakan *software Origin*. Pada gambar 4.4 ditunjukkan kurva potensial (V) -



kapasitas ($\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) dari material anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ untuk masing-masing variasi.





Gambar 4.4 Kurva CV dari material anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ untuk, a). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA; b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA; c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA

Kurva hasil uji CV pada gambar 4.4 a). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memperlihatkan adanya puncak reduksi dan oksidasi. Untuk puncak reduksi berada pada -0,39 V (versus SCE) sedangkan untuk puncak oksidasi berada pada 0,1 V (versus SCE). Adapun jarak antara puncak kurva redoks tersebut diperhitungkan sebesar 0,49 V. Kurva hasil uji CV pada gambar 4.4 b). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA menunjukkan adanya puncak reduksi dan oksidasi. Untuk puncak reduksi berada pada -0,42 V (versus SCE) sedangkan untuk puncak oksidasi berada pada 0,12 V (versus SCE). Adapun jarak antara puncak kurva redoks tersebut diperhitungkan sebesar 0,54 V. Kurva CV $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA ini juga menampilkan terjadinya reaksi reduksi sebanyak dua kali. Hal ini diasumsikan material mengalami kelebihan interkalasi ion pada host, sehingga mekanisme puncak reaksi reduksi terjadi dua kali. Kurva hasil uji CV pada gambar 4.4 c). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA memperlihatkan adanya puncak reduksi dan



oksidasi. Untuk puncak reduksi berada pada $-0,48$ V (versus SCE) sedangkan untuk puncak oksidasi berada pada $0,16$ V (versus SCE). Adapun jarak antara puncak kurva redoks tersebut diperhitungkan sebesar $0,64$ V.

Ketiga kurva yang dihasilkan pada gambar 4.4 tersebut sebenarnya menunjukkan kurva CV yang tidak ideal. Hal ini dapat terlihat dari ketiga kurva yang menunjukkan kerapatan garis kurva yang sangat dekat ketika terjadi polarisasi menuju interkalasi dan deinterkalasi ion Li^+ . Fenomena ini sekaligus menunjukkan bahwa pada voltase $-0,3$ hingga $0,09$ V, kapasitas anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tak meningkat. (0 mAh/g). Bila dikaitkan dengan analisa XRD dan SEM, memang anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut memiliki fasa lain meskipun dalam jumlah yang sedikit dan ukuran partikel yang tidak merata serta tidak mencapai nanomaterial. Efeknya anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut tidak memiliki kemampuan difusivitas ion yang baik, sehingga jelas terlihat pada polarisasi saat interkalasi dan deinterkalasi menjadi tak meningkat secara signifikan.

Akan tetapi, dari ketiga kurva hasil uji CV memperlihatkan bahwa terdapat jarak potensial yang sangat berbeda dari masing-masing $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi penambahan wt.% PVA. Terlihat bahwa yang memiliki jarak potensial yang paling kecil adalah $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan penambahan konsentrasi 5 wt.% PVA. Pada kondisi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang semakin banyak konsentrasi PVA (10 dan 15 wt.%) jarak potensial menjadi semakin besar. Padahal besar atau kecil jarak potensial sangat mempengaruhi kecepatan transfer elektron pada material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut. Apabila transfer elektronnya semakin baik, maka hal ini akan berefek pada sifat konduktivitas listriknya. Maka, dari pengujian CV tersebut didapatkan bahwa $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan penambahan konsentrasi 5 wt.% PVA memiliki kemampuan transfer elektron yang lebih baik dibandingkan variasi lainnya. Hal ini juga menunjukkan bahwa sifat



konduktivitas listrik $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA pada larutan elektrolit Li_2SO_4 pH 13 lebih baik dibandingkan material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi lainnya. Dari pengamatan SEM memang jelas terlihat bahwa material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memiliki kisaran ukuran partikel yang paling kecil (sebagian $<100\text{nm}$), sehingga memberi efek transfer ion yang lebih baik dibandingkan variasi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan penambahan konsentrasi wt.% PVA lainnya. Maka, dapat disimpulkan bahwa $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ bisa digunakan sebagai material anoda pada baterai ion lithium *rechargeable* dengan elektrolit *aqueous* tanpa terjadinya evolusi oksigen dan hydrogen secara serius. Dari kurva yang ditunjukkan pada gambar 4.6 juga dapat diidentifikasi puncak redoks dari hasil pengujian cyclic voltammetry. Tabel 4.4 menjelaskan intensitas puncak redoks pada masing-masing anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan berbagai variasi penambahan konsentrasi PVA.

Tabel 4.4 Intensitas puncak pada variasi material anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

No.	Material Anoda	Intensitas puncak	
		Oksidasi	Reduksi
1	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA	29,3	-82,5
2	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA	25,5	-121,83
3	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA	22,06	-214,85

Pada tabel 4.4 juga terlihat bahwa puncak untuk reduksi-oksidasi (redoks) tertinggi ditampilkan pada anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA. Dari hasil SEM, memang anoda tersebut memiliki sebaran ukuran partikel yang paling kecil bila dibandingkan anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang lain (75,7 nm - 330,6 nm). Ukuran partikel yang semakin kecil ini sangat mempengaruhi nilai kinetik ion untuk semakin baik. Sehingga sangat jelas bahwa pada anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memiliki puncak intensitas redoks yang paling besar.



4.3.2 Analisa Hasil Uji Galvanostat Charge-Discharge

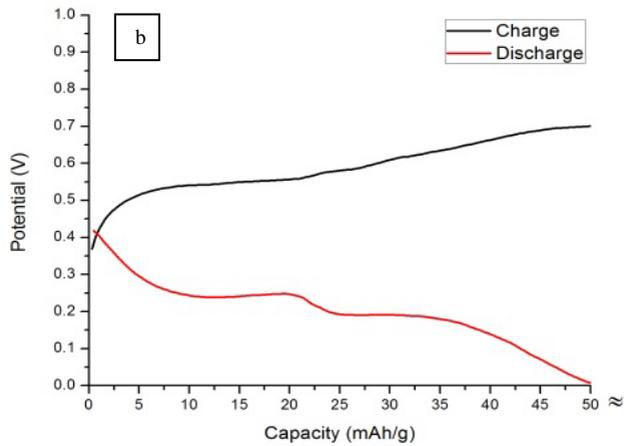
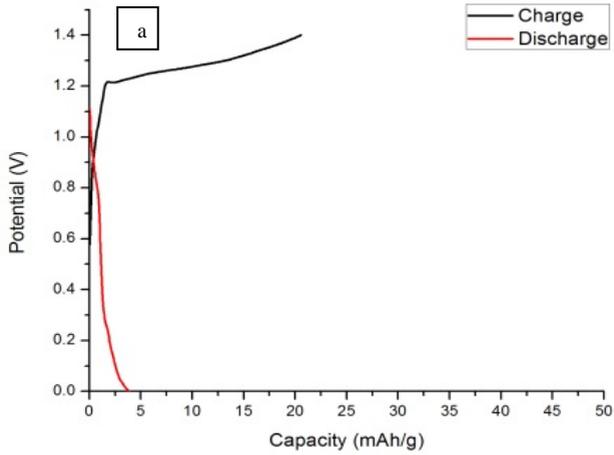
Pada pengujian *charge-discharge* digunakan peralatan Galvanostat Charge-Discharge tipe Neware. Pengujian tersebut bertujuan untuk mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan energi. Kapasitas energi atau muatan yang dihasilkan dari pengujian ini dinyatakan dalam satuan mAh/gram. Adapun data-data yang diperoleh dari pengujian *charge-discharge* berupa jumlah cycle, voltage, capacity, efficiency yang nantinya akan dikonversikan ke menjadi kurva kapasitas (mAh/g) – potensial (V).

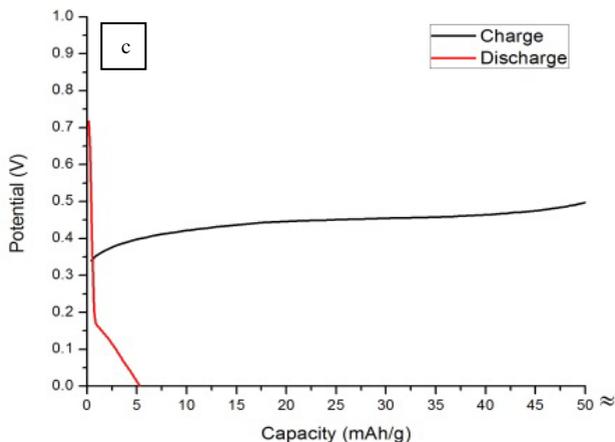
Dalam proses pengujian ini, anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dipasangkan dengan katoda LiFePO_4 yang berada pada larutan *aqueous* elektrolit 1M Li_2SO_4 pH 13 pada range voltase antara 0,01 - 1.4 V untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA dan range voltase antara 0,01 - 1 V untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 dan 15 wt.% PVA. Kemudian, sel juga menggunakan laju kapabilitas sebesar 1 C.

Tabel 4.5 Massa material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ untuk pengujian Charge-discharge.

	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$		
	5 wt.% PVA	10 wt.% PVA	15 wt.% PVA
Massa	57 mg	6 mg	3 mg

Pada tabel 4.5 jumlah massa material aktif yang digunakan dalam uji galvanostat charge-discharge ini dipasangkan dengan massa material dari katoda LiFePO_4 dalam perbandingan massa yang tidak terlalu jauh. Adapun pengujian galvanostat charge-discharge ini dilakukan sebanyak 50 *cycle*. Pada *cycle* pertama dilakukan analisa dari mengenai potensial dan kapasitas yang dialami oleh anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, sehingga terbentuk kurva kapasitas (mAh/g) - potensial (V) pada gambar 4.5.





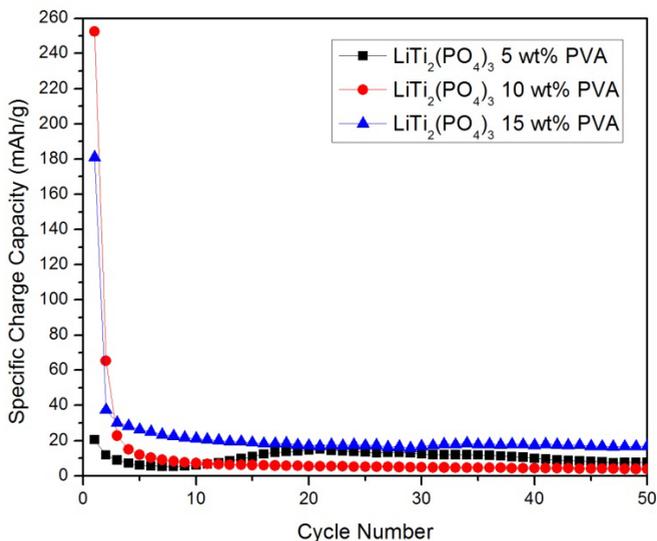
Gambar 4.5 Kurva *charge-discharge* sel a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA // LiFePO_4 150 °C b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA // LiFePO_4 200 °C c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA // LiFePO_4 175 °C untuk *cycle* pertama didalam larutan *aqueous* elektrolit Li_2SO_4 pH 13.

Dari gambar 4.5 dapat dilihat bahwa untuk menentukan kapasitas yang dihasilkan dengan memperhatikan kurva berwarna hitam (*charge*), pada kurva (a) gambar 4.5 ditampilkan untuk anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memiliki kapasitas sebesar 20,55 mAh/g. Anoda tersebut memiliki kapasitas yang paling kecil diantara yang anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ lainnya. hal ini disebabkan karena pada anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA terjadi aglomerasi dalam partikelnya, sehingga menurunkan konduktivitas ion. Aglomerasi ini sangat menghambat pada saat proses interkalasi/de-inkalasi ion Li^+ pada host. Selain itu, pada anoda ini juga terdapat fasa lain yang relatif lebih banyak bila dibandingkan dengan anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ lainnya. Efeknya kapasitas anoda menjadi relatif kecil.



Selanjutnya, pada kurva (b) gambar 4.5 untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA menampilkan terjadinya peningkatan kapasitas yang paling besar yaitu 252,4 mAh/g. Bila dikaitkan dari analisa XRD, memang pada anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA ini memiliki kemurnian yang paling tinggi. Hal ini tentu menandakan optimasi ion Li^+ dalam material tersebut semakin baik, sehingga sangat jelas anoda tersebut dapat memiliki kapasitas yang paling besar bila dibandingkan dengan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan penambahan konsentrasi PVA lainnya.

Pada kurva (c) gambar 4.5 untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA menampilkan kapasitas yang lebih besar daripada $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA, namun lebih kecil daripada $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA yaitu sebesar 181,03 mAh. Fenomena ini disebabkan karena untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA memiliki fasa lain yang relatif sedikit bila dibandingkan dengan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA, namun intensitas fasa lain yang lebih banyak bila dibandingkan dengan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA. Hal inilah yang menyebabkan nilai kapasitasnya menjadi lebih besar dari $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA dan lebih kecil dari $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA.



Gambar 4.6 Performa *Cycling* dari a) LiTi₂(PO₄)₃ 5 wt.% PVA b) LiTi₂(PO₄)₃ 10 wt.% PVA c) LiTi₂(PO₄)₃ 15 wt.% PVA untuk 50 *cycle* didalam larutan *aqueous* elektrolit Li₂SO₄ pH 13.

Selanjutnya, dari hasil pengujian charge-discharge dalam proses *cycle* 50 kali didapatkanlah kurva hubungan jumlah *cycle* vs *capacity* seperti pada gambar 4.6. Dalam rentang *cycle* tersebut, dapat dilihat kurva stabilitas anoda LiTi₂(PO₄)₃ selama bekerja. Dari ketiga kurva yang ditunjukkan pada gambar 4.6 dapat dilihat bahwa pada kurva anoda LiTi₂(PO₄)₃ 5 wt.% PVA memiliki kapasitas awal *cycle* sebesar 20,55 mAh/g dan kapasitas akhir *cycle* sebesar 7,71 mAh/g. Dengan proses perhitungan dari kedua nilai kapasitas tersebut, maka dapat dihasilkan bahwa penurunan stabilitas anoda LiTi₂(PO₄)₃ 5 wt.% sebesar 62,45 %.

Adapun untuk kurva anoda LiTi₂(PO₄)₃ 10 wt.% menunjukkan bahwa kapasitas awal *cycle* sebesar 252,4



mAh/g dan kapasitas akhir *cycle* sebesar 3,83 mAh/g, sehingga didapatkan bahwa penurunan stabilitas anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA sebesar 98,48 %.

Pada kurva anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% memiliki kapasitas awal *cycle* sebesar 181,03 mAh/g dan kapasitas akhir *cycle* sebesar 16,8 mAh/g. Dengan proses perhitungan dari kedua nilai kapasitas tersebut, maka dapat dihasilkan bahwa penurunan stabilitas anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA sebesar 90,72 %.

Fenomena ini menunjukkan bahwa dalam performa *cycle*, anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memiliki stabilitas yang lebih baik dibandingkan dengan anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi penambahan konsentrasi PVA lainnya. Hal ini terjadi karena anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memiliki ukuran partikel yang paling kecil dibandingkan dengan anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi penambahan konsentrasi PVA lain. Ukuran partikel yang semakin kecil ini sangat memberikan keleluasaan ion-ion Li^+ untuk mengalami interkalasi dan de-interkalasi secara kontinyu, sehingga laju stabilitas anoda menjadi lebih baik.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi penambahan konsentrasi polivinil alkohol (PVA) dapat disintesis dengan proses sol-gel.
2. Pengaruh penambahan konsentrasi polivinil alkohol (PVA) mengakibatkan ukuran kristal dan ukuran partikel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ menjadi lebih besar.
3. Penambahan konsentrasi polivinil alkohol (PVA) berpengaruh pada performa elektrokimia anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt% PVA dengan meningkatnya stabilitas dan nilai kinetik ion, serta anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10wt% PVA dengan kapasitas yang paling besar.

5.2 Saran

1. Pada saat proses sintesis, harap dipastikan proses pengadukan menjadi sangat homogen antar satu sama lain.
2. Proses pengujian charge-discharge dicoba dalam ruang vakum (*coin cell*) sehingga terjaga dari kontak dengan udara luar.
3. Perlu dicoba sintesis sol-gel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tanpa variasi penambahan konsentrasi PVA sehingga bisa didapatkan perbandingan lainnya.
4. Pengukuran konsentrasi polivinil alkohol seharusnya didasarkan pada $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, bukan pada larutan H_2O .



(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)



DAFTAR PUSTAKA

- Aaatiq Abderrahim, Michel Meetrier, Laurence Croguennec, Emmanuelle Suard. 2002. **“On the structure of $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ”**. Materials Chemistry 12 2971-2978
- Cui Yongli, Yuwan Hao, Wenjing Bao, Yueli Shi, Quanchao Zhuang, Yinghuai Qiang. 2012. **“Synthesis and Electrochemical Behavior of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as Anode Materials for Aqueous Rechargeable Lithium Batteries”**. The Electrochemical Society 160(1)A53-A59(2013)
- Fernandez Benny R. 2011. **“Makalah Sintesis Nanopartikel”**. Padang: Pascasarjana Universitas Andalas
- Fu L.J, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Tahm, R. Holze, H.Q. Wu. 2005. **“Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods”**. Progress in Materials Science 50(2005)881-928
- Hamidi Maziidah, Syafawati Nadiah Mohamed and Muhd Zu Azhan Yahya. 2012. **“Preparation And Characterization Of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ Conducting Electrolyte”**. Solid State Science and Technology Vol.1, No. 1 & 2 (2012) 82-87
- Kosova N.V., D.I. Osintsev, N.F. Uvarov, E.T. Devyatkina. 2005. **“Lithium Titanium Phosphate as Cathode, Anode, and Electrolyte for Lithium Rechargeable Batteries”**. Chemistry for Sustainable Development 13(2005)253-260
- Lu Chung-Hsin, Susanta Kumar Saha. 2000. **“Morphology and electrochemical properties of LiMn_2O_4 powders derived from sol-gel route”**. Materials Science & Engineering B 79(2001)247-250
- Luo Jia-Yan, Yong-Yao Xia. 2007. **“Aqueous Lithium-ion Battery $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with High Power**



- and Enrgy Densities as well as Superior Cycling Stability**". *Advanced Functional Materials* 17 3877-3884
- Nazar L.F, G. Goward, F. Leroux, M. Duncan, H. Huang, T. Kerr, J. Gaubicher. 2011. **"Nanostructured materials for energy storage"**. *Inorganic Materials* 3(2001)191-200
- Rondinini S., S. Ardizzzone, G. Cappelletti, A. Minguzzi, A. Vertova. 2009. **"Sol-Gel Synthesis"**. Milan: The University of Milan
- Shivashankaraiah R.B., H. Manjunatha, K.C. Mahesh, G.S. Suresh, T.V. Venkatesha. 2012. **"Electrochemichal Characterization of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as Anode Material for Aqueous Rechargeable Lithium Batteries"**. The Electrochemical Society 159(7)A1074-1082(2012)
- Song Min-Kyu, Soojin Park, Faisal M, Alamgir, Jaephil Cho, Meilin Liu. 2011. **"Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives"**. *Materials Science and Engineering R* 72(2011)203-252
- Takada Kazunori, Kenjiro Fujimoto, Taro Inada, Akihisa Kajiyama, Masaru Kouguchi, Shigeo Kondo, Mamoru Watanabe. 2002. **"Sol-gel preparation of Li^+ ion conductive thin film"**. *Applied Surface Science* 189(2002)300-306
- Takahashi Makoto, Keiko Yamauchi, Touru Yagi, Akira Nishiwaki, Koichi Wakita, Naoyuki Ohnishi, Kazutoshi Hotta, Ietaka Sahashi. 2003. **"Preparation and characterization of high-quality stoichiometric LiNbO_3 thick films prepared by the sol-gel method"**. *Thin Solid Films* 458(2204)108-113



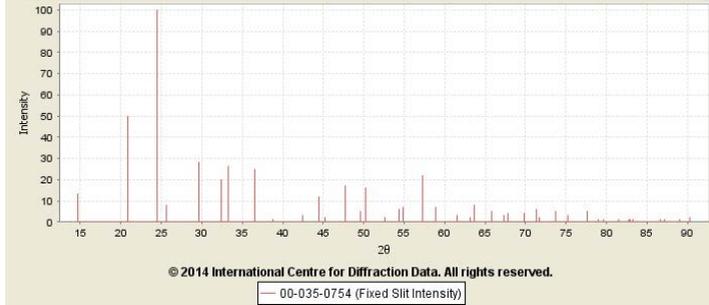
- Vijayan L. and G. Govindaraj. 2012. **“NASICON Materials: Structure and Electrical Properties”**. Kalapet, India: Department of Physics, Pondichery University
- Wang Haibo, Kelong Huang, Yuqun Zeng, Sai Yang, Liquan Chen. 2006. **“Electrochemical properties of TiP_2O_7 and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte”**. *Electrochimica Acta* 52(2007)3280-3285
- Wu Xian Ming, Xin Hai Li, Yun He Zhang, Ming Fei Xu, Ze Qiang He. 2003. **“Synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ by sol-gel technique”**. *Materials Letters* 58(2004)1227-1230
- Zhou Meng, Li Liu, Lanhua Yi, Zhenhua Yang, Sha Mao, Yunan Zou, Tingti Hu, Yang Yang, Bowen Shen, Xianyou Wang. 2013. **“Synthesis of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -acetylene black nanocomposites for lithium-ion batteries by the polyvynil alcohol assisted sol-gel method and ball-milling”**. *Power Source* S0378-7753(13)00140-7



(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)



Lampiran 1
Kartu JCPDS 35-0754 : $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$



2θ	d(Å)	Intensity	h	k	l	M1	M2	M3	*
14.6846	6.027360	13	0	1	2				
20.8435	4.258220	50m	1	0	4				
24.4914	3.631610	100	1	1	3				
25.5993	3.476890	8m	2	0	2				
29.6413	3.011330	28	0	2	4				
32.3942	2.761430	20	2	1	1				
33.2231	2.694400	26m	1	1	6				
36.5431	2.456870	25m	3	0	0				
38.8170	2.318020	1	1	2	5				
42.4210	2.129050	3m	2	2	0				
44.4808	2.035120	12m	2	2	3				
45.1509	2.006460	2m	3	1	2				
47.7187	1.904310	17m	1	3	4				



49.6117	1.835990	5	3	1	5				
50.2327	1.814740	16m	0	4	2				
52.5607	1.739710	2	0	0	12				
54.3634	1.686200	6m	1	3	7				
54.9136	1.670600	7	2	1	10				
57.2185	1.608660	22m	4	1	0				
58.8715	1.567370	7m	4	1	3				
61.5604	1.505200	3	0	4	8				
63.1535	1.471010	2	3	2	7				
63.6742	1.460230	8m	4	1	6				
65.7644	1.418790	5m	3	3	0				
67.3072	1.389970	3m	2	4	1				
67.7989	1.381080	4	4	2	2				
69.8101	1.346130	4	2	4	4				
71.3240	1.321230	6m	5	1	1				
71.7442	1.314520	2m	1	2	14				
73.7579	1.283530	5m	5	1	4				
75.2310	1.262010	3m	1	5	5				
77.6558	1.228550	5m	6	0	0				
79.0268	1.210640	1	3	3	9				
79.5593	1.203870	1	3	4	2				
81.4679	1.180420	1m	5	2	0				
82.7676	1.165150	1m	2	2	15				

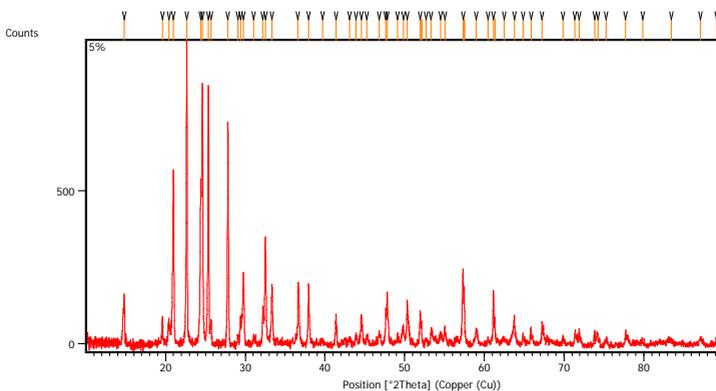


82.8786	1.163870	<1m	5	2	3				
83.2868	1.159200	<1m	0	4	14				
86.6524	1.122610	1m	1	6	1				
87.1428	1.117550	<1m	6	1	2				
89.0126	1.098850	1	1	6	4				
90.3328	1.086190	2	1	5	11				

Lampiran 2

Hasil Uji X-Ray Diffraction (XRD) Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

a. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt% PVA



Peak list

Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
14.8171	147.58	0.0836	5.97887	14.91
19.6255	76.25	0.1171	4.52350	7.70

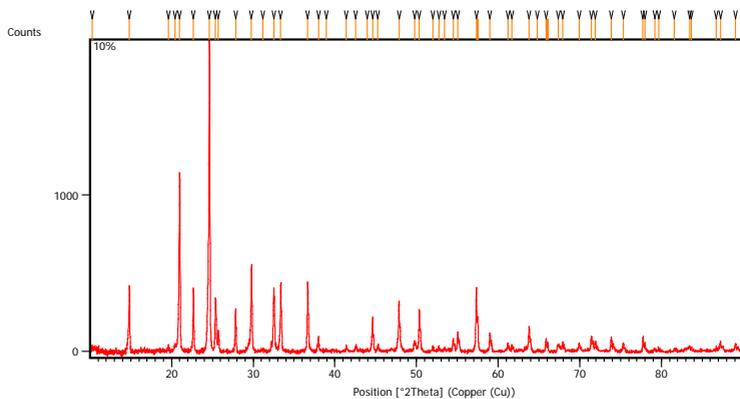


20.4113	68.68	0.1338	4.35111	6.94
20.9731	566.33	0.1338	4.23582	57.22
22.6668	989.73	0.1004	3.92299	100.00
24.3872	457.21	0.1004	3.65000	46.20
24.6282	798.48	0.1171	3.61482	80.68
25.3647	835.67	0.1338	3.51152	84.43
25.7144	80.02	0.1338	3.46455	8.08
27.8314	730.45	0.1171	3.20564	73.80
29.1161	30.93	0.1004	3.06706	3.12
29.3907	83.16	0.1004	3.03902	8.40
29.7478	218.49	0.1171	3.00335	22.08
31.0250	21.21	0.2676	2.88256	2.14
32.2040	116.70	0.0836	2.77967	11.79
32.5031	328.12	0.0836	2.75478	33.15
33.3358	181.29	0.1338	2.68784	18.32
36.6154	174.67	0.0836	2.45427	17.65
37.9570	198.22	0.0669	2.37056	20.03
39.6884	21.25	0.1004	2.27105	2.15
41.3913	74.09	0.0836	2.18146	7.49
43.1009	18.28	0.2676	2.09881	1.85
43.8832	27.81	0.1673	2.06319	2.81
44.6018	94.22	0.1004	2.03161	9.52
45.2577	26.72	0.1673	2.00368	2.70
46.7781	33.05	0.1338	1.94204	3.34
47.6498	118.83	0.0612	1.90695	12.01
47.8297	169.85	0.0669	1.90177	17.16
49.1228	33.39	0.1004	1.85469	3.37
49.8182	53.41	0.2007	1.83042	5.40
50.3213	142.78	0.0836	1.81330	14.43
51.9599	108.09	0.0816	1.75845	10.92
52.1271	62.36	0.0816	1.75755	6.30
52.7010	17.94	0.2448	1.73545	1.81
53.3265	39.83	0.1224	1.71656	4.02
54.5507	29.31	0.3264	1.68090	2.96



55.0639	58.35	0.1632	1.66644	5.90
57.3516	247.06	0.1428	1.60528	24.96
57.4783	192.55	0.1020	1.60602	19.45
58.9700	48.26	0.2448	1.56503	4.88
60.4947	17.49	0.2448	1.52918	1.77
61.1782	175.96	0.1020	1.51372	17.78
61.3455	85.71	0.0816	1.51375	8.66
62.4743	16.10	0.4896	1.48540	1.63
63.7665	85.37	0.0816	1.45837	8.63
64.8528	37.00	0.1224	1.43655	3.74
65.8492	57.25	0.1020	1.41720	5.78
67.2624	73.83	0.0816	1.39082	7.46
69.9005	26.50	0.2040	1.34464	2.68
71.3872	42.70	0.1224	1.32025	4.31

b. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt% PVA





Peak list

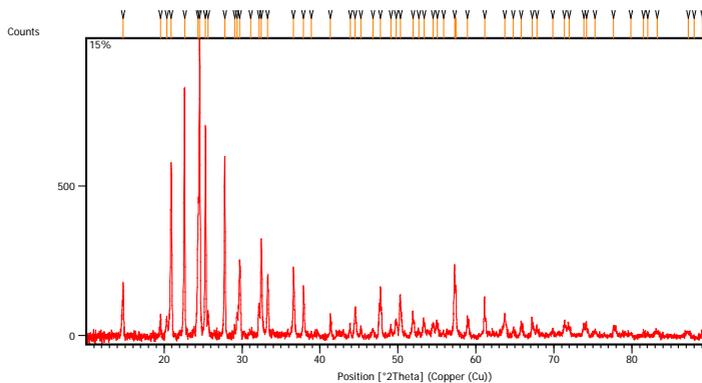
Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
10.2949	42.55	0.8029	8.59276	2.12
14.8423	419.09	0.0669	5.96877	20.90
19.6160	36.78	0.1338	4.52569	1.83
20.4210	41.50	0.2007	4.34905	2.07
20.9997	1130.99	0.1338	4.23049	56.40
22.6906	407.87	0.1004	3.91894	20.34
24.6340	2005.28	0.1171	3.61398	100.0
				0
25.3898	343.62	0.0836	3.50810	17.14
25.7323	142.94	0.1004	3.46218	7.13
27.8482	277.14	0.0836	3.20375	13.82
29.7856	544.45	0.0836	2.99962	27.15
31.2089	7.99	0.4015	2.86599	0.40
32.5198	384.53	0.1004	2.75339	19.18
33.3779	438.91	0.0836	2.68455	21.89
36.6754	443.12	0.0669	2.45040	22.10
37.9806	87.08	0.0836	2.36914	4.34
38.9500	18.03	0.1673	2.31238	0.90
41.4103	38.69	0.1004	2.18051	1.93
42.5737	36.98	0.1338	2.12357	1.84
43.9813	7.59	0.2007	2.05882	0.38
44.6195	219.46	0.0669	2.03085	10.94
45.2840	35.53	0.1338	2.00258	1.77
47.8604	315.16	0.0836	1.90062	15.72
49.7550	70.92	0.1004	1.83260	3.54
50.3489	271.70	0.0669	1.81237	13.55
51.9856	38.79	0.0669	1.75909	1.93
52.7390	33.87	0.1004	1.73572	1.69
53.4445	17.98	0.2007	1.71447	0.90



54.5210	81.39	0.1171	1.68313	4.06
55.0649	128.29	0.1171	1.66779	6.40
57.3507	382.01	0.1224	1.60530	19.05
57.5085	202.08	0.1020	1.60525	10.08
58.9837	116.21	0.1020	1.56469	5.80
61.1832	48.73	0.1428	1.51361	2.43
61.6800	37.70	0.1224	1.50260	1.88
63.8086	163.16	0.0816	1.45751	8.14
64.8238	9.14	0.4896	1.43712	0.46
65.8688	78.30	0.1020	1.41683	3.90
66.1055	57.21	0.0816	1.41584	2.85
67.3520	38.53	0.3264	1.38919	1.92
67.9099	56.88	0.1224	1.37913	2.84
69.9481	53.80	0.1224	1.34385	2.68
71.4422	99.79	0.1428	1.31937	4.98
71.9090	50.25	0.1224	1.31194	2.51
73.8639	82.20	0.0816	1.28198	4.10
75.3543	61.18	0.1020	1.26028	3.05
77.7475	101.62	0.0612	1.22736	5.07
77.9864	50.70	0.1224	1.22420	2.53
79.1748	25.53	0.1632	1.20878	1.27
79.6730	22.33	0.2448	1.20247	1.11



c. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt% PVA



Peak list

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
14.7529	167.48	0.0502	6.00473	17.34
19.5643	66.65	0.1338	4.53753	6.90
20.3547	62.56	0.1338	4.36307	6.48
20.9288	572.66	0.1673	4.24467	59.29
22.6341	846.86	0.1171	3.92859	87.68
24.3375	346.18	0.1004	3.65734	35.84
24.5747	965.91	0.1004	3.62257	100.00
25.3234	701.24	0.1171	3.51714	72.60
25.6650	85.02	0.1004	3.47111	8.80
27.7827	587.78	0.1338	3.21114	60.85
29.0607	38.89	0.0836	3.07277	4.03
29.3728	70.97	0.1004	3.04083	7.35
29.6937	249.08	0.0502	3.00870	25.79
31.0983	14.47	0.4015	2.87594	1.50
32.1841	109.80	0.1338	2.78135	11.37



32.4855	326.31	0.0669	2.75623	33.78
33.2871	184.82	0.1840	2.69166	19.13
36.6107	225.53	0.0836	2.45458	23.35
37.8946	153.58	0.0502	2.37432	15.90
38.9158	16.70	0.1004	2.31433	1.73
41.3313	64.94	0.1338	2.18449	6.72
43.8667	37.55	0.1004	2.06393	3.89
44.5333	88.46	0.2007	2.03458	9.16
45.2489	31.48	0.2007	2.00405	3.26
46.8075	24.23	0.2676	1.94089	2.51
47.7844	167.75	0.0836	1.90347	17.37
49.0796	36.75	0.1004	1.85623	3.80
49.7786	48.51	0.2007	1.83179	5.02
50.3108	129.19	0.0836	1.81365	13.37
51.9279	81.39	0.0669	1.76091	8.43
52.6950	11.94	0.2007	1.73707	1.24
53.3524	41.60	0.2676	1.71721	4.31
54.4935	35.21	0.2676	1.68392	3.65
55.0407	45.24	0.2007	1.66847	4.68
55.8487	16.75	0.2007	1.64623	1.73
57.2746	229.38	0.1224	1.60726	23.75
57.4541	164.48	0.0816	1.60664	17.03
58.9351	71.04	0.0816	1.56587	7.35
61.1312	131.81	0.0816	1.51477	13.65
63.7414	77.34	0.1632	1.45889	8.01
64.8094	19.91	0.4080	1.43740	2.06
65.8346	49.12	0.1224	1.41748	5.09
67.2010	65.92	0.0612	1.39194	6.82
67.8359	36.29	0.1224	1.38045	3.76
69.8787	20.50	0.2448	1.34501	2.12
71.3533	38.61	0.1632	1.32079	4.00
71.9434	26.91	0.3264	1.31140	2.79
73.8290	41.47	0.1632	1.28250	4.29
74.1922	43.38	0.1224	1.27712	4.49



75.3021

19.79

0.3264

1.26103

2.05

Lampiran 3

Perhitungan Ukuran Kristal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Ukuran kristal yang terbentuk pada sample $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ adalah sesuai dengan rumus Debye Scherrer yaitu :

$$B^2 = Bm^2 - Bs^2$$

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta}$$

Dimana :

D = Ukuran kristal (\AA)

λ = Panjang gelombang pengujian XRD
(1.54056 \AA)

B = Lebar setengah puncak dalam radian (*rad*)

θ = Posisi sudut terbentuknya puncak ($^\circ$)

a. Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt% PVA

Diketahui :

$$\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$$

$$Bm = 0.1171$$

$$\theta = 12.3141^\circ$$

Maka :

$$B^2 = Bm^2 - Bs^2$$

$$B^2 = 0.1171^2 - 0.000875^2$$

$$B = 0.117$$



$$Brad = \frac{B \times \pi}{180}$$

$$Brad = \frac{0.117 \times \pi}{180}$$

$$Brad = 0.00204268$$

Maka :

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{B \cos \theta}$$

$$D = \frac{0.9 \times 1.54056}{0.00204268 \times 0.97699}$$

$$D = 694.75 \text{ \AA}$$

b. Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10wt% PVA

Diketahui :

$$\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$$

$$B_m = 0.1171$$

$$\theta = 12.317^\circ$$

Maka :

$$B^2 = B_m^2 - B_s^2$$

$$B^2 = 0.1171^2 - 0.000875^2$$

$$B = 0.117$$

$$Brad = \frac{B \times \pi}{180}$$

$$Brad = \frac{0.117 \times \pi}{180}$$

$$Brad = 0.00204268$$



Maka :

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{B \cos \theta}$$

$$D = \frac{0.9 \times 1.54056}{0.00204268 \times 0.97698}$$

$$D = 694.76 \text{ \AA}$$

c. Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15wt% PVA

Diketahui :

$$\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$$

$$B_m = 0.1004$$

$$\theta = 12.2873^\circ$$

Maka :

$$B^2 = B_m^2 - B_s^2$$

$$B^2 = 0.1004^2 - 0.000875^2$$

$$B = 0.100396$$

$$B_{rad} = \frac{b \times \pi}{180}$$

$$B_{rad} = \frac{0.100396 \times \pi}{180}$$

$$B_{rad} = 0.0017513$$

Maka :

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{B \cos \theta}$$

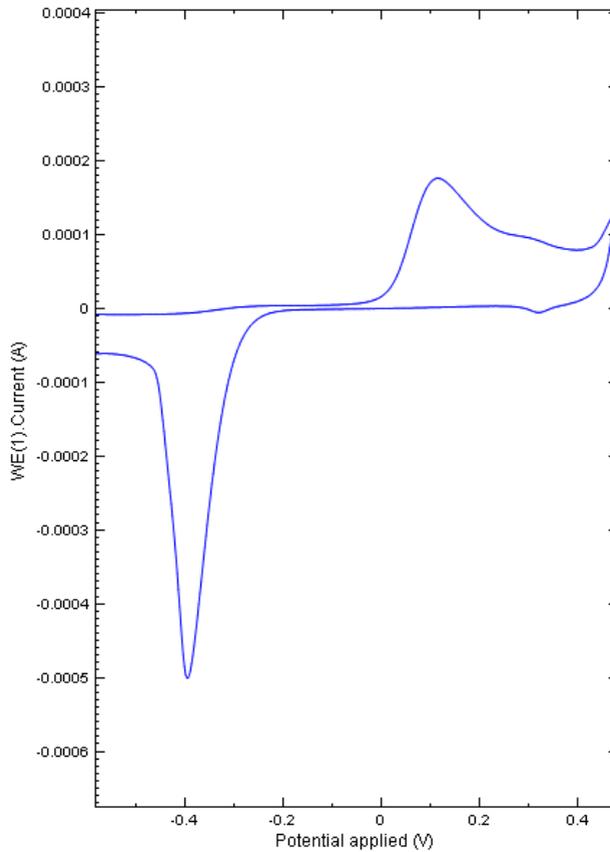
$$D = \frac{0.9 \times 1.54056}{0.0017513 \times 0.977}$$

$$D = 810.34 \text{ \AA}$$



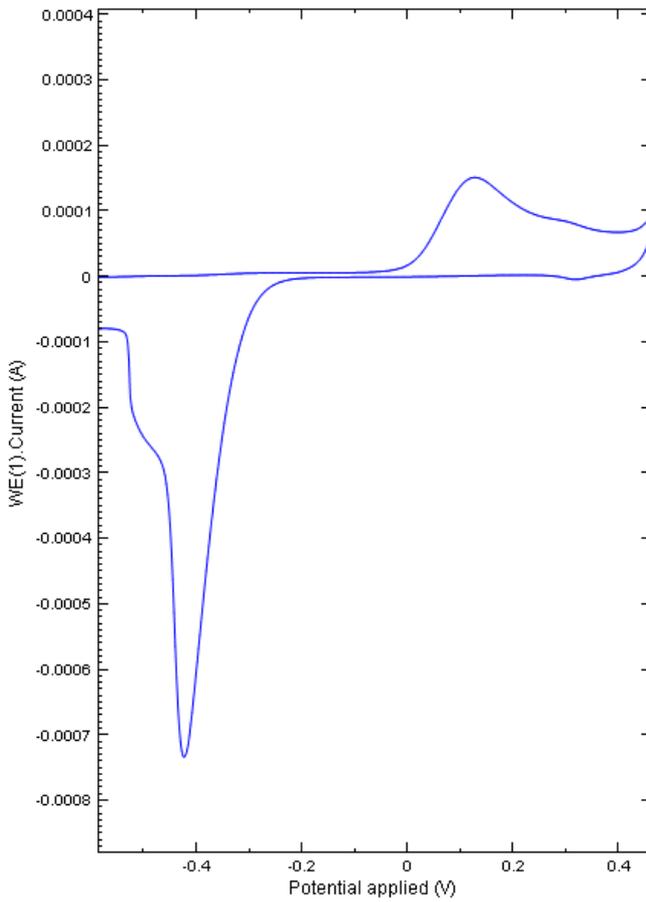
Lampiran 4 Hasil Uji Cyclic Voltammetry (CV)

a. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt% PVA



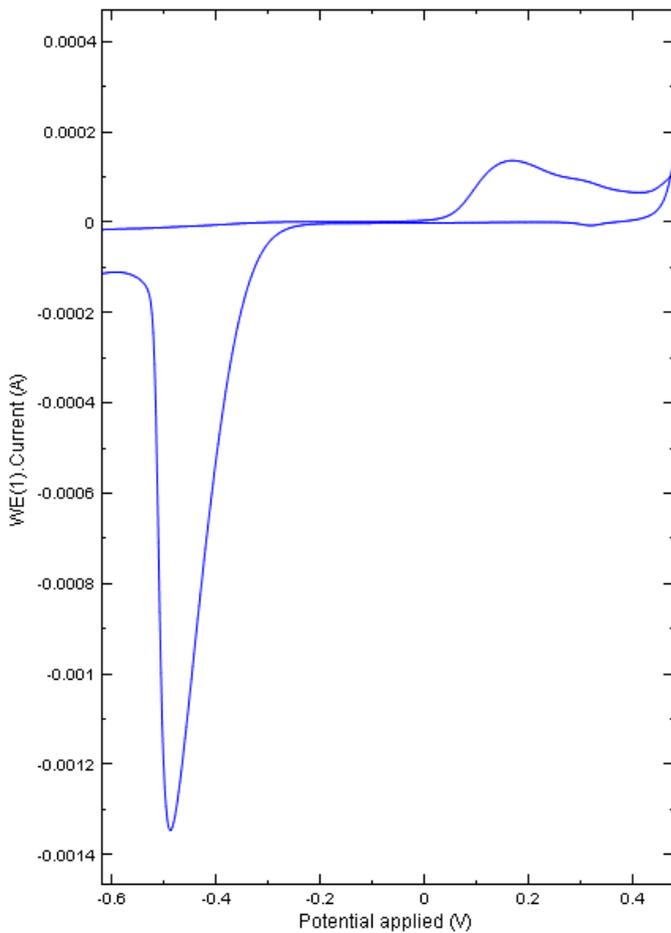


b. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt% PVA





c. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt% PVA





Lampiran 5

Hasil Uji Galvanostat Charge-Discharge

a. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt% PVA

Cycle No.	Total charge(mAh)	Discharge(mAh)
1	11,718	0.2181
2	0.6713	0.2156
3	0.5143	0.1921
4	0.4076	0.1708
5	0.3443	0.1529
6	0.3198	0.1544
7	0.3095	0.1573
8	0.3090	0.1648
9	0.3241	0.1790
10	0.3499	0.1994
11	0.3809	0.2225
12	0.4219	0.2487
13	0.4763	0.2924
14	0.5549	0.3341
15	0.6196	0.3900
16	0.7104	0.4379
17	0.7661	0.4586
18	0.7866	0.4739
19	0.8009	0.4801
20	0.8394	0.4621
21	0.8609	0.4428
22	0.8284	0.4350
23	0.8084	0.4260
24	0.7863	0.4322
25	0.7669	0.4357
26	0.7376	0.4330



27	0.7623	0.4399
28	0.7653	0.4433
29	0.7341	0.4444
30	0.7106	0.4384
31	0.6875	0.4299
32	0.6813	0.4235
33	0.6880	0.4191
34	0.6770	0.4142
35	0.6700	0.4069
36	0.6640	0.3987
37	0.6419	0.3822
38	0.6271	0.3654
39	0.6037	0.3330
40	0.5676	0.3152
41	0.5393	0.3081
42	0.5161	0.3002
43	0.4984	0.2913
44	0.4860	0.2846
45	0.4709	0.2758
46	0.4580	0.2629
47	0.4235	0.2542
48	0.4324	0.2556
49	0.4399	0.2545
50	0.4399	0.2509

b. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt% PVA

Cycle No.	Total charge(mAh)	Discharge(mAh)
1	1.51	0.1944
2	0.3920	0.0675
3	0.1368	0.0350
4	0.0897	0.0286



5	0.0726	0.0245
6	0.0619	0.0216
7	0.0548	0.0197
8	0.0496	0.0179
9	0.0460	0.0167
10	0.0431	0.0154
11	0.0409	0.0148
12	0.0397	0.0142
13	0.0383	0.0136
14	0.0375	0.0130
15	0.0367	0.0126
16	0.0359	0.0123
17	0.0353	0.0117
18	0.0345	0.0115
19	0.0339	0.0111
20	0.0331	0.0105
21	0.0325	0.0103
22	0.0322	0.0101
23	0.0320	0.0097
24	0.0314	0.0095
25	0.0312	0.0093
26	0.0312	0.0090
27	0.0304	0.0088
28	0.0298	0.0088
29	0.0294	0.0086
30	0.0290	0.0084
31	0.0286	0.0082
32	0.0284	0.0078
33	0.0280	0.0076
34	0.0278	0.0074
35	0.0272	0.0072
36	0.0268	0.0070



37	0.0268	0.0066
38	0.0266	0.0064
39	0.0262	0.0062
40	0.0262	0.0058
41	0.0258	0.0056
42	0.0254	0.0053
43	0.0254	0.0049
44	0.0250	0.0047
45	0.0244	0.0043
46	0.0240	0.0041
47	0.0240	0.0039
48	0.0236	0.0037
49	0.0232	0.0035
50	0.0230	0.0035

c. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt% PVA

Cycle No.	Total charge(mAh)	Discharge(mAh)
1	0.5431	0.0363
2	0.1126	0.0236
3	0.0911	0.0214
4	0.0851	0.0202
5	0.0787	0.0195
6	0.0751	0.0188
7	0.0704	0.0181
8	0.0676	0.0176
9	0.0649	0.0175
10	0.0636	0.0173
11	0.0616	0.0170
12	0.0606	0.0169
13	0.0583	0.0167
14	0.0584	0.0167



15	0.0565	0.0165
16	0.0552	0.0162
17	0.0550	0.0162
18	0.0555	0.0162
19	0.0525	0.0159
20	0.0518	0.0156
21	0.0503	0.0155
22	0.0528	0.0158
23	0.0515	0.0158
24	0.0529	0.0158
25	0.0518	0.0155
26	0.0524	0.0154
27	0.0491	0.0152
28	0.0495	0.0148
29	0.0476	0.0147
30	0.0509	0.0151
31	0.0517	0.0152
32	0.0536	0.0153
33	0.0534	0.0154
34	0.0554	0.0156
35	0.0534	0.0154
36	0.0537	0.0153
37	0.0531	0.0154
38	0.0542	0.0154
39	0.0534	0.0154
40	0.0523	0.0152
41	0.0536	0.0156
42	0.0531	0.0158
43	0.0522	0.0159
44	0.0525	0.0158
45	0.0504	0.0158
46	0.0501	0.0156



47	0.0496	0.0156
48	0.0499	0.0156
49	0.0501	0.0156
50	0.0504	0.0153



BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Ilham Azmy, dilahirkan di kota Tasikmalaya, 28 November 1991, merupakan putra bungsu dari dua bersaudara pasangan Bapak Bunbun Habudin dan Ibu Nunung Nurjanah. Penulis menempuh pendidikan formal TK hingga SMA dalam satu yayasan yang sama di Tasikmalaya, yaitu yayasan Al Muttaqin. Setelah lulus dari SMA Al Muttaqin tahun 2010, Penulis mengikuti jalur PMDK Bidik Misi dan diterima menjadi mahasiswa di Jurusan

Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS dan terdaftar secara administrasi dengan NRP. 2710 100 067.

Semasa kuliah, penulis aktif dalam berbagai organisasi kampus, keilmiahan, dan pernah menjadi asisten praktikum. Penulis menjadi asisten praktikum mata kuliah Fisika Dasar dan Kimia Analitik pada semester 4 dan 5. Dalam bidang organisasi, penulis pernah menjadi ketua umum Lembaga Dakwah Kampus JMMI ITS 2013-2014 dan ketua umum Lembaga Dakwah Jurusan Teknik Material dan Metalurgi 2012-2013. Penulis juga aktif dalam kegiatan keilmiahan serta kepemudaan, yang dibuktikan dengan beberapa kali menjuarai kompetisi di tingkat Nasional dan Internasional. Penulis juga pernah melaksanakan kerja praktek di PT. Komatsu Remanufacturing Asia menganalisa tentang *reusable* piston unit HD 785-7. Penulis menutup kuliah di kampus dengan Tugas Akhir berjudul “**Pengaruh Konsentrasi Polivinil Alkohol (PVA) Terhadap Performa Elektrokimia $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Hasil Proses Sol-Gel Sebagai Anoda Untuk Baterai Ion Lithium Tipe Aqueous Elektrolit**”.

Email : ilhamazmy@yahoo.co.id



**Laporan Tugas Akhir
Jurusan Teknik Material dan Metalurgi**

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)