TUGAS AKHIR – TL184834

PENGARUH VARIASI PENAMBAHAN LITHIUM FLUORIDE PADA $LiTi_2(PO_4)_3$ SEBAGAI SOLID ELECTROLYTE BATERAI ION LITHIUM

MUHAMMAD RIZAL AFIF
NRP. 02511540000129

Dosen Pembimbing:
Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng, Ph.D.
Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2019

TUGAS AKHIR – TL184834

PENGARUH VARIASI PENAMBAHAN LITHIUM FLUORIDE PADA $LiTi_2(PO_4)_3$ SEBAGAI SOLID ELECTROLYTE BATERAI ION LITHIUM

MUHAMMAD RIZAL AFIF
NRP. 02511540000129

Dosen Pembimbing:
Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng, Ph.D.
Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2019

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

FINAL PROJECT – TL184834

EFFECT OF VARIATION ON ADDITION OF LITHIUM FLUORIDE IN $LiTi_2(PO_4)_3$ AS SOLID ELECTROLYTE OF LITHIUM ION BATTERY

MUHAMMAD RIZAL AFIF
NRP 02511540000129

Advisors:
Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng, Ph.D.
Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

MATERIALS ENGINEERING DEPARTMENT
Faculty of Industrial Technology
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2019

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

PENGARUH VARIASI PENAMBAHAN LITHIUM FLUORIDE PADA $LiTi_2(PO_4)_3$ SEBAGAI SOLID ELECTROLYTE BATERAI ION LITHIUM

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada
Bidang Studi Material Inovatif
Program Studi S-1 Departemen Teknik Material
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

MUHAMMAD RIZAL AFIF
NRP. 02511540000129

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng, Ph.D. ..... (Pembimbing I)
2. Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T. ..... (Pembimbing II)

KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI, DAN PENDIDIKAN TINGGI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
SURABAYA
Juli 2019
DEPARTEMEN
TEKNIK MATERIAL

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

PENGARUH VARIASI PENAMBAHAN LITHIUM FLUORIDE PADA $LiTi_2(PO_4)_3$ SEBAGAI SOLID ELECTROLYTE BATERAI ION LITHIUM

Nama Mahasiswa : Muhammad Rizal Afif
NRP : 02511440000129
Departemen : Teknik Material
Pembimbing : Lukman Noerochim, ST, MSc.Eng, Ph.D.
Co-pembimbing : Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

Abstrak

Salah satu tantangan dalam penggunaan baterai saat ini adalah mudah terbakarnya komponen elektrolit. Solusi terkini yaitu menggunakan solid electrolyte. Pada penelitian ini dilakukan sintesis $LiTi_2(PO_4)_3$ (LTP) dengan variasi penambahan lithium fluoride (LiF) untuk mengetahui pengaruhnya terhadap morfologi dan performa material sebagai solid electrolyte. Penambahan LiF dilakukan dengan variasi 0%, 5% dan 10%wt dari LTP. Proses sintesis menggunakan metode wet solid state reaction dengan mencampurkan Li_2CO_3, TiO_2 dan $NH_4H_2PO_4$ kedalam ball mill. Kemudian dikalsinasi pada temperatur 900^oC selama 12 jam sebelum dan sesudah ditambahkan LiF. Hasil penelitian menunjukan bahwa terbentuk 2 fasa, yaitu fasa Nasicon ($LiTi_2(PO_4)_3$) dengan struktur rhombohedral dan fasa sekunder berupa fasa Olivine ($LiTiPO_5$) dengan struktur orthorombik pada penambahan 5% dan 10%wt LiF. Semakin besar konsentrasi LiF yang ditambahkan, maka volume sel menurun sedangkan ukuran kristal, ukuran partikel dan densitas material semakin besar. Begitu pula dengan morfologi material semakin homogen dan berbentuk segi empat sempurna yang menandakan nilai kristalitas meningkat. Nilai performa material terbaik didapatkan pada sampel LTP 2, penambahan LiF sebesar 10%wt, memiliki konduktivitas ionik tinggi sebesar 4,77 10^{-4} S cm^{-1} namun memiliki konduktivitas elektron rendah sebesar 7,24 10^{-6} S cm^{-1}.

Kata kunci: Solid Electrolyte, $LiTi_2(PO_4)_3$, LiF, Konduktivitas

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

EFFECT OF VARIATION ON ADDITION OF LITHIUM FLUORIDE IN $LiTi_2(PO_4)_3$ AS SOLID ELECTROLYTE OF LITHIUM ION BATTERY

Student's Name : MUHAMMAD RIZAL AFIF
NRP : 02511540000129
Department : Materials Engineering
Advisor Lecturer : Lukman Noerochim, ST, MSc.Eng, Ph.D
Co-advisor : Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

Abstract

One of the challenges in battery usage today is the flammable electrolyte. The latest solution is to use solid electrolyte. In this study, $LiTi_2(PO_4)_3$ (LTP) was synthesized by varying the addition of lithium fluoride (LiF) to determine its effect on the morphology and performance of the material as solid electrolyte. The addition of LiF is done with variations of 0%, 5% and 10%wt of LTP. The synthesis process uses wet solid state reaction method by mixing Li_2CO_3, TiO_2 and $NH_4H_2PO_4$ into a ball mill. Then calcined at 900^oC for 12 hours before and after LiF was added. The results showed that 2 phases were formed, namely Nasicon phase ($LiTi_2(PO_4)_3$) with rhombohedral structure and secondary phase in the form of Olivine phase ($LiTiPO_5$) with orthorombic structure at addition of 5% and 10%wt LiF. The greater the concentration of LiF added, the cell volume decreases while the crystallite size, particle size and material density increase. Similarly, the morphology of the material is increasingly homogeneous and more perfect rectangle indicating the value of crystallinity increases. The best material performance value is obtained in the sample LTP 2, with addition of 10%wt LiF, has high ionic conductivity at 4,77 10^{-4} S cm^{-1} but has a low electron conductivity at 7,24 10^{-6} S cm^{-1}.

Keywords: Solid Electrolyte, $LiTi_2(PO_4)_3$, LiF, Conductivity

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah Yang Maha Esa yang telah memberikan limpahan karunia, terang pikiran, kesehatan, keselamatan, dan semangat sehingga penulis dapat menyelesaikan seluruh rangkaian penyusunan laporan Tugas Akhir dengan judul *"***PENGARUH VARIASI PENAMBAHAN LITHIUM FLUORIDE PADA LITI$_2$(PO$_4$)$_3$ SEBAGAI SOLID ELECTROLYTE BATERAI ION LITHIUM***"*. Adapun laporan ini disusun dan diajukan untuk memenuhi sebagian persyaratan studi di Departemen Teknik Material FTI – Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya.

Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada seluruh pihak yang telah membantu penulis menyelesaikan Laporan Tugas Akhir ini, diantaranya:

1. Allah SWT berkat pertolongan dan bimbingan-Nya penulis dapat menyelesaikan Laporan Tugas Akhir.
2. Bapak Dr. Agung Purniawan, S.T., M.Eng., selaku Kepala Departemen Teknik Material.
3. Bapak Lukman Noerochim, ST, MSc.Eng, Ph.D., selaku pembimbing I Tugas Akhir yang telah membimbing, memberi saran dan arahan serta nasihat dalam pelaksanaan Tugas Akhir dan penyusunan Laporan Tugas Akhir.
4. Ibu Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T. selaku pembimbing II Tugas Akhir dan dosen wali yang telah membimbing, memberi saran dan arahan serta nasihat dalam pelaksanaan Tugas Akhir dan penyusunan Laporan Tugas Akhir.

Penulis menyadari jika laporan ini masih jauh dari sempurna, adanya saran dan kritik yang membangun dapat memberikan manfaat bagi penulis dan untuk studi selanjutnya. Demikian semoga laporan ini dapat memberikan informasi yang memadai bagi pembaca.

Surabaya, Juli 2019
Penulis

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....i
LEMBAR PENGESAHAN.....v
ABSTRAK.....vii
ABSTRACT.....ix
KATA PENGANTAR.....xi
DAFTAR ISI.....xiii
DAFTAR GAMBAR.....xv
DAFTAR TABEL.....xvii
BAB I PENDAHULUAN
1.1. Latar Belakang.....1
1.2. Rumusan Masalah.....2
1.3. Batasan Masalah.....2
1.4. Tujuan Penelitian.....2
1.5. Manfaat Penelitian.....3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA
2.1. Baterai.....5
2.2. Baterai Ion Lithium.....8
2.3. Elektrolit.....10
2.3.1. Elektrolit Cair.....11
2.3.2. Elektrolit Polimer.....12
2.3.3. Elektrolit Keramik.....13
2.4. Elektrolit NASICON.....13
2.5. *Lithium Carbonate* (Li_2CO_3).....15
2.6. *Titanium Dioxide* (TiO_2).....15
2.7. *Ammonium Dihydrogen Phosphate* ($NH_4H_2PO_4$).....16
2.8. *Lithium Fluoride* (LiF).....17
2.9. *Lithium Titanium Phosphate* (LTP).....17
2.10.Penelitian Sebelumnya.....18
BAB III METODE PENELITIAN
3.1. Diagram Alir Penelitian.....21
3.2. Alat dan Bahan.....22
3.2.1. Alat.....22
3.2.2. Bahan.....23

3.3. Variabel Penelitian 23
3.4. Prosedur Penelitian.....23
3.4.1. Sintesis Solid Electrolyte $LiTi_2(PO_4)_3$ 23
3.4.2. Pembuatan Pellet Solid Electrolyte $LiTi_2(PO_4)_3$.....23
3.5. Pengujian.....24
3.5.1. *X –ray Diffraction* (XRD) 24
3.5.2. *Scanning Electron Microscop*y (SEM).....26
3.5.3. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).....27
3.5.4. Pengujian Densitas 28
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN
4.1. Hasil Fasa dan Morfologi $LiTi_2(PO_4)_3$ 31
4.1.1. Hasil Fasa 31
4.1.2. Hasil Mofologi.....35
4.2. Hasil Performa $LiTi_2(PO_4)_3$.....37
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN
5.1. Kesimpulan 41
5.2. Saran.....42
DAFTAR PUSTAKA 43
LAMPIRAN.....43
UCAPAN TERIMA KASIH.....51
BIODATA PENULIS.....53

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Komponen Penyusun Sel Baterai.....6
Gambar 2.2 Proses *Discharge* pada Baterai 6
Gambar 2.3 Proses *Charge* pada Baterai 7
Gambar 2.4 Prinsip Kerja Baterai Ion Lithium.....9
Gambar 2.5 Struktur Kristal *Solid Electrolyte* NASICON 14
Gambar 2.6 Struktur Kristal (a) $LiTiPO_5$ dan (b) $LiTi_2(PO_4)_3$...17
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian 22
Gambar 3.2 Skema Kerja *X-Ray Diffraction* (XRD) 25
Gambar 3.3 Alat SEM 27
Gambar 3.4 Alat EIS.....28
Gambar 4.1 Hasil Karakterisasi XRD Sampel $LiTi_2(PO_4)_3$ 32
Gambar 4.2 Diagram Sub-solidus Li_2O-TiO_2-P_2O_5. 33
Gambar 4.3 Hasil Karakterisasi SEM LTP 0.....36
Gambar 4.4 Hasil Karakterisasi SEM LTP 1.....36
Gambar 4.5 Hasil Karakterisasi SEM LTP 2.....37
Gambar 4.6 Sampel Pengujian EIS.....38
Gambar 4.7 Kurva *Nyquist Plot* Sampel $LiTi_2(PO_4)_3$ 39

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Sifat Titanium Dioksida.....15
Tabel 2.2 Penelitian Sebelumnya 18
Tabel 3.1 Variabel Penelitian 23
Tabel 4.1 Persentase Komposisi Fasa Sampel.....34
Tabel 4.2 Perbandingan Parameter Kisi dan Volume Sel.....34
Tabel 4.3 Ukuran Kristal Sampel Sampel $LiTi_2(PO_4)_3$.....35
Tabel 4.4 Densitas Sampel $LiTi_2(PO_4)_3$.....37
Tabel 4.5 Nilai Konduktivitas Sampel $LiTi_2(PO_4)_3$.....40

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB I
PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Pada saat ini, era revolusi industri 4.0, perkembangan teknologi menjadi tolok ukur penting. Penyimpan energi menjadi kunci utama dalam berjalannya teknologi yang digunakan. Baterai menjadi salah satu pilihan penyimpan energi yang banyak digunakan dan lithium merupakan salah satu mineral yang sering digunakan sebagai baterai. Baterai berbahan dasar ion lithium banyak digunakan pada perangkat elektronik *portable* dan kendaraan elektrik. Sayangnya pemanfaatan lithium sebagai baterai terkandala dengan komponen larutan elektrolitnya yang mudah terbakar (Xiong, dkk., 2017). Hal tersebut menjadi permasalahan utama melihat dari sisi keamanan penggunaan baterai jenis lithium ini.

Perkembangan teknologi saat ini mengarah ke penggunaan baterai ion lithium dengan kondisi seluruh komponennya dalam keadaan *solid state* (Oh, dkk., 2016). Khususnya penggunaan *solid electrolyte* dapat meningkatkan performa serta keamanan pada baterai ion lithium. Elektrolit keramik oksida adalah material yang berpotensi sebagai *solid electrolyte* karena tingginya kestabilan kimianya terhadap lingkungan (Tatsumisago, dkk., 2014). *Solid electrolyte* jenis NASICON $LM_2(PO_4)_3$ menjadi pilihan baik karena tingginya konduktivitas ion, stabil terhadap udara dan biaya yang murah, khususnya $LiTi_2(PO_4)_3$ (Xiong, dkk., 2017).

Meskipun begitu penggunaan elektrolit keramik oksida terdapat kekurangan berupa tingginya resistivitas yang berbanding lurus dengan *interface* antara elektrolit dengan elektroda dan kurangnya stabilitas elektrokimia (Inaguma, dkk., 2018). Banyak penelitian telah dilakukan untuk meningkatkan performa $LiTi_2(PO_4)_3$. Subtitusi sebagian Ti^{4+} dengan unsur trivalent dan P^{5+} dengan unsur trivalent terbukti meningkatkan konsentrasi lithium pada fasa solid (Xu, dkk., 2013). Namun densitas elektrolit yang tinggi hanya didapatkan pada sintering temperatur tinggi dan

waktu lama. Variasi metode sintering telah dikembangkan untuk meningkatkan densitas dan menurunkan kemungkinan hilangnya lithium pada proses pembakaran temperature tinggi (Kosova, dkk., 2008). Metode sintering ini memiliki kekurangan karena susah dilakukan dan meningkatkan biaya pembuatan *solid electrolyte*.

Manipulasi lain yang dilakukan berupa penambahan lelehan material pada *solid electrolyte* yang akan mengurangi hilangnya lithium dan mempengaruhi densitasnya (Chen, dkk., 2014). Garam *Lithium Fluoride* (LiF) dapat menjadi opsi untuk dicampurkan pada pembuatan *solid electrolyte* karena memiliki sifat sebagai *densifying agent* (Kwatek & Nowinski, 2018). Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan variasi penambahan lelehan *Lithium Fluoride* (LiF) yang dapat meningkatkan performa *solid electrolyte* jenis NASICON $LiTi_2(PO_4)_3$.

1.2. Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini adalah :

1) Bagaimana pengaruh penambahan LiF terhadap fasa dan morfologi *solid electrolyte* $LiTi_2(PO_4)_3$?
2) Bagaimana pengaruh penambahan LiF terhadap performa *solid electrolyte* $LiTi_2(PO_4)_3$?

1.3. Batasan Masalah

Beberapa batasan masalah yang ditetapkan pada penelitian ini bertujuan agar penelitian yang dilakukan tidak melebar. Adapun batasan masalah yang dimaksud adalah sebagai berikut:

1) Bahan yang digunakan dalam penelitian ini dianggap memiliki pengotor rendah.
2) Temperatur yang digunakan dalam proses penelitian ini dianggap konstan.

1.4. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1) Mengetahui pengaruh penambahan LiF terhadap fasa dan morfologi *solid electrolyte* $LiTi_2(PO_4)_3$.

2) Mengetahui pengaruh penambahan LiF terhadap performa *solid electrolyte* $LiTi_2(PO_4)_3$.

1.5. Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah dapat dijadikan rujukan untuk penelitian selanjutnya guna meningkatkan performa baterai ion lithium dalam keadaan *solid state*. Penelitian ini juga bisa menjadi referensi dalam pembuatan baterai lithium yang aman untuk perangkat elektronik.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Baterai

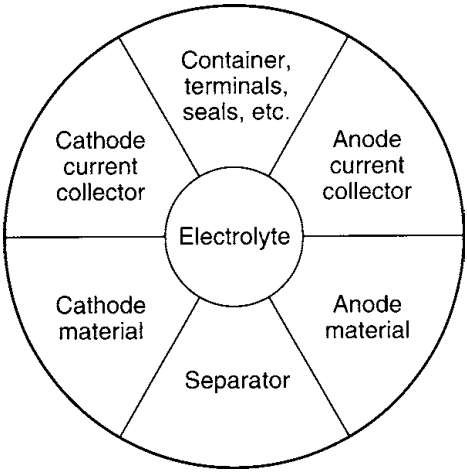
Baterai adalah sebuah alat yang mengubah energi kimia yang terkandung dalam suatu material aktif menjadi energi listrik melalui proses elektrokimia. Pada sebuah baterai isi ulang, proses pengisian dapat dilakukan secara berulang. Reaksi seperti ini melibatkan transfer elektron dari suatu material ke material lain melalui sirkuit listrik. Baterai tersusun atas beberapa sel kimia baik tersusun secara seri atau parallel tergantung dari tegangan dan kapasitas yang ingin dihasilkan. Sel baterai adalah unit terkecil dari suatu sistem proses elektrokimia yang terdiri dari elektroda, elektrolit, separator, wadah dan terminal/*current collector*. Pembagian komponen sel baterai terlihat dalam Gambar 2.1. Komponen terpenting menurut Reddy (2011) adalah:

1) Elektroda negatif / anoda, yaiu elektoda yang melepaskan elektron ke rangkaian luar serta mengalami proses oksidasi pada proses elektrokimia.
2) Elektroda positif / katoda, yaitu elektroda yang menerima elektron dari rangkaian luar serta mengalami proses reduksi pada proses elektrokimia.
3) Penghantar ion / elektrolit, yaitu media transfer ion yang bergerak dari anoda ke katoda dalam sel baterai saat penggunaan.

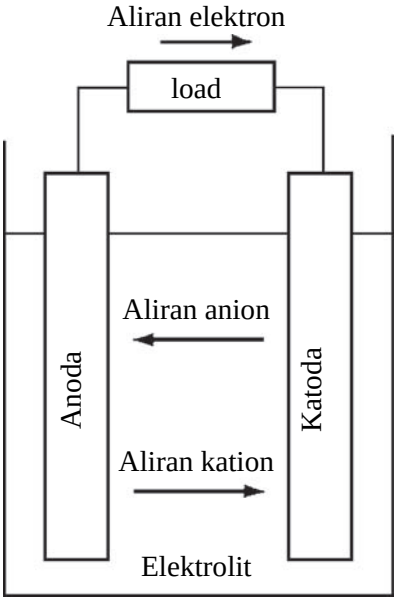
Kerja baterai secara umum dibagi menjadi dua tahap yaitu:

1) Discharge

Skema kerja selama proses *discharge* dapat dilihat pada Gambar 2.2. ketika satu sel terhubung pada suatu beban luar, elektron mengalir dari anoda, yang mengalami proses oksidasi, melalui beban luar menuju katoda. Pada katoda terjadi reaksi reduksi. Sirkuit listrik terpenuhi dengan mengalirnya anion dan kation menuju anoda dan katoda.



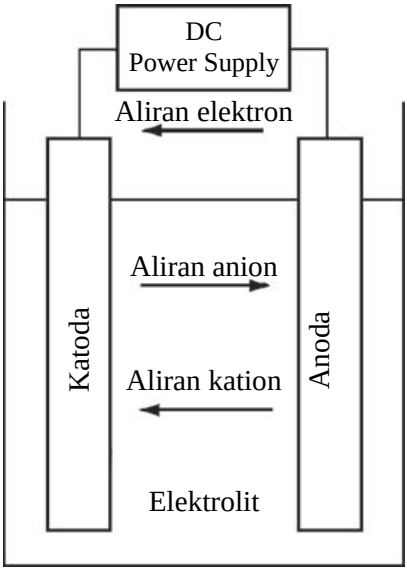
Gambar 2.1 Komponen Penyusun Sel Baterai (Reddy, 2011)



Gambar 2.2 Proses *Discharge* pada Baterai (Reddy, 2011)

2) Charge

Pada proses *charging* baterai sekunder, arus mengalir pada arah yang berlawanan pada saat proses *discharge*. Proses oksidasi terjadi pada elektroda positif dan reduksi terjadi pada elektroda negatif, seperti pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Proses *Charge* pada Baterai (Reddy, 2011)

Elektroda membutuhkan separator mekanis, jika tidak ada separator maka baterai akan mengalami arus pendek dan dapat hancur. Pada umumnya digunakan elektrolit cair karena konduktivitas ionik yang tinggi, tetapi elektrolit cair kurang stabil untuk mencegah kontak antar elektroda.

Berdasarkan kemampuan pakainya, baterai dapat dibedakan kedalam dua kategori yaitu:

1) Baterai Primer (*non-rechargeable*)

Baterai primer hanya digunakan dalam pemakaian sekali. Pada waktu baterai dipakai, material dari salah satu elektroda larut dalam elektrolit dan tidak dapat

dikembalikan dalam keadaan semula. Sehingga ketika keadaan baterai habis (*fully discharge*), baterai tidak dapat dipakai kembali. Beberapa contoh baterai jenis ini adalah baterai karbon, baterai alkalin dan baterai merkuri.

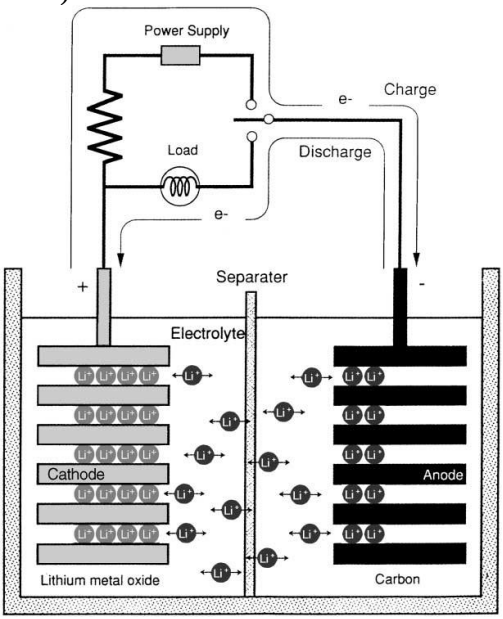
2) Baterai Sekunder (*rechargeable*)
Baterai sekunder adalah baterai yang dapat digunakan kembali dan dapat kembali dimuati. Kemampuan diisi ulang baterai sekunder bervariasi antara 100-500 siklus. Satu siklus adalah satu kali charging dan discharging. Bebrapa contoh baterai sekunder adalah baterai ion lithium, baterai Ni-Cd.

2.2. Baterai Ion Lithium

Baterai lithium diaggap sebagai penyimpanan energi yang efektif bersumber seperti dari matahari dan angin. Ketertarikan terhadap baterai berbasis lithium disebabkan karena memiliki densitas energi yang lebih besar dibandingkan sistem isi ulang yang lain. Kerapatan energi yang tinggi ini dihasilkan dari kemampuan untuk mencapai setidaknya 4V per sel, menggunakan *nonaqueous electrolyte*, yang pada umumnya untuk sistem yang menggunakan *aqueous electrolyte* hanya menghasilkan <2V (Martin dkk., 2011). Bagaimanapun juga, kemampuan baterai ion lithium, seperti *energy density*, *power capability*, *safety* dan *cost* dipengaruhi oleh sifat dan karakteristik komponen yang menyusun baterai tersebut.

Prinsip kerja baterai ion lithium yaitu energi disimpan dan dihasilkan dari reaksi kimia menjadi energi listrik. Cara kerja baterai ion lithium dapat dilihat pada Gambar 2.4. Selama proses *discharge*, ion lithium berpindah dari anoda menuju katoda melalui elektrolit. Bersamaan dengan itu, elektron berpindah dari anoda menuju katoda melalui sirkuit eksternal dan menghasilkan tenaga listrik. Proses ini terjadi secara spontan dikarenakan perbedaan potensial eletrokimia dari kedua elektroda. Selama proses *charging*, proses sebaliknya terjadi, dibantu oleh adanya medan

listik yang diberikan pada sistem, Ion lithium diekstraksi dari katoda menuju anoda sedangkan elektron mengalir menuju anoda melalui sirkuit eksternal. Baterai ion lithium pada umumnya menggunakan grafit sebagai elektroda negatif dan oksida logam transisi sebagai elektroda positif. Reaksi yang terlibat dalam proses *charge* dan *discharge* dijelaskan pada reaksi dibawah (Wakihara, 2001).



Gambar 2.4 Prinsip Kerja Baterai Ion Lithium (Wakihara, 2001)

Pada elektroda positif:

$LiMO_2 \leftrightarrow Li_{1-x}MO_2 + x\ Li^+ + x\ e^-$ .....(2.1)

Pada elektroda negatif:

$6C + x\ Li^+ + x\ e^- \leftrightarrow Li_xC_6$ .....(2.2)

Reaksi keseluruhan:

$6C + LiMO_2 \leftrightarrow Li_{1-x}MO_2 + Li_xC_6$ .....(2.3)

2.3. Elektrolit

Pada akhir 1950, elektrolit dikembangkan untuk memiliki stabilitas yang baik dengan logam lithium. Ini mengawali pengembangan baterai logam lithium, yang muncul pada 1970. Setelah kesulitan keamanan dengan baterai ion lithium yang dapat diisi ulang, baterai ion lithium, menggunakan karbon lithiated sebagai elektroda negatif maka industri baterai lithium-ion yang dapat diisi ulang muncul pada awal 1990.

Elektrolit cair dapat bervariasi pada skala pH alkalin, netral (atau sedikit asam), dan elektrolit asam kuat. Elektrolit alkali biasanya sangat kuat dengan nilai pH mendekati 13. Elektrolit netral umumnya terdiri dari garam asam dan basa kuat. Keberadaan karbon dioksida yang terlarut dalam larutan berair menggeser pH ke kondisi asam ringan. Perlu digaris bawahi bahwa *voltage window equilibrium* pada nilai sekitar 1,2 V sehingga penyerangan gas hidrogen dengan anoda lebih aktif daripada hidrogen. Termasuk penyerangan gas oksigen untuk katoda lebih aktif dari oksigen akan terjadi sampai batas tertentu bahkan di film pasif pada elektroda. Dengan demikian, banyak tantangan elektrolit cair berkaitan dengan masalah korosi anoda, gassing katoda dan cara mengendalikan reaksi-reaksi merusak ini. Pada baterai sekunder bahkan lebih susah karena peningkatan potensial dari kedua elektroda negatif dan positif selama proses pengisian.

Sementara baterai logam lithium tidak baik sebagai sel basah yang dapat diisi ulang, penggunaan padatan keramik atau kaca sebagai elektrolit konduktif ion lithium telah memungkinkan penggunaan logam lithium untuk menghasilkan baterai isi ulang dengan *cycle-life* tinggi, sebagian besar sebagai sel *thin film*. Reddy dalam bukunya *Linden's Handbook of Batteries 4th edition* (2011) memaparkan sifat yang harus dimiliki elektrolit guna dipakai dalam baterai anoda lithium, yaitu:

1) Elektrolit harus aprotik, yaitu tidak memiliki proton reaktif atau atom hidrogen.
2) Memiliki sifat fisik yang baik (tekanan uap rendah, stabil, tidak beracun, tidak mudah terbakar)

3) Memiliki konduktivitas ion yang baik.
4) Tidak reaktif dengan lithium (atau membentuk lapisan pelindung pada permukaan lithium, mencegah reaksi) dan katoda.

2.3.1. Elektrolit Cair

Berdasarkan lingkungan pemakaiannya, elektroda cair dapat dibedakan kedalam tiga kategori (Reddy, 2011) yaitu:

1) Elektrolit Alkalin

   Elektrolit alkalin digunakan dalam berbagai macam baterai primer dan sekunder. Contoh jenis baterai primer yang digunakan adalah baterai alkalin mangan-dioksida, oksida seng-perak dan seng-udara dan oksida seng-merkuri. Untuk sel sekunder menggunakan elektrolit alkalin termasuk hidrida logam nikel, nikel-kadmium, nikel-seng, dan nikel-hidrogen.

   Elektrolit alkali umumnya memiliki konduktivitas yang jauh lebih tinggi daripada elektrolit netral karena peningkatan konduktansi proton elektrolit. Elektrolit untuk baterai alkalin primer biasanya memiliki polimer pembentuk gel yang ditambahkan ke dalam larutan, meskipun sel-sel basah sebelumnya seperti sel Zn-air dan Zn-CuO menggunakan cairan tanpa gelasi. Polimer yang paling sering digunakan adalah natrium karboksimetilselulosa untuk mengubah elektrolit dari sel basah ke sel kering. Bahan ini masih digunakan dalam beberapa baterai alkalin, tetapi terdapat hambatan dikenakan oksidasi oleh katoda potensial tinggi. Elektrolit alkali sangat penting untuk baterai sekunder dan sering digunakan dalam sel basah yang dirancang khusus. *Overpotential* selama pengisian dapat menyebabkan penyerangan gas oksigen dengan elektroda positif oksida logam, yang sangat merusak agen gelasi polimer.

2) Elektrolit Netral
Jenis baterai utama yang menggunakan elektrolit netral atau sedikit asam adalah baterai Leclanche atau carbonzinc. Ada dua versi utama sel ini, yaitu elektrolit Leclanché, yang merupakan kombinasi dari seng klorida dan garam amonium klorida yang dilarutkan dalam air, dan seng klorida yang dilarutkan dalam air dengan sejumlah kecil amonium klorida. Elektrolit Leclanche yang khas mengandung sekitar 26% NH_4Cl, 9% $ZnCl_2$, dan 65% air, sedangkan elektrolit seng klorida yang khas mengandung sekitar 30–40% $ZnCl_2$ dan 60–70% air. Sejumlah kecil inhibitor korosi juga biasanya terkandung dalam elektrolit untuk pengendapan akhir pada permukaan seng.

3) Elektrolit Asam
Elektrolit utama dalam kategori ini adalah asam sulfat, yang, meskipun memiliki sejarah panjang dalam baterai, sekarang terutama digunakan dalam asam timbal atau lebih baru dalam sel asam-timbal-karbon. Dapat dikatakan bahwa elektrolit ini adalah yang paling penting karena penggunaan yang meluas dari jenis baterai ini dan kepentingan ekonomi di seluruh dunia. Sel timbal-asam ditemukan pada 1859 oleh Gaston Planté dan menggunakan asam sulfat encer yang saat ini biasanya tetap pada konstruksi sel pada konsentrasi 37% berat dalam kondisi terisi penuh. Kadang-kadang asam lain juga digunakan untuk jenis baterai asam. Seperti, elektrolit HBF_4 telah digunakan dengan elektroda timbal / timbal dioksida.

2.3.2. Elektrolit Polimer

Elektrolit yang awalnya digunakan adalah polimer polietilena oksida sederhana dengan garam dilarutkan seperti LiClO4. Tidak ada pelarut yang digunakan, tetapi jumlah garam yang besar dilarutkan karena energi interaksi yang besar dari oksigen oktan dalam polimer dengan ion-ion lithium. Sedangkan

anion diyakini terisolasi dari ion lithium. Sayangnya, konduktivitas elektrolit ini terlalu rendah pada temperatur kamar untuk digunakan dalam baterai praktis (dari urutan 10^{-7} S/cm). Banyak upaya dilakukan untuk meningkatkan konduktivitas, termasuk pelarutan "plasticizer" seperti ethylene atau propylene carbonate dan modifikasi backbone, termasuk isomerisasi. Sayangnya, metode yang meningkatkan konduktivitas juga menurunkan sifat mekaniknya. Solusi praktis untuk masalah-masalah ini belum ditemukan. Pengembangan yang masih dilakukan adalah kemungkinan menggunakan logam lithium sebagai bahan anoda, yang akan memberikan kepadatan energi yang tinggi dan energi khusus ke sel. Salah satu pengembangan yang lebih baru adalah pembuatan *graft block* dari berbagai jenis polimer sehingga satu jenis memberikan konduktivitas sementara yang lain memberikan kekuatan.

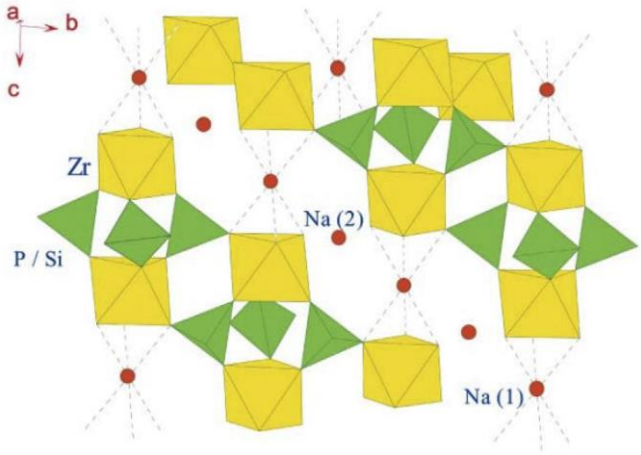
2.3.3. Elektrolit Keramik

Elektrolit jenis ini telah digunakan terutama dalam baterai thin film (sekitar 10 μm). Kaca fosfor oxysulfides digunakan untuk voltase rendah seperti Li/TiS_2, yang memberikan ribuan siklus meskipun tidak ada elektrolit cair. Panjang jalur yang pendek dan karakteristik difusi yang baik dari bahan katoda memungkinkan siklus dengan sedikit loss pada thin film ini. Fasa elektrolit dibuat oleh RF magnetron sputtering dan memiliki konduktivitas sekitar 10^{-3} S/cm. Dalam perkembangannya banyak elektrolit jenis ini dikembangkan, seperti LISICON, NASICON, LIPON, Garnet type, Perovskite, dll.

2.4. Elektrolit NASICON

NASICON berasal dari sodium super *ion conductor* dengan formula $NaM_2(PO_4)_3$ dimana M merupakan kation. Elektrolit tipe NASICON memiliki struktur kristal rhombohedral R-3c dengan. Namun terkadang memiliki struktur kristal monoklinik, orthorhombic dan triklinik dikarenakan struktur mengalami sedikit distorsi tergantung dari komposisi, lingkungan dan temperatur yang digunakan untuk sintesis. Terdapat banyak pengembangan

elektrolit berjenis ini, khususnya dalam subtitusi zat penyusun. Struktur rhombohedral $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ditunjukkan pada Gambar 2.5 dimana XO_4 (PO_4 atau SiO_4) tetrahedron dan MO_6 (ZrO_6) oktahedron terhubung satu sama lain untuk membentuk kerangka 3D dan jalur untuk difusi ion dibagi oleh tetrahedron dan octahedron.



Gambar 2.5 Struktur Kristal *Solid Electrolyte* NASICON (Zheng, dkk., 2018)

Sesaat setelah NASICON ditemukan, lithium digunakan sebagai subtitusi sodium berperan sebagai *charge carrier*. Contoh elektrolit tipe NASICON Lithium adalah $LiZr_2(PO_4)_3$, dengan mensubtitusi ion natrium dengan ion lithium. Meskipun begitu jenis ini memiliki konduktivitas ion yang jauh lebih rendah dibanding $NaZr_2(PO_4)_3$ (Sudreau, dkk., 1989).

Menurut Aono (1994) elektrolit NASICON dengan rumus $LiM_2(PO_4)_3$ (M = Ge, Ti, Hf) dimana $LiTi_2(PO_4)_3$ memiliki energi aktivasi terendah dan konduktivitas tertinggi dibandingkan elektrolit NASICON lain. Elektrolit dengan rumus ini yang paling baik untuk difusi ion lithium meskipun konduktivitasnya masih rendah karena kurangnya kemampuan untuk disintering.

Meningkatkan performa elektrolit ini dapat dilakukan dengan mengurangi porositas hingga dapat mencapai konduktivitas ion lebih tinggi dari 10^{-4} S cm^{-1} pada temperatur ruang (Zheng, dkk., 2018). Peningkatan konduktivitas ion batas butir terjadi karena penurunan porositas dan penurunan energi aktivasi, beriringan dengan peningkatan konduktivitas ion keseluruhan.

2.5. *Lithium Carbonate* (Li_2CO_3)

Karakteristik dari *lithium carbonate* diantaranya adalah serbuk berwarna putih, memiliki titik lebur pada 720^oC, densitas sebesar 2,1 g/cm^3, massa molar 73.89 g/mol, terurai pada suhu 1200^oC, dan indeks refraksi 1.428. Bersifat *hygroscopis*, mampu menyerap H_2O dari lingkungan, memiliki toksisitas rendah. Kegunaan dalam pembuatan keramik dan gelas. Lithium karbonat digunakan sebagai katalis dan sebagai lapisan untuk menyatukan elektroda, sedangkan dalam medis sebagai anti depresan (Sigma-Aldrich, 2016).

2.6. *Titanium Dioxide* (TiO_2)

Titanium (IV) dioksida merupakan oksida logam titanium yang berwarna putih yang sifatnya tidak berbau, tidak beracun, aman untuk lingkungan, stabil terhadap fotokorosi, dan *inert*. TiO_2 memiliki sifat kelarutan baik dalam H_2O, HCl, HNO_3 serta larut dalam campuran alkali hIdrogen sulfat, alkali hidroksida dan alkali karbonat (O'neil, 2001). Sifat TiO_2 ditunjukan pada Tabel 2.1

Tabel 2.1 Sifat Titanium Dioksida (Sciencelab, 2001)

Sifat	Keterangan
Bentuk fisik	Bubuk padatan
Berat molekul	79,90 g/mol
Warna	Putih
Titik didih	2750^oC
Titik leleh	1855^oC
Stabilitas	Produk stabil
Korosivitas	Tidak korosif

TiO_2 dibuat dari *ilmenite* dan rutil, yang menghasilkan dua bentuk alotropi atau bentuk struktur kristal yang berbeda dari unsur yang sama, yaitu anatase dan rutil. TiO_2 memiliki tiga fasa polimorpik yaitu *rutile* (tetragonal, 4,120 g/cm^3), *anatase* (tetragonal, 3,894 g/cm^3), dan *brookite* (4,120 g/cm^3 orthorombik). Fasa anatase dan rutil memiliki struktur kristal tetragonal, namum memiliki perbedaan grup ruang (*space group*). Anatase memiliki grup ruang IA_1/amd dengan empat unit dalam satu unit sel dan rutile memiliki $P4_2$/mnm dengan dua unit TiO_2 dalam satu unit sel (Zhang dkk., 1999).

Sel satuan pada rutil adalah tetragonal dengan atom-atom logam terletak pada sudut-sudutnya. Struktur rutil dari TiO_2 pada umumnya dapat digambarkan sebagai suatu distorsi barisan oksida heksagonal tertutup dengan setengah dari oktahedral diduduki oleh atom Ti. Struktur brokit dari TiO_2 mengkristal dalam struktur orthorombik, yang memiliki simetri yang polimorf (memiliki struktur kristal yang tidak teratur) dan akan berubah menjadi fasa rutil pada temperatur sekitar 750°C (Chen., dkk. 2008).

Fasa *brookite* sangat jarang terjadi dalam fasa TiO_2, fasa *brookite* terjadi pada temperatur 200°C dengan densitas sebesar 4,133 gram/cm^3 dan memiliki empat molekul titania dengan unsur titanium memiliki empat ion positif serta dua ion negatif dari oksigen. Fasa *brookite* memiliki kestabilan pada temperatur 200°C sampai 400°C, dan fasa ini tidak terbentuk sama sekali pada temperatur 600°C sampai 800°C (Bakardjieva dkk*l*., 2006)

2.7. *Ammonium Dihydrogen Phosphate* ($NH_4H_2PO_4$)

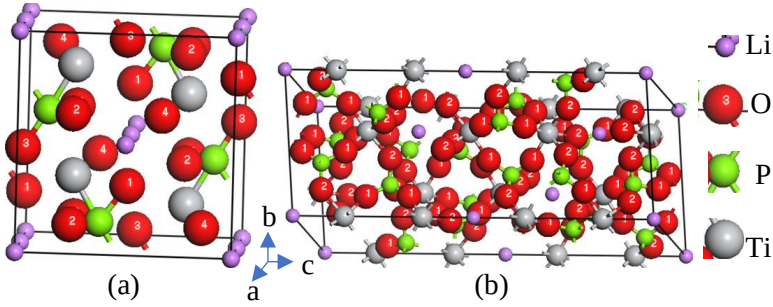
Sifat-sifat umum dari *Ammonium Dihydrogen Phosphate* adalah sebagai berikut berbentuk kristal granular, memiliki berat molekul 132 g/mol, densitas 1,619 g/ml, titik leleh 155 ^{o}C, mudah larut dalam air, aseton dan alkohol. Selain itu, *Ammonium Dihydrogen Phosphate* memiliki kelarutan dalam air 690 g/l (20 °C), bulk density sebesar 800 - 1000 kg/m^3, tidak berbau (Sigma-Aldrich, 2016).

2.8. *Lithium Fluoride* (LiF)

Sifat-sifat umum dari *2.8. Lithium Fluoride* adalah sebagai berikut berbentuk serbuk atau bongkahan, memiliki berat molekul 25.94 g/mol, densitas 2,64 g/ml, titik leleh 845°C, titik didih 1673 ^{o}C mudah larut dalam larutan asam. Selain itu, *Ammonium Dihydrogen Phosphate* memiliki kelarutan dalam air 0,3 g/l (20 °C), tidak berbau (Sigma-Aldrich, 2016).

2.9. *Lithium Titanium Phosphate* (LTP)

Lithium Titanium Phosphate (LTP) adalah material yang telah dipelajari sebagai elektroda maupun *solid electrolyte* baterai ion lithium. LTP sebagai *solid electrolyte* telah dipelajari sejak tahun 1983 (Chun & Xiang, 1983). LTP memiliki dua tipe utama yaitu tipe yang memiliki struktur *orthorhombric* seperti $LiTiPO_5$ atau $Li_{1,5}Ti_2(PO_4)_3$ dan *rhombohedral* $LiTi_2(PO_4)_3$ (Kee dkk., 2015). Sejak penemuannya, kemajuan besar telah dibuat dalam meningkatkan dan memahami struktur, kinerja elektrokimia dan teknis sintesis LTP.



Gambar 2.6 Struktur Kristal (a) $LiTiPO_5$ dan (b) $LiTi_2(PO_4)_3$ (Chen dkk., 2011)

$LiTi_2(PO_4)_3$ menarik banyak perhatian karena memiliki aktivasi energi yang rendah, konduktivitas ionik yang tinggi sehingga paling tepat digunakan sebagai difusi ion Lithium

dibandingkan tipe NASICON lainnya (Zheng, dkk., 2018). $LiTi_2(PO_4)_3$ memiliki struktur NASICON dengan *space group rhombohedral* R-3c dan parameter kisi a dan c adalah 8,511 dan 20,843 Å. Sementara $LiTiPO_5$ memiliki struktur *olivine* dengan *space group orthorhombic* Pnma dan parameter kisi a, b dan c masing- masing adalah 7,406, 6,379 dan 7,238 Å. Struktur kristal $LiTi_2(PO_4)_3$ dan $LiTiPO_5$ ditunjukkan pada Gambar 2.6. Atom lithium terletak di rongga intersisial dari kerangka struktur, membentuk rantai tak terbatas sepanjang sumbu c dalam bidang a-c secara bergantian.

Menurut Kosova dkk (2005), proses sintesis LTP melibatkan 3 senyawa utama yaitu Li_2O, TiO_2 dan P_2O_5. Reaksi ketiga senyawa tersebut dapat membentuk baik fasa olivine maupun NASICON tergantung dari stokiometri reaksi yang digunakan. Pada penelitian ini penggunaan Li_2CO_3, TiO_2 dan $NH_4H_2PO_4$ stokiometri yang digunakan berdasarkan reaksi dibawah ini (Cui dkk., 2013)

$$0.5\ Li_2CO_3 + 2\ TiO_2 + 3\ NH_4H_2PO_4 \rightarrow LiTi_2(PO_4)_3 + 3\ NH_3 + 4.5\ H_2O + 0.5\ CO_2 \quad (2.4)$$

2.10. Penelitian Sebelumnya

Tabel 2.2 Penelitian Sebelumnya

Peneliti	Metode	Hasil
Kai C., Yang S., Yibo Z., Yuanhua L., Ce W.N. (2014)	Sintesis komposit elektroda $LiCoO_2$ dengan $LiBO_2$ dan LiF (perbandingan massa 2:1). Perbandingan molar LiBO2:LiF 0,44:0,56. Sintering 950 ^oC selama 90 menit.	Densitas meningkat hingga 92%. 96% dari pellet aktif berperan sebagai elektroda.
Gregorio F.O., Maria C.L., Pedro	Sintesis $LiTi_2(PO_4)_3$ doping kalsium dan besi menggunakan metode sol-	Doping Fe^{3+} dan Ca^{2+} meningkatkan konsentrasi ion

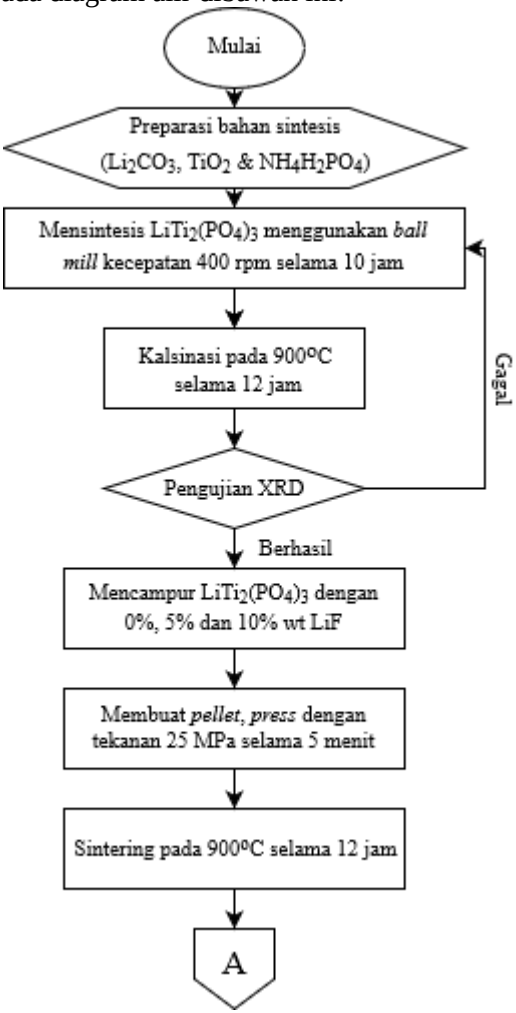
L., Candela V.A., Jose L.T. (2013)	gel. LiH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, $Fe(NO_3)_3$ dan $CaHPO_4$ dilarutkan dalam aquades. Larutan kedua berupa titanium isopropoxide dalam ethanol. Kedua larutan dicampurkan demi tetes lalu dipanaskan hingga seluruh cairan menguap. Padatan di anneal pada 750 ^oC selama 10 jam.	Lithium dan meningkatkan konduktivitas ion dari 1,25 10^{-6} S cm^{-1} menjadi 5,2 10^{-4} S cm^{-1} pada Temperature 100 ^oC.
Kwatek K., Nowinski J.L. (2016)	Sintesis $LiTi_2(PO_4)_3$ dan $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti1,7(PO_4)_3$ menggunakan metode solid state reaction. Anneal pada 900 ^oC selama 10 jam. Hasil sintesis dicampurkan dengan 1-butyl–3-methylimidazolium tetrafluoroborate. Sampel dalam bentuk pellet	Konduktivitas ion mencapai 1,59 10^{-4} S cm^{-1} untuk LTP 10%wt [BMIM] $[BF_4]$ dan 2,62 10-4 S cm-1 untuk LATP 10%wt [BMIM] $[BF_4]$
Lilong X., Zaihuang R., Youlong X., Shengchun M., Pei L., Mengting S. (2017)	Sintesis $LiTi_2(PO_4)_3$ dengan variasi penambahan LiF sebagai lelehan, menggunakan metode solid state reaction. Pre-Kalsinasi pada 400 ^oC selama 6 jam dan kalsinasi pada 900 ^oC selama 12 jam.	Lelehan LiF meningkatkan kristalinitas dan mengurangi voids. Densitas meningkat hingga 95% dan menghasilkan nilai konduktivitas tertinggi 2,318 10^{-4} S cm^{-1}.

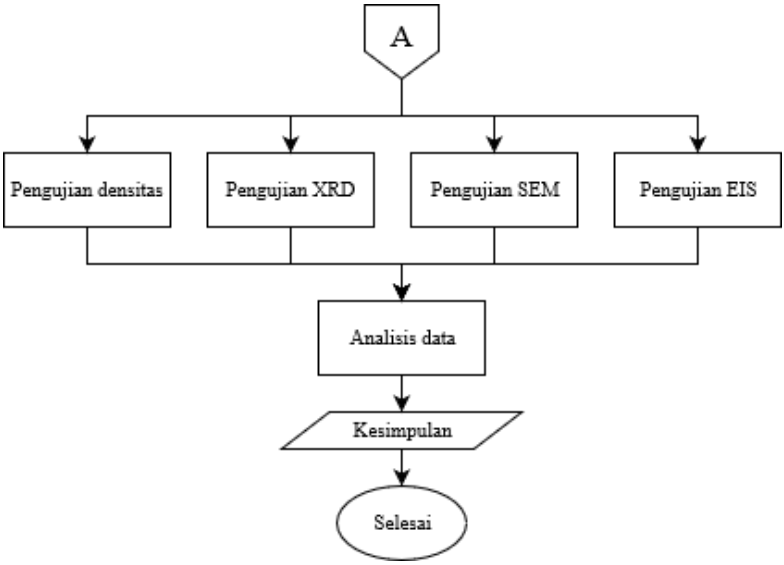
(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB III
METODE PENELITIAN

3.1. Diagram Alir Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan sesuai dengan tahapan yang ditunjukkan pada diagram alir dibawah ini:





Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

3.2. Alat dan Bahan

3.2.1. Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

1) Neraca Analitik (Digital), digunakan untuk menimbang massa bahan.
2) *Ball mill*, digunakan untuk menghaluskan partikel dan melakukan *solid state reaction*.
3) *Furnace*, digunakan untuk proses kalsinasi dan sintering.
4) *Crucible*, digunakan untuk tempat sample pada proses kalsinasi dan sintering.
5) Alat *Press*, digunakan untuk pembuatan sampel berbentuk *pellet*.
6) XRD (*X-ray Diffraction*), digunakan untuk mengetahui senyawa senyawa yang terdapat dalam hasil sintesis $LiTi_2(PO_4)_3$.
7) SEM (*Scaning Electron Microscope*), digunakan untuk menganalisis ukuran dan morfologi hasil $LiTi_2(PO_4)_3$.

8) EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*), digunakan untuk menganalisis impedansi $LiTi_2(PO_4)_3$.

3.2.2. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

1) Lithium Fluorida LiF
2) Lithium Karbonat Li_2CO_3
3) Titanium Oksida TiO_2
4) Amonium Dihidrogen Fosfat $NH_4H_2PO_4$
5) Metanol CH_3OH

3.3. Variabel Penelitian

Pada penelitian ini terdapat 4 sampel yang akan disintesis yaitu LTP murni (tanpa penambahan LiF) dan LTP dengan penambahan LiF seperti pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Variabel Penelitian

Nama Sampel	Variasi Penambahan LiF (%wt)
LTP 0	0
LTP 1	5
LTP 2	10

3.4. Prosedur Penelitian

3.4.1. Sintesis *Solid Electrolyte* $LiTi_2(PO_4)_3$

$LiTi_2(PO_4)_3$ disintesis menggunakan metode *solid state reaction*. Dimulai dengan mencampurkan Li_2CO_3, TiO_2 dan $NH_4H_2PO_4$ menggunakan *ball mill* dengan metanol. Perbandingan bola dengan serbuk 4:1 dan kecepatan *ball mill* 400 rpm selama 10 jam. Kemudian dikalsinasi pada temperatur 900^oC selama 12 jam. Serbuk kemudian dihaluskan menggunakan mortar.

3.4.2. Pembuatan *Pellet Solid Electrolyte* $LiTi_2(PO_4)_3$

Sebelum dibentuk menjadi *pellet* serbuk $LiTi_2(PO_4)_3$ dicampurkan terlebih dahulu dengan LiF dengan variasi 0%, 5%

dan 10%wt. Lalu dibentuk *pellet* menggunakan *press* dengan tekanan 25 MPa. Pellet disinterring guna menstabilkan fasanya pada temperatur 900°C selama 12 jam.

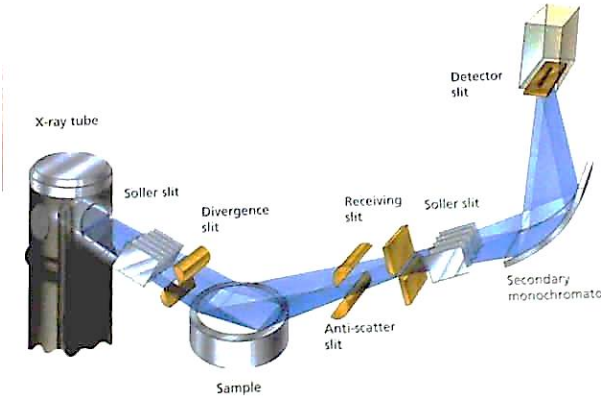
3.5. Pengujian

3.5.1. *X –ray Diffraction* (XRD)

Pada penelitian ini untuk mengetahui fasa yang terbentuk pada sampel maka dilakukan pengujian XRD menggunakan instrumen PAN *Analytical* dengan *range* sudut 10°-90° dan menggunakan panjang gelombang CuKα sebesar 1.54056 Å yang dilakukan di Departemen Teknik Material FTI-ITS. Untuk sampel tanpa penambahan LiF, sebelum dilakukan pengujian XRD dilakukan preparasi terhadap sampel berupa digerus terlebih dahulu menggunakan mortar agar didapatkan ukuran yang homogen. Sedangkan sampel dengan penambahan LiF diuji dalam bentuk *pellet*. Sampel diletakan di tengah-tengah *plate* agar tepat pada titik fokus hamburan sinar-X.

Secara umum prinsip kerja XRD ditunjukkan oleh Gambar 3.2. Generator tegangan tinggi berfungsi sebagai catu daya sumber sinar-X

1) Sampel berbentuk serbuk diletakkan diatas tatakan (*plate*) yang dapat diatur.
2) Berkas sinar-x didifraksikan oleh sampel dan difokuskan melewati celah, kemudian masuk ke alat pencacah. Apabila sampel berputar sebesar 2θ maka alat berputar sebesar θ.
3) Pola difraksi sinar-x direkam dalam bentuk kurva intensitas terhadap sudut difraksi.
   Untuk menentukan fasa yang terbentuk dapat dilakukan dengan metode pencocokan terhadap difraksi acuan. Pada penelitian ini digunakan data standar yang diperoleh melalui ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).



Gambar 3.2 Skema Kerja *X-Ray Diffraction* (XRD)

Analisis kualitatif menggunakan bantuan *software highscore plus*, pertama dilakukan pencarian puncak-puncak difraksi dari sampel (*search peak*), kemudian dilakukan pencocokan terhadap ICDD refrensi dalam hal ini adalah ICDD No. 00-35-0754 ($LiTi_2(PO_4)_3$). Akan terlihat puncak yang bersesuaian terhadap acuan, dan apabila ditemukan puncak lain dengan intensitas tinggi namun tidak bersesuaian dengan acuan dapat dikatakan ada suatu pengotor yang harus diidentifikasi.

Analisis kuantitatif dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak Rietica berdasarkan metode Rietveld untuk mengetahui komposisi fasa, parameter kisi dan volume sel. Metode Rietveld adalah metode pencocokan data terhitung dengan data terukur. Selain itu juga dilakukan perhitungan ukuran kristal menggunakan persamaan berikut

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \qquad (3.1)$$

Keterangan:

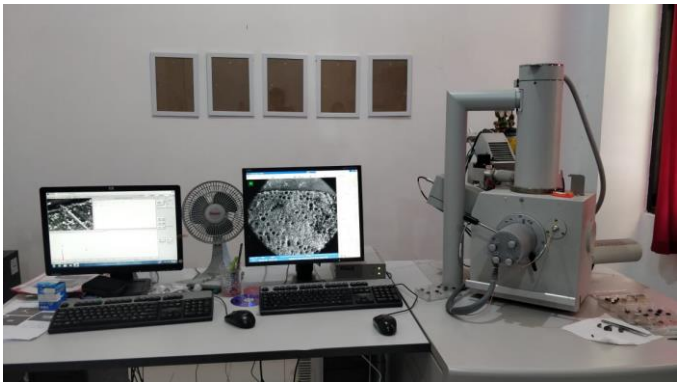
D = Ukuran kristalin
k = *Shape factor* (0,94)
λ = Panjang gelombang X-ray (0,15148)
B = Nilai FWHM
θ = Sudut Bragg

3.5.2. *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Pada penelitian ini menggunakan mesin SEM Inspect S50 menggunakan energy 20 kV dan diambil foto morfologi dengan perbesaran 5000x, dan 7.500x. Preparasi spesimen dilakukan dengan cara digerus menggunakan mortar kemudian dilakukan *coating* permukaan menggunakan AuPd agar tidak terjadi charging pada saat penggunaan SEM. Pengujian SEM dilakukan di Departemen Teknik Material FTI-ITS.

SEM (*Scanning Electron Microscope*) adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang menghasilkan gambar dari sampel dengan menggunakan elektron yang terfokuskan. Elektron berinteraksi dengan elektron pada sampel, menghasilkan beberapa jenis sinyal yang dapat dideteksi dan mengandung informasi tentang topografi permukaan sampel dan komposisinya. Mengamati permukaan padat dengan perbesaran M = 5000X, 10000X dan 25000X, resolusi permukaan hingga kedalaman 3-100 nm. Prinsip kerja dari SEM adalah sebagai berikut:

1) Sebuah pistol elektron memproduksi sinar elektron dan dipercepat dengan anoda.
2) Lensa magnetik memfokuskan elektron menuju ke sampel.
3) Sinar elektron yang terfokus memindai (*scan*) keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh koil pemindai.
4) Ketika elektron mengenai sampel maka sampel akan mengeluarkan elektron baru yang akan diterima oleh detektor dan dikirim ke monitor (CRT).



Gambar 3.3 Alat SEM

3.5.3. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

Karakterisasi EIS digunakan untuk mengetahui nilai konduktivitas listrik dari elektrolit LTP. Pengujian sampel dalam bentuk *pellet* yang dilapisi menggunakan *silver paste* pada kedua sisi, *silver paste* berperan sebagai elektroda saat pengujian. Pengujian menggunakan metode EIS dengan alat Corrtest tipe CS350 Potentiostat seperti Gambar 3.5. Pengukuran EIS dilakukan di Departemen Teknik Material FTI-ITS. Pergerakan elektron dan ionik dalam baterai lithium dapat diamati secara elektrokimiawi dengan menggunakan metode EIS. Pengukuran EIS menggunakan sinyal AC kecil sebesar 20 mV dan tegangan bias DC lebih dari 3V agar dapat menghasilkan kurva yang dapat membentuk pola busur semi setengah lingkaran pada grafik *Nyquist Plot*. Arus massa dalam elektrolit dipengaruhi oleh transfer massa. Sehingga nantinya keluaran yang dihasilkan berupa dua parameter, yaitu parameter real dan parameter imaginer yang masing-masing ditunjukan oleh nilai Z' (Z_{real}) dan Z'' (Z_{im}).

Gambar 3.4 Alat EIS

Nilai tahanan elektron sangat terkait dengan besarnya aliran muatan elektron di daerah *grain boundary* antar partikel dan tahanan ionik terkait dengan pergerakan ion Li^+ pada lintas intragranular (antar partikel). Besarnya hambatan elektronik berkaitan dengan nilai Rct (hambatan *charge-transfer*) sedangkan hambatan ionik berkaitan dengan Re (hambatan elektrolit). Untuk mengidentifikasi besarnya konduktivitas listrik dan ionik dapat menggunakan persamaan (3.2) dimana nilai R diganti dengan Re, sedangkan konduktivitas listrik menggantikan R dengan Rct (Ji dkk., 2014).

$$\sigma = \frac{t}{A\,R} \qquad (3.2)$$

Keterangan:

σ = Konduktivitas (S cm^{-1})
t = Tebal material aktif (cm)
R = Hambatan (Ω)
A = Luas permukaan elektroda (cm^2)

3.5.4. Pengujian Densitas

Densitas adalah pengukuran massa setiap satuan volume benda. Densitas rata-rata setiap benda merupakan total massa dibagi dengan total volumenya. Sebuah benda yang memiliki densitas lebih tinggi akan memiliki volume yang lebih rendah dari

pada benda yang bermassa sama yang memiliki densitas yang lebih rendah. Untuk pengukuran densitas menggunakan metode Archimedes mengacu pada standard ASTM C 134-95 dan dihitung dengan persamaan:

$$\rho \text{ pc} = \rho \text{ air } \frac{\text{ms}}{(\text{mg}-\text{mk})} \quad (3.3)$$

Keterangan:
ρ pc = densitas (gr/cm^3)
ms = massa sampel kering (gr)
mg = massa sampel digantung didalam air
mk = massa kawat penggantung (gr)
ρ air = densitas air = 1 (gr/cm^3)

Dalam proses pengujiannya spesimen ditimbang terlebih dahulu. Kemudian spesimen dimasukkan ke dalam akuades (berada di gelas beker di atas timbangan) dengan posisi digantung menggunakan benang. Posisi spesimen tidak boleh menyentuh dasar gelas. Setelah kita dapatkan massa spesimen yang menggantung tersebut kita dapat mengetahui volume spesimen yang ada dengan cara membaginya dengan massa jenis dari akuades. Setelah semuanya diketahui maka nilai densitas dapat dihitung menggunakan persamaan diatas. Akan tetapi nilai massa kawat penggantung (mk) diabaikan karena nilainya yang terlalu kecil.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Hasil Fasa dan Morfologi $LiTi_2(PO_4)_3$

4.1.1. Hasil Fasa

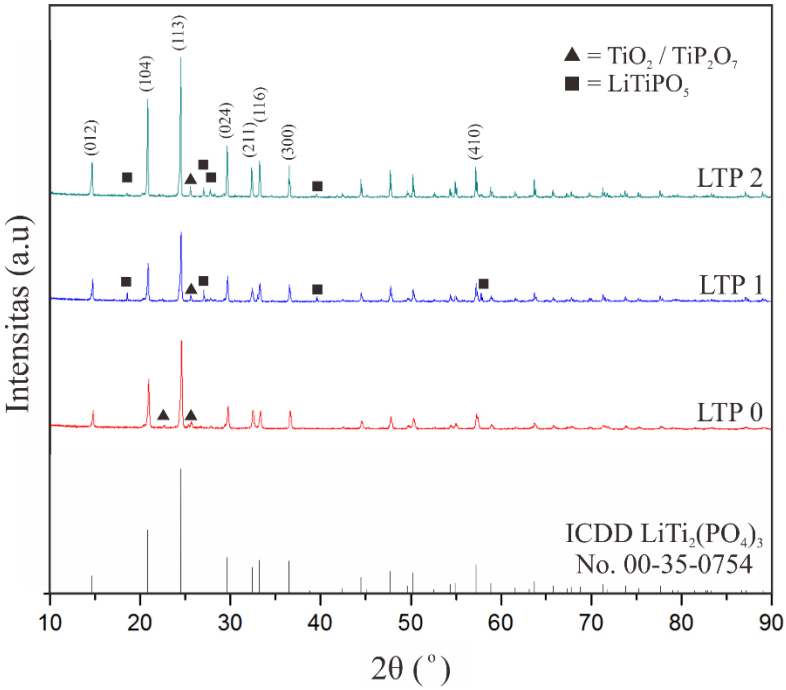
Fasa $LiTi_2(PO_4)_3$ diketahui dengan proses karakterisasi XRD, dimana data yang diperoleh akan dicocokan dengan data ICDD. Metode karakterisasi dengan alat XRD yang memanfaatkan difraksi sinar-X sangat efektif dalam mengidentifikasi jenis- jenis fasa yang terbentuk. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan, kesesuaian puncak antara material hasil sintesis material $LiTi_2(PO_4)_3$ dengan ICDD No. 00-35-0754 yang digunakan sebagai referensi data. Dari hasil tersebut juga terlihat adanya fasa lain yang muncul dan munculnya puncak yang tinggi pada sudut sekitar $2\theta = 24\text{-}25^o$ menunjukkan material $LiTi_2(PO_4)_3$ mempunyai tingkat kristalinitas yang tinggi. Berdasarkan grafik XRD yang ditunjukkan pada Gambar 4.1, Puncak difraksi dari sampel yang cukup sempit, mengindikasikan adanya kristalitas tinggi dari suatu material.

Analisis kualitatif terhadap grafik hasil XRD sampel $LiTi_2(PO_4)_3$ menunjukkan penambahan LiF juga mengakibatkan intensitas dari puncak bertambah dan lebar puncak semakin sempit. Keadaan tersebut mengindikasikan meningkatnya kristalitas material yang akan berpengaruh pada nilai konduktivitasnya.

Pola XRD juga menunjukan terbentuknya fasa Nasicon $LiTi_2(PO_4)_3$ dengan struktur kristal *rhombohedral* pada semua sampel. Namun terdapat beberapa puncak dengan intensitas rendah yang tidak sesuai dengan ICDD No. 00-35-0754. Puncak difraksi yang terbentuk pada sudut 18.5°, 22.4°, 27.2°, dan 27.7° teridentifikasi sebagai puncak senyawa TiP_2O_7 (ICDD 00–038–1468) dan TiO_2 (ICDD 01–083–2243). Senyawa TiO_2 dan TiP_2O_7 muncul pada seluruh sampel. Berdasarkan penelitian oleh Kosova dkk (2005), pengotor berupa TiO_2 dan TiP_2O_7 pada sampel LTP terbentuk dari reaksi dekomposisi $LiTi_2(PO_4)_3$ akibat transisi Li_2O

menjadi fasa gas pada temperatur diatas 800 ^{o}C yang ditunjukan pada reaksi berikut

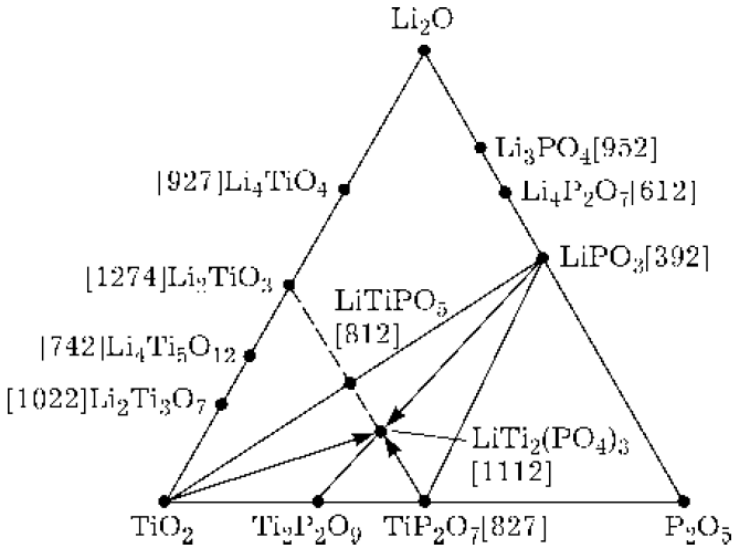
$$2\ LiTi_2(PO_4)_3 \rightarrow LiO_2\uparrow + TiO_2 + 3\ TiP_2O_7 \quad (4.1)$$



Gambar 4.1 Hasil Karakterisasi XRD Sampel $LiTi_2(PO_4)_3$

Sampel dengan penambahan LiF menunjukan munculnya fasa lain yaitu fasa Olivine $LiTiPO_5$ yang memiliki struktur kristal *orthorhombic*. Fasa $LiTiPO_5$ muncul sebagai pengotor pada sampel. Jika melihat diagram sub-solidus senyawa pembentuk $LiTi_2(PO_4)_3$ pada Gambar 4.2, $LiTiPO_5$ dapat terbentuk dengan senyawa pembentuk yang sama. Pembentukan senyawa $LiTiPO_5$ diakibatkan karena penambahan LiF, sumber lithium, pada sampel yang bereaksi dengan pengotor TiO_2 dan TiP_2O_7 (Kwatek &

Nowinski, 2018). Munculnya pengotor pada $LiTi_2(PO_4)_3$ dapat dihindari dengan menggunakan prekursor aktif yang disintesis pada temperatur dibawah 800^oC (Kosova dkk., 2005). Pada temperatur tersebut, prekursor aktif senyawa $LiTi_2(PO_4)_3$ dapat terbentuk tanpa munculnya pengotor TiO_2 dan TiP_2O_7. Sehingga penambahan LiF tidak menyebabkan terbentuknya pengotor $LiTiPO_5$.



Gambar 4.2 Diagram Sub-solidus Li_2O-TiO_2-P_2O_5. Temperatur Leleh, ^oC, Ditunjukan pada Dalam Kurung (Kosova dkk., 2005)

Data XRD juga dianalisis secara kuantitatif dengan perhitungan manual dan metode *Rietveld* menggunakan *software Rietica*. Analisis berupa fraksi berat relatif, nilai parameter kisi dan ukuran kristal. Tabel 4.1 menunjukkan hasil komposisi fasa yang terbentuk pada masing-masing sampel.

Tabel 4.1 Persentase Komposisi Fasa Sampel

	$LiTi_2(PO_4)_3$	$LiTiPO_5$
LTP 0	100	-
LTP 1	89,85	10,15
LTP 2	74,37	25,63

Tabel 4.1 menunjukkan bahwa persentase komposisi fasa dengan struktur Nasicon terbentuk pada semua sampel LTP, sementara fasa sekunder berupa fasa Olivine terbentuk pada sampel dengan penambahan LiF.

Parameter kisi yang didapat dari hasil *Rietveld* menggunakan software Rietica ditunjukan pada Tabel 4.2. Nilai parameter kisi $LiTi_2(PO_4)_3$ pada ICDD 00-35-0754 memiliki nilai a, b sebesar 8,5129 Å, c sebesar 20,878 Å dan volume sel sebesar 1310,31 $Å^3$. Hasil LTP 0 ($LiTi_2(PO_4)_3$ murni) menunjukan kesesuaian, dengan selisih yang masih dapat diterima, dibandingkan dengan parameter kisi $LiTi_2(PO_4)_3$ pada ICDD 00-35-0754. Semakin besar penambahan LiF mengakibatkan semakin berkurangnya besar parameter kisi dan volume sel. Penurunan volume sel menandakan terdapat pertukaran ion oksigen dengan fluoride dimana jari-jari atom fluorida (1,36 Å) lebih kecil dibandingkan dengan jari-jari atom oksigen (1.40 Å) (Banyamin dkk., 2014). Meskipun dari hasil XRD pertukaran ion ini tidak merubah fasa atau membenuk fasa baru.

Tabel 4.2 Perbandingan Parameter Kisi dan Volume Sel Sampel $LiTi_2(PO_4)_3$

Material	a (Å)	b(Å)	c(Å)	V ($Å^3$)
ICDD 00-35-0754	8,513	8,513	20,878	1310,31
LTP 0	8,513	8,513	20,875	1310,053
LTP 1	8,514	8,514	20,856	1309,109
LTP 2	8,511	8,511	20,850	1307,817

Selain itu dilakukan perhitungan ukuran kristal menggunakan persamaan (3.1) dengan hasil yang ditunjukan pada Tabel 4.3. Pada sampel LTP 0 didapatkan ukuran kristal sebesar 75,06 nm. Pada umumnya penambahan LiF akan menurunkan ukuran kristal. Pada penambahan LiF sebesar 5%wt terjadi peningkatan ukuran partikel mencapai 97,42 nm kemudian pada penambahan 10%wt meningkat menjadi 108.93 nm. Peningkatan ukuran kristal ini akan memperbaiki mobilitas ion lithium sekaligus meningkatkan konduktivitas ionik (Yu dkk., 2017).

Tabel 4.3 Ukuran Kristal Sampel $LiTi_2(PO_4)_3$.

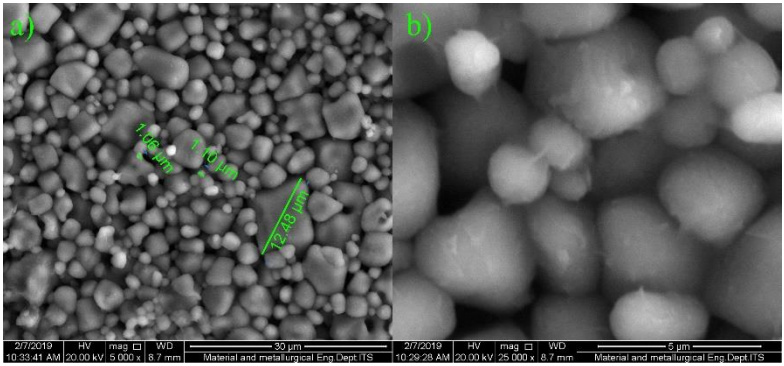
Sampel	Ukuran Kristal (nm)
LTP 0	75,06
LTP 1	97,42
LTP 2	108.93

4.1.2. Hasil Mofologi

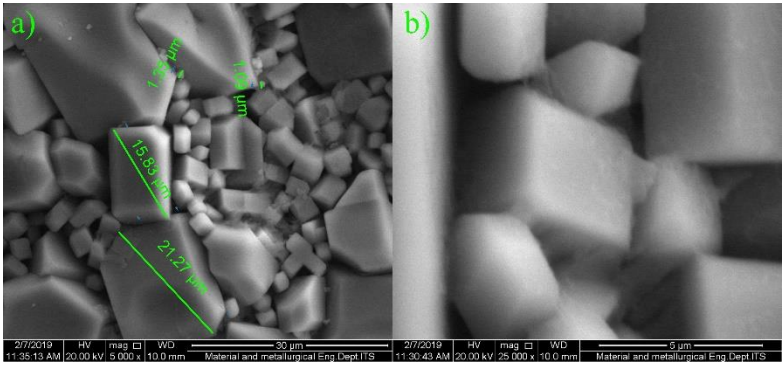
Morfologi permukaan dari sampel dapat dilihat dari hasil karakterisasi SEM pada Gambar 4.3, Gambar 4.4 dan Gambar 4.5. Seluruh sampel menunjukan bentuk partikel segi empat tidak sempurna dengan ukuran partikel yang bervariasi. Penambahan LiF mengakibatkan bentuk partikel semakin mendekati segi empat sempurna dan ukuran partikel semakin besar. Pada sampel $LiTi_2(PO_4)_3$ murni didapatkan partikel dengan ukuran 0,88 µm – 12,49 µm. Penambahan LiF 5%wt mengakibatkan peningkatan ukuran partikel menjadi 1,09 µm – 21,27 µm. Sedangkan ukuran partikel sampel dengan penambahan LiF 10%wt sebesar 3,02 µm – 15,74 µm. Pada sampel LTP 2 terlihat penambahan LiF 10%wt membuat ukuran partikel jauh lebih homogen dibandingkan 2 sampel lainnya. Ukuran partikel tersebut juga dipengaruhi saat proses sintesis, *solid state reaction*, menggunakan *ball mill*.

Selain ukuran partikel hasil karakterisasi SEM juga menunjukan porositas dari sampel. Pada semua sampel menunjukan terdapatnya porositas. Semakin besar penambahan LiF, semakin sedikit porositas yang terlihat. Hal tersebut

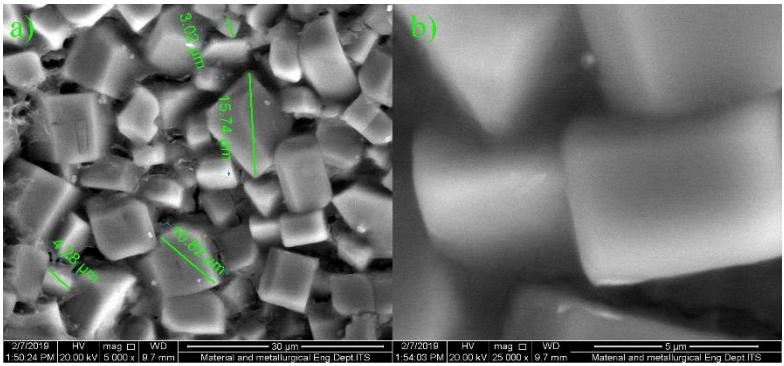
menunjukan penambahan LiF akan membantu proses pembesaran partikel yang mengurangi batas butir sehingga jumlah porositas ikut berkurang. Kondisi ini akan mempengaruhi nilai konduktivitas material, semakin sedikit porositas yang terbentuk akan meningkatkan konduktivitas ionik material (Aono dkk., 1990). Berkurangnya jumlah porositas dikonfirmasi dengan meningkatnya densitas $LiTi_2(PO_4)_3$. Peningkatan densitas material ditampilkan pada Tabel 4.4.



Gambar 4.3 Hasil Karakterisasi SEM LTP 0 a) 5000x b) 25000x



Gambar 4.4 Hasil Karakterisasi SEM LTP 1 a) 5000x b) 25000x



Gambar 4.5 Hasil Karakterisasi SEM LTP 2 a) 5000x b) 25000x

Tabel 4.4 Densitas Sampel $LiTi_2(PO_4)_3$

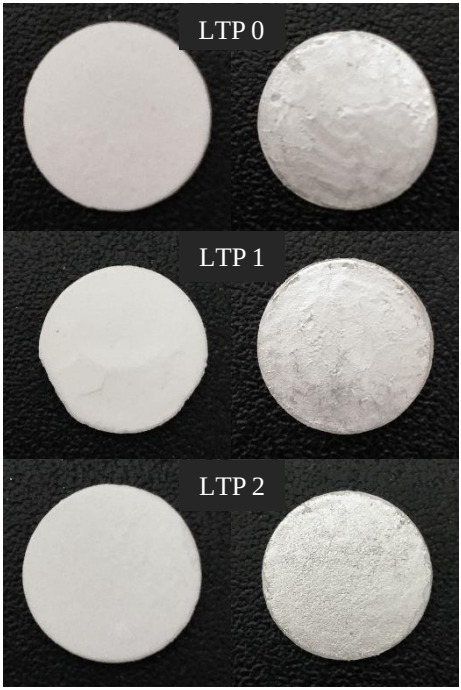
Sampel	Densitas (gr cm^{-3})
LTP 0	0,768
LTP 1	0,776
LTP 2	0,779

4.2. Hasil Performa $LiTi_2(PO_4)_3$

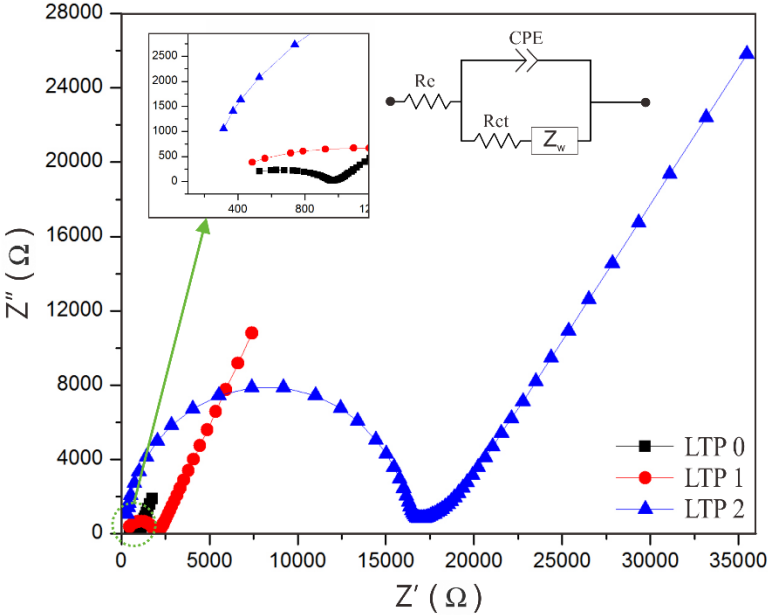
Pengukuran nilai impedansi sampel *solid electrolyte* LTP menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Rentang frekuensi yang digunakan adalah 0,1 Hz - 1 MHz. Karakteristik kurva EIS yang baik membentuk grafik dengan pola busur setengah lingkaran (s*emicircle*) dan garis lurus. *Semicircle* pada EIS berhubungan dengan besarnya nilai hambatan elektrolit (Re) dan hambatan charge transfer (Rct). Sedangkan garis lurus mengindikasikan adanya difusi/proses interkalasi-de-interkalasi lithium. Pengujian EIS dilakukan menggunakan sampel berbentuk *pellet* dengan dilapisi *silver paste* pada kedua sisinya seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.6. Kurva *Nyquist plot* hasil pengujian EIS dapat dilihat pada Gambar 4.7.

Dilihat dari kurva *Nyquist plot* dapat diketahui pada semua sampel membentuk kurva *semicircle* tunggal dengan diameter yang berbeda-beda. Besarnya diameter *semicircle* dari grafik

tersebut menunjukkan nilai impedansi, semakin besar diameter maka nilai impedansi akan semakin tinggi dan sebaliknya. Sampel LTP 0 terlihat memiliki *semicircle* paling kecil. Sedangkan pada LTP 2 terlihat diameter *semicircle* paling besar yang menandakan nilai impedansi yang dimiliki sampel besar. Namun perlu diperhatikan, sifat utama *solid electrolyte* yang ingin didapatkan dari pengujian EIS adalah nilai konduktivitas elektrolit. Karena bertambahnya besar *semicircle* mengindikasikan impedansi batas butir berubah besar yang merupakan hambatan *charge transfer* (Kunshina dkk., 2017). Nilai hasil pengujian EIS ditunjukkan pada Tabel 4.5 yang selanjutnya akan dianalisis secara kuantitatif.



Gambar 4.6 Sampel Pengujian EIS, Kiri Tanpa S*ilver Paste*, Kanan Dilapisi S*ilver Paste*



Gambar 4.7 Kurva *Nyquist Plot* dari Pengujian EIS Sampel $LiTi_2(PO_4)_3$

Hasil EIS juga dianalisis menggunakan persamaan (3.2) untuk melihat konduktivitas dari sampel yang hasilnya ditunjukan pada Tabel 4.5. Pada penambahan LiF menunjukan nilai dari konduktivitas listrik dan konduktivtias total menurun. Namun, nilai konduktivitas total tidak menyatakan material ini tepat digunakan sebagai *solid electrolyte*. Sedangkan untuk konduktivitas listrik, penambahan LiF membuat material memiliki kemampuan konduktivitas listrik yang lebih baik sebagai *solid electrolyte*. Karena karakteristik yang diperlukan oleh *solid electrolyte* adalah memiliki kemampuan menghantarkan ion yang baik namun memiliki kemampuan menghantarkan elektron yang rendah agar tidak terjadi *short circuit* pada pengaplikasiannya. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Kunshina (2017), pada kurva Nyquist frekuensi tinggi berhubungan dengan transfer

ion lithium ditandai dengan nilai hambatan elektrolit dan frekuensi rendah menunjukkan sifat batas butir yang ditandai dengan hambatan elektronik.

Sehingga penambahan LiF ini membuat perorma dari *solid electrolyte* $LiTi_2(PO_4)_3$ menjadi lebih baik dengan meningkatkan konduktivitas ionik dan menurunkan kemampuan konduktivitas listrik. Hal tersebut sesuai dengan karakterisasi fasa dan morfologi yang mengindikasikan terdapat peningkatan kemampuan $LiTi_2(PO_4)_3$ sebagai *solid electrolyte* setelah penambahan LiF.

Tabel 4.5 Nilai Konduktivitas $LiTi_2(PO_4)_3$

Sampel	**$R_e(\Omega)$**	**R_{ct} (Ω)**	**σ_e (10^{-6} S cm^{-1})**	**σ_i (10^{-4} S cm^{-1})**
LTP 0	346,98	601,66	188	3,26
LTP 1	303,24	1583,3	71,5	3,73
LTP 2	237,15	15624	7,24	4,77

Dapat diketahui bahwa sampel yang memiliki performa terbaik adalah LTP 2 dimana memiliki konduktivitas ionik paling tinggi sebesar 4,77 10^{-4} S cm^{-1} namun memiliki konduktivitas listrik paling rendah sebesar 7,24 10^{-6} S cm^{-1}.

BAB V
KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil yang telah diperoleh, kesimpulan pada penelitian ini dapat dituliskan sebagai berikut:

1) Sintesis *solid electrolyte lithium titanium phosphate* ($LiTi_2(PO_4)_3$) menggunakan metode *solid state reaction* berhasil dilakukan. Terdapat 2 fasa yang terbentuk pada sampel yaitu fasa Nasicon ($LiTi_2(PO_4)_3$) dengan struktur *rhombohedral* dan fasa sekunder berupa fasa Olivine ($LiTiPO_5$) dengan struktur *orthorombik*. Pembentukan *single phase* Nasicon ($LiTi_2(PO_4)_3$) terjadi pada konsentrasi penambahan LiF sebesar 0%wt. Untuk konsentrasi penambahan LiF sebesar 5%wt dan 10%wt, terdapat fasa sekunder yaitu Olivine ($LiTiPO_5$). Semakin besar konsentrasi LiF yang ditambahkan, maka persentase fasa sekunder yang terbentuk meningkat. Begitu juga dengan ukuran kristal, ukuran partikel dan densitas material semakin besar. Sedangkan volume sel menurun. Morfologi material yang dihasilkan terlihat semakin homogen dan semakin mendekati bentuk segi empat sempurna yang menandakan nilai kristalitas meningkat.
2) Penambahan LiF meningkatkan performa *solid electrolyte* $LiTi_2(PO_4)_3$. Nilai performa terbaik didapatkan pada sampel LTP 2, penambahan LiF sebesar 10%wt, memiliki konduktivitas ionik sebesar $4{,}77\ 10^{-4}$ S cm^{-1} namun memiliki konduktivitas elektron rendah sebesar $7{,}24\ 10^{-6}$ S cm^{-1}. Hal ini disebabkan karena perubahan fasa dan morfologi setelah penambahan LiF.

5.2. Saran

Beberapa saran untuk penelitian selanjutnya yaitu sebagai berikut:

1) Perlu dilakukan penelitian lanjutan tentang variasi deposit *solid electrolyte* $LiTi_2(PO_4)_3$ hingga menjadi sel baterai.
2) Perlu dilakukan variasi konsentrasi material aktif dan tidak aktif pada proses sintesis $LiTi_2(PO_4)_3$ sehingga didapatkan material tanpa fasa sekunder.

DAFTAR PUSTAKA

Aono, H. dkk., 1990. **Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate**. *Electrochem. Soc.*, 137(4), hal. 1023-1027.

Aono, H., Imanaka, N. & Adachi, G.-y., 1994. **High Li^+ Conducting Ceramics**. *Acc. Chem. Res.*, 27(9), hal. 265-270.

ASTM, 2010. **Standard Test Methods for Size, Dimensional Measurements, and Bulk Density of Refractory Brick and Insulating Firebrick**. West Conshohocken: ASTM International.

Banyamin, Z. Y., Kelly, P. J., West, G. & Boardman, J., 2014. **Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering**. *Coatings*, Volume 4, hal. 732-746.

Chen, G. dkk., 2008. **Silver Nanoparticles Filling in TiO_2 Hollow Nanofibers by Coaxial Electrospinning**. *Acta Physico-Chimica Sinica*. Volume 24, hal. 1790-1797.

Chen, K. dkk., 2014. **High Capacity and Cyclic Performance in A Three-Dimensional Composite Electrode Filled with Inorganic Solid Electrolyte**. *Journal of Power Sources*, Volume 249, hal. 306-310.

Chen, L. J., Zhao, Y. J., Luo, J. Y. & Xia, Y. Y., 2011. **Oxygen Vacancy in $LiTiPO_5$ and $LiTi_2(PO_4)_3$: A First-Principles Study**. *Physics Letters A*, Volume 375, hal. 934-938.

Chun, L. S. & Xiang, L. Z., 1983. **Phase Relationship and Ionic Conductivity of $Li_{1+x}Ti_{2-x}In_xP_3O_{12}$ System**. *Solid State Ionics*, hal. 835-837.

Cui, Y. dkk., 2013. **Synthesis and Electrochemical Behavior of $LiTi_2(PO_4)_3$ as Anode Materials for Aqueous Rechargeable Lithium Batteries**. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(1), hal. A53-A59.

Inaguma, Y. dkk., 2018. **Effect of lithium isotopes on the phase transition in NASICON-type lithium-ion conductor $LiZr_2(PO_4)_3$.** *Solid State Ionics*, Volume 321, hal. 29-33.

Ji, M. dkk., 2014. **Preparation and Electrochemical Performance of La^{3+} And F^{-} Co-Doped $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode Material For Lithium-Ion Batteries**. *Journal of Power Source*, Volume 263, hal. 296-303.

Kee, Y., Dimov, N., Minami, K. & Okada, S., 2015. **Orthorhombic Lithium Titanium Phosphate as an Anode Material for Li-ion Rechargeable Battery**. *Electrochimica Acta*, Volume 124, hal. 516-520.

Kosova, N. V., Devyatkina, E. T., Stepanov, A. P. & Buzlukov, A. L., 2008. **Lithium conductivity and lithium diffusion in NASICON-type $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ (x= 0; 0.3) prepared by mechanical activation**. *Ionics*, 14(4), hal. 303-311.

Kosova, N. V., Osintsev, D. I., Uvarov, N. F. & Devyatkina, E. T., 2005. **Lithium Titanium Phosphate as Cathode, Anode and Electrolyte or Lithium Rechargeable Batteries**. *Chemistry fo sustainable development*, hal. 253-260.

Kunshina, G. B., Bocharova, I. V. & Ivanenko, V. I., 2017. **Preparation of The $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ Solid Electrolyte with High Ionic Conductivity**. *Inorganic Materials: Applied Research*, 8(2), hal. 238-244.

Kwatek, K. & Nowiński, J. L., 2016. **Electrical Properties of $LiTi_2(PO_4)_3$ and $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ Solid**. *Solid State Ionics*, hal. 7-13.

Kwatek, K. & Nowinski, J. L., 2018. **The Lithium-Ion-Conducting Ceramic Composite Based on $LiTi_2(PO_4)_3$ With Addition of LiF**. *Ionics*, 25(1), hal. 41-50.

Martin, J. F. dkk., 2011. **More on The Reactivity of Olivine $Lifepo_4$ Nano-Particles with Atmosphere at Moderate Temperature**. *Journal od Power Sources*, Volume 196, hal. 2155-2163.

O'Neil, M. J., 2001, **The Merck Index: An Enclopedia of Chemical, Drugs, and Biological**, Merck & Co. Inc., New York.

Oh, G. dkk., 2016. **Bulk-Type All Solid-State Batteries with 5 V Class $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ Cathode and $Li_{10}GeP_2S_{12}$ Solid Electrolyte.** *Chemistry of Materials*, 28(8), hal. 2634-2640.

Ortiz, G. F. Dkk., 2013. **Improved Lithium-Ion Transport in NASICON-Type Lithium Titanium Phosphate by Calcium and Iron Doping**. *Solid State Ionics*, Volume 262, hal. 573-577.

Reddy, T. B., 2011. **Linden's Handbook of Batteries**. Edisi 4. New York: Mc Graw Hill.

Sciencelab, 2001, **Material Safety Data Sheet Titanium**, Texas.

Sigma-Aldrich, 2016. **Material Safety Data Sheet**. [Online] Terdapat pada: https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=SG&language=en&productNumber=449903&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F449903%3Flang%3Den [Diakses pada 10 Juli 2019].

Šteng, V., dkk. 2006. **Titania Aerogel Prepared by Low Temperature Supercritical Drying**. *Microporous and Mesoporous Materials*. Volume 90, hal. 1-6.

Sudreau, F., Petit, D. & Boilot, J. P., 1989. **Dimorphism, Phase Transitions, and Transport Properties In $LiZr_2(PO_4)_3$.** *Journal of Solid State Chemistry*, 83(1), hal. 78-90.

Tatsumisago, M., Takano, R., Tadanaga, K. & Hayashi, A., 2014. **Preparation of Li_3BO_3–Li_2SO_4 Glass–Ceramic Electrolytes for All-Oxide Lithium Batteries**. *Journal of Power Sources*, Volume 270, hal. 603-607.

Wakihara, M., 2001. **Recent Developments in Lithium Ion Batteries**. *Materials Science and Enineering*, Volume 33, hal. 109-134.

Xiong, L. dkk., 2017. **Lif Assisted Synthesis of $LiTi_2(PO_4)_3$ Solid Electrolyte with Enhanced Ionic Conductivity**. *Solid State Ionics*, Volume 309, hal. 22-26.

Xu, X. dkk., 2013. **The Preparation And Lithium Mobility of Zinc based NASICON-Type Solid Electrolyte**

$Li_{1+2x+2y}Al_xZn_yTi_{2-x-y}Si_xP_{3-x}O_{12}$. *Ceramics International*, 40(2), hal. 3819-3822.

Yu, C. dkk., 2017. **Revealing The Relation Between The Structure, Li-Ion Conductivity and Solid-State Battery Performance of The Argyrodite Li_6PS_5Br Solid Electrolyte**. *J. Mater. Chem. A*, Volume 5, hal. 21178-21188.

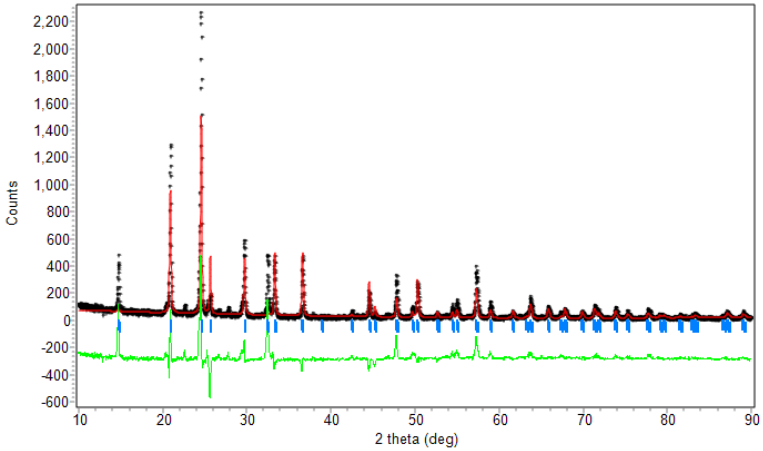
Zhang W. S. dkk. 1999. **Effects of Self-Stress on The Hydrogen Absorption Into Palladium Hydride Electrodes of Plate Form Under Galvanostatic Conditions.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 474, hal. 130-137.

Zheng, F. dkk., 2018. **Review on Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries**. *Journal of Power Sources*, Volume 389, hal. 198-213.

LAMPIRAN

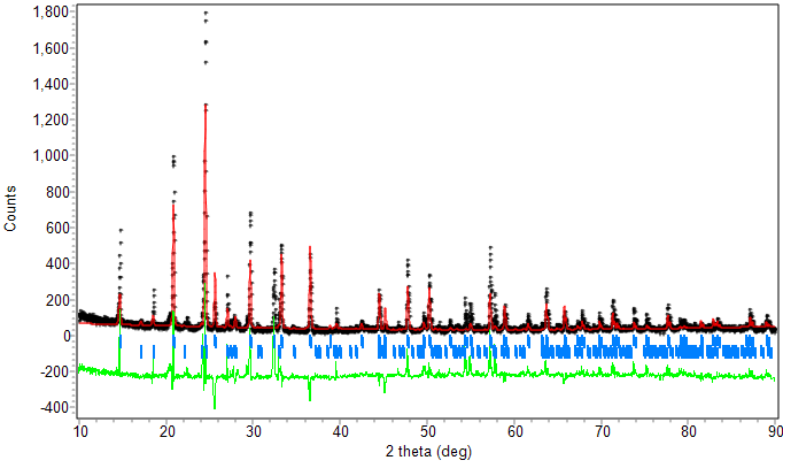
Lampiran 1 Analisis Data XRD Menggunakan Sotware Rietica

- LTP 0




```
PHASE SCALE FACTOR    = 0.147306E-04  0.464371E-07  0.171350E-06
OVERALL TEMP. FACTOR =    0.000000  0.000000  0.000000
CELL PARAMETERS       =     8.512696   0.002696   0.001248
                            8.512696   0.002696   0.001248
                           20.874882   0.005081   0.003616
                           90.000008   0.000008   0.000000
                           90.000008   0.000008   0.000000
                          120.000008   0.000008   0.000000
RECIPROCAL CELL       =  0.136   0.136   0.048  90.000  90.000  60.000
CELL VOLUME           = 1310.053101   0.353947
SCALE * VOLUME        =    0.019298   0.000225
MOLECULAR WEIGHT      =    1749.895
DENSITY               =       2.217
ABSOLUTE PHASE VALUES:
    INC  = NEUTRONS ON SAMPLE/CM^2 ( in cm^-2)
    MASS = MASS OF PHASE IN BEAM (in g)
    ls/R = RATIO OF DETECTOR HEIGHT TO SAMPLE-DETECTOR
Then:
    INC*MASS*ls/R =  23053.7
```

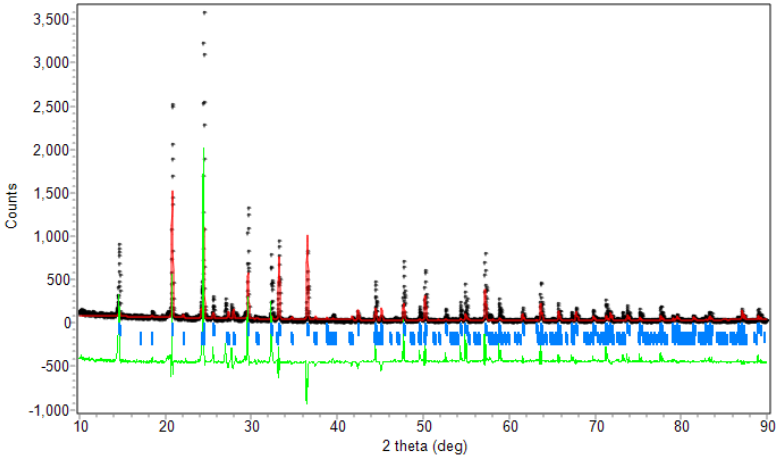
- LTP 1




```
PHASE SCALE FACTOR    = 0.107093E-04  0.780720E-07  0.158753E-06
OVERALL TEMP. FACTOR =    0.000000  0.000000  0.000000
CELL PARAMETERS       =     8.513559   0.000159   0.000475
                            8.513559   0.000159   0.000475
                           20.855616   0.001015   0.001995
                           90.000008   0.000008   0.000000
                           90.000008   0.000008   0.000000
                          120.000008   0.000008   0.000001
RECIPROCAL CELL       =  0.136   0.136   0.048  90.000  90.000  60.000
CELL VOLUME           = 1309.109375   0.162420
SCALE * VOLUME        =    0.014020   0.000208
MOLECULAR WEIGHT      =    1749.895
DENSITY               =       2.219
ABSOLUTE PHASE VALUES:
    INC  = NEUTRONS ON SAMPLE/CM^2 ( in cm^-2)
    MASS = MASS OF PHASE IN BEAM (in g)
    ls/R = RATIO OF DETECTOR HEIGHT TO SAMPLE-DETECTOR
Then:
    INC*MASS*ls/R =  16748.1

 MOLAR PERCENTAGE OF PHASES:      WEIGHT PERCENTAGE OF PHASES:
1PHASE  1:    82.83    1.99            89.85    1.95
1PHASE  2:    17.17    1.47            10.15    0.86
```

- LTP 2

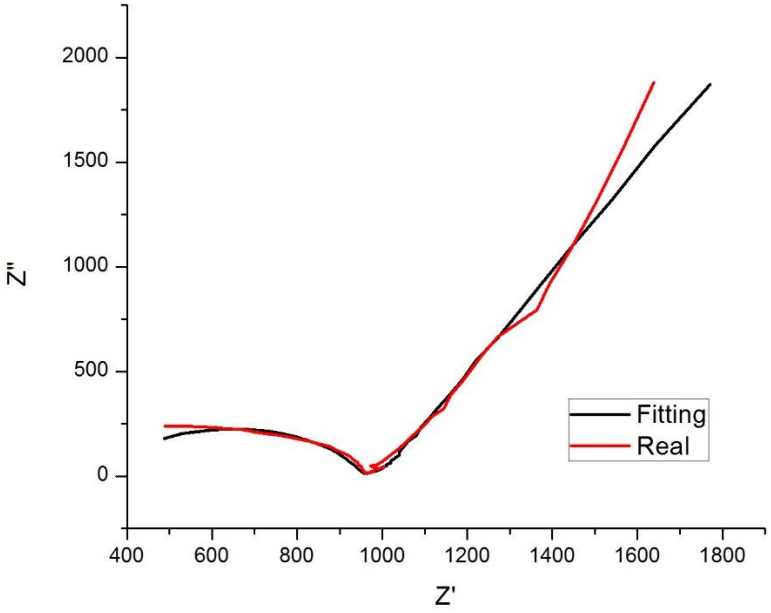



```
PHASE SCALE FACTOR    = 0.199063E-05  0.445514E-07  0.313306E-07
OVERALL TEMP. FACTOR =   0.000000  0.000000  0.000000
CELL PARAMETERS       =    8.510559   0.000559   0.000588
                           8.510559   0.000559   0.000588
                          20.849724  -0.007076   0.002282
                          90.000008   0.000008   0.000000
                          90.000008   0.000008   0.000000
                         120.000008   0.000008   0.000001
RECIPROCAL CELL       =  0.136   0.136   0.048  90.000  90.000  60.000
CELL VOLUME           = 1307.817505   0.191878
SCALE * VOLUME        =    0.002603   0.000041
MOLECULAR WEIGHT      =    3665.160
DENSITY               =       4.652
ABSOLUTE PHASE VALUES:
    INC  = NEUTRONS ON SAMPLE/CM^2 ( in cm^-2)
    MASS = MASS OF PHASE IN BEAM (in g)
    ls/R = RATIO OF DETECTOR HEIGHT TO SAMPLE-DETECTOR
Then:
    INC*MASS*ls/R =  6514.01

 MOLAR PERCENTAGE OF PHASES:      WEIGHT PERCENTAGE OF PHASES:
1PHASE  1:    43.01    2.14            74.37    2.14
1PHASE  2:    56.99    5.39            25.63    2.19
```

Lampiran 2 Analisis Data EIS menggunakan Software Zview

- LTP 0



Sampel	0% LiF
R_e(Ω)	346,98
R_{ct} (Ω)	601,66
CPE1-T	1,06 x 10^{-8}
CPE1-P	0,81741
Wo1-R	147,5
Wo1-T	0,048791
Wo1-P	0,37604
σ_e (S cm^{-1})	188 10^{-6}
σ_i (S cm^{-1})	3,26 10^{-4}

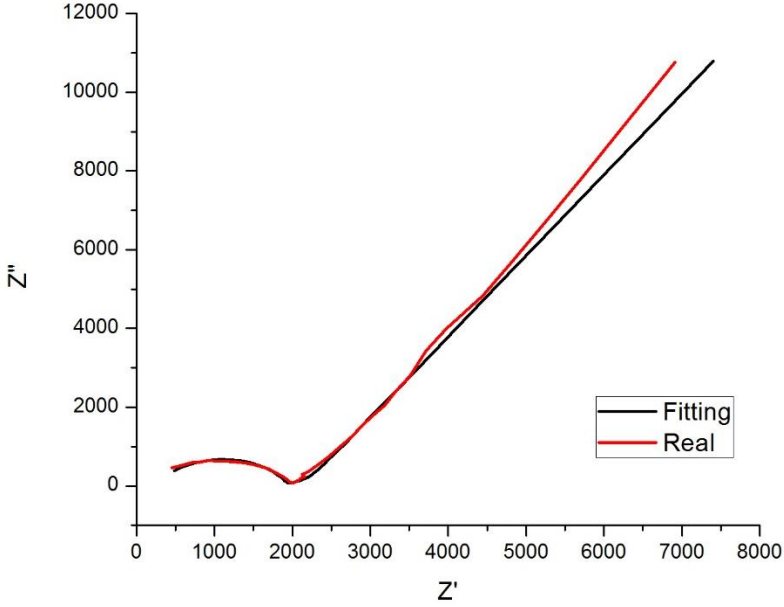
$\sigma_e = \frac{t}{A\ Rct}$ t = 0,2 cm
A = 1,767 cm

$= \frac{0,2}{1,767\ x\ 601,66}$
$= 188\ 10^{-6}$ S cm^{-1}

$\sigma_i = \frac{t}{A\ Re}$ t = 0,2 cm
A = 1,767 cm

$= \frac{0,2}{1,767\ x\ 346,98}$
$= 3,26\ 10^{-4}$ S cm^{-1}

- LTP 1



Sampel	5% LiF
$R_e(\Omega)$	303,24
R_{ct} (Ω)	1583,3
CPE1-T	2,19 x 10^{-9}
CPE1-P	0,88643
Wo1-R	825,71
Wo1-T	0,036956
Wo1-P	0,35601
σ_e (S cm^{-1})	71,5 10^{-6}
σ_i (S cm^{-1})	3,73 10^{-4}

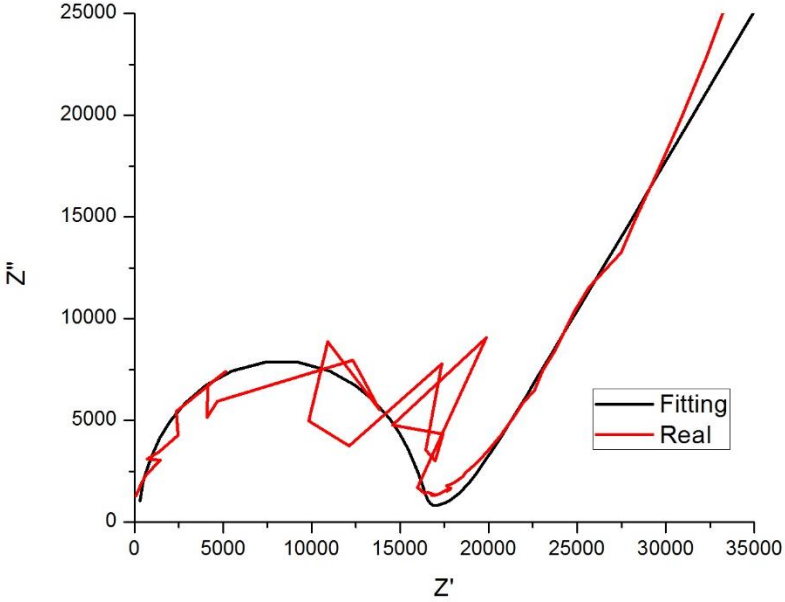
$\sigma_e = \frac{t}{A\ Rct}$ t = 0,2 cm
A = 1,767 cm

$= \frac{0,2}{1,767\ x\ 1583,3}$
$= 71,5\ 10^{-6}$ S cm^{-1}

$\sigma_i = \frac{t}{A\ Re}$ t = 0,2 cm
A = 1,767 cm

$= \frac{0,2}{1,767\ x\ 303,24}$
$= 3,73\ 10^{-4}$ S cm^{-1}

- LTP 2



Sampel	10% LiF
$R_e(\Omega)$	237,15
R_{ct} (Ω)	15624
CPE1-T	5,10 x 10^{-10}
CPE1-P	0,99686
Wo1-R	6657,7
Wo1-T	0,13287
Wo1-P	0,31097
σ_e (S cm^{-1})	7,24 10^{-6}
σ_i (S cm^{-1})	4,77 10^{-4}

$\sigma_e = \frac{t}{A\ Rct}$ t = 0,2 cm
A = 1,767 cm

$= \frac{0,2}{1,767\ x\ 15624}$
$= 7,24\ 10^{-6}$ S cm^{-1}

$\sigma_i = \frac{t}{A\ Re}$ t = 0,2 cm
A = 1,767 cm

$= \frac{0,2}{1,767\ x\ 237,15}$
$= 4,77\ 10^{-4}$ S cm^{-1}

Lampiran 3 Analisis Data Densitas

Contoh perhitungan:

$$\rho \text{ pc} = \rho \text{ air } \frac{\text{ms}}{(\text{mg}-\text{mk})}$$

$$= 1 \frac{0{,}4433}{0{,}6051}$$

$$= 0{,}733 \text{ gr cm}^{-3}$$

		Massa Kering (gr)	Massa Basah (gr)	Densitas (gr cm^{-3})	
0% LiF	1	0,443	0,605	0,733	0,767
	2	0,452	0,573	0,789	
	3	0,468	0,588	0,796	
	4	0,424	0,574	0,739	
	5	0,480	0,612	0,784	
	6	0,467	0,611	0,764	
5% LiF	1	0,442	0,577	0,766	0,776
	2	0,464	0,577	0,803	
	3	0,440	0,590	0,745	
	4	0,423	0,549	0,770	
	5	0,420	0,540	0,778	
	6	0,446	0,564	0,791	
10% LiF	1	0,446	0,615	0,725	0,779
	2	0,464	0,584	0,794	
	3	0,466	0,599	0,777	
	4	0,462	0,574	0,804	
	5	0,450	0,543	0,827	
	6	0,458	0,614	0,746	

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada semua pihak yang telah ikut berperan serta terhadap penulisan tugas akhir ini. Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Kedua Orang tua penulis, Arief Yulianto dan Zahiyah Suryati yang telah memberikan doa, dukungan, kasih dan sayang, semangat dan nasehat yang sangat berguna dalam keberhasilan penulis.
2. Rekan Seperjuangan dalam hal pengerjaan Tugas Akhir, seleksi pelatihan manajemen organisasi, tempat curhat dan senasib dalam hati yang sengaja dikosongkan yaitu SCAM.
3. Teman-teman Mahasiswa Angkatan 2015 (MT17) yang memberikan sebuah sentuhan kehangatan layaknya keluarga.
4. Saudara pengembara di jalan juang yang selalu mengingatkan untuk terus mendekat kepada-Nya agar selalu mendapat kemudahan dan membangkitkan semangat untuk terus berjuang menggapai cita – cita
5. Seluruh Dosen dan karyawan, serta Mahasiswa DTM yang tak pernah menyerah untuk DTM FTI-ITS yang terbaik.
6. Seluruh pihak yang telah memberikan kontribusi atas penulisan Tugas Akhir ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan Tugas Akhir ini masih terdapat kekurangan, namun dibalik itu terdapat niat tulus untuk berbagi pengetahuan bagi sesama. Penulis berharap bahwa laporan ini dapat bermanfaat bagi penulis sendiri dan pembaca.

Surabaya, Juli 2019
Penulis

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BIODATA PENULIS

Penulis bernama lengkap Muhammad Rizal Afif lahir di kota Yogyakarta, 13 Juni 1997 dari ayah bernama Arie Yulianto dan ibu bernama Zahiyah Suryati. Penulis adalah anak pertama dari satu bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal di SD Muhammadiyah Sapen Yogyakarta, lalu SMP Negeri 1 Yogyakarta, lalu SMA Negeri 6 Yogyakarta. Penulis melanjutkan pendidikan di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Departemen Teknik Material. Semasa kuliah penulis aktif di berbagai kegiatan intra dan ekstra kampus antara lain pernah menjadi Staff Kaderisasi LDJ Ash – Haabul Kahfi 17/18, Ketua Tim Kawal PKM ITS 17/18 dan Dirjen Kementerian Riset dan Teknologi BEM ITS 18/19. Selain itu penulis juga memiliki pengalaman kerja praktisi di Pusat Teknologi Material BPPT. Sebagai tugas akhir, penulis mengambil topik pengembangan elektrolit baterai ion lithium.

No HP : +6282135261081
Email : rizalapip@gmail.com

(Halaman ini sengaja dikosongkan)