



TESIS SF 142502

**KARAKTERISASI VARIASI TEMPERATUR PEMBENTUKAN FASE
LITHIUM FERRO PHOSPHATE SEBAGAI BAHAN KOMPOSIT
LFP/C MELALUI PROSES PADAT**

Zuffa Anisa
NRP 1113201009

Dosen Pembimbing
Dr. Moch. Zainuri, Msi.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL
JURUSAN FISIKA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015



THESIS SF 142502

**VARIATION CALCINATION TEMPERATURE CHARACTERIZATION
ON PHASE TRANSFORMATION OF *LITHIUM FERRO
PHOSPHATE COMPOSITE LFP/C* USING SOLID STATE METHOD**

Zuffa Anisa
NRP 1113201009

Supervisor
Dr. Moch. Zainuri, Msi.

MAGISTER PROGRAM
STUDY ON MATERIAL SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS
FACULTY OF MATHEMATHIC AND SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015

KARAKTERISASI VARIASI TEMPERATUR PEMBENTUKAN FASE *LITHIUM FERRO PHOSPHATE* SEBAGAI BAHAN KOMPOSIT LFP/C MELALUI PROSES PADAT

Nama : Zuffa Anisa
NRP : 1113201009
Pembimbing : Dr. Moch. Zainuri, M. Si

Abstrak

Lithium Ferro Phosphate Carbon Composite (LFP/C) telah berhasil disintesis dengan metode solid state menggunakan high energy ball milling. Pembentukan LFP/C menggunakan sumber elemen Fe yang berasal dari pasir besi alam magnetit Fe_3O_4 . Batu besi magnetite Fe_3O_4 dari Tanah Laut Kalimantan memiliki kandungan elemen Fe mencapai 98% setelah pencucian dengan ultrasonic cleaner. Asam sitrat dipilih sebagai sumber carbon pembentukan komposit LFP/C karena dapat mencegah terjadinya oksidasi Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} . Semua bahan Li_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Fe_3O_4 , dan asam sitrat di milling menjadi 1 dengan perbandingan 3:6:2 mol dan asam sitrat 5%wt. Pengujian awal DSC-TGA untuk mengetahui sifat termal dari precursor LFP/C dan menentukan variasi temperatur kalsinasi terkait dengan proses pembentukan fase LFP/C. Variasi temperatur dilakukan pada 300, 400, 500, 600, dan 700°C. Analisis pola difraksi sampel menunjukkan bahwa fase LFP/C mulai terbentuk pada temperatur 400°C. Fase-fase yang terbentuk pada variasi temperatur kalsinasi antara lain diphosphate LiFeP_2O_7 pada temperatur rendah dan Nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ pada temperatur yang lebih tinggi. Selain itu muncul fase impuritas Maghemite dan Hematite Fe_2O_3 . Pengujian dengan PSA menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur maka ukuran partikel juga semakin besar. Gugus-gugus phosphat yang menunjukkan terbentuknya ikatan antar atom dalam senyawa pospat sampel LFP/C terlihat dengan munculnya puncak absorbansi yang intens pada rentang panjang gelombang 900-1300 cm^{-1} . Cyclic Voltametry (CV), Charge/Discharge (C/D) Capacity, dan Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) dilakukan untuk melihat performa dari material katode LFP/C. Kapasitas muatan yang paling baik didapatkan pada sampel yang dikalsinasi pada 500°C LFP/C-5 yakni sebesar 14,3 mAh/g ketika didischarge dengan arus 25 μA , dan 6,17 mAh/g ketika di discharge dengan arus beban yang lebih besar yakni 50 μA . Komposisi fase yang terbentuk pada temperatur 500°C memiliki %molar fase LFP yang paling besar yakni adalah diphosphate 58,88% LiFeP_2O_7 dan 23,78% nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Kata kunci: katoda, LFP/C, solid state, kalsinasi, C/D Capacity, Cyclic Voltametri (CV), ElectroChemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Zuffa Anisa

NRP. 1113201009

Tanggal Ujian : 2 Juli 2015

Periode Wisuda : September 2015

Disetujui Oleh:


1. **Dr. Moch Zainuri, M.Si.**
NIP. 19640130 199002.1.001

(Pembimbing)


2. **Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.**
NIP. 19660224 199002.1.001

(Penguji)


3. **Dr. Mashuri, M.Si.**
NIP. 19691216 199402.1.001

(Penguji)

Direktur Program Pascasarjana,


Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.
NIP. 19640405 199002 1 001

VARIATION CALCINATION TEMPERATURE CHARACTERIZATION ON PHASE TRANSFORMATION OF *LITHIUM FERRO PHOSPHATE COMPOSITE (LFP/C)* USING SOLID STATE METHOD

By : Zuffa Anisa
Student Identity Number : 1113201009
Supervisor : Dr. Moch. Zainuri, M. Si

Abstract

Lithium Ferro Phosphate Carbon Composite LFP/C has been synthesized by using high energy ball milling solid state method. Magnetite iron sand Fe_3O_4 from Tanah Laut Kalimantan has been purified using ultrasonic cleaner contain 98% Fe element. Then it was used as Fe source to make LFP/C. Citric acid was chosen as carbon source because it can avoid the oxidation Fe^{2+} to be Fe^{3+} . All of these materials, Li_2CO_3 , $(NH_4)_2HPO_4$, Fe_3O_4 and citric acid were milled together with 3:6:2 mole comparison and 5%wt citric acid. Thermal properties of LFP precursor was identified by using DSC-TGA to determine calcination temperature of LFP formation. Temperature was varied at 300, 400, 500, 600 and 700 °C to know the phases formed in each temperature. Based on diffraction analysis of sample that has been calcined at 400 °C the LFP/C phase formed is diphosphate $LiFeP_2O_7$. In the higher temperature 500, 600, and 700 °C the diphosphate phase gradually vanish and transform to Nasicon $Li_3Fe_2(PO_4)_3$. The others are impurities phases, maghemite and hematite Fe_2O_3 . Identification particle size using PSA show that as the temperature getting higher the particle size is getting higher too. Structural and lattice dynamic characteristics of phosphate based compound was observed by high intense absorbance spectra in range 900-1300 cm^{-1} . Cyclic Voltametry (CV), and Charge/Discharge (C/D) Capacity, and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) test are conduct to know the LFP/C batteries perform. The LFP/C-5, sample calcined at 500 ° has the highest specific capacity, 14,3 mAh/g when 25 μA discharge current applied, and 6,17 mAh/g when 50 μA discharge current. The phase composition of the sample calcined at 500 °C has the highest %molar of LFP phase, 58,82% molar diphosphate phase and 23,78% molar nasicon phase with % weight composition consist of 33,44%wt diphosphate and 46,54%wt nasicon phase. The carbon containing in composite LFP/C are detected by EDX test.

Keywords: *chatode, LFP/C, solid state, calcination, C/D Capacity, Cyclic Voltametry(CV), Electrochemichal Impedane Spectroscopy (EIS)*

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan atas kehadiran Allah SWT karena berkat rahmat, taufik dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan Tesis sebagai syarat wajib untuk memperoleh gelas Magister Sains (M.Si) di jurusan Fisika FMIPA ITS Surabaya dengan judul:

KARAKTERISASI VARIASI TEMPERATUR PEMBENTUKAN FASE LITHIUM FERRO PHOPSHATE SEBAGAI BAHAN KOMPOSIT LFP/C MELALUI PROSES PADAT

Penulis menyadari bahwa terselesaikannya penyusunan Tesis ini tidak lepas dari bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terimakasih kepada:

1. Bapak Dr. Moch. Zainuri, selaku dosen pembimbing tesis yang senantiasa memberikan bimbingan, wawasan dan motivasi, sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini.
2. Bapak Prof. Suminar Pratapa, M.Sc., Ph.D. dan Bapak Dr. Mashuri selaku dosen penguji atas saran, kritik, masukan, dan arahnya sehingga memperluas wawasan penulis.
3. Dr. Yono Hadi Pramono , selaku Ketua Jurusan Fisika FMIPA ITS yang telah memberikan kemudahan sarana kepada penulis selama kuliah sampai terselesaikannya tesis ini.
4. Bapak Dr. Joko Triwibowo, yang memberikan arahan dan bimbingan selalu.
5. Seluruh Staff Pengajar di Jurusan Fisika FMIPA ITS, terimakasih atas pendidikan, ilmu pegetahuan, dan motivasi yang telah diberikan.
6. Keluargaku (Mas Danang, Bapak Marzuqi dan Bapak bambang, Ibu Rohmah dan Ibu Iswati, kakek dan nenek Sutambar dan Siti Rasmani) terimakasih atas doa restu dan dan semangat yang terus diberikan kepada penulis selama ini.
7. Teman seperjuangan mahasiswa fisika angkatan 2013: Musyarofah, Nuraini Fauziyah, Umi Nuraini, Metatia intan dan Rizqa.
8. Dikti yang telah memberikan beasiswa kepada penulis selama studi di Fisika FMIPA ITS (BPPDN Calon Dosen)
9. Segenap pihak yang berkontribusi dalam penyelesaian tesis ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya atas keterbatasan ilmu pengetahuan dan kemampuan yang dimiliki. Oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang bersifat membangun demi kesempurnaan penulisan tesis ini. Semoga penelitian ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan serta memberikan inspirasi bagi pembaca untuk perkembangan yang lebih lanjut.

Surabaya, Juli 2015

Penulis

DAFTAR ISI

	Hal
HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PENGESAHAN.....	ii
ABSTRAK	iii
ABSTRACK	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR LAMPIRAN	xii
DAFTAR TABEL	xiii
BAB 1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Batasan Masalah	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Baterai Lithium Lithium Ferro Phosphate (LFP)	5
2.2 Pengaruh Coating Karbon Pada Katoda Baterai LFP/C.....	8
2.3 Fase – Fase dalam Pembentukan <i>Lithium Ferro Phosphate</i>	9
2.3.1 Fase <i>Diphosphate</i> LiFeP_2O_7	10
2.3.2 Fase <i>Nasicon</i> $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	11
2.3.3 Fase <i>Olivine</i> LiFePO_4	12
2.4 Bahan Pembentukan <i>Lithium Ferro Phosphate</i> (LFP)	13
2.4.1 <i>Lithium Carbonate</i> (Li_2CO_3).....	13
2.4.2 <i>Magnetic Iron Oxide</i> (Fe_3O_4).....	14
2.4.3 <i>Diamonium Hydrogen Phosphate</i> ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).....	14
2.4.4 <i>Citric Acid</i> ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	14
2.5 Metode <i>Solid State</i> Pembentukan LFP/C.....	14

BAB 3. METODE PENELITIAN	17
3.1 Bahan	17
3.2 Peralatan.....	17
3.3 Prosedur Sintesis	17
3.3.1 Pemurnian Fe ₃ O ₄	17
3.3.2 Sintesis Prekursor LFP/C	18
3.3.3 Sintesis untuk Pengujian performa Baterai	18
3.4 Karakterisasi Pengujian.....	19
3.4.1 Uji Charge/Discharge Capacity (C/D).....	19
3.4.2 Uji Cyclic Voltametry (CV)	19
3.4.3 Uji Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)	20
3.5 Diagram Alur Penelitian	21
3.5.1 Pemurnian Batuan Besi Fe ₃ O ₄	21
3.5.2 Alur Sintesis LiFePO ₄ /C.....	22
3.5.3 Alur Pembuatan Cell untuk Uji EIS dan CV	23
BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN	25
4.1 Analisis Batuan Magnetite Fe ₃ O ₄	26
4.2 Identifikasi Temperatur Kalsinasi Bahan Prekursor LFP/C.....	26
4.3 Pengaruh Variasi Temperatur Kalsinasi terhadap Pembentukan Fase material katoda LFP/C.....	28
4.3.1 Pola difraksi Fase Material Katoda LFP/C dengan XRD	28
4.3.2 Spektrum absorbansi Fase-Fase Material Katoda LFP/C	30
4.3.3 Analisis Ukuran Partikel Sampel LFP/C	33
4.3.4 Hasil SEM-EDX Material Katoda LFP/C.....	36
4.4 Karakterisasi Charge-Discharge (C/D) Pada Katoda LFP/C	38
4.4.1 Karakterisasi Rentang Waktu Pengujian C/D	38
4.4.2 Karakterisasi Kapasitas Muatan Pengujian C/D	40
4.5 Karakterisasi Cyclic Voltametri (C/V) Sampel LFP/C	43
4.5.1 Karakterisasi Waktu dan Arus Pengujian CV	44
4.5.2 Karakterisasi Tegangan dan Arus Pengujian CV	45
4.6 Karakterisasi EIS Sampel LFP/C	47
4.7 Pembahasan	49

BAB 5. KESIMPULAN	55
5.1 Kesimpulan	55
5.2 Saran.....	55
DAFTAR PUSTAKA	57
LAMPIRAN	61
BIOGRAFI PENULIS	85

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Hasil Pengujian XRF serbuk besi sebelum dan sesudah pencucian dengan ultrasonic cleaner.....	29
Tabel 4.2	Komposisi fase sebelum dan sesudah dikalsinasi dari data XRD	34
Tabel 4.3	Karakteristik IR band senyawa phosphate	36
Tabel 4.4	Kehomogenan ukuran partikel sampel LFP/C berdasarkan nilai Standart Deviasi	39

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Sel satuan baterai ion Lithium	6
Gambar 2.2	Mekanisme proses elektrokimia <i>charge</i> dan <i>discharge</i>	7
Gambar 2.3	Struktur monoklinik $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	11
Gambar 2.4	Struktur kristal LiFePO_4	13
Gambar 2.5	Ilustrasi pergerakan bola dan serbuk dalam ball mill	15
Gambar 3.1	Contoh grafik kapasitas pengujian <i>discharge capacity</i> ..	19
Gambar 3.2	Contoh grafik arus pengujian Cyclic Voltammetry (CV)	19
Gambar 3.3	Diagram alur pemurnian batu besi Fe_3O_4	21
Gambar 3.4	Diagram alur sintesis prekursor LiFePO_4/C	22
Gambar 3.5	Diagram alur pembuatan cell untuk uji performa baterai	23
Gambar 4.1	Pola difraksi dengan alat XRD terhadap pasir besi setelah pencucian (bawah) dan model magnetit Fe_3O_4 ICSD (1011084) (atas)	26
Gambar 4.2	(a) Grafik <i>heatflow</i> dan <i>sample weight</i> dengan menggunakan DSC-TGA	26
	(b) Grafik <i>sample weight</i> dan kecepatan penurunan massa dengan menggunakan DSC-TGA	27
Gambar 4.3	Pola difraksi menggunakan XRD sampel LFP/C sebelum dan sesudah dikalsinasi	28
Gambar 4.4	Spektrum absorbansi dengan menggunakan FTIR sampel lithium ferro phosphate LFP/C sebelum dan sesudah kalsinasi.....	30
Gambar 4.5	Struktur Anion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ dalam senyawa diphosphate LiFeP_2O_7	32
Gambar 4.6	Grafik pengujian ukuran partikel sampel LFP/C menggunakan PSA.....	33
Gambar 4.7	Hasil morfologi, ukuran partikel, dan kandungan unsur sampel LFP/C-0 dengan menggunakan SEM-EDX	36
Gambar 4.8	Hasil morfologi, ukuran partikel, dan kandungan unsur sampel LFP/C-5 dengan menggunakan SEM-EDX	37
Gambar 4.9	Grafik hubungan antara arus terhadap waktu dan tegangan pengujian C/D sampel a. LFP/C-3	38
Gambar 4.10	Grafik hubungan antara tegangan dan kapasitas spesifik pengujian C/D dengan arus beban 25 dan $50\mu\text{A}$ sampel a.LFP/C-3	40

Gambar 4.11	Rata-rata hasil kapasitas discharge baterai dengan arus 25 dan 50 μA	42
Gambar 4.12	Grafik hubungan antara arus, tegangan dan waktu pengujian CV sampel a. LFP/C-3	44
Gambar 4.13	Grafik hubungan antara arus dan tegangan terhadap tegangan cut off pengujian CV sampel a. LFP/C-3	45
Gambar 4.14	Grafik Hasil impedansi sampel LFP/C dengan menggunakan EIS.....	47

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia adalah Negara yang memiliki kekayaan alam yang melimpah, salah satunya yakni batu besi Tanah Laut yang ada di Kalimantan. Pemanfaatan batu besi di Tanah Laut masih sebatas untuk bahan bangunan, dan pengecoran logam saja. Padahal dengan sedikit pengolahan pasir besi dapat jauh lebih bermanfaat dan bernilai, seperti sebagai sumber Fe dalam pembuatan baterai ion lithium dan untuk material magnetik lain.

Berdasarkan hasil uji XRF terhadap batuan besi Tanah Laut Kalimantan, terdapat kandungan unsur Fe adalah sebesar 94%, sebelum *surface cleaning* dan 98% setelah *surface cleaning* dengan *ultrasonic cleaner*. Besarnya kandungan unsur Fe yang mencapai 98% ini menarik perhatian peneliti untuk menggunakannya sebagai sumber Fe dalam pembuatan baterai *Lithium Ferro Phosphate* (LFP). XRD terhadap serbuk besi Tanah Laut ini menunjukkan bahwa kandungan serbuk besi ini adalah besi magnetik Fe_3O_4 . Besi magnetik Fe_3O_4 memiliki 2 jenis ion Fe yaitu Fe^{2+} dan Fe^{3+} . Ion Fe^{2+} terdapat dalam senyawa FeO , sedangkan ion Fe^{3+} terdapat dalam senyawa Fe_2O_3 .

Melalui metode sintesis yang tepat, pasir besi Fe_3O_4 dapat digunakan sebagai sumber Fe untuk pembentukan material katode dalam *rechargeable* baterai LFP. Sintesis LFP berjenis LiFePO_4 telah dilakukan dengan berbagai metode, antara lain dengan metode *solvothermal*, *hydrothermal*, *solid state* dengan temperatur dan energi tinggi *ball milling*, dengan metode *freeze granulation* (Kevian, 2011), dan dengan metode *spray pyrolysis* (M. Konarova, 2008).

Penelitian tentang pembuatan LiFePO_4 dengan metode *ball milling* telah dilakukan oleh S-A Hong (2011), P. Jozwiak (2006), D Zhang (2010), dan M. Koranova (2009). Pembuatan LiFePO_4 dengan berbagai kecepatan rotasi *milling* dilakukan oleh (W. Juan, 2014). Pembuatan LiFePO_4 dengan variasi lama waktu

ball milling dilakukan oleh D. Zhang (2010). Dalam penelitian tersebut menyebutkan bahwa lama *ball milling* tidak mempengaruhi perkembangan fase LiFePO_4 secara signifikan, tetapi hanya berpengaruh pada homogenisasi campuran dan mereduksi ukuran partikel, sehingga dalam penelitian ini *ball milling* cukup dilakukan selama 3 jam dengan kecepatan 300rpm seperti yang dilakukan oleh S-A Hong (2011).

Baterai *lithium ferro phosphate* memiliki beberapa keuntungan antara lain, lebih ringan dibandingkan dengan *rechargeable* baterai lainnya, memiliki densitas yang besar sehingga lebih banyak energi yang dapat disimpan. Selain memiliki banyak kelebihan, baterai lithium memiliki kelemahan yakni difusi ion Li^+ yang lambat dan nilai konduktivitas yang rendah. Kelemahan ini dapat diatasi dengan menambahkan karbon. Penambahan karbon dapat meningkatkan konduktivitas elektronik dan koefisien difusi dari baterai ion Lithium Ke Wang (2009). Selain itu penambahan karbon menyebabkan partikel tidak mengalami penggumpalan, partikel dapat tersebar secara merata, struktur porous pada karbon mencegah pertumbuhan LiFePO_4 dan mengurangi terjadinya oksidasi Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} .

Berbagai macam sumber karbon seperti karbon black, *acetylene black*, *carbon nanotube* (Z, Chen, 2014), glukosa (B. Zhang, 2014), sukrosa (S-A Hong, 2011), asam sitrat, PVA, *Malonic acid*, *Polypropylene*, digunakan untuk meningkatkan performa material katode baterai LiFePO_4 . Zhang (2010) dan K. Wang (2014) membandingkan berbagai macam sumber karbon untuk bahan pengcoatingan LiFePO_4 . Dalam penelitian ini asam sitrat $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ digunakan sebagai sumber karbon karena menurut Zhu (2013) dan D. Zhang (2010) polarisasi LiFePO_4 berkurang seiring dengan menambahkan jumlah karbon sehingga menyebabkan konduktivitas meningkat.

Pemanfaatan bahan dasar Fe_3O_4 sebagai sumber Fe dalam pembuatan material katode baterai LFP masih belum banyak. Kebanyakan penelitian masih menggunakan sumber Fe^{2+} dari bahan proanalisis seperti FeCl_2 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, dan FeSO_4 . Selain itu ada juga yang menggunakan sumber Fe dari Fe_2O_3 yang memiliki kandungan ion Fe^{3+} . Dalam penelitian ini Fe_3O_4 dari Tanah Laut Kalimantan digunakan langsung sebagai sumber Fe dalam material katode LFP karena Fe_3O_4 memiliki kandungan ion Fe^{2+} .

1.2 Perumusan Masalah

Perumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana proses sintesis LFP/C berbasis batu besi alam magnetite Fe_3O_4 dengan metode *solid state*?
2. Bagaimana pengaruh variasi temperatur kalsinasi terhadap material LFP/C yang terbentuk?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini adalah:

1. Mendapatkan material katode LFP/C dengan metode *solid state*.
2. Mengetahui pengaruh variasi temperatur kalsinasi terhadap pembentukan material katode LFP/C.

1.4 Batasan Masalah

Batasan Masalah dalam penelitian ini adalah:

1. LFP/C yang biasa dijadikan sebagai katode baterai disintesis dengan metode *solid state* dengan Fe_3O_4 sebagai sumber Fe.
2. Variasi temperatur kalsinasi dilakukan pada rentang temperatur 300 - 700°C.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah:

1. Meningkatkan pendayagunaan sumber daya alam Indonesia khususnya batu besi Tanah Laut
2. Mengembangkan penelitian dan penguasaan tentang material dalam hal sintesis LFP/C dari batu besi alam Fe_3O_4
3. Memberikan kontribusi dan pengembangan untuk penelitian dan penerapan teknologi selanjutnya
4. Memberikan artikel ilmiah tentang pembuatan LFP/C dengan metode *solid state*.

“halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

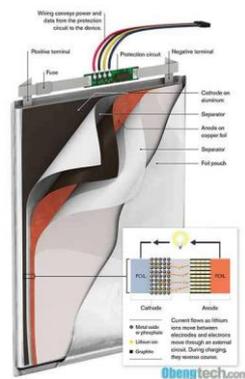
2.1 Baterai Lithium Ferro Phosphat (LFP)

Baterai litium memiliki beberapa keuntungan antara lain, lebih ringan dibandingkan dengan *rechargeable* baterai lainnya, memiliki densitas yang besar sehingga lebih banyak energi yang dapat disimpan. Baterai ion lithium, merupakan jenis baterai sekunder. Baterai sekunder merupakan penyimpan energi listrik yang dapat diisi ulang setelah digunakan (Cheruvally, 2008). Baterai jenis ini disebut juga sebagai baterai penyimpanan dan dapat diaplikasikan dalam dua kategori, yaitu:

- a. Sebagai alat penyimpan energi (*energy storage device*). Umumnya baterai jenis ini tersambung dengan jaringan listrik permanen dan tersambung dengan jaringan listrik primer saat digunakan. Contoh penggunaannya yaitu sebagai pendukung *load leveling* pada *stationary energy storage system*.
- b. Sebagai sumber energi listrik pada *portable device*, pengganti baterai primer dan pada semua peralatan yang menggunakan baterai primer seperti laptop, *handphone*, dll (Triwibowo, 2011).

Komponen dasar suatu sel baterai tunggal terdiri dari 3 bagian yaitu anoda, elektrolit, dan katoda. Anoda adalah elektroda negatif yang berkaitan dengan reaksi oksidasi setengah sel yang melepaskan elektron ke dalam sirkuit eksternal. Sedangkan katoda adalah elektroda positif dimana terjadi reaksi setengah sel lainnya, yaitu reaksi reduksi yang menerima elektron dari sirkuit luar sehingga reaksi kimia reduksi terjadi pada elektroda ini. Komponen elektrolit berfungsi sebagai material yang mampu menjadi penghubung reaksi. Karakteristik yang perlu dimiliki elektrolit adalah konduktivitas ionik tinggi dan sekaligus konduktivitas elektronik yang rendah sehingga mampu menghantarkan ion selama proses reaksi redoks yang terjadi antara elektroda positif dan elektroda negatif tanpa terjadi kebocoran arus elektron (Linden, 2002).

Selain 3 komponen di atas ada satu komponen lain yang perlu diaplikasikan sebagai penjamin faktor keamanan baterai yaitu, komponen separator. Komponen separator berfungsi sebagai barrier antara elektroda untuk menjamin tidak terjadinya hubungan pendek yang bisa menyebabkan kegagalan dalam baterai. Separator dapat berupa elektrolit yang berbentuk gel, atau plastik film microporous (nano pori), atau material inert berpori yang diisi dengan elektrolit cair. Sifat listrik separator ini mampu dilewati oleh ion tetapi juga mampu memblokir elektron, jadi bersifat konduktif ionik sekaligus tidak konduktif elektron (Subhan, 2011). Berikut merupakan gambar susunan pada sel baterai ion litium:

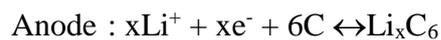
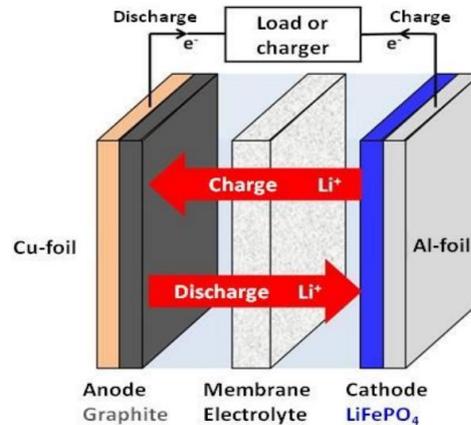


Gambar 2.1 Sel satuan baterai ion Lithium (Subhan, 2011).

Pada dasarnya, komponen elektroda umumnya tersusun dari hasil sintesis material aktif yang bersifat konduktif baik secara ionik maupun elektronik. Material aktif yang digunakan umumnya berbasiskan material keramik yang mampu bereaksi secara kimia sehingga dapat menghasilkan aliran arus listrik selama baterai mengalami proses *charging* dan *discharging*. Reaksi kimia dalam baterai ion lithium bersifat *reversible*, sehingga material penyusun sel baterai dipilih dari material yang memiliki struktur kristal dengan kemampuan 'insertion compound', yaitu material yang mampu menerima dan melepaskan ion Lithium tanpa mengalami perubahan besar atau kerusakan dalam struktur kristalnya.

Gambar 2.2 menunjukkan mekanisme *charging* dan *discharging* pada baterai ion lithium. Anoda terbuat dari grafit yang dilapiskan dalam tembaga foil yang dapat menyisipkan Li^+ ke dalam layer selama proses *charging*. Material katode terbuat dari LiFePO_4 yang dilapiskan pada aluminium foil. Ion lithium

berpindah dari anode (grafit) ke katode (LiFePO₄) selama proses *discharging* dan sebaliknya bila proses *charging*.



Gambar 2.2 Mekanisme proses elektrokimia saat proses *charging* dan *discharging* pada sel baterai ion lithium (Keivan, 2011)

Keefektifan insersi dan ekstraksi ion Lithium tergantung pada banyak factor seperti, gerakan ion dalam elektrolit, transport atau difusi electron dan ion dalam material electrode. Pada proses *charging* (pengisian), material katoda akan terionisasi, menghasilkan ion lithium bermuatan positif (Li⁺) dan bermigrasi ke dalam elektrolit menuju komponen anoda, sementara elektron yang diberikan akan dilepaskan bergerak melalui rangkaian luar menuju anoda. Ion lithium ini akan masuk ke dalam anoda melalui mekanisme interkalasi seperti yang terlihat pada Gambar 2.2 di atas. Pada saat proses ini, baterai akan menyimpan energi kimia. Sedangkan pada proses *discharging* (pengosongan) akan terjadi aliran ion dan elektron dengan arah berlawanan dari proses *charging*. Karena ion Li⁺ bermigrasi bolak-balik antara anoda (elektroda negatif) dan katoda (elektroda positif) pada proses *charging* dan *discharging*, jenis baterai ion lithium kadang-kadang disebut sebagai “*rocking chair*” baterai. Kemampuan kapasitas energi yang tersimpan dalam baterai lithium tergantung pada berapa banyak ion lithium yang dapat disimpan dalam struktur bahan elektrodanya dan berapa banyak yang dapat digerakan dalam proses *charging* dan *discharging*, Hal ini dikarenakan

jumlah arus elektron yang tersimpan dan tersalurkan sebanding dengan jumlah ion lithium yang bergerak (Park, 2010).

2.2 Pengaruh Coating Karbon Pada Komposit Material Katoda LFP/C

Material katoda LFP merupakan material berbasis keramik. Kebanyakan bahan keramik memiliki konduktivitas elektronik yang rendah. Material katoda LFP berjenis olivin LiFePO_4 memiliki nilai konduktivitas yang rendah yakni sekitar 10^{-9} S/cm (Triwibowo, 2011). Berbagai cara digunakan untuk meningkatkan performa material katoda LFP untuk mencapai nilai teoritiknya.

Material katoda adalah material yang memiliki kemampuan *insertion compound*, dimana terdapat saluran atau kanal-kanal tempat menyisipnya ion lithium, dengan tidak merubah struktur dasarnya saat terjadi proses interkalasi maupun deinterkalasi. Untuk baterai rechargeable reaksi kimia yang terjadi bersifat reversible, sehingga dipilih material porous yang memiliki kemampuan menyimpan muatan, *insertion compound* tanpa merusak/ mengubah struktur kristal (David, 1994).

Pengcoatingan karbon pada partikel LFP merupakan cara yang efektif untuk meningkatkan sifat elektrokimia dan performa baterai. Penambahan karbon memiliki beberapa keuntungan antara lain partikel tidak mengalami penggumpalan dan dapat tersebar secara merata, struktur porous pada karbon mencegah pertumbuhan LiFePO_4 , dapat meningkatkan konduktivitas elektronik dan koefisien difusi dari baterai ion lithium, mereduksi ukuran partikel, dan sebagai agen pereduksi Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} . Namun penambahan karbon yang terlalu banyak dapat mengakibatkan berkurangnya tap density sehingga *volumetric energy density* menjadi rendah yang mengakibatkan densitas energi dari baterai menjadi turun. Sehingga penambahan karbon jumlahnya tidak terlalu berlebih.

Berbagai macam sumber karbon yang dapat digunakan seperti karbon black, *acetylene black*, *carbon nanotube*, glukosa, sukrosa, asam sitrat, PVA, *Malonic acid*, *Polypropylene*, dll (Keivan, 2011). Dalam penelitian ini sumber karbon berasal dari asam sitrat $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan jumlah asam sitrat yang

ditambahkan adalah 5% berat material precursor LFP/C. Asam sitrat merupakan asam organik yang melalui proses pemanasan dapat menjadi karbon aktif.

Beberapa material berbasis pospat yang dapat digunakan sebagai material katode LFP. Material tersebut antara lain adalah, olivine LiFePO_4 , pyrophosphate/diphosphate LiFeP_2O_7 , dan yang berstruktur nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Untuk mendapatkan fase yang di inginkan maka prekursor *lithium ferro phosphate* LFP/C dikalsinasi pada berbagai temperatur.

2.3 Fase-Fase dalam Pembentukan *Lithium Ferro Phosphate* (LFP)

Lithium ion baterai sekunder telah banyak dimanfaatkan sebagai sumber energi pada perangkat elektronik seperti: komputer laptop, ponsel, telepon selular, perangkat nirkabel, *camcorder*, kamera digital dan kendaraan listrik. Berbagai senyawa seperti $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$, $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ dan $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ telah digunakan sebagai bahan positif dari Li-ion baterai.

Lithium ferrophosphate adalah bahan katoda baru Li-ion baterai. Di antara senyawa besi, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (2.8V vs Li^+/Li), LiFePO_4 (3.45V vs Li^+/Li) dan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3.6V vs Li^+/Li) dapat digunakan sebagai kutub positif (katoda) pada baterai ion lithium. Perbandingan LiFePO_4 dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ sebagai bahan positif menunjukkan bahwa keduanya telah berhasil digunakan sebagai katoda baterai Li-ion secara komersial. Bahan-bahan ini menunjukkan reversibilitas yang baik untuk pasangan $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks. Senyawa besi memiliki keuntungan biaya rendah, stabilitas termal yang sangat baik, keamanan yang memuaskan, toksisitas rendah dan jumlahnya berlimpah di alam. Sementara itu *lithium ferrophosphate* mendapatkan banyak perhatian sebagai bahan katoda yang menarik untuk Baterai Li-ion. *Lithium ferrophosphate* memiliki beberapa bentuk antara lain olivin LiFePO_4 , diphosphate LiFeP_2O_7 dan nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Dalam LiFePO_4 , ion besi dalam keadaan oksidasi dari $^{2+}$, dalam LiFeP_2O_7 dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki keadaan oksidasi $^{3+}$. Tipe *olivine* LiFePO_4 , diphosphate LiFeP_2O_7 dan *Nasicon* $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ merupakan fasa baru untuk bahan elektroda positif. Tipe *Nasicon* $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki kapasitas teoritis (128.2mAhg^{-1}) lebih rendah dari tipe *olivine* LiFePO_4 (kapasitas teoritis 170mAhg^{-1}), tetapi tipe *Nasicon* memiliki beberapa keuntungan sebagai berikut:

1. Tipe *Nasicon* memiliki konduktivitas ionik yang relatif baik dari gangguan ion lithium di dalam strukturnya daripada tipe LiFePO_4
2. Tipe *Nasicon* lebih stabil daripada tipe *olivine*
3. Sintesis $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ lebih mudah daripada LiFePO_4
4. Sebagai hasil dari pasangan redoks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 2 mol Li^+ dapat diselingi ke dalam 1 mol $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ reversibel

Di sisi lain, meski banyak penelitian dalam fabrikasi dan karakterisasi pada LiFePO_4 , bahan ini memiliki kelemahan sebagai bahan katoda komersial dalam baterai Li-ion karena:

1. Sintesis LiFePO_4 tidak mudah karena pada oksidasi besi masih banyak fase pengotor yang tidak diinginkan, seperti Fe_2O_3 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, dan LiFeP_2O_7 .
2. Tingkat kemampuan yang rendah, yang dikaitkan dengan konduktivitas elektronik yang rendah dan gerakan difusi antar muka yang lambat pada ion lithium LiFePO_4 - FePO_4 .

Berdasarkan keunggulan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ yang disebutkan di atas dan kekurangan LiFePO_4 , tipe *Nasicon* $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dapat dipilih sebagai bahan katoda yang lebih baik untuk penelitian lebih lanjut.

2.3.1 Fase *Diphosphate* LiFeP_2O_7

LiFeP_2O_7 termasuk dalam sistem Kristal monoklinik dengan space group P21. LiFeP_2O_7 merupakan senyawa yang tersusun dari anion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ sebagai tempat difusi ion lithium yang dapat berubah framework (P. Jozwiak, 2006). Pyrophosphate $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ tersusun atas tetrahedral PO_4 dan memiliki sudut penghubung θ_{POP} . Ion Fe yang berada dalam fase ini berupa Fe^{3+} , dimana Fe^{3+} ini bisa dihasilkan dari oksidasi Fe^{2+} sesuai dengan persamaan reaksi berikut.



Berikut ini contoh cara menghitung besar kapasitas spesifik dari fase diphosphate LiFeP_2O_7 . Dalam keadaan fully discharge $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ satu molekul diphosphate terdapat 1 mol atom besi yang mengalami reduksi menjadi Fe^{2+} dan menerima 1 mol ion Li^+ . Maka besar kapasitas spesifik diphosphate adalah:

$$\begin{aligned} \text{Mr Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7 &= 2\text{Li} + \text{Fe} + 2\text{P} + 7\text{O} \\ &= 2.7 + 56 + 2.31 + 7.16 \end{aligned}$$

$$= 244 \text{ gram}$$

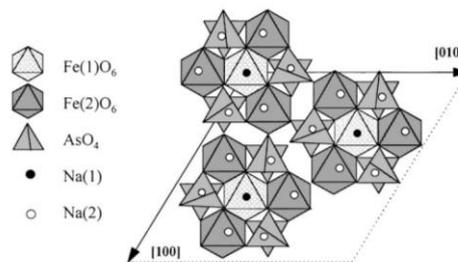
$$\text{Jumlah mol/g} = \frac{1}{244} \text{ mol (terdapat 1 muatan)}$$

Dari bilangan Avogadro diketahui 1 mol material mengandung 96.500 Columb.

$$\begin{aligned} \text{Kapasitas spesifik} &= \frac{1}{244} \times \frac{96500}{3600} \\ &= 0,110 \text{ Ah/g} \\ &= 110 \text{ mAh/g} \end{aligned}$$

2.3.2 Nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

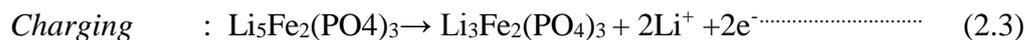
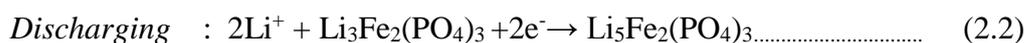
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki dua modifikasi kristal yaitu $\beta\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - struktur tipe kristal dan struktur tipe *Nasicon*. Untuk tipe *Nasicon* senyawa $\text{A}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ (A = Li, Na; X= P, As, S), kerangka 3D-nya terdiri dari XO_4 tetrahedra dan FeO_6 oktahedra. Struktur ini memungkinkan interkalasi lithium dan ekstraksi membuatnya menjadi bahan katoda yang menjanjikan untuk baterai lithium. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ mempunyai 3 fase antara lain: monoklinik pada suhu rendah (P21/n) α , monoklinik pada suhu rendah (P21/n) β dan pada suhu tinggi rhombohedral (R3c) γ . Pada penelitian ini nasicon yang terbentuk termasuk dalam sistem kristal monoklinik dengan space group P21/C.



Gambar 2.3 Struktur monoklinik $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ analog dengan $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ (Masquelier, 1998)

Tipe *Nasicon* $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ yang baru-baru ini mendapatkan banyak perhatian mempunyai daya penghantar yang tidak biasa dan merupakan material sebagai elektrolit padat untuk dimasukkan ke dalam perangkat elektrokimia. Pada tahun 2008, Nagamine et al. melaporkan bahwa kaca-keramik yang mengandung fase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ telah disusun dan dapat digunakan pada baterai lithium-ion elektrolit padat. Pada tahun 1998, pertama kalinya Masquelier et al. melaporkan

interkalasi reversibel lithium ke $\text{Li}^{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ sampai dengan dua atom per unit formula yang berhubungan dengan elektrokimia reduksi Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} . Oleh karena itu $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ mungkin juga digunakan sebagai bahan katoda dalam baterai lithium yang dapat diisi ulang. Reaksi saat proses charging dan discharging untuk $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dalam baterai Li-ion adalah sebagai berikut :

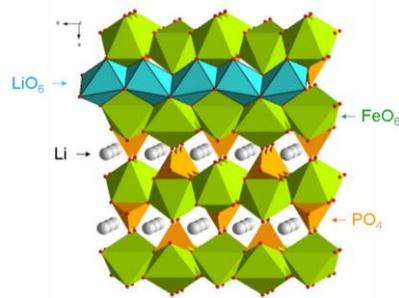


Selama proses charge / discharge, fase menengah $\text{Li}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ada di antara $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan fase $\text{Li}_5\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Hal ini jelas bahwa penggunaan struktur nano $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dapat meningkatkan kapasitas discharge dan beberapa parameter kinerja baterai lainnya. Struktur nano $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ telah sering disintesis melalui metode hidrotermal, *solid-state reactions*, *ultrasonic spray combustion*, *ion-exchanging (aqueous solution)*, *sol-gel route*, *melt-quenching method* and *glass-ceramic processing*.

2.3.3 Olivine LiFePO_4

LiFePO_4 atau *lithium ferrophosphate* disebut juga *olivine* adalah salah satu bahan yang banyak digunakan dalam aplikasi baterai Li. Lithium memiliki elektron valensi +1, besi +2 dan phosphate -3. Atom besi berada ditengah dikelilingi dengan enam atom oksigen membentuk bentuk oktahedron FeO_6 . Atom phosphor dari phosphat dengan empat atom oksigen membentuk tetrahedron dengan phosphor ditengah. Kerangka zigzag dibentuk oleh oktahedral FeO_6 yang memakai bersama atom O disisi pojok dengan tetrahedral PO_4 . Ion lithium terletak dalam struktur zigzag oktahedral. Oktahedral FeO_6 dihubungkan melalui pemakaian bersama edge dari sisi bc. Group LiO_6 membentuk rantai linier oktahedral paralel axis b. Oktahedral FeO_6 berbagi edge dengan dua oktahedral LiO_6 dan satu tetrahedron PO_4 . Dalam ilmu crystallografi, struktur ini termasuk dalam space group Pnma dari sistem kristal orthorhombic.



Gambar 2.4 Struktur kristal LiFePO₄ (Zhu Changbao,2013)

LiFePO₄, secara teoritis, memiliki kapasitas muatan 170 mAh/g dan *voltage open –circuit* sebesar 3,45 V. Struktur kristal olivine memiliki parameter kisi $a = 0,6008$, $b = 1,0334$ dan $c = 0,4693$. Dari stuktur itu ada terowongan satu dimensi yang dibentuk oleh *edge shared* Li oktahedral dimana Li⁺ bermigrasi melalui terowongan ini. Hambatan utama untuk mencapai kapasitas teoritis adalah konduktifitas elektronik intrinsik dan kecepatan difusi ion Li⁺ yang rendah. (Zhang dkk, 2012)

Phosphat dari kristal LiFePO₄ menstabilkan keseluruhan kerangka, memberikan stabilitas thermal dan performa cycling yang baik. Berbeda dari dua material katode yang lama (LiMnO₄ dan LiCoO₂) ion lithium dari LiFePO₄ bergerak dalam free volume satu dimensi dari kisi – kisi. Selama charge/discharge, ion lithium masuk/keluar dalam LiFePO₄ sedangkan ion Fe direduksi/dioksidasi. Proses ini reversible. Reaksi yang terjadi selama pemuatan dan pelepasan dari baterai lithium adalah sebagai berikut.



2.4 Bahan Pembentuk *Lithium Ferro Phosphate* (LFP)

2.4.1 *Lithium Carbonate* (Li₂CO₃)

Karakteristik dari *lithium carbonate* diantaranya adalah serbuk berwarna putih, memiliki titik lebur pada 720°C, densitas sebesar 2,1 g/cm³, massa molar 73.89 g/mol, terurai pada suhu 1200°C, dan indeks refraksi 1.428. Bersifat *hygroscopis*, mampu menyerap H₂O 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 (Merck, 2013).

2.4.2 Magnetic Iron Oxide Fe₃O₄

Fe₃O₄ memiliki titik leleh 1538°C, memiliki densitas sebesar 4,8 – 5,1 g/ml. Magnetite Fe₃O₄ termasuk dalam sistem kristal berbentuk kubik dengan space grup F d3m. Magnetite Fe₃O₄ bersifat ferromagnetik.

2.4.3 Di-ammonium Hydrogen Phosphate ((NH₄)₂HPO₄)

Sifat - sifat umum dari *di-ammonium hydrogen phosphate* adalah sebagai berikut berbentuk kristal granular, memiliki berat molekul 132 g/gmol, densitas 1,619 g/ml, titik leleh 155 °C, mudah larut dalam air, aseton dan alkohol. Selain itu, *di-ammonium hydrogen phosphate* memiliki kelarutan dalam air 690 g/l (20 °C), *bulk density* sebesar 800 - 1000 kg/m³, tidak berbau (Merck, 2013)

2.4.4 Citric Acid (C₆H₈O₇.H₂O)

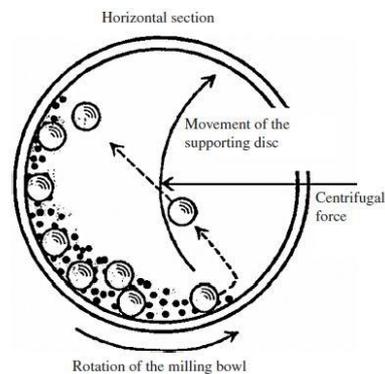
Keasaman asam sitrat didapat dari tiga gugus karboksil COOH yang dapat melepas proton dalam larutan. Jika hal ini terjadi, ion yang dihasilkan adalah ion sitrat. Sitrat sangat baik digunakan dalam larutan penyangga untuk mengendalikan PH larutan. Ion sitrat dapat bereaksi dengan banyak ion logam membentuk garam sitrat. Selain itu, sitrat dapat mengikat ion-ion logam dengan pengkelatan. Asam sitrat memiliki titik leleh 153°C – 159°C; titik beku 100°C; dan titik didih 175°C.

2.5 Metode Solid State Pembentukan Komposit LFP/C

Metode *solid-state reaction* merupakan pencampuran bahan-bahan dasar dalam keadaan padat (serbuk) tanpa menggunakan pelarut. Reaksi ini memungkinkan reaktan dapat mengalami reaksi kimia tanpa pelarut. Reaksi *solid-state* lebih ekonomis, mudah dilakukan dan ramah lingkungan karena tidak menggunakan pelarut sehingga tidak menimbulkan limbah sisa pelarutan. Namun dalam sintesis dengan menggunakan metode solid state akan memperoleh struktur khusus dimana reaksi terjadi dalam fasa padat yang membutuhkan temperatur kalsinasi yang tinggi, energi yang tinggi, waktu proses pemanasan yang panjang dan dalam lingkungan atmosfer tertentu. Hal ini bertujuan agar bahan dasar atau bahan baku seluruhnya bereaksi menjadi material katoda tanpa adanya pengotor (Toprakci, 2010).

Reaksi solid state ini digunakan untuk material – material khusus misalnya keramik. *Lithium iron phosphate* (LFP) merupakan salah satu bahan keramik dan

bahan - bahan yang biasanya digunakan untuk membentuk prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) yaitu Li_2CO_3 sebagai sumber ion Li, Fe_3O_4 sebagai sumber ion Fe, dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sebagai sumber ion *phosphate*. Dengan menggunakan metode *solid state reaction*, bahan dasar pembentuk digerus menjadi satu dalam waktu yang relatif panjang dengan menggunakan mortar atau melalui *ball milling*. Hal ini bertujuan untuk mendapatkan pencampuran secara homogen serta mendapatkan serbuk dengan ukuran sekecil mungkin. Pada penelitian ini digunakan *solid state reaction* dengan menggunakan *ball milling*. Berikut ilustrasi pada saat proses *milling* dengan menggunakan *ball milling* ditunjukkan pada gambar 2.5



Gambar 2.5 Ilustrasi pergerakan bola dan serbuk dalam ball mill (Basu, 2011).

Berdasarkan gambar 2.5 bola yang digunakan pada *milling* bertujuan untuk memberikan beban berulang, pemberian beban secara berulang tersebut akan menyebabkan material mengalami deformasi plastis sehingga ukuran material tereduksi. Biasanya bola – bola yang digunakan pada saat proses *milling* yaitu bola – bola zirkonia yang memiliki densitas tinggi yaitu $5,7 \text{ gr/cm}^3$. Proses *ball milling* terbagi menjadi dua yaitu dengan cara *dry milling* dan *wet milling*. *Dry milling* berarti pada saat proses pencampuran antar serbuk tidak digunakan pelarut apapun, sedangkan *wet milling* menggunakan medium pelarut biasanya berupa alcohol, aceton, butanol dan lain – lain bergantung pada bahan dasar yang digunakan.

Proses *milling* dipengaruhi oleh *ball to powder ratio* (BPR), jenis bola yang digunakan dimana bola harus lebih keras dari pada material yang mengalami *milling*, jenis media cair yang digunakan pada *wet milling*, jenis media pada *dry*

milling, dan kecepatan *milling*. *Milling* dilakukan menggunakan alat *ball milling* dengan kecepatan tertentu. Agar *milling* terjadi secara efektif digunakan kecepatan kritis dimana kecepatan tersebut disesuaikan dengan diameter *bowl*. Jika kecepatan *ball milling* lebih kecil dari kecepatan kritis, beban bola yang menyebabkan *milling* tidak akan maksimal. Kecepatan yang lebih besar dari kecepatan kritis menyebabkan bola berputar sesuai gaya sentrifugal. Sehingga hanya kecepatan kritis yang menyebabkan terjadinya gesekan dan tumbukan. *Ball to powder ratio* (BPR) yang ideal digunakan agar terjadi *milling* yang efektif adalah 4:1 (Basu, 2011).

BAB 3

METODE PENELITIAN

Sintesis dilakukan dengan metode solid state dengan wet milling menggunakan alkohol. Batu besi Fe_3O_4 digunakan sebagai bahan dasar penghasil ion Fe dalam pembuatan LFP/C.

3.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu batu besi (Fe_3O_4), *di-Amonium hydrogen phosphate* ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), Lithium karbonat (Li_2CO_3), Asam Sitrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), *Acetylene Black*, grafit, dan Polivynil Diflouride (PVDF), Al-foil, *dimethylacetamide* (DMAC), microphorous separator, lithium metal, LiPF_6 alkohol dan aquades.

3.2 Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beker 250 mL, gelas ukur, pipet, spatula kaca dan besi, termometer, mortar, ball mill, timbangan digital (*digital balance*), *crucible*, oven, *furnace*, mortal, *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Particle Size Analyzer* (PSA) *Glove Box*.

3.3 Prosedur Sintesis

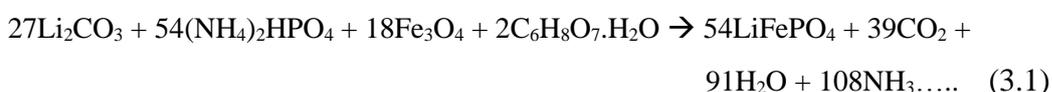
3.3.1 Pemurnian Fe_3O_4

1. Batu besi Tanah Laut Kalimantan ditumbuk menjadi pasir besi.
2. Pasir besi diayak menggunakan ayakan dengan ukuran 170 mesh menjadi serbuk besi.
3. 20 gram serbuk besi Fe_3O_4 dimasukkan ke dalam beaker glass kemudian ditambahkan Alkohol hingga volumenya menjadi 50ml.

4. Pembersihan dengan ultrasonic cleaner 10 x 10 menit dilakukan untuk membersihkan serbuk besi dari pengotor-pengotor anorganik yang menempel pada permukaan partikel dengan metode vibrasi partikel
 5. Serbuk besi di drying dengan suhu 100°C selama 1 jam.
- Serbuk besi Fe₃O₄ setelah dicuci berwarna lebih gelap, siap digunakan sebagai sumber Fe pada pembuatan material katode LFP/C.

3.3.2 Sintesis Prekursor LFP/C

Sintesis prekursor LFP/C dilakukan dengan bahan-bahan sesuai dengan persamaan 3.1, dengan metode sebagai berikut.



1. 1,5007 gram Li₂CO₃ ditambahkan dengan 3.1353 gram Fe₃O₄, 5,3640 gram (NH₄)₂HPO₄, 0,5 gram asam sitrat, 5 ml alkohol di Ball milling dengan kecepatan 300rpm selama 3 jam.
2. Precursor di drying dengan temperatur 120°C selama 5 jam
3. Kalsinasi dilakukan pada temperatur 300°C sampai 700°C dengan holding time selama 15 jam.

3.3.3 Sintesis untuk Pengujian Performa Baterai

Tahapan pembuatan Cell untuk Uji CD, Uji EIS dan CV adalah sebagai berikut.

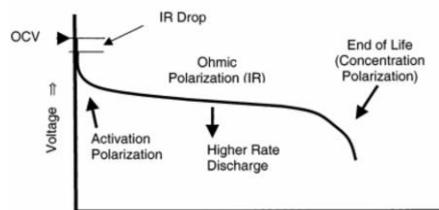
1. Pembuatan elemen katode:
 - a. Menambahkan PVDF dengan Acetylene Black dengan perbandingan 1:1. Mixing menggunakan pelarut yang mudah menguap DMAC.
 - b. Sampel LFP/C yang sudah dikalsinasi ditambahkan dengan slurry pada tahap 1.a dengan perbandingan 80 : 20 % berat. Mixing campuran, kemudian dilapiskan pada Aluminium Foil. Kemudian Precursor katode di drying dalam oven selama 12 jam. Sampel yang sudah di drying dipress untuk dijadikan sebagai katoda baterai. Elektrolit dan separator
2. Separator: microporous separator
3. Elektrololyte : *Lithium Hexafluorophosphate* LiPF₆ 1M
4. Anode : Lithium Metal Foil

- Aktivasi sampel baterai dalam glove box menjadi cell baterai dengan susunan katoda, separator, electrolyte, dan lithium Lithium metal.

3.4 Karakteristik Pengujian

3.4.1 Uji Charge/Discharge Capacity (C/D)

Pengujian Charge/Discharge Capacity merupakan teknik pengujian elektrokimia untuk mengukur arus akibat perubahan tegangan dari pemberian arus konstan.

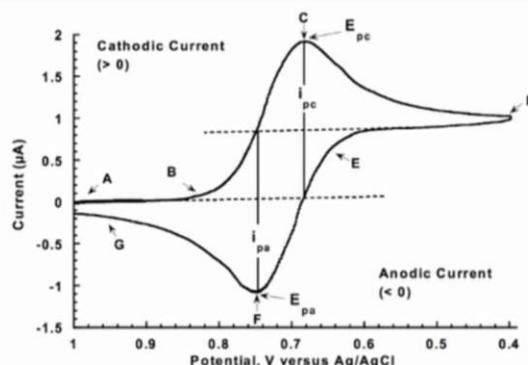


Gambar 3.1 Contoh grafik kapasitas pengujian Discharge Capacity

Pengujian CD ini digunakan 2 jenis rate arus yang berbeda yakni $25\mu\text{A}$ dan $50\mu\text{A}$. Sedangkan pemberian batas tegangan cut-off C/D berada diatas dan dibawah tegangan sampel baterai saat open circuit, yakni berkisar antara 2-4 V.

3.4.2 Uji Cyclic Voltametry (CV)

Cyclic Voltametry adalah teknik elektrokimia yang digunakan untuk mengukur terjadinya reaksi redok, kinetika dari transfer elektron dan transisis fase dari sebuah sel baterai. Teknik ini bekerja dengan cara meberikan scanrate tegangan yang berbeda dengan mengukur arus yang dihasilkan. Contoh data pengujian CV di plotkan sebagai arus vs tegangan dapat dilihat pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2 Contoh grafik arus pengujian Cyclic Voltammetry (CV)

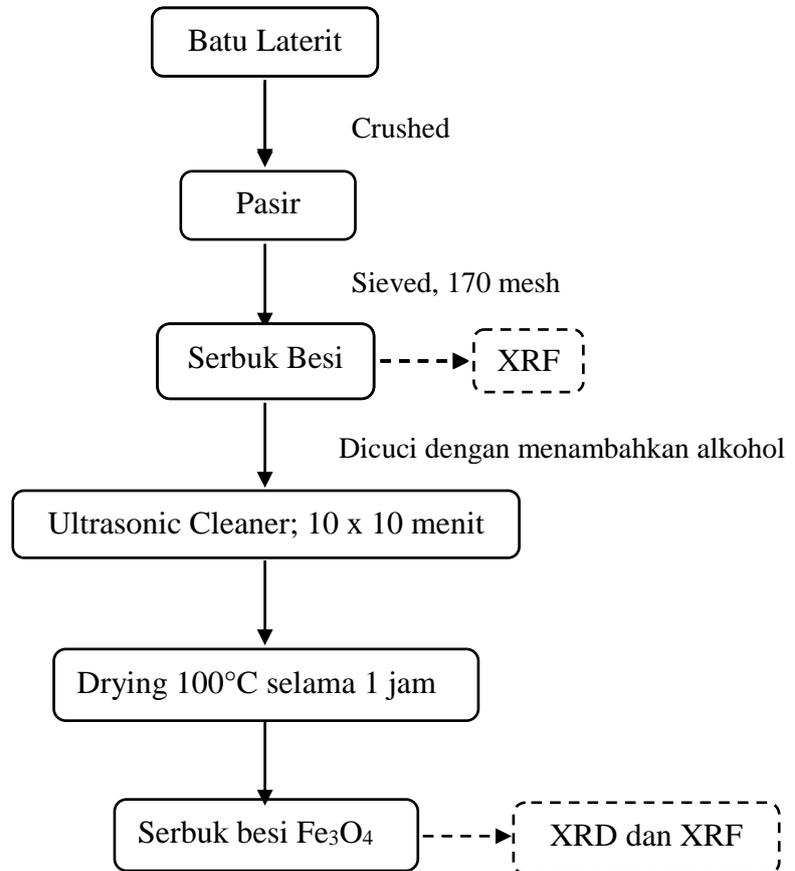
Puncak kenaikan arus yang teramati mengindikasikan terjadinya reaksi oksidasi, sedangkan reaksi reduksi ditunjukkan dengan penurunan arus. Perbedaan potensial oksidasi dan reduksi yang kecil menunjukkan sifat reversibilitas baterai yang baik. Pada penelitian ini pengujian CV menggunakan scanrate tegangan $50\mu\text{V/s}$, $100\mu\text{V/s}$, dan $200\mu\text{V/s}$. Pemberian scanrate tegangan dilakukan untuk mengukur arus sebagai fungsi dari perubahan tegangan. Sedangkan cut off voltage ditentukan pada tegangan 2 sampai 4 V.

3.4.3 Uji *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

Uji EIS efektif digunakan untuk mempelajari dinamika difusi ion lithium dari material katode baterai (Z. Chen, 2014) . Didapat hasil grafik yang bisa menunjukkan hambatan transfer muatan dan kecepatan difusi ion lithium ke dalam serbuk katode LiFePO_4 . Pengukuran Metoda EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) digunakan dalam mengamati interaksi elektron maupun ion yang berpindah pada komponen sel selama reaksi elektrokimia. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan signal pertubasi AC yang ditumpangkan pada tegangan DC bias, sehingga tidak mengganggu kesetimbangan dari reaksi elektrokimia sel. Spektrum frekuensi yang dibangkitkan akan mengidentifikasi perubahan impedansi kompleks yang terkait dengan reaksi elektrokimia yang terjadi, yang menginterpretasikan gejala dinamika internal reaksi elektrokimia.

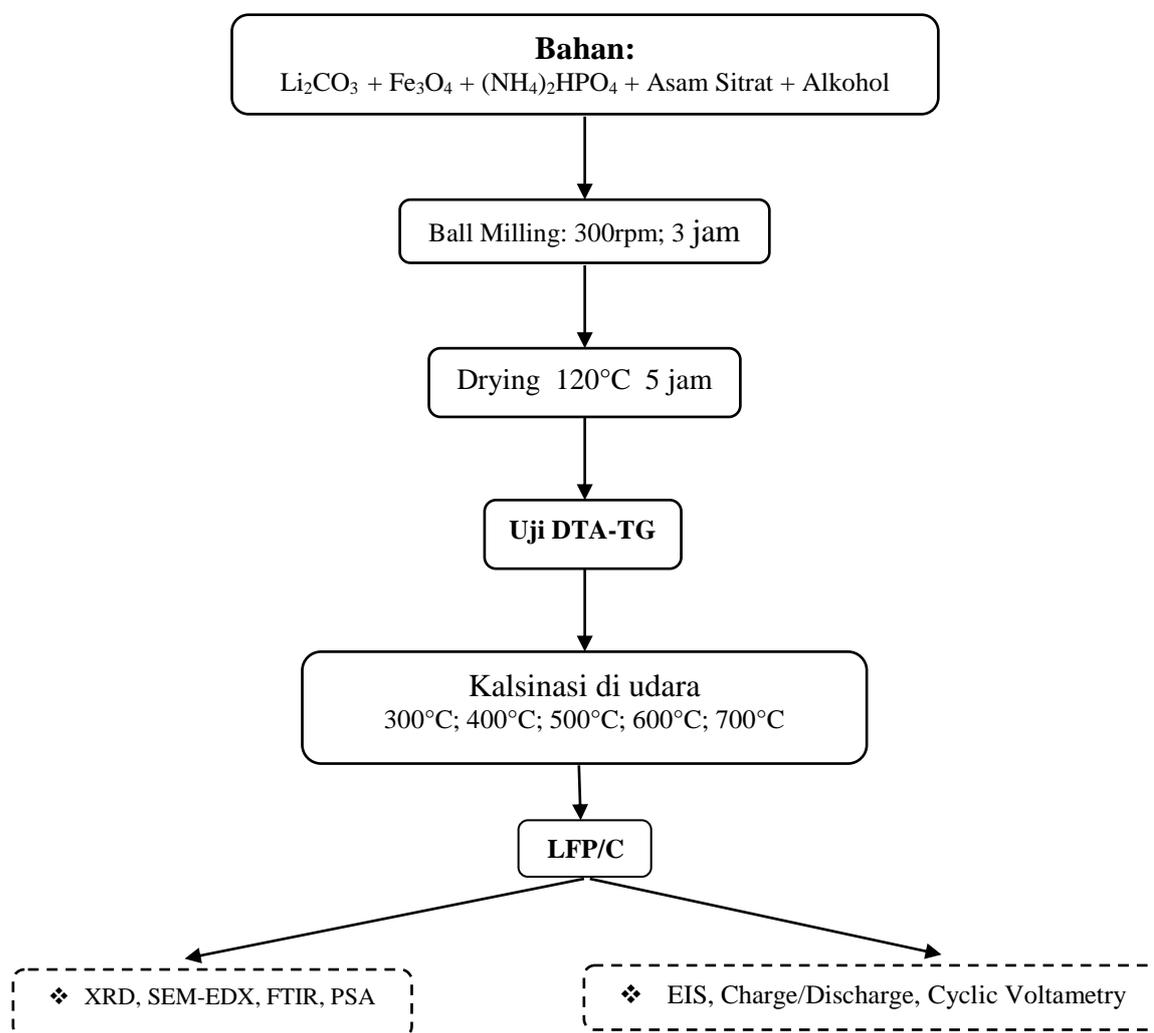
3.5 Diagram Alur Penelitian

3.5.1 Pemurnian Batuan Besi Fe₃O₄



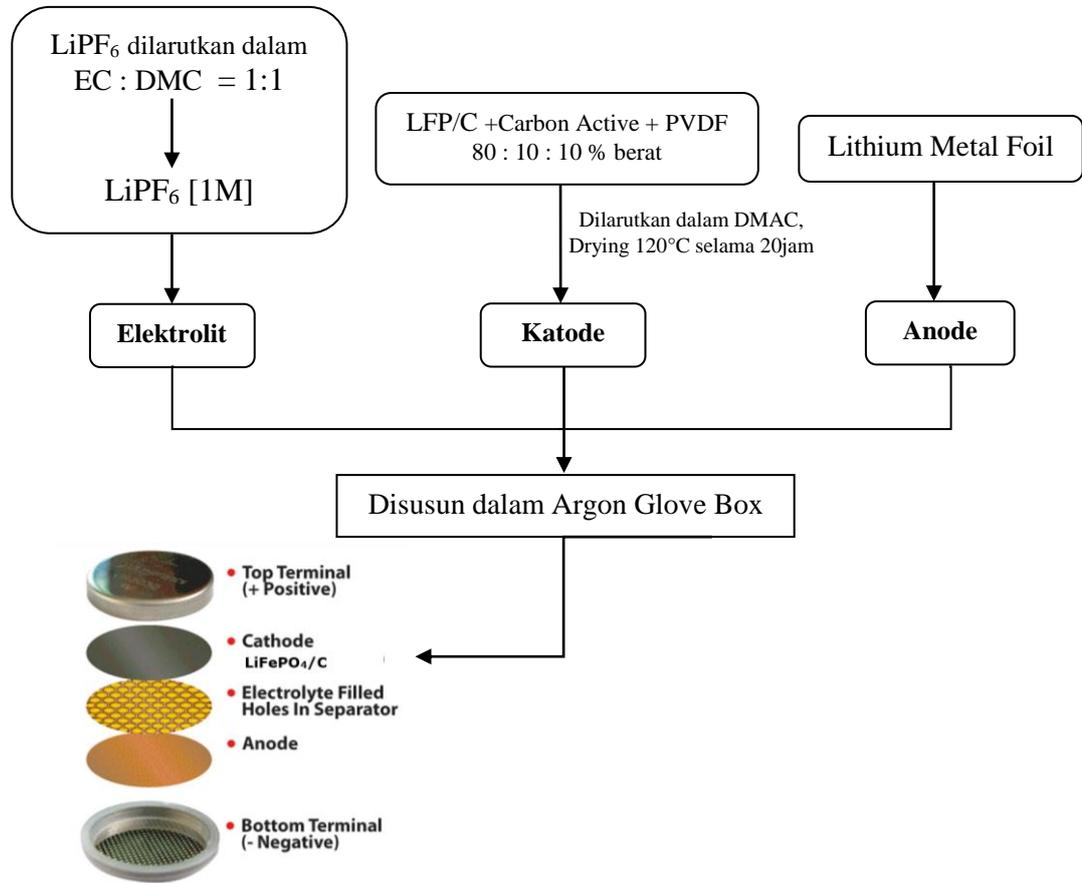
Gambar 3.3 Diagram alur pemurnian batu besi Fe₃O₄

3.5.2 Alur Sintesis Prekursor LiFePO₄/C



Gambar 3.4 Diagram alur sintesis prekursor LiFePO₄/C

3.5.3 Pembuatan Cell Untuk Uji Performa Baterai (C/D, EIS, CV)



Gambar 3.5 Diagram alur pembuatan cell untuk uji performa baterai

“halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisa Batuan Magnetit Fe₃O₄

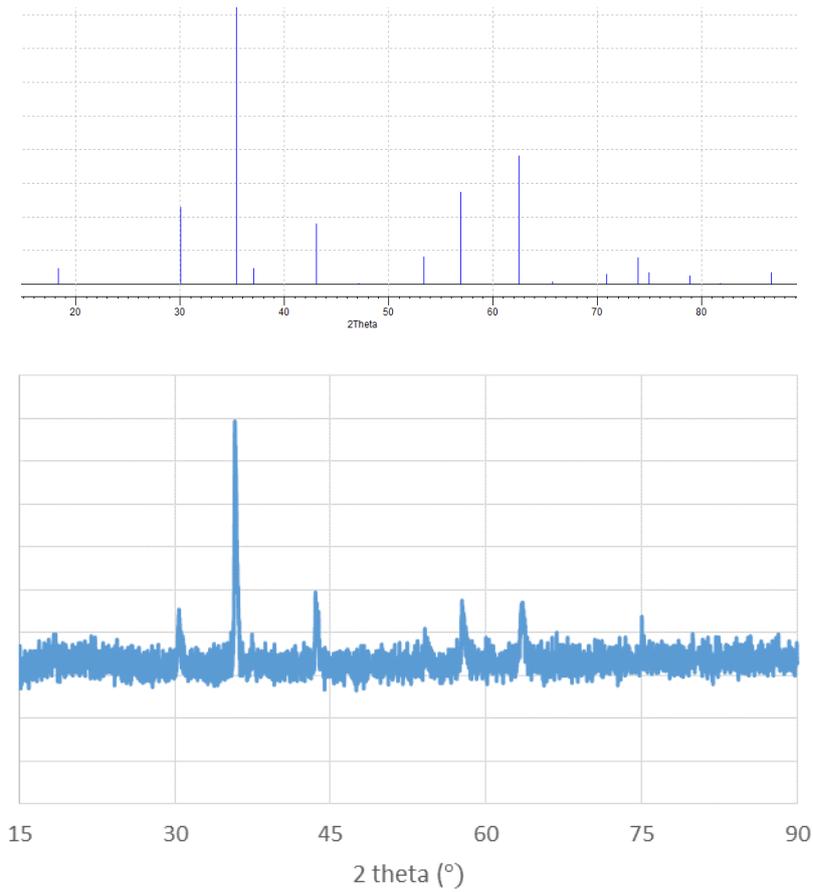
Pengujian XRF dan XRD dilakukan untuk tahap analisis awal terhadap serbuk besi. Hasil pengujian kandungan elemen pasir besi dengan menggunakan XRF ditunjukkan pada Tabel 4.1. Dari tabel tersebut dapat dibedakan secara jelas adanya peningkatan dan penurunan kandungan elemen- elemen pada pasir besi.

Tabel 4.1 Hasil pengujian XRF terhadap serbuk besi sebelum dan sesudah pencucian dengan ultrasonic cleaner

Unsur	Sebelum Pencucian (%Atom)	Sesudah Pencucian (% Atom)
Al	3,0	-
Si	2,2	0,3
P	0,1	0,1
Ca	0,16	0,14
Cr	0,09	0,093
Mn	0,19	0,19
Fe	92,16	98,51
Ni	0,59	0,59
Cu	0,33	0,15
Zn	0,06	-
Br	0,046	-
La	0,04	0,07
Re	0,04	-
Os	0,2	-
Yb	-	0,03

Pada tabel di atas terlihat bahwa sesudah pencucian dengan *ultrasonic cleaner* terjadi peningkatan kandungan Fe dari 92.16% menjadi 98,51%. Selain itu, terjadi penurunan dan hilangnya unsur lain.

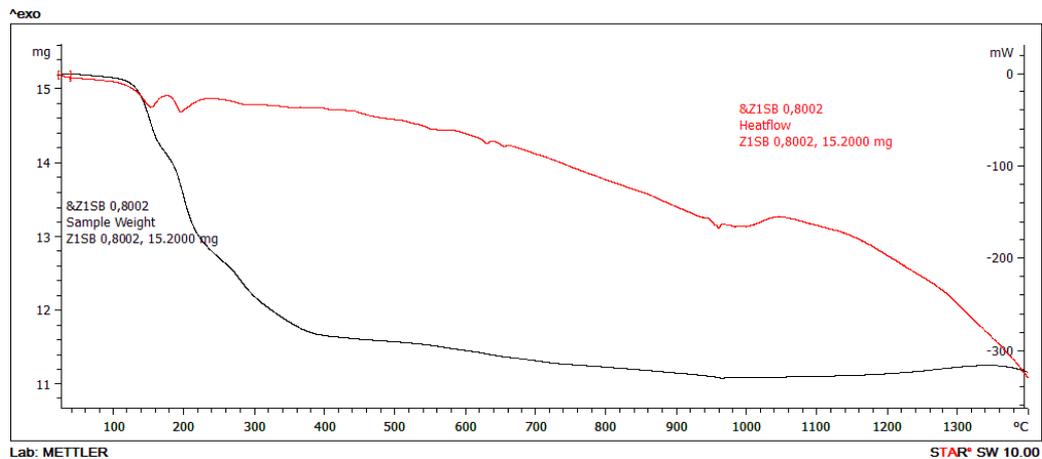
Hasil XRD serbuk besi setelah pencucian ditunjukkan oleh Gambar 4.1. Pucak-puncak hasil XRD yang terbentuk sesuai dengan pola XRD magnetit Fe₃O₄ ICSD (1011084). Hal ini menunjukkan bahwa pasir besi ini mengandung senyawa berjenis magnetik Fe₃O₄.



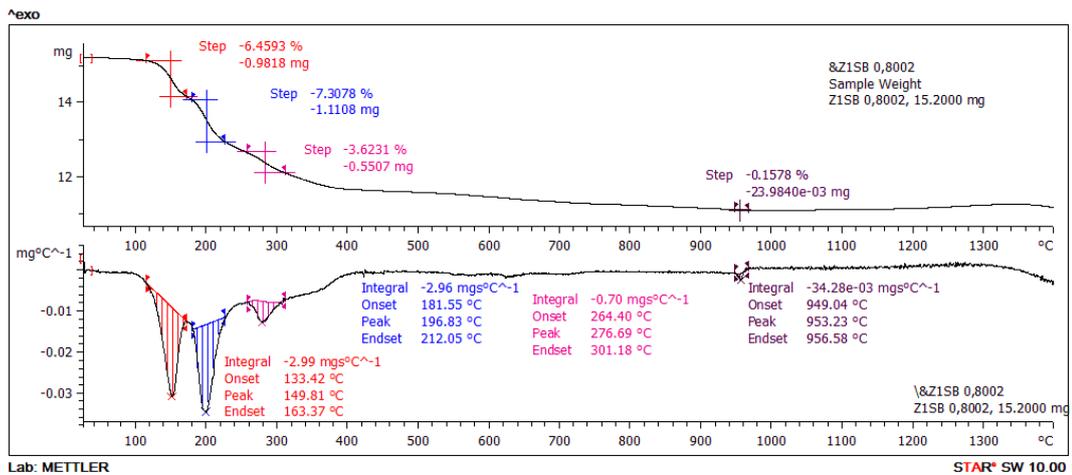
Gambar 4.1 hasil pola difraksi dengan alat XRD terhadap pasir besi setelah pencucian (bawah) dan model magnetit Fe_3O_4 ICSD (1011084) (atas)

4.2. Identifikasi Temperatur Kalsinasi Bahan Precursor LFP/C

Hasil pengujian sifat thermal dengan menggunakan DSC-TGA terhadap prekursor LFP/C ditunjukkan oleh Gambar 4.2 berikut ini.

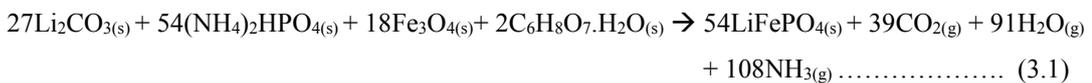


Gambar 4.2a Grafik *heatflow* dan *sample weight* dengan menggunakan DSC-TGA



Gambar 4.2b Grafik *sample weight* dan kecepatan penurunan massa dengan DSC-TGA

Berdasarkan hasil DSC-TGA Gambar 4.2b, grafik *sample weight* pada rentang temperatur 100-300°C menunjukkan terjadinya pengurangan massa. Besar pengurangan masa pada rentang temperatur ini sangat signifikan. Puncak penurunan massa terjadi pada temperatur 149,81°C, 196,83°C, dan 276.69°C. Kecepatan penurunan massa paling besar terjadi pada temperatur 149,81°C dan 196,83°C yakni sebesar 2,99mgs/°C, dan 2,96mgs/°C. Penurunan massa ini dimungkinkan karena terjadi evaporasi dari volatile material seperti air, alkohol, dan amonia. Sesuai dengan persamaan reaksi (3.1) pada bab 3 yakni:

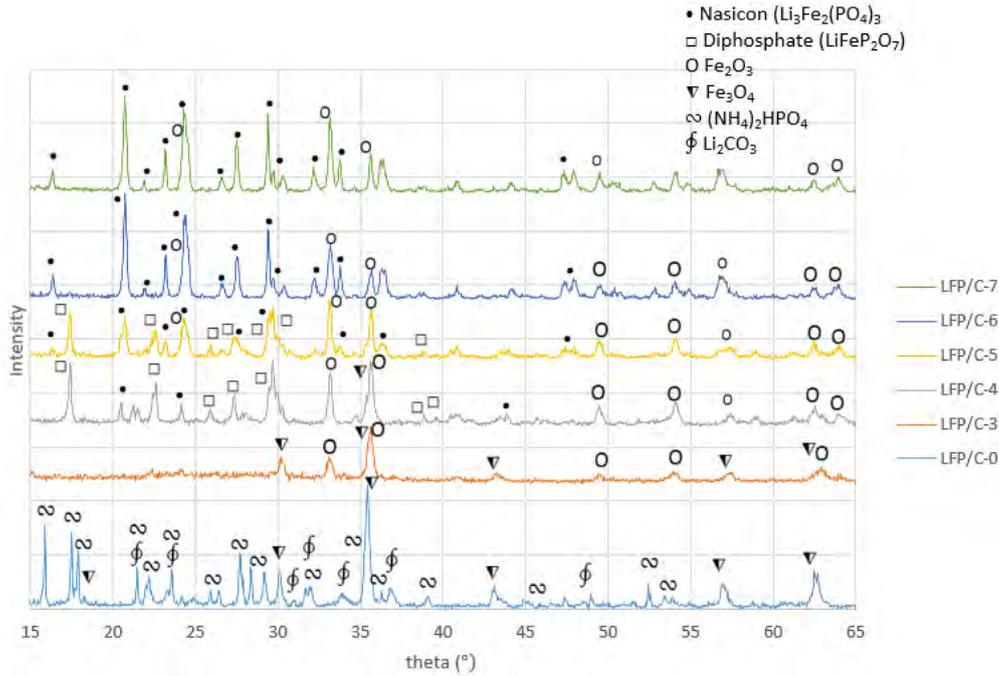


Pada rentang temperatur 300-800°C Gambar 4.2a terlihat cenderung tidak ada pengurangan massa yang ditunjukkan dengan grafik *sample weight* yang cenderung mendatar, namun terjadi perubahan puncak dan lembah pada diagram *heatflow*. Berdasarkan hasil data DSC-TGA maka variasi temperatur diberikan pada rentang 300-800°C. Adanya puncak pada grafik *heatflow* menunjukkan terjadinya pelepasan panas pada reaksi eksoterm, seperti pembakaran yang menghasilkan gas CO₂ dan H₂O. Sedangkan lembah menunjukkan adanya reaksi endoterm dimana terjadi penyerapan panas oleh bahan. Terjadinya reaksi penyerapan ataupun penurunan panas mengindikasikan bahwa material tersebut mengalami dekomposisi fase dari diamonium hydrogen phosphate (NH₄)₂HPO₄, transisi kristalin dan transformasi fase dari precursor LFP/C menjadi fase-fase lithium ferro phosphate seperti diphosphate LiFeP₂O₇ dan Nasicon Li₃Fe₂(PO₄)₃.

4.3 Pengaruh Variasi Temperatur Kalsinasi terhadap Pembentukan Fase Material Katoda LFP/C

4.3.1 Pola difraksi Fase-Fase Material Katoda LFP/C dengan XRD

Pola difraksi sebelum dan sesudah dikalsinasi ditunjukkan oleh Gambar 4.3.1. Sedangkan besar komposisi fase yang terbentuk dapat dilihat pada tabel 4.2.



Gambar 4.3 Pola difraksi dengan XRD sampel LFP/C sebelum dan sesudah kalsinasi

Tabel 4.2 Hasil Analisis Komposisi fase data XRD dengan Rietica

Sampel	Fraksi Berat Fase (%Wt)					
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	Fe ₃ O ₄	Li ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃	LiFeP ₂ O ₇	Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃
LFP/C-0	85,1	3,5	11,4	-	-	-
LFP/C-3	-	31,0	-	69,0	-	-
LFP/C-4	-	3,2	-	33,1	59,2	4,5
LFP/C-5	-	-	-	20,0	33,4	46,5
LFP/C-6	-	-	-	14,3	-	85,7
LFP/C-7	-	-	-	17,3	-	82,7

* LFP/C-0 sampel yang belum dikalsinasi; LFP/C-3, LFP/C-4, LFP/C-5, LFP/C-6, LFP/C-7 sampel yang dikalsinasi pada temperatur 300, 400, 500, 600 dan 700°C

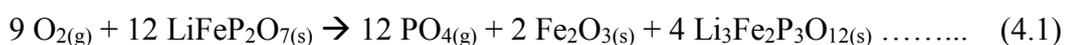
Berdasarkan hasil XRD terhadap sampel sebelum dan setelah dikalsinasi terlihat adanya pola difraksi yang berbeda-beda untuk setiap temperatur kalsinasi. Berdasarkan analisis kuantitatif dengan menggunakan rietica terhadap sampel sebelum diberikan perlakuan panas LFP/C-0, komposisi fase yang dihasilkan

adalah 85,1% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 3,5% magnetit Fe_3O_4 , dan 11,4% Li_2CO_3 (Tabel 4.2). Dari pola XRD LFP/C-0 pada Gambar 4.3.1 juga dapat dilihat adanya puncak dari material penyusun yakni lithium karbonat Li_2CO_3 , diamonium hidrogen fosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, dan magnetit Fe_3O_4 .

Hasil XRD untuk sampel yang diberikan perlakuan panas pada temperatur 300°C , LFP/C-3 Gambar 4.3 menunjukkan bahwa masih terdapat fase magnetit Fe_3O_4 dan mulai muncul fase hematit Fe_2O_3 . Sedang fase dari bahan dasar awal Lithium Karbonat Li_2CO_3 , dan Diamonium Phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ tadi tidak muncul disebabkan karena diamonium phosphate sudah berubah fase menjadi fase liquid. Mengingat pada berbagai literatur menyebutkan bahwa temperatur melting $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ adalah sebesar 155°C .

Untuk LFP/C-4, sampel yang dikalsinasi pada temperatur 400°C , mulai terbentuk material lithium berbasis pospat. Fase-fase yang terbentuk pada temperature 400°C adalah pyrophosphate/diphosphate LiFeP_2O_7 , hematite Fe_2O_3 , magnetit Fe_3O_4 , dan Nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, dengan fase dominan adalah diphosphate LiFeP_2O_7 dengan 59,2% berat. Fase dominan ini ditandai dengan pola difraksi dengan puncak yang tinggi fase diphosphat pada Gambar 4.3. Sedangkan pola XRD struktur nasicon LFP/C-4 pada Gambar 4.3 memiliki intensitas yang cukup rendah, hal ini karena jumlah fase nasicon yang terbentuk pada sampel LFP/C-4 ini masih sedikit, 4,5% berat.

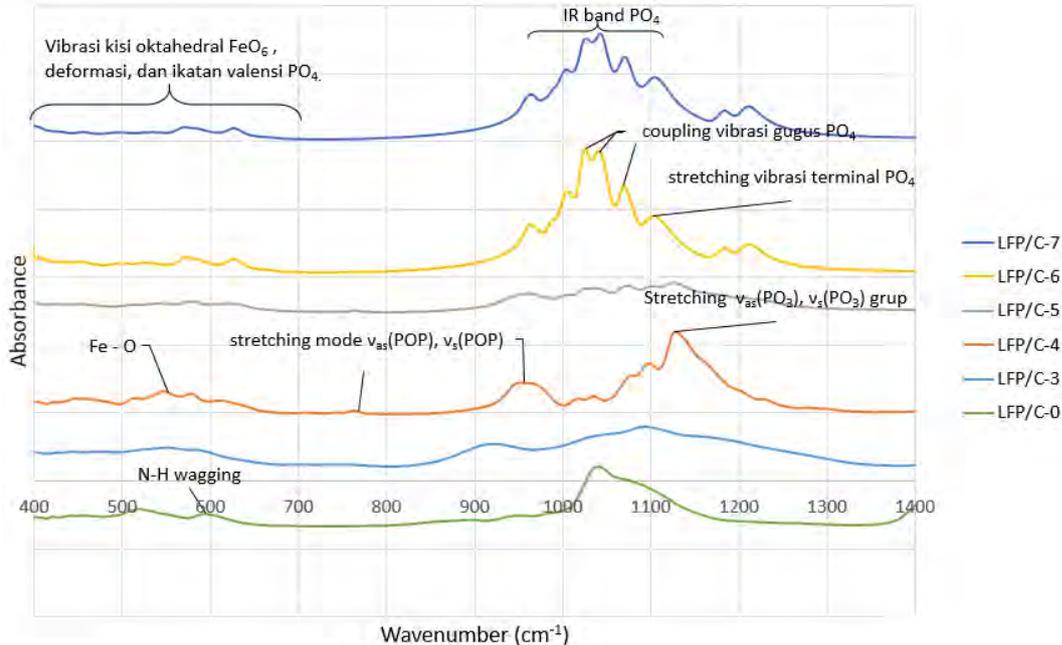
Ketika temperatur kalsinasi dinaikkan menjadi 500°C LFP/C-5, maka fase-fase berbasis fosfat mulai bertransformasi. Fase diphosphat LiFeP_2O_7 berkurang menjadi 33,4%, dan fase nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ bertambah menjadi 46,5% berat. Selain itu senyawa besi magnetit Fe_3O_4 hilang, dan tersisa hematit Fe_2O_3 saja. Transformasi fase diphosphat menjadi nasicon disebabkan karena pemanasan yang meningkat sehingga gugus phosphate bergabung satu sama lain membentuk nasicon yang memiliki 3 gugus phosphate dalam satu senyawa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Ketika suhu dinaikkan dari 500 menjadi 600°C jumlah nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ yang terbentuk menjadi semakin banyak dan jumlah LiFeP_2O_7 menjadi semakin berkurang dan bertransformasi menjadi nasicon sesuai dengan persamaan reaksi 4.1 berikut.



Hingga pada temperatur 600°C fase yang terbentuk adalah nasicon dan hematit saja, tidak ada fase diphosphat LiFeP_2O_7 . Pada Tabel 4.2, komposisi fase untuk LFP/C-6 seperti terdiri atas nasicon 85,7%wt dan hematit Fe_2O_3 sebesar 14,3%wt. Pada temperatur 700°C, fase yang terbentuk adalah nasicon dan hematit juga, tidak ada fase diphosphat. Namun komposisi nasicon pada LFP/C-7 menurun kembali menjadi 82,7% hal ini ditunjukkan pada Gambar 4.3 bahwa intensitas puncak nasicon LFP/C-7 yang sedikit lebih rendah daripada intensitas nasicon pada LFP/C-6.

4.3.2 Spektrum Absorbansi dari Fase-Fase Material Katoda LFP/C

Gambar 4.4 menunjukkan *fingerprint* sampel LFP/C pada rentang panjang gelombang 400-1400 cm^{-1} yang memperlihatkan adanya puncak-puncak absorbansi gugus phosphate yang cukup jelas pada sampel LFP/C-0, LFP/C-4, LFP/C-6, dan LFP/C-7. Puncak absorbansi yang cukup jelas ini mengindikasikan terjadinya fase kristalin dalam material LFP/C yang menunjukkan terjadinya gugus phosphate. Karakteristik absorbansi gugus phosphate disajikan pada Tabel 4.3.



Gambar 4.4 Spektrum absorbansi dengan menggunakan FTIR sampel lithium ferro phosphate LFP/C sebelum dan sesudah kalsinasi

Hasil FTIR menunjukkan bahwa puncak-puncak absorbansi pada rentang panjang gelombang 800–1200cm⁻¹ merupakan puncak absorbansi dari material-material kristalin berbasis pospat (B, Huang 2010).

Tabel 4.3 Karakteristik IR-band Senyawa Pospat (P. Jozwiak, 2006)

Fase	Wavenumber (cm ⁻¹)	Keterangan
Posphat	800 - 1200	Vibrasi gugus-gugus posphat
Diphosphate LiFeP ₂ O ₇	763 dan 950	-IR stretching band dari penghubung v _{as} (POP), v _s (POP), vibrasi normal → variasi dipole momen yang besar, oksigen terhubung dengan satu ion alkali
	1126	-Stretching group PO ₃
	1226	-Stretching P ₂ O ₇ ⁴⁻
Nasicon Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃	400-700	- Vibrasi kisi oktahedral FeO ₆ , deformasi PO ₄ ³⁻ , ikatan valensi group PO ₄
	950 – 1100	-IR band PO ₄ ³⁻ (lit FTIR)
	1005, 1038, 1068	-Coupling vibrasi gugus PO ₄ dalam nasicon
	1182, 1211	-Lantern unit γ-nasicon, stretching vibrasi dari terminal PO ₃

Pada LFP/C-0 material setelah proses ball milling menunjukkan tidak ada puncak yang terpisah secara jelas. Puncak yang terjadi masih tergambar menjadi satu, hal ini menunjukkan bahwa material precursor setelah ball milling masih merupakan glass material. Puncak absorbansi pada rentang 1000–1100cm⁻¹ merupakan vibrasi molekul dari gugus PO₄ yang terdapat dalam material diamonium posphat (NH₄)₂HPO₄.

Untuk LFP/C-3 (Gambar 4.4) puncak absorbansi tidak terlihat begitu jelas, hampir tidak terbentuk puncak kristalin. Puncak absorbansi yang hampir tidak nampak ini disebabkan karena material amorfous dalam fase ini masih dominan. Hal ini juga sesuai dengan data XRD yang menunjukkan bahwa bahwa puncak yang terbentuk pada LFP/C-3 sedikit. Hal ini disebabkan karena pada temperatur 300°C, pembentukan fase –fase material berbasis pospat belum terjadi, masih terjadi dekomposisi fase material pospat (NH₄)₂HPO₄.

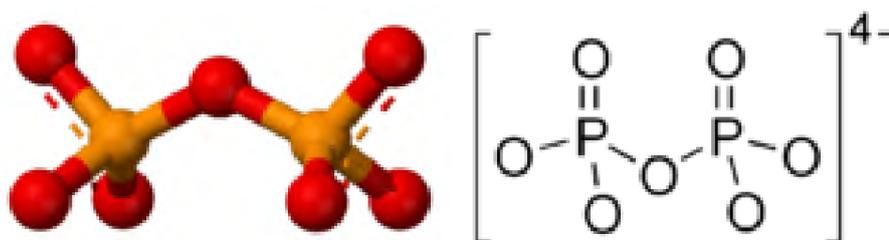
Untuk LFP/C-5 berdasarkan data hasil XRD komposisi fase kristalin antara nasicon dan diphosphate hampir sama, sehingga terjadi puncak absorbansi dengan intensitas yang hampir sama. Karena ikatan yang terjadi cukup banyak

dan kompleks maka puncak absorpsi yang muncul terdistribusi secara halus, dan antara kedua fase hampir overlap.

Puncak absorpsi nasicon terlihat jelas pada LFP/C-6 dan LFP/C-7. Fase kristalin nasicon membentuk struktur ortorombik γ -LFP γ - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Struktur nasicon terbangun atas jaringan $[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]$ dari octahedral FeO_6 dan tetrahedral PO_4 yang sharing oksigen pada ujung-ujungnya. Ion lithium tersisip pada celah-celah kosong dalam framework ini. Pada Gambar 4.4 untuk sampel LFP/C-6 dan LFP/C-7 muncul 3 puncak absorpsi yang terpisah secara jelas pada frekuensi tinggi yakni pada panjang gelombang 1005, 1038, dan 1068 cm^{-1} . Hal ini disebabkan karena coupling vibrasi dari gugus PO_4 di dalam unit sel pada struktur nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Lantern unit muncul dalam fase ortorombik nasicon γ - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ditunjukkan dengan munculnya puncak pada panjang gelombang 1182 dan 1211 cm^{-1} yang menunjukkan adanya stretching vibrasi dari terminal PO_3 .

Vibrasi kisi dari octahedral FeO_6 , deformasi PO_4^{3-} , dan ikatan valensi dari group PO_4^{3-} terjadi pada rentang panjang gelombang berfrekuensi rendah sampai panjang gelombang 700 cm^{-1} .

Sesuai dengan data XRD sampel LFP/C-4 Gambar 4.3 fase mayoritas adalah diphosphate LiFeP_2O_7 , sedangkan fase nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ hanya sekitar 4%. Hal ini juga didukung oleh data FTIR pada Gambar 4.4 dimana pola absorpsi LFP/C-4 tidak menunjukkan puncak dengan intensitas yang tinggi pada panjang gelombang yang dimiliki oleh nasicon. Struktur dasar kristalografi dari diphosphat tersusun atas anion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Fase dipospat terdiri atas 2 tetrahedral PO_4 dimana antara kedua tetrahedral terhubung oleh sudut P-O-P seperti ditunjukkan oleh Gambar 4.5 berikut ini.

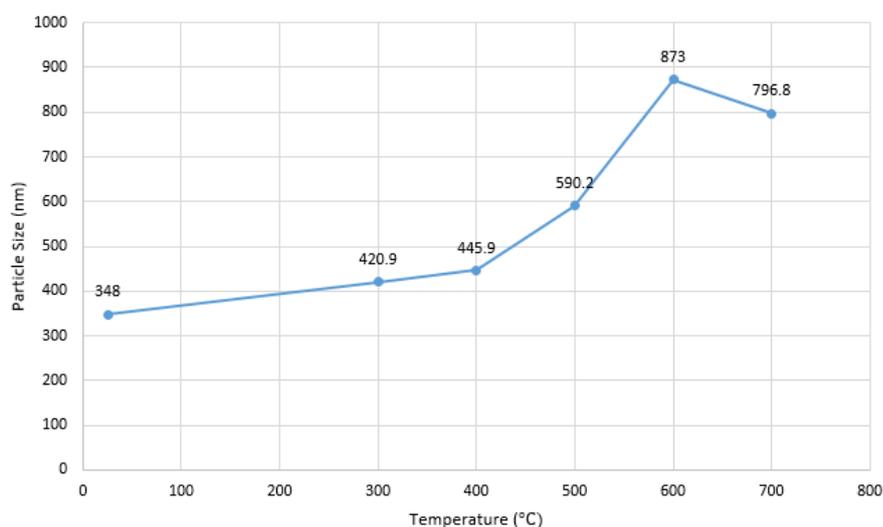


Gambar 4.5 Struktur anion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ dalam senyawa diphosphate LiFeP_2O_7

Senyawa diphosphate $P_2O_7^{4-}$ termasuk dalam molekul berjenis A_2B_7 yang mode vibrasinya dapat digolongkan atas: $\nu_{as}(PO_3)$, $\nu_s(PO_3)$, $\nu_{as}(POP)$, $\nu_s(POP)$, $\delta(PO_2)$ dan $\delta(POP)$ (P. Jozwiak, 2006). Pada Gambar 4.4 sampel LFP/C-4 IR stretching band muncul pada panjang gelombang 763, dan 950cm^{-1} tidak dapat muncul karena splitting group. Munculnya puncak pada panjang gelombang ini diindikasikan atas adanya mode stretching dari $\nu_{as}(POP)$, $\nu_s(POP)$ penghubung. Puncak yang tinggi dan lebar pada panjang gelombang 950cm^{-1} disebabkan karena variasi dipole momen yang besar saat vibrasi normal. Hal ini juga mungkin disebabkan karena atom oksigen terhubung dengan satu ion alkali. Pada panjang gelombang tinggi pada 1226cm^{-1} disebabkan karena terminal stretching dari $P_2O_7^{4-}$ ion. Mode terminal stretching $P_2O_7^{4-}$ biasanya terjadi pada $1250\text{-}975\text{ cm}^{-1}$. Stretching vibrasi asimetri dari grup PO_3 ditunjukkan dengan intensitas puncak yang paling tinggi pada panjang gelombang 1126 cm^{-1} . Hal ini juga sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh P, Jozwiak (2006) tentang studi FTIR dalam *rechargeable baterai lithium iron phosphate*.

4.3.3 Analisis Ukuran Partikel Sampel LFP/C

Hasil pengujian ukuran partikel sampel LFP/C menggunakan PSA ditunjukkan pada Gambar 4.6 berikut.



Gambar 4.6 Grafik pengujian ukuran partikel sampel LFP/C menggunakan PSA

Berdasarkan uji ukuran partikel menggunakan PSA secara umum terlihat terjadi peningkatan dimensi ukuran partikel ketika temperatur semakin tinggi.

Nilai distribusi kehomogenan ukuran partikel ditentukan dari standar deviasinya (Lampiran C). Semakin kecil standart deviasinya menunjukkan kehomogenan yang lebih besar. Hasil pengujian sampel LFP/C terlihat pada Tabel 4.4

Tabel 4.4 Kehomogenan ukuran partikel sample LFP/C berdasarkan nilai Standart Deviasi

Sample	LFP/C-0	LFP/C-3	LFP/C-4	LFP/C-5	LFP/C-6	LFP/C-7
Size (nm)	348	420	446	590	873	796
St. Dev (nm)	251	188	147	272	112	169

* LFP/C-0 sampel yang belum dikalsinasi; LFP/C-3, LFP/C-4, LFP/C-5, LFP/C-6, LFP/C-7 sampel yang dikalsinasi pada temperatur 300, 400, 500, 600 dan 700°C

Berdasarkan hasil pengujian, tidak ada korelasi antara temperatur kalsinasi terhadap kehomogenan ukuran partikle LFP/C (Tabel 4.3.3).

Sampel LFP/C-6 memiliki kehomogenan yang paling tinggi yang ditunjukkan oleh standar deviasi yang paling kecil yakni (873 ± 112) nm. Kehomogenan yang tinggi ini disebabkan oleh ukuran partikel yang seragam. Fase yang terbentuk pada sampel LFP/C-6 ini juga mayoritas terdiri dari nasicon sebesar 85,7%wt (Lampiran B, LFP/C-6). Kehomogenan dan ukuran partikel ini mempengaruhi aspek porositas yang terkait dengan struktur pembentukan pelapisan material katode LFP/C pada plat kolektor arus.

Ukuran partikel LFP/C-5 lebih besar dari sampel LFP/C-4. Meskipun ukuran partikel LFP/C-5 lebih besar, kapasitas yang di dapat lebih besar dari pada sampel LFP/C-4. Hal ini disebabkan karena jumlah %wt dan %molar fase LFP pada sampel yang dikalsinasi pada temperatur 500°C lebih banyak, sedang sampel LFP/C-4 memiliki banyak impuritas yang bukan fase LFP sehingga meskipun ukuran partikel LFP/C-4 lebih kecil, kapasitasnya tidak lebih besar daripada sampel yang dikalsinasi pada temperatur 500°C.

Sedangkan untuk ukuran partikel pada LFP/C-7 lebih kecil dari LFP/C-6 disebabkan karena pada LFP/C-7 terbentuk fase Fe_2O_3 yang lebih banyak dari LFP/C-6. Karena ukuran kristal Fe_2O_3 (302,4 Å) lebih kecil dari ukuran kristal fase pospat (885,7 Å) (Lampiran B), maka sampel yang memiliki jumlah Fe_2O_3 lebih banyak akan memiliki ukuran partikel yang lebih kecil, seperti pada sampel LFP/C-7 yang memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dari LFP/C-6 karena

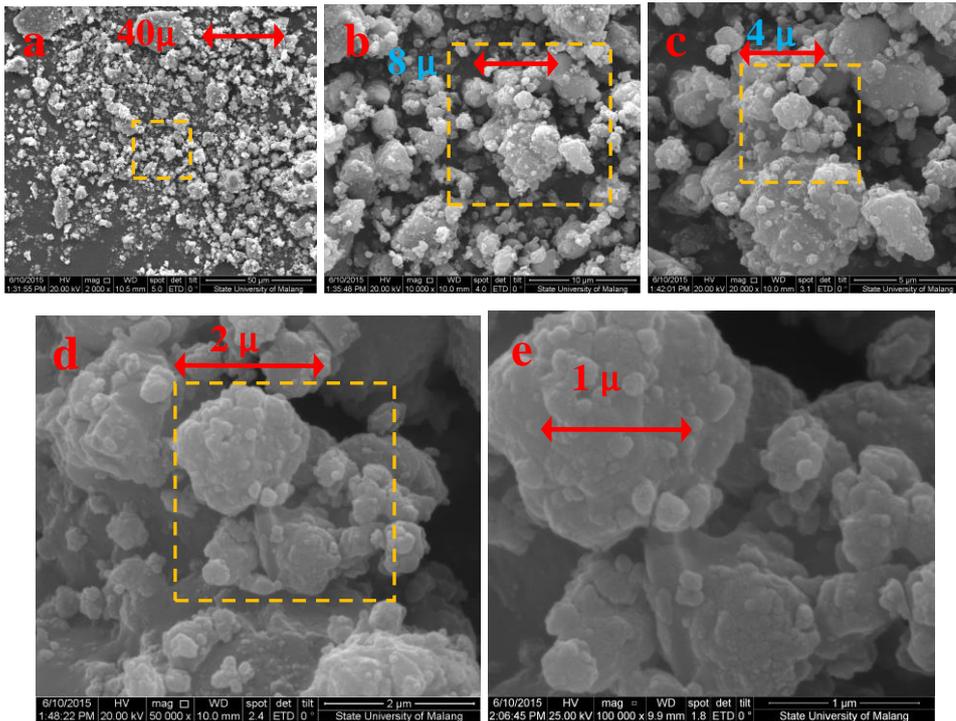
LFP/C-7 memiliki jumlah fase Fe_2O_3 lebih banyak daripada LFP/C-6. Berdasarkan data yang diperoleh maka semakin bertambah temperatur maka ukuran partikel semakin besar yang disebabkan oleh aglomerasi partikel. Jumlah komposisi fase yang terbentuk berpengaruh terhadap hasil pengujian ukuran partikel.

4.3.4 Hasil SEM-EDX Material Katoda LFP/C.

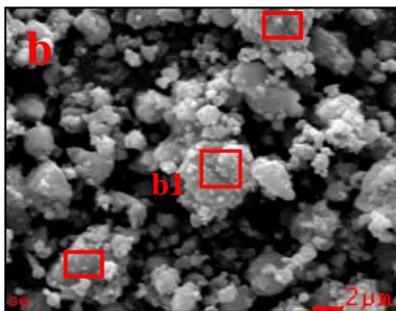
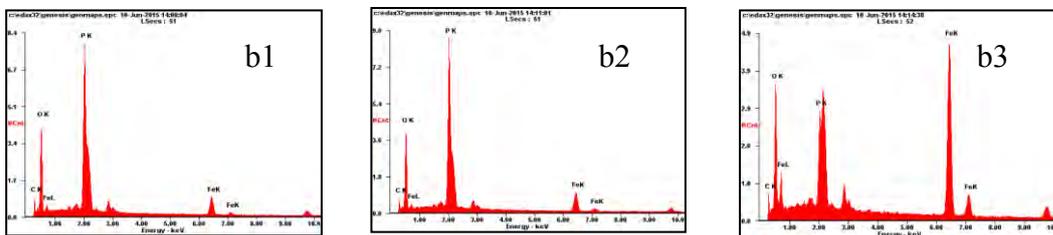
Morfologi dari LFP/C diamati dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*). Sampel yang digunakan dalam pengamatan ini adalah LFP/C-0 sebelum dikalsinasi, dan LFP/C-5 setelah dikalsinasi 500°C . Adapun hasilnya adalah seperti Gambar 4.7 dan 4.8 berikut ini.

Hasil pengujian SEM dengan perbesaran yang sama terlihat morfologi dan ukuran partikel dari serbuk LFP/C-5 (Gambar 4.8) lebih besar dari ukuran serbuk LFP sebelum dikalsinasi (Gambar 4.7). Dari gambar SEM terlihat bahwa ukuran partikel setelah dikalsinasi 500°C menjadi lebih besar dan terlihat adanya aglomerasi partikel. Ukuran partikel setelah dikalsinasi yang lebih besar ini juga sesuai dengan data hasil pengujian PSA (Gambar 4.3). Terlihat jelas bentuk morfologi sampel pada Gambar 4.8 e yang berupa balok-balok yang memanjang yang menunjukkan kecenderungan dari pertumbuhan kristal dari fase-fase nasicon dan diphosphate yang memiliki bentuk monoclinic.

Hasil EDX diambil dari sampel Gambar 4.7 dan 4.8 dimana sampel diperbesar 10k, kemudian diambil 3 spot dari tiap sampel yang di uji kandungan unsurnya dengan EDX. Proses pencoatingan carbon juga berhasil, hal ini terlihat dari data %Wt unsur karbon yang muncul pada pengujian. Unsur karbon yang terdeteksi berasal dari asam sitrat sebagai sumber carbon prekursor pembuatan LFP/C dan atom C hasil reaksi dari Li_2CO_3 . Jumlah unsur karbon berkurang setelah setelah dikalsinasi hal ini mungkin disebabkan karena adanya atom carbon C yang terbuang dalam bentuk senyawa CO_2 dari proses kalsinasi sampel. Hal ini juga sesuai dengan persamaan reaksi kesetimbangan pembentukan LFP/C dimana dihasilkan gas CO_2 .



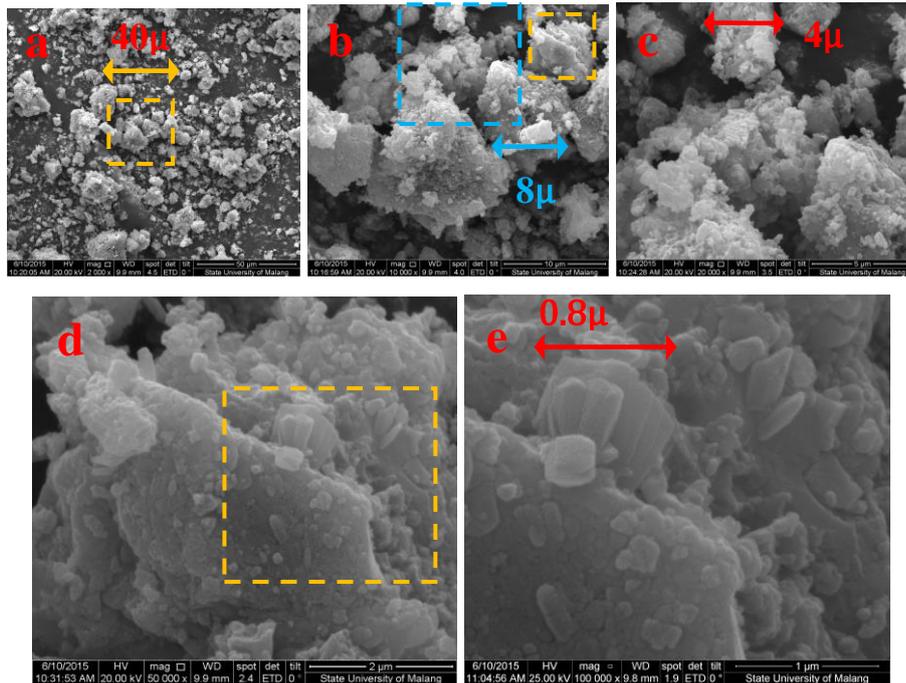
* Hasil morfologi permukaan dan ukuran partikel LFP/C-0 menggunakan SEM dengan perbesaran (a)2000, (b)10.000, (c)20.000, (d)50.000, dan (e)100.000 kali



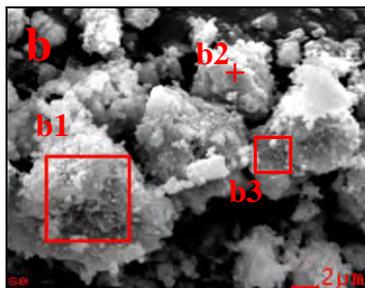
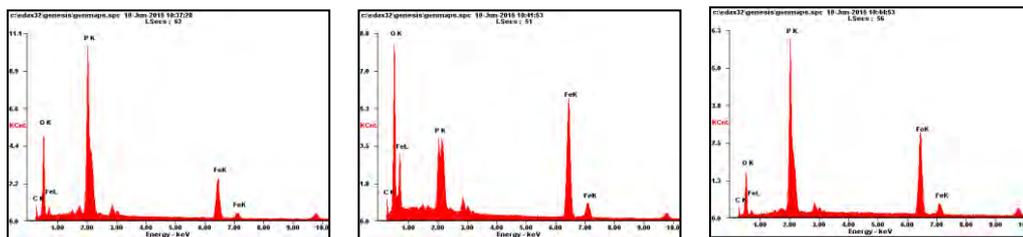
Element (kulit K)	b1		b2		b3	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
C	18.8	29.9	16.1	26.7	10.1	23.5
O	40.5	48.4	39.1	48.6	22.3	38.8
P	28.0	17.3	30.5	19.5	9.8	8.8
Fe	12.7	4.4	14.9	5.1	57.8	28.9

* Hasil kandungan unsur sampel LFP/C-0 menggunakan EDX dengan perbesaran 10.000 (b) kali pada 3 titik pengujian b1, b2, dan b3.

Gambar 4.7 Hasil morfologi, ukuran partikel, dan kandungan unsur sampel LFP/C-0 dengan menggunakan SEM-EDX



* Hasil morfologi permukaan dan ukuran partikel LFP/C-5 menggunakan SEM dengan perbesaran (a)2000, (b)10.000, (c)20.000, (d)50.000, dan (e)100.000 kali



Element (kulit K)	b1		b2		b3	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
C	15.0	26.9	8.4	17.6	9.5	22.5
O	33.2	44.8	33.4	52.8	16.0	28.4
P	27.0	18.8	9.1	7.4	27.6	25.3
Fe	24.8	9.6	49.1	22.2	46.9	23.8

* Hasil kandungan unsur sampel LFP/C-5 menggunakan EDX dengan perbesaran 10.000 (b) kali pada 3 titik pengujian b1, b2, dan b3

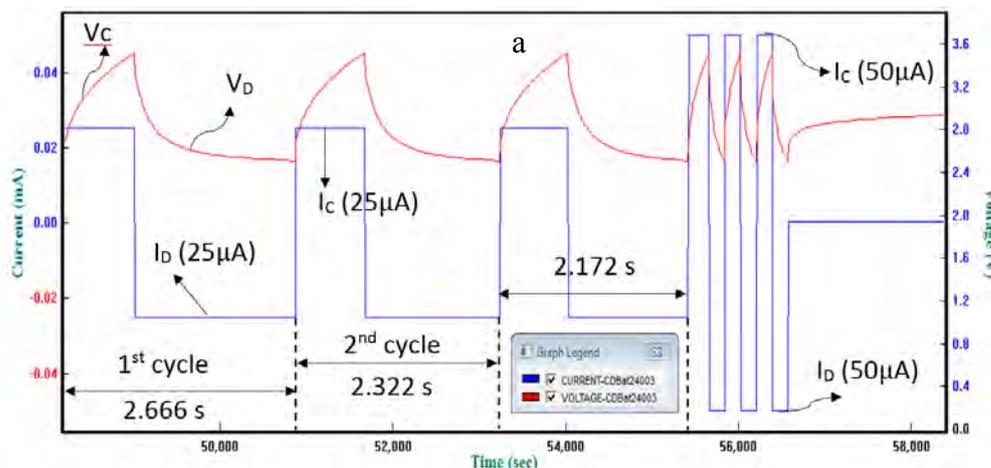
Gambar 4.8. Hasil morfologi, ukuran partikel, dan kandungan unsur sampel LFP/C-5 dengan menggunakan SEM-EDX

4.4 Karakterisasi Charge-Discharge (C/D) Pada Katoda LFP/C

Hasil pengujian *charge/discharge* (C/D) yang didapat untuk sampel LFP/C-3 sampai LFP/C-7 dapat dilihat oleh sub bab 4.4.1 dan 4.4.2.

4.4.1 Karakteristik Rentang Waktu Pengujian Charge-Discharge (C/D)

Gambar 4.9 merupakan hasil pengujian C/D yang menunjukkan keterkaitan antara lama waktu dan besar tegangan ketika diberikan arus beban 25 dan 50 μA . Kurva berwarna merah saat naik menunjukkan tegangan yang terukur pada saat proses *charging* atau disebut tegangan *charging* (V_C). Sedangkan kurva berwarna merah yang turun menunjukkan tegangan yang terukur saat pemberian arus *discharge* atau disebut tegangan *discharging* (V_D). Grafik horizontal berwarna biru menunjukkan besarnya arus *charging* (I_C) dan arus *discharging* (I_D) yang diberikan.



Gambar 4.9 Grafik hubungan antara arus terhadap waktu dan tegangan pengujian C/D sampel a. LFP/C-3.

* Untuk sampel b.LFP/C-4, c.LFP/C-5, d.LFP/C-6, e.LFP/C-7 ada pada Lampiran F

Pada Gambar 4.9 (a) terlihat kurva *discharge* yang lebih panjang ketika diberikan arus 25 μA menunjukkan bahwa material baterai ketika digunakan tidak cepat berkurang kapasitasnya. Setelah siklus terakhir meskipun tidak diberikan diberikan arus *charging*, tegangan tetap naik, hal ini menunjukkan baterai menunjuk ke tegangan kestabilan awal yakni V_{oc} sebesar 2,9V.

Pada arus yang sama 25 μA untuk 3 kali siklus terlihat bahwa waktu untuk siklus kedua lebih kecil dari siklus pertama, begitu juga untuk siklus ketiga waktunya lebih singkat dari siklus kedua (Gambar 4.9 (b)). Hal ini menunjukkan

bahwa material tidak memiliki kestabilan yang baik meskipun diberikan arus beban yang sama yakni $25\mu\text{A}$. Saat proses discharging waktu untuk mencapai tegangan cut off lebih cepat. Hal ini menunjukkan bahwa kecepatan *discharge* arus cukup besar sehingga tegangan cepat turun mencapai tegangan cut off. Ini merupakan sifat yang harus dihindari dari pembuatan baterai karena memiliki siklus *discharge* yang singkat. Hal ini berarti baterai cepat habis saat digunakan. Padahal baterai yang baik adalah baterai yang proses chargingnya cepat, dan dischargingnya lambat atau memiliki kapasitas yang besar.

Pada baterai LFP/C-5 (Gambar 4.9 (c)) untuk *discharge* dengan scanrate arus yang sama yakni $25\mu\text{A}$ terlihat jelas bahwa untuk siklus kedua waktu discharging hingga mencapai potensial cut off lebih singkat dari siklus sebelumnya. Ini menunjukkan bahwa material katoda baterai LFP/C-5 tidak memiliki reversibilitas yang baik, karena waktu yang diperlukan untuk siklus kedua lebih singkat dari siklus sebelumnya. Reversibilitas yang tidak begitu baik ini bisa disebabkan karena fase yang terbentuk masih belum stabil sehingga mudah mengalami perubahan struktur yang menyebabkan kanal-kanal tempat interkalasi ion lithium menjadi berubah/ menyempit yang menyebabkan kapasitas menjadi lebih kecil.

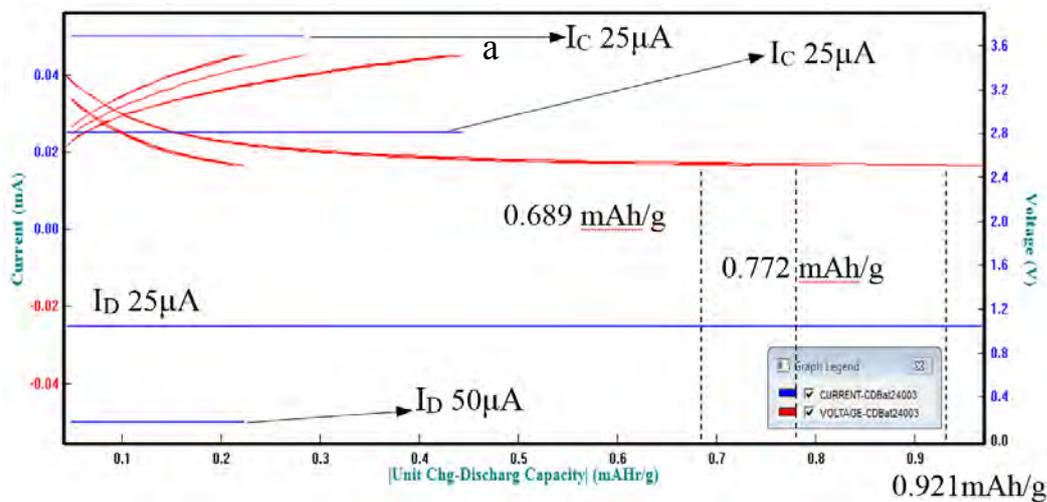
Dari grafik hubungan antara waktu dengan tegangan (Gambar 4.9 (d)), menunjukkan bahwa siklus C/D hampir menempuh waktu yang sama. Ini menunjukkan kalau kapasitas C/D yang di dapat pada dari proses *charge* ataupun *discharge* memiliki besar kapasitas yang hampir sama. Kestabilan baterai tidak cukup baik, ini ditunjukkan oleh Gambar 4.9 (c) dimana waktu siklus kedua lebih kecil dari siklus sebelumnya.

Baterai LFP/C-7 memiliki reversibilitas yang baik, ini ditunjukkan dengan grafik waktu antara siklus kedua dan ketiga memiliki lama waktu yang hampir sama dengan siklus sebelumnya. Namun baterai ini memiliki kapasitas yang kecil dibandingkan dengan baterai LFP/C 5 dan LFP/C-4.

Secara umum semua Gambar 4.9 memiliki pola yang mirip, ketika scanrate arus dinaikkan dari 25 menjadi $50\mu\text{A}$ maka waktu untuk proses C/D semakin singkat, tapi ada perbedaan dalam rentang waktu antara sampel satu dengan sampel lainnya.

4.4.2 Karakteristik Kapasitas Muatan Pengujian Charge-Discharge (C/D)

Gambar 4.10 menunjukkan hubungan antara besar kapasitas spesifik muatan dengan tegangan ketika diberikan arus konstan. Garis horizontal berwarna biru sebelah atas menunjukkan besar arus *charge* (I_C). Sedangkan arus *discharge* (I_D) ditunjukkan oleh garis biru sebelah bawah. Grafik lengkung berwarna merah sebelah atas menunjukkan besar kapasitas spesifik saat proses *charging*. Sedangkan grafik lengkung merah sebelah bawah menunjukkan besar kapasitas spesifik saat proses *discharge*.



Gambar 4.10 Grafik hubungan antara tegangan dan kapasitas spesifik pengujian CD dengan arus beban 25 dan 50 μA sampel a.LFP/C-3.

* Untuk sampel b. LFP/C-4, c. LFP/C-5, d. LFP/C-6, e. LFP/C-7 ada pada Lampiran G.

Pada siklus pertama terlihat bahwa ketika diberikan arus C/D sebesar 25 μA maka kapasitas spesifik yang diperoleh adalah sebesar 0,401/0,921 mAh/g (Gambar 4. 10 (a), Lampiran E). Kapasitas *charging* untuk siklus kedua dan ketiga hampir tidak berubah secara signifikan hal ini menunjukkan kalau material dalam baterai cukup stabil dan dapat digunakan untuk beberapakali siklus. Ketika diberikan arus yang lebih besar, 50 μA , maka kapasitas spesifik C/D yang didapat menjadi jauh lebih kecil. Jika arus beban yang diberikan terlalu besar maka mobilitas muatan yang terjadi juga besar sehingga kemampuan material untuk disisipi muatan kedalam material melalui proses difusi menjadi kecil, karena material sudah tertutup oleh muatan-muatan yang besar tadi maka kapasitas menjadi turun. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa material ini memiliki kestabilan yang baik meskipun kapasitas spesifik masih cukup rendah. Hal ini

sesuai dengan analisis komposisi fasa pola XRD (Tabel 4.2, LFP/C-3) yang menunjukkan bahwa material yang terbentuk masih didominasi oleh magnetit dan hematite, puncak difraksi fase pospat belum muncul hal ini menunjukkan bahwa posphat kristalin belum terbentuk sehingga kapasitas muatan spesifik kecil karena space untuk interkalasi/deinterkalasi ion lithium belum terbentuk.

Kapasitas spesifik baterai LFP/C-4 (Gambar 4.10 (b) sudah cukup baik dibandingkan sampel yang dikalsinasi pada temperatur 700, 600, 400, dan 300°C. Komposisi fase yang terbentuk pada sampel LFP/C-4 ini adalah hampir 60 %wt tersusun atas fase LFP/C berjenis diphosphate, sedangkan nasicon yang baru terbentuk sekitar 5%wt. impuritas pada sampel ini masih cukup banyak yakni hematit yang mencapai 33%wt. Hal ini menyebabkan bahwa meskipun fase LFP sudah terbentuk, namun impuritas masih cukup besar sehingga performa baterai LFP/C-4 bukanlah baterai yang paling optimal diantara semua sampel ini.

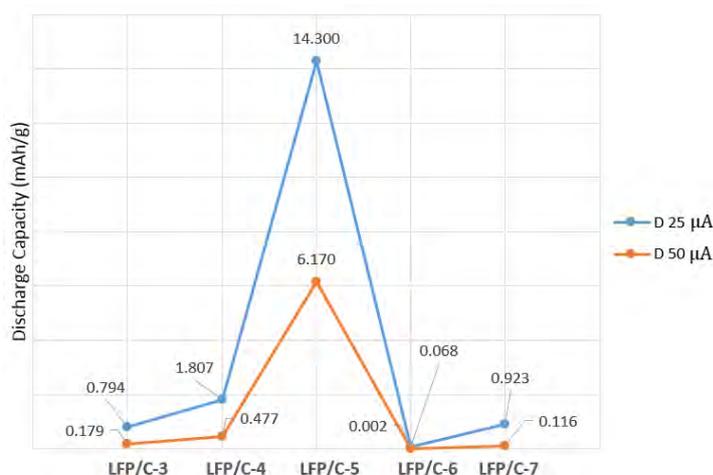
Pada siklus pertama diperoleh kapasitas charging yang sangat besar daripada kapasitas discharging. Saat proses charging ion lithium bergerak dari katode masuk menuju anode, dimana anode tersusun atas lithium metal. Di dapatkan kapasitas charging yang lebih besar daripada discharging karena baterai overload dalam proses charging, sehingga terjadi akumulasi muatan yang melebihi kapasitas baterai dalam hal ini anode lithium metal, dimana akumulasi muatan ini hanya menempel pada permukaan anode, tidak masuk ke dalam struktur porous anode material. Akumulasi muatan yang menempel pada anode ini tidak hanya berasal dari material katode saja, tetapi juga berasal dari material elektrolit yang memiliki banyak kandungan ion Li.

Seperti pada penjelasan Gambar 4.9 (c), Gambar 4.10 (c) memiliki kapasitas *discharge* pada siklus kedua lebih kecil dari siklus pertama yakni dari 19,2 menjadi 9,4 mAh/g dengan besar penurunan hampir setengah kali. Celah antara grafik C/D yang lebar menunjukkan bahwa material ini memiliki hambatan ohmik material yang besar (Subhan, 2011). Hambatan yang besar ini bisa disebabkan karena hambatan dari material LFP/C-5 itu sendiri dan impuritas yang terkandung. Hal ini sesuai juga dengan data XRD yang menunjukkan bahwa pada sampel yang dikalsinasi 500°C ini, komposisi fase impuritas hematit yang cukup besar yakni mencapai 20% berat.

Untuk sampel yang dikasinasi pada 600°C, ketika arus CD diperbesar menjadi 50µA nilai kapasitas turun drastis (Gambar 4. 10 (d) dan grafik timing yang menjadi singkat (Gambar 4.9 (d) menunjukkan bahwa baterai mengalami perubahan struktur sehingga kapasitas ion lithium yang bisa berdifusi ke dalam material katode berkurang.

Ketika diberikan arus charging 25µA selama 3 kali siklus, terlihat grafik arus yang seperti berimpit menjadi 1 (Gambar 4.10 (e)). Hal ini menunjukkan reversibilitas dan kestabilan baterai yang baik. Selain itu juga ditunjukkan dari hasil besar kapasitas kedua, dan ketiga dengan kapasitas sebelumnya yang memiliki nilai hampir sama (Lampiran E). Ketika diberikan arus 25 µA baterai memiliki nilai kapasitas yang stabil, namun ketika arus diperbesar menjadi 50µA, kapasitas baterai berkurang drastis.

Hasil pengujian besar kapasitas muatan pada semua siklus saat proses C/D untuk 2 jenis scanrate arus ditunjukkan pada Tabel di Lampiran E. Sedangkan nilai rata-rata hasil kapasitas spesifik muatannya ditunjukkan pada Gambar 4.11.



Gambar 4.11. Rata-rata hasil kapasitas *discharge* baterai dengan arus 25 dan 50µA

Hasil pengujian C/D sampel LFP/C diketahui bahwa kapasitas yang paling besar terdapat pada LFP/C-5 yakni sebesar 14,3µAh/g untuk arus 25µA, dan 6,17µAh/g untuk ketika diberikan arus 50 µA (Gambar 4.11). Sedangkan komposisi fase yang terbentuk pada sampel ini terdiri dari nasicon, diphospat, dan hematit dengan komposisi berat masing-masing fase sebesar 47,9; 32,6; dan 19,6% wt. Pada temperatur yang lebih tinggi kapasitas yang didapat masih lebih

kecil daripada sampel baterai yang dipanaskan pada temperatur 500°C meskipun ada sampel yang memiliki fase LFP/C yang lebih banyak seperti pada sampel yang dipanaskan pada temperatur 600 dan 700°C. Hal ini mungkin disebabkan karena pada temperatur yang lebih tinggi partikel-partikel LFP/C banyak yang beraglomerasi sehingga menambah struktur mampat yang menyebabkan porositas tempat difusinya ion lithium berkurang. Ukuran partikel yang lebih besar ini juga dikuatkan oleh data PSA (Gambar 4.6). Sehingga dapat disimpulkan bahwa sampel yang paling efektif pada penelitian ini adalah sampel LFP/C-5, dimana pada temperatur 500°C terbentuk fase dan ukuran yang paling optimal.

Kapasitas spesifik material katode dalam baterai dilihat saat proses discharging, karena pada proses discharging ion lithium masuk ke dalam struktur katode. Saat proses discharging ion lithium bergerak masuk dari anode menuju katode, ketika material katode telah penuh dan terjadi kesetimbangan muatan maka tidak akan ada arus lagi yang mampu di alirkan, sehingga kapasitas baterai adalah kapasitas yang dihasilkan saat proses discharging.

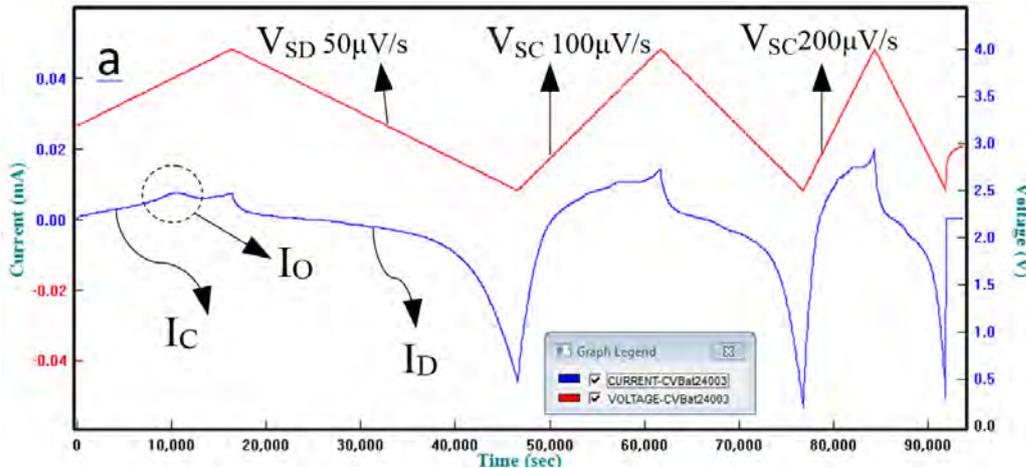
Dari semua sampel pengujian hasil pengujian C/D terlihat beberapa kecenderungan yang sama yakni nilai kapasitas secara keseluruhan masih jauh dari nilai teoritik, untuk arus beban yang sama, kapasitas pada siklus kedua dan ketiga selalu lebih kecil dari siklus sebelumnya, kapasitas spesifik ketika menggunakan arus beban 50 μ A memiliki nilai kapasitas jauh lebih kecil daripada ketika diberikan arus beban 25 μ A, profil tegangan *discharge* kurang flat, low sloping material, dan celah U antara kapasitas *charge/discharge* yang lebar .

4.5 Karakterisasi Cyclic Voltametry (CV) Sampel LFP/C

Hasil grafik cyclic voltametry yang menunjukkan hubungan antara arus, waktu, dan tegangan sampel LFP/C-3, sampai LFP/C-7 dapat dilihat oleh sub bab 4.5.1 dan 4.5.2. Semakin besar scan rate tegangan yang diberikan, maka waktu untuk mencapai potensial cut-off semakin singkat, dan grafik arus terjadinya oksidasi semakin tidak terlihat (Gambar 4.12 dan 4.13 (a-e)). Diberikan satu gambar contoh hasil pengujian CV yakni Gambar 4.12 dan 4.13 (a). Sedangkan Gambar 4.12 dan 4.13 (b-e) ada pada Lampiran H dan I.

4.5.1 Karakteristik Waktu dan Arus Pengujian Cyclic Voltammetry (CV)

Gambar arus yang dihasilkan dan hubungannya dengan waktu akibat beberapa *scanrate* tegangan pengujian *cyclic voltammetry* dapat dilihat pada Gambar 4.12. Garis merah menunjukkan besar *scanrate* tegangan saat proses *charging* dan *discharging* (V_{SC} dan V_{SD}). Sedangkan garis lengkung berwarna biru menunjukkan arus oksidasi (I_O), arus yang terukur saat proses *charging* (I_C), dan arus *discharging* (I_D).



Gambar 4.12 Grafik hubungan antara arus, tegangan dan waktu pengujian CV sampel a. LFP/C-3.

* Untuk Sampel b. LFP/C-4, c. LFP/C-5, d. LFP/C-6, dan e. LFP/C-7 ada pada Lampiran H.

Pada sampel LFP/C-3 muncul puncak oksidasi ketika scan rate tegangan $50\mu\text{V/s}$. Ketika tegangan scanrate dinaikkan puncak oksidasi menjadi samar (Gambar 4.12 (a)). Begitu pula pada sampel LFP/C-4 terlihat arus puncak yang menunjukkan terjadinya reaksi oksidasi saat scan rate tegangan $50\mu\text{V/s}$, arus puncak menjadi samar ketika scan rate tegangan semakin besar.

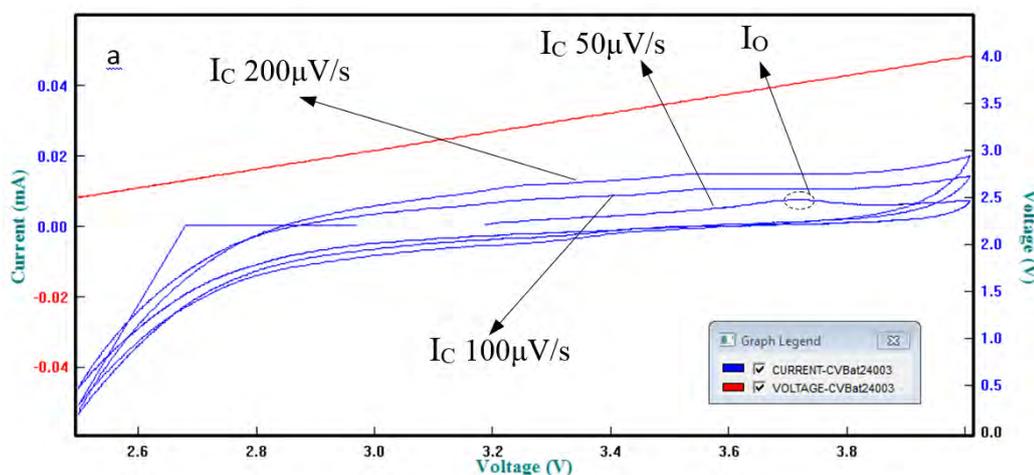
Pada Gambar 4.12 (c) tidak terlihat adanya puncak oksidasi yang signifikan, namun kurva arus pada Gambar 4.13 (c) yang terbentuk sudah menunjukkan adanya sifat baterai dalam sel baterai LFP/C-5. Puncak oksidasi yang tidak muncul ini mungkin disebabkan karena scan rate tegangan yang terlalu besar dibandingkan dengan jumlah aktif material yang terkandung di dalamnya, ataupun penentuan batas tegangan cut off yang kurang lebar sehingga dimungkinkan puncak oksidasi pada tegangan yang lebih tinggi belum tercover.

Pasa sampel yang dikalsinasi pada temperatur 500°C (Gambar 4.12 (d)) terjadi beberapa puncak oksidasi yang menunjukkan terjadinya oksidasi yang lebih dari sekali. Hal ini disebabkan karena fase yang terbentuk lebih dari satu ataupun ada muatan yang tertinggal yang baru teroksidasi kemudian. Ketika scanrate di naik menjadi puncak oksidasi menjadi tidak begitu jelas.

Gambar 4.11 (e) Puncak oksidasi yang tidak terlalu tinggi menunjukkan bahwa migrasi ion lithium berjumlah sedikit saat proses reaksi oksidasi saat charging. Sedangkan puncak yang agak lebar menunjukkan ke ajeg-an ion lithium yang bereaksi dan bermigrasi sehingga menghasilkan arus dengan puncak yang melebar.

4.5.2 Karakteristik Tegangan dan Arus Pengujian Cyclic Voltametry (CV)

Berikut ini gambar hasil pengujian CV yang menampilkan dalam bentuk variabel hubungan antara tegangan cut off, arus, dan tegangan (Gambar 4.13). I_o merupakan simbol untuk arus oksidasi, I_c untuk arus yang terukur saat proses charging.



Gambar 4.13 Grafik hubungan antara Arus dan Tegangan terhadap tegangan Cut-off pengujian CV sampel a. LFP/C-3.

* Untuk sampel b.LFP/C-4, c.LFP/C-5, d.LFP/C-6, dan e.LFP/C-7 ada pada Lampiran I.

Pada Gambar 4.13 (a) terlihat adanya arus puncak oksidasi (I_o) pada scanrate 50 μ V/s, namun puncak oksidasi menjadi samar ketika scanrate dinaikkan sampai 200 μ V/s. Gambar 4.13 (b) juga terlihat adanya puncak oksidasi pada tegangan sekitar 2.9V, hal ini sesuai dengan nilai tegangan oksidasi dari

diphosphat. Tegangan open voltage pada sample LFP/C-4 adalah 2,8 V. Puncak oksidasi yang melebar dapat disebabkan karena fase yang terbentuk lebih dari satu sehingga ada kemungkinan puncak oksidasi lain di sekitar puncak oksidasi fase utama. Hal ini juga di dukung dengan data hasil XRD yang menunjukkan bahwa pada sampel LFP/C-4 fase yang terbentuk terdiri dari fase utama diphosphate LiFeP_2O_7 sebesar 59,2%, dan terdapat fase material katode lain yakni nasicon, selain itu terdapat pula impuritas magnetit dan hematit.

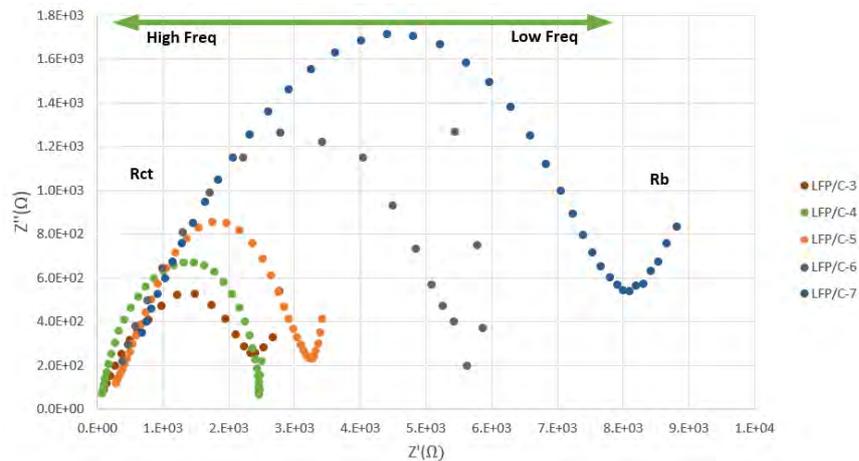
Sama halnya dengan Gambar 4.12 (c), sampel LFP/C-5 pada Gambar 4.13 juga tidak terlihat adanya puncak oksidasi yang signifikan, namun kurva arus pada Gambar 4.12 (c) yang terbentuk sudah menunjukkan adanya sifat baterai dimana kenaikan arus tidak linier dengan kenaikan tegangan.

Pada sampel LFP/C-6 muncul beberapa kali puncak oksidasi ketika sample diuji CV dengan scan rate tegangan $50\mu\text{V/s}$ (Gambar 4.13 (d)). Muncul puncak oksidasi yang lebih dari satu kali ini bisa disebabkan karena terbentuk beberapa fase dalam material katode LFP/C-6. Terjadinya noise pada Gambar 4.12 dan 4.13 (d) mungkin disebabkan ada beberapa material yang rusak dan terbawa pada proses reaksi. Selain itu, bisa disebabkan karena adanya noise dari luar material karena pemasangan baterai yang kurang pas.

Proses kenaikan arus akibat perubahan tegangan tidak begitu tampak untuk sampel LFP/C-7, hal ini mungkin disebabkan karena pada temperatur 700 hambatan dari baterai semakin besar sehingga pemberian scanrate pada rentang tegangan ini tidak banyak merubah arus. Hal ini juga didukung oleh impuritas yang semakin bertambah pada temperatur ini, dimana komposisi hematit semakin meningkat (Tabel 4.2). Selain itu temperatur yang lebih tinggi ini menyebabkan partikel beraglomerasi sehingga menutupi pori-pori dan menghalangi interkalasi dan deinterkalasi ion lithium sehingga ion lithium yang bermigrasi sedikit sehingga arus yang dihasilkan tidak nampak pada Gambar 4.13 (e). Grafik arus berupa garis lurus (Gambar 4.11 (d-e)) dan garis miring (Gambar 4.12 (d-e)) disebabkan karena pemasangan tegangan cut off antara *charge/discharge* yang tidak sama.

4.6 Karakterisasi Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) sampel LFP/C

Hasil impedansi pengujian EIS yang menunjukkan proses transfer muatan dapat dilihat pada Gambar 4.14. Pola EIS terdiri atas semicircle pada frekuensi tinggi hingga menengah dan garis miring pada frekuensi rendah. Z' pada sumbu x merupakan bagian real, sedangkan Z'' pada sumbu y menunjukkan impedansi imajiner.



Gambar 4.14 Grafik hasil impedansi sample LFP/C dengan menggunakan EIS

Daerah *high frequency range* (HFS) berhubungan dengan migrasi ion Li melalui lapisan *solid electrolyte interface* (SEI) yang terlapis pada material aktif elektrode. Daerah *medium frequency range* (MFS) berhubungan dengan sifat elektronik material yang berkaitan dengan hambatan elektronik material. Sedangkan daerah *low frequency range* (LFS) berhubungan dengan transfer muatan melalui elektrode/elektrolit interface (Wu, K 2013).

Semicircle pada frekuensi tinggi ke rendah bersesuaian dengan hambatan transfer muatan (Rct) elektrolit dan berhubungan dengan kapasitansi lapisan ganda (C_{dl}). Semicircle pada frekuensi tengah merupakan impedansi tranfer muatan pada interface elektroda/elektrolit. Rct berhubungan dengan hambatan kinetic dalam proses *charge discharge* dari reaksi elektrokimia.

Sedangkan garis lurus pada frekuensi rendah menunjukkan *Warburg impedance* dimana terjadi difusi ion lithium Li^+ ke dalam serbuk material elektrode (Chen, C 2013). Intersection antara garis miring dengan sumbu real

menyatakan bulk resistance (R_b), yang merefleksikan hambatan elektronik dan ionik dari dua elektroda dan elektrolit/separator.

Pada Gambar 4.14 R_b dan R_{ct} meningkat ketika temperatur lebih tinggi. Hal ini disebabkan karena fase yang terbentuk pada temperatur yang lebih tinggi konduktivitasnya semakin berkurang. Ukuran partikel yang lebih besar pada temperatur yang lebih tinggi, dan adanya aglomerasi yang meningkatkan nilai hambatan dalam baterai. Semakin besar resistansi internalnya, maka akan semakin besar kapasitas yang hilang ketika *charge* dan *discharge* khususnya pada arus yang tinggi.

Semakin besar jari jari semicircle menunjukkan hambatan yang dimiliki semakin besar. Dari data hambatan yang diperoleh bisa diperoleh nilai konduktivitas yang diperoleh dari perumusan di bawah ini.

$$R = \rho \frac{\ell}{A} \quad \rightarrow \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad \rightarrow \quad \sigma = \frac{\ell}{A \cdot R_{tot}}$$

Dari persamaan terlihat bahwa nilai konduktivitas berbanding terbalik terhadap besar hambatan. Semakin besar jari jari semicircle menunjukkan nilai hambatan yang semakin besar sehingga memiliki nilai konduktivitas yang rendah.

LFP/C-5 memiliki jari-jari semicircle lebih kecil dari LFP/C-6 dan LFP/C-7 (Gambar 4.14), hal ini berarti sampel yang dikalsinasi pada temperatur 500°C memiliki konduktivitas yang lebih baik daripada sampel yang dikalsinasi pada temperatur 600 dan 700°C (Shi, Z, 2011). Konduktivitas yang lebih baik menyebabkan kapasitas *discharge* yang lebih besar. Hal ini berarti LFP/C-5 memiliki transfer muatan antara elektrolit dan partikel LFP/C yang lebih cepat daripada sampel yang dikalsinasi pada temperatur 600 dan 700°C. Selain itu LFP/C-5 memiliki jumlah mol fase LFP yang paling banyak yakni 82,6% molar yang terdiri dari 58,8% molar diphosphate dan 23,8% molar nasicon (Lampiran B), ini yang menyebabkan sampel yang dikalsinasi 500°C memiliki kapasitas yang paling besar diantara semua sampel meskipun konduktivitasnya lebih besar dari LFP/C-3 dan LFP/C-4.

Resistansi internal baterai juga memengaruhi kapasitas efektif sel, berdasarkan gambar terlihat baterai LFP/C-5 memiliki hambatan internal yang lebih kecil dari LFP/C-6 dan LFP/C-7. Besar hambatan internal LFP/C-4 cukup

kecil. Berdasarkan analisis data XRD sampel LFP/C-4 terdapat fase magnetit yang merupakan bahan yang bersifat konduktif sehingga hambatan yang didapat lebih kecil. Namun fase insertion compound LFP pada baterai LFP/C-4 masih sedikit, masih terdapat impuritas lain yang jumlahnya cukup besar. Hal ini menjadikan kapasitas C/D yang di dapat pada baterai LFP/C-4 bernilai kecil meskipun konduktivitasnya lebih kecil dari LFP/C-5 (Gambar 4.14).

4.7 Pembahasan

Lithium Iron Phosphate Carbon composite (LFP/C) telah berhasil disintesis dengan metode solid state. Sumber elemen besi LFP/C berasal dari Batu besi Tanah Laut Kalimantan yang ditumbuk menjadi serbuk besi dan dicuci dengan ultrasonic cleaner. Data XRF serbuk besi menunjukkan bahwa kandungan besi setelah pencucian meningkat dari 92,2% menjadi 98,5%. Peningkatan kandungan unsur besi disebabkan karena pencucian dengan *ultrasonic cleaner* dapat membersihkan impuritas-impuritas organik yang menempel pada permukaan partikel.

Pasir besi Tanah Laut dengan Lithium karbonat, diamonium hydrogen phosphate, dan asam sitrat sebagai bahan pembentuk prekursor LFP. Dimana hasil DSC-TG pada Gambar 4.2 menunjukkan bahwa pada temperatur mulai dari 100°C sampai 300°C terjadi pengurangan massa yang sangat signifikan. Pengurangan massa ini adalah dari material-material yang mudah menguap seperti alkohol, uap air, dan unsur-unsur volatile material lainnya. Variasi temperatur ditentukan berdasarkan data hasil DSC-TGA yakni pada rentang temperatur 300 sampai 700°C. Hasil XRD untuk tiap sampel yang dikalsinasi dapat dilihat pada Gambar 4.3. Pola difraksi sampel sebelum dikalsinasi (LFP/C-0) menunjukkan bahwa pola-pola difraksi prekursor pembentuk LFP/C masih muncul yakni, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Fe_3O_4 , Li_2CO_3 . Pada temperatur 300°C fase $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, dan Li_2CO_3 tidak muncul, hal ini disebabkan karena fase ini sudah berubah fase menjadi amorfous mengingat temperatur melting diamonium hydrogen phosphate sebesar 155°C. Pola difraksi fase LFP/C berjenis diphosphate terlihat jelas pada sampel LFP/C-4. Hal ini juga dapat dilihat dari hasil komposisi fase diphosphate LiFeP_2O_7 yang cukup dominan yakni mencapai 59,2% (Tabel 4.2). Semakin

tinggi temperatur kalsinasi menyebabkan penggabungan beberapa gugus phosphat menjadi fase nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ yang memiliki 3 gugus phosphate dalam 1 molekul. Pola difraksi nasicon terlihat jelas pada temperatur 600°C dan terdapat puncak-puncak minoritas hematit sekitar 14,3% pada sampel ini. Demikian pula hasil FTIR (Gambar 4.4) menunjukkan bahwa terdapat senyawa gugus phosphate pada rentang panjang gelombang $800\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ (B, Huang 2010). Karakteristik dari fase diphosphate terlihat jelas pada sampel LFP/C-3 dimana muncul IR band yang intens 763 dan 950cm^{-1} yang merupakan mode vibrasi dari ikatan ν_{as} , $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$, yang terjadi dari 2 molekul phosphate yang berikatan dengan O-bridge (Gambar 4.5). 3 Splitting peak sampel LFP/C-6 dan LFP/C-7 pada 1005 , 1038 , dan 1068 cm^{-1} disebabkan karena coupling vibrasi dari gugus phosphate (PO_4^{3-}) pada struktur nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (Gambar 4.4). Hal ini sesuai dengan hasil penelitian (P. Jozwiak, 2006) yang menunjukkan karakteristik IR band dari berbagai fase LFP.

Hasil pengamatan FTIR terlihat bahwa pola absorbansi yang muncul menunjukkan karakteristik bahan komposit dengan gugus phosphate LFP/C. Analisa dimensi partikel LFP/C dengan PSA menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur kalsinasi maka ukuran partikel juga semakin besar (Gambar 4.6). Hasil pengujian ukuran partikel yang semakin besar ini disebabkan karena terjadi aglomerasi sehingga beberapa partikel bergabung membentuk partikel yang lebih besar. Hal ini juga dapat dilihat dari hasil SEM sampel sebelum dan sesudah dikalsinasi. Dengan perbesaran yang sama terlihat ukuran partikel sampel yang dikalsinasi pada temperatur 500°C terlihat adanya aglomerasi dan menghasilkan ukuran yang lebih besar (Gambar 4.8). Hasil EDX menunjukkan bahwa terjadi pengurangan jumlah unsur C pada terhadap sampel setelah dikalsinasi (Gambar 4.8). Pengurangan jumlah unsur karbon disebabkan karena saat proses kalsinasi terjadi reaksi yang diikuti oleh pelepasan unsur C dalam bentuk gas-gas CO_2 sesuai dengan persamaan reaksi 3.1.

Dari hasil pengujian baterai, sampel LFP/C 5 memiliki performa baterai yang paling baik dengan *discharge* kapasitas sebesar $14,3\text{ mAh/g}$ ketika diberikan arus beban $25\mu\text{A}$, dan $6,17\text{mAh/g}$ ketika diberikan arus beban $50\mu\text{A}$ (Gambar 4.11) . Besarnya kapasitas *charge discharge* sangat tergantung dari struktur

material katoda. Struktur material yang baik adalah yang bersifat *insertion compound*, dimana ion lithium dapat berinterkalasi dan deinterkalasi tanpa mengalami perubahan struktur (Subchan, 2011). Fase LFP merupakan fase memiliki struktur porous yang dapat disisipi ion lithium. Hasil XRD menunjukkan bahwa sampel LFP/C-5 memiliki komposisi %wt fase LFP yang besar yakni terdiri atas 33,4%wt fase nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, dan 46,5%wt fase diphosphate LiFeP_2O_7 (Tabel 4.4). Hasil analisis XRD juga menunjukkan bahwa jumlah %molar fase LFP sampel yang dikalsinasi pada temperatur 500°C adalah yang paling besar daripada sampel yang lain. Jumlah %molar sample LFP/C-5 terdiri dari 58,8% Diphosphate dan 23,8% Nasicon (Lampiran B, sampel LFP/C-5). Selain itu densitas fase nasicon sampel ini menunjukkan nilai yang paling kecil, dimana volume struktur nasicon sampel ini adalah yang paling besar (Lampiran B). Semakin kecil densitas partikel maka volume struktur makin besar dan menyebabkan volumetric dan spesifik energi density semakin besar.

Secara umum kapasitas spesifik yang didapat dari hasil C/D masih kecil dan jauh dari nilai teoritik. Kapasitas yang kecil ini bisa disebabkan oleh beberapa faktor antara lain: Ukuran partikel yang terlalu besar (bukan nano), hal ini dapat diatasi dengan menambahkan aktif material, maupun pemanasan dengan temperatur yang optimum. Dengan ukuran partikel yang semakin kecil maka *surface contact area* akan meningkat sehingga ion lithium berinterkalasi semakin cepat dan reaksi juga semakin cepat. Selain itu ukuran partikel yang kecil juga akan memperpendek *diffusion length* sehingga mempercepat proses *charge transfer* (Triwibowo, 2011). Adanya kehilangan energi karena proses pengkonversian dari energi kimia menjadi energi listrik, karena proses polarisasi, menyebabkan terjadinya proses elektrokimia pada permukaan elektrode yang menutupi permukaan material sehingga ion lithium terhalang untuk berdifusi ke dalam material katode. Bentuk partikel yang berpori juga berpengaruh terhadap kapasitas C/D, karena partikel yang berpori memiliki banyak space untuk tempat menyimpan muatan. Selain itu material yang diaktivasi untuk dijadikan cell terlalu sedikit jumlahnya, sehingga jika dikenai arus beban C/D yang agak besar ($50\mu\text{A}$ misalnya) baterai menganggap arus C/D tersebut sudah cukup besar.

Pada arus beban yang sama, nilai kapasitas CD pada siklus kedua dan selanjutnya selalu lebih kecil dari siklus sebelumnya, Hal ini dikarenakan beberapa faktor antara lain: struktur kisi yang tidak stabil. Terjadi perubahan struktur kisi saat insertsi dan ekstraksi ion Li, sehingga volume berubah dan kapasitas menjadi semakin kecil. Jika perubahan struktur sangat signifikan dan merusak baterai, maka Dalam hal ini baterai cenderung bersifat seperti baterai primer. Baterai primer tidak dapat di *charge* ulang, hal ini disebabkan karena struktur yang berubah setelah terjadinya reaksi redoks, sehingga tidak dapat diberi muatan kembali (*unrechargeable battery*). Kapasitas pada siklus berikutnya yang lebih rendah dari kapasitas pada siklus sebelumnya menunjukkan baterai memiliki efisiensi yang rendah. Efisiensi kolumbik yang rendah menunjukkan banyak ion Fe^{3+} yang tersisa meskipun setelah ekstraksi ion Li (Zhuang, 2013). Proses interkalasi dan deinterkalasi dalam struktur elektrode baterai tidak bisa maksimal. Hal ini mungkin disebabkan karena ion lithium dari katode yang tidak bisa balik berinterkalasi karena adanya ion lithium yang membentuk lapisan pasivasi berupa lapisan film tipis yang mengambil sebagian migrasi ion lithium dari katoda, sehingga baterai tidak bisa memiliki kapasitas yang besar terus menerus. Ion ion lithium yang sudah masuk ke katode saat proses discharging tidak dapat dikeluarkan 100% kembali ke anode saat proses charging, sehingga masih ada ion Lithium yang tertinggal di katode.

Untuk rate arus yang besar ($50\mu\text{A}$) menyebabkan kapasitas baterai menjadi semakin kecil, dan baterai menjadi cepat habis dan rusak. Hal ini disebabkan karena arus yang diberikan melebihi batas kemampuan kapasitasnya, sehingga struktur di dalam material LFP/C menjadi cepat rusak dan berubah sehingga akan menghasilkan kapasitas yang jauh lebih kecil dari kapasitas yang didapat ketika diberikan arus beban yang lebih kecil. Dengan arus beban yang terlalu besar maka kesempatan difusi ion lithium rendah yang akhirnya dapat menyebabkan polarisasi (Hamid, 2013). Pori partikel yang tertutup oleh ion ion Li yang tersisip oleh Li^+ dengan akumulasi gerombolan ion yang terlalu besar sehingga menutupi pori kecil yang seharusnya bisa digunakan untuk tempat menyimpan muatan melalui difusi ion. Ion lithium dari kathoda yang membentuk

lapisan pasivasi tidak bisa balik dan lambat laun akan terdekomposisi pada suhu yang lebih tinggi dan mengakibatkan kegagalan baterai (Yang-Jing, 2005).

Profil tegangan *discharge* yang kurang flat menunjukkan adanya perubahan dimensi dalam unit selnya, karena kerusakan ataupun perubahan struktur akibat ekspansi berlebih ketika berlangsung proses *Charge-Discharge* dengan kondisi high rate (Subhan, 2011). Selain itu komposisi material katode yang memiliki fase lebih dari satu juga menyebabkan terjadinya lebih dari satu profil tegangan flat. Terjadi lebih dari 1 Plat mendatar yang menunjukkan bahwa fase yang terbentuk lebih dari 1 fase.

Low sloping material (Gambar 4.10 dan Lampiran G) menunjukkan bahwa material tidak memiliki kapasitas yang cukup baik. Hal ini dikarenakan adanya Fe_2O_3 (S-A, Hong 2011). Besar densitas impuritas Fe_2O_3 adalah $5,261\text{g/cm}^3$, Fe_3O_4 adalah sebesar $5,251\text{g/cm}^3$, sedangkan densitas dari fase diphosphate adalah sebesar $3,086\text{g/cm}^3$ serta nasicon sebesar $3,101\text{g/cm}^3$. Dimana semakin kecil densitasnya maka semakin banyak porous di dalamnya yang menyebabkan kapasitas untuk menyimpan muatan Li^+ semakin besar. Karena adanya impuritas yang memiliki densitas jauh lebih besar dari density fase-fase LFP maka keberadaan impuritas menyebabkan kapasitas baterai menurun. Celah U yang lebar (Gambar 4.10 dan Lampiran G) saat proses C/D menunjukkan besarnya hambatan internal yang terdapat di dalam baterai. Hal ini merupakan sesuatu yang tidak diharapkan dalam pembuatan baterai. Karena untuk membuat baterai bekerja memerlukan tegangan yang besar dan transformasi energi lebih banyak terbuang menjadi panas. Hambatan internal yang besar ini bisa disebabkan karena sifat hambatan dari tiap material, celah surface kontak yang tidak baik antar komponen, maupun karena proses aktivasi yang tidak merata saat pencampuran aktif material.

Puncak oksidasi sampel yang dikasinasi pada temperatur 500°C tidak begitu nampak, ini mungkin disebabkan karena pemberitan rentang tegangan yang kurang lebar sehingga tidak mengcover terjadinya puncak oksidasi (Gambar 4.12 c). Selain itu dengan scanrate tegangan yang terlalu besar menyebabna arus kecil terjadinya hasil reaksi redoks menjadi tidak begitu jelas terlihat, bahkan tidak tampak untuk scanrate tegangan yang terlalu besar.

Hasil pengujian impedansi juga menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur kalsinasi jari-jari *semicircle* yang terbentuk juga semakin besar. Semakin besar *semicircle* maka frekuensi semakin kecil, nilai impedansi semakin besar yang menunjukkan bahwa kapasitansi semakin rendah. Padahal kapasitansi memiliki terkait yang erat dengan kemampuan menyimpan muatan. Sampel LFP/C-5 memiliki daerah *semicircle* yang lebih kecil dari sampel yang dikalsinasi pada temperatur 600 dan 700°C (Gambar 4.14). Namun jari-jari *semicircle* LFP/C-5 lebih besar dari sampel LFP/C-3 dan LFP/C-4. Karena sampel LFP/C-3 dan LFP/C-4 yang memiliki jari-jari *semicircle* yang lebih kecil menunjukkan bahwa material ini lebih konduktif. Selain itu pada sampel yang dikalsinasi pada temperatur 300°C terdapat fase magnetit yang berifat konduktif. Meskipun LFP/C-3 dan LFP/C-4 memiliki nilai konduktivitas yang lebih kecil namun kapasitas spesifik baterai yang paling baik ada pada sampel LFP/C-5 karena sampel LFP/C-5 memiliki jumlah fase LFP/C yang paling banyak.

Ketika diberikan arus *discharge* yang lebih besar kapasitas menjadi berkurang. Hal ini disebabkan karena jumlah Li-ion karena hasil reaksi kinetik yang cepat jumlahnya cukup besar dibandingkan dengan kecepatan difusi ion lithium ke dalam material katode, sehingga kesempatan difusi menjadi rendah dan dapat menyebabkan polaritas (Popovic, 2011). Selain itu pemberian arus yang terlalu besar menyebabkan struktur material LFP/C menjadi cepat rusak karena ekspansi berlebih yang tidak merata karena difusi yang lambat, struktur porus partikel yang tertutupi oleh ion lithium yang tersisip dengan akumulasi gerombolan Li yang terlalu besar akan menutupi pori kecil dari partikel yang seharusnya bisa disisipi ion lithium untuk menyimpan muatan melalui proses difusi. Untuk beberapa kali siklus pengujian terjadi pengurangan kapasitas (Lampiran E), dimana kapasitas pada siklus ke 2 lebih kecil dari siklus pertama, dan seterusnya. Hal ini disebabkan karena struktur kisi mengalami perubahan saat inserti dan ekstraksi ion lithium sehingga volume berubah. Adanya ion lithium yang tidak bisa balik berinterkalasi ke dalam katode juga menyebabkan kapasitas siklus berikutnya menjadi lebih kecil. Pembuatan rechargable baterai dengan metode solid state ini sudah cukup baik meskipun sifat reversibilitas dan efisiensi kapasitas untuk beberapa kali siklus masih kurang begitu optimal.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian ini adalah:

- a. Didapatkan material katode dengan metode solid state dengan jenis fase LFP/C yang terbentuk adalah diphosphat LiFeP_2O_7 dan Nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Selain itu terdapat impuritas yang lain yakni hematite Fe_2O_3 pada suhu tinggi, dan maghemite Fe_3O_4 pada temperatur yang lebih rendah.
- b. Variasi temperatur berpengaruh terhadap pembentukan material katode LFP/C. Pada temperatur yang lebih rendah, yakni mulai temperatur 400°C fase yang terbentuk adalah diphosphat LiFeP_2O_7 . Sedangkan pada temperatur yang lebih tinggi fase dominan yang terbentuk adalah LFP/C berjenis Nasicon $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Didapatkan karakteristik performa baterai pada tiap temperatur dimana kapasitas spesifik baterai yang paling baik dimiliki oleh baterai LFP/C-5 dengan capacity sebesar 14.3mAh/g dengan arus discharge $25\mu\text{A}$, dan 6.17mAh/g ketika di discharge dengan arus $50\mu\text{A}$. Sampel baterai LFP/C-5 memiliki jumlah %molar fase LFP yang paling besar yakni $58,82\%$ diphosphate, dan $23,78\%$ nasicon, dengan jumlah komposisi berat $33,44\%$ wt nasico, dan $46,54\%$ wt diphosphate. Selain itu Lithium ferro phosphate karbon komposit LFP/C berhasil terbentuk, ditunjukkan oleh data EDX sampel yang menunjukkan adanya kandungan unsur karbon.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah:

- a. Dilakukan pengamatan dimensi partikel dengan menggunakan TEM agar terlihat gambar coating carbon dalam partikel tersebut.
- b. Sintesis bubuk LFP dalam jumlah yang lebih banyak untuk dijadikan cell katode baterai dalam bentuk lembaran

“halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A	XRF Serbuk Besi Fe ₃ O ₄	61
LAMPIRAN B	Analisa XRD Sample LFP/C	63
LAMPIRAN C	Hasil Uji PSA Sampel LFP/C	74
LAMPIRAN D	Hasil Pengujian SEM-EDX	75
LAMPIRAN E	Hasil Kapasitas Pengujian C/D	79
LAMPIRAN F	Gambar 4.9 sampel (b-e) Pengujian C/D	80
LAMPIRAN G	Gambar 4.10 sampel (b-e) Pengujian C/D	82
LAMPIRAN H	Gambar 4.12 sampel (b-e) Pengujian CV	83
LAMPIRAN I	Gambar 4.13 sampel (b-e) Pengujian CV	84

DAFTAR PUSTAKA

- Basu, B and Balani, K. "Advanced Structural Ceramic" Wiley., New York. 2011.
- B. Huang, X. Zheng, D. Jia, and M. Lu, "Design and synthesis of high-rate micron-sized, spherical LiFePO₄/C composites containing clusters of nano/microspheres," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 3, pp. 1227–1231, Jan. 2010.
- B. Zhang, X. Ou, J. Zheng, C. shen, L. Ming, Y. Han, J. Wang, and S. Qin, "Electrochemical properties of Li₂FeP₂O₇ cathode material synthesized by using different lithium sources," *Electrochimica Acta*, vol. 133, pp. 1–7, Jul. 2014.
- C. Masquelier, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, "New Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries: The 3-D Framework Structures Li₃Fe₂(XO₄)₃(X=P, As)," *J. Solid State Chem.*, vol. 135, no. 2, pp. 228–234, Feb. 1998.
- Chen, C., Liu, G.B., Wang, Y., Li, J.L., Liu, H., "Preparation and electrochemical properties of LiFePO₄/C nanocomposite using FePO₄·2H₂O nanoparticles by introduction of Fe₃(PO₄)₂·8H₂O at low cost". *Electrochimica Acta* 113, 464–469.2013.
- Callister, J.W.D., "Materials Science and Engineering: An Introduction". John Wiley & Sons, Inc., New York. 2003.
- Cheruvally, G., "A Promising Cathode Active Material for Lithium Secondary Batteries", Trans Tech Publications Ltd, Stafa Zuerich, Switzerland. 2008.
- D. Zhang, R. Cai, Y. Zhou, Z. Shao, X.-Z. Liao, and Z.-F. Ma, "Effect of milling method and time on the properties and electrochemical performance of LiFePO₄/C composites prepared by ball milling and thermal treatment," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 8, pp. 2653–2661, Mar. 2010.
- David Linden, *Handbook of Batteries*, Mc Graw Hill, second edition, 1994.
- Hamid, Noor Ashrina, "Cathode Materials Produced by Spray Flame Synthesis for Lithium Ion Batteries," Duisburg, 2013.
- K. Wang, R. Cai, T. Yuan, X. Yu, R. Ran, and Z. Shao, "Process investigation, electrochemical characterization and optimization of LiFePO₄/C composite from mechanical activation using sucrose as carbon source," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 10, pp. 2861–2868, Apr. 2009.

- Keivan, Amiri. "Synthesis of Li-ion battery cathode materials via freeze granulation". 2011.
- Linden, D., Reddy, T.B. "Handbook of Batteries". New-York : McGraw-Hill. 2002.
- M. Konarova and I. Taniguchi, "Preparation of carbon coated LiFePO₄ by a combination of spray pyrolysis with planetary ball-milling followed by heat treatment and their electrochemical properties," Powder Technol., vol. 191, no. 1–2, pp. 111–116, Apr. 2009.
- M. Konarova and I. Taniguchi, "Synthesis of carbon-coated LiFePO₄ nanoparticles with high rate performance in lithium secondary batteries," Powder Technol., vol. 191, no. 1–2, pp. 111–116, Apr. 2009.
- P. Jozwiak, K. Zaghbi, J. Garbarczyk, F. Gendron, A. Mauger, and C. M. Julien, "FTIR features of lithium-iron phosphates as electrode materials for rechargeable lithium batteries," Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 65, no. 5, pp. 1007–1013, Dec. 2006
- Park, M., Zhanga,X., Chunga, M., Less, G,B., Sastry, A.M., "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries", Journal of Power Sources. Vol 195 : 7904 - 7929. 2010.
- Popovic, Jelena. "Novel lithium iron phosphate materials for lithium ion batteries" Postdam University. Jun 2011
- S.-A. Hong, S. J. Kim, J. Kim, K. Y. Chung, B.-W. Cho, and J. W. Kang, "Small capacity decay of lithium iron phosphate (LiFePO₄) synthesized continuously in supercritical water: Comparison with solid-state method," J. Supercrit. Fluids, vol. 55, no. 3, pp. 1027–1037, Jan. 2011.
- Shi, Z., Huang, M., Huai, Y., Lin, Z., Yang, K., Hu, X., Deng, Z., Synthesis of LiFePO₄/C cathode material from ferric oxide and organic lithium salts. Electrochimica Acta 56, 4263–4267. 2011.
- Subhan, Achmad. "Fabrikasi Dan Karakterisasi Li₄Ti₅O₁₂ Untuk Bahan Anoda Baterai Lithium Keramik". Tesis, Jakarta: Program Studi Magister Ilmu Bahan Fakultas Teknik Ui. 2011.
- Topracki, O., Topracki, H,A,K., Ji,L., Zhang, X., "Fabrication and Elektrochemical Characteristic of LiFePO₄ Powders for Lithium-Ion Batteries", Journal Powder and Particle, Vol 28 : 311-18. 2010.
- Triwibowo, J. "Rekayasa Bahan Li_xTiMn_yFe_x(PO₄)₃ sebagai Katoda Solid Polymer Battery (SPB) Lithium", Tesis, Jakarta: Program Studi Magister Ilmu Bahan Fakultas Teknik UI. 2011.

- Wu, K., Yang, J., Qiu, X.-Y., Xu, J.-M., Zhang, Q.-Q., Jin, J., Zhuang, Q.-C., Study of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode reaction mechanism by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 108, 841–851. 2013.
- Yan-jing Hao, et al., Synthesis by citric acid sol gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithiumion battery, *Materials Chemistry and Physics*, 94, 283-387, 2005.
- Z. Chen, M. Xu, B. Du, H. Zhu, T. Xie, and W. Wang, “Morphology control of lithium iron phosphate nanoparticles by soluble starch-assisted hydrothermal synthesis,” *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 837–844, Dec. 2014.
- Zhang, Y., Huo, Q., Du, P., Wang, L., Zhang, A., Song, Y., Lv, Y., Li, G., “Advances in New Cathode Material LiFePO_4 for Lithium Ion Batteries”, *Synthetic Metals* 162, 1315–1326. 2010.
- Zhu, Changbao,. Size Effects on Lithium Storage and Phase Transition in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ System, March. 2013.
- Zhuang, Quan-Chao., Wu, Kai., Qiu, Xian-Yung., “Study of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode reaction mechanism by electrochemical impedance spectroscopy 108, 841-851. 2013.

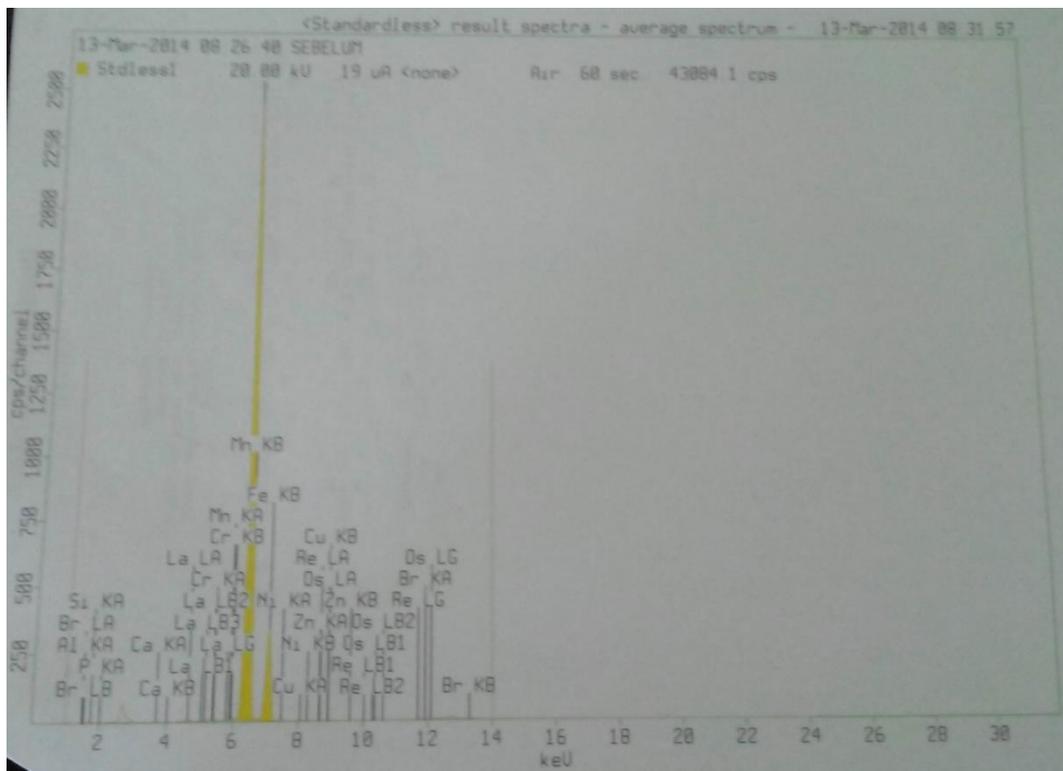
“halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN A

XRF Serbuk Besi Fe₃O₄

A. Sampel Sebelum Dicuci dengan Ultrasonic Cleaner

Sample ident						
SEBELUM						
		Application <Standardless>				
		Sequence Average of 3				
		Measurement period - start 13-Mar-2014 08:06:24				
		Measurement period - end 13-Mar-2014 08:26:40				
		Position 3				
Compound	Al	Si	P	Ca	Cr	Mn
Conc	3 +/- 0.09	2.2 +/- 0.04	0.1 +/- 0.009	0.16 +/- 0.0008	0.090 +/- 0.003	0.19 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%	%	%
Compound	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	La
Conc	92.16 +/- 0.11	0.59 +/- 0.02	0.33 +/- 0.005	0.06 +/- 0.007	0.46 +/- 0.01	0.04 +/- 0.01
Unit	%	%	%	%	%	%
Compound	Re	Os				
Conc	0.04 +/- 0.003	0.2 +/- 0.01				
Unit	%	%				

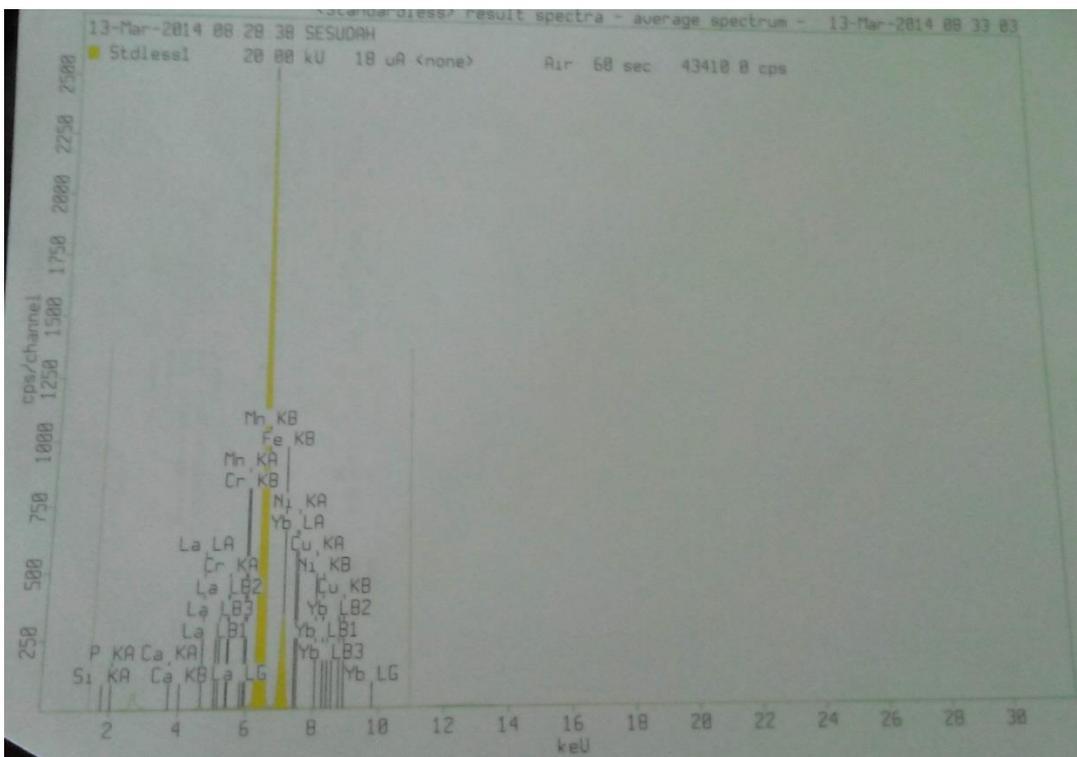


B. Sampel Sesudah Dicuci dengan Ultrasonic Cleaner

Sample ident						
SESUDAH						
Application		<Standardless>				
Sequence		Average of 3				
Measurement period - start		13-Mar-2014 08:08:21				
Measurement period - end		13-Mar-2014 08:28:38				
Position		4				

Compound	Si	P	Ca	Cr	Mn	Fe
Conc	0.3 +/- 0.003	0.1 +/- 0.03	0.14 +/- 0.005	0.093 +/- 0.004	0.19 +/- 0.008	98.51 +/- 0.21
Unit	%	%	%	%	%	%

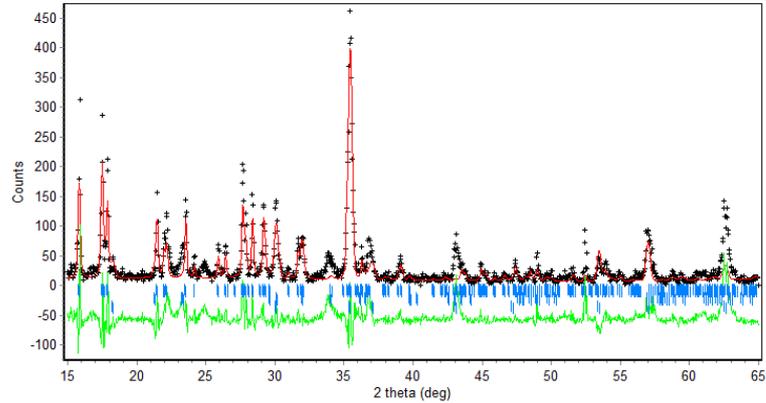
Compound	Ni	Cu	La	Yb
Conc	0.59 +/- 0.01	0.15 +/- 0.002	0.07 +/- 0.009	0.03 +/- 0.006
Unit	%	%	%	%



LAMPIRAN B

Analisis XRD dengan Rietica

1. Sampel LFP/C-0



MOLAR PERCENTAGE OF PHASES:			WEIGHT PERCENTAGE OF PHASES:		
PHASE 1:	79.93	0.00	85.11	0.00	Diamonium Hydrogen Phosphate
PHASE 2:	19.14	0.00	11.40	0.00	Lithium carbonat
PHASE 3:	0.93	0.00	3.48	0.00	Magnetite

```

+-----+
| Hist | Rp | Rwp | Rexp |Durbin Unwght| Durbin Wght | N-P |
+-----+
| 1 | 29.23 | 37.69 | 18.15 | 0.549 | 0.625 | 1250 |
+-----+
| SUMYDIF | SUMYOBS | SUMYCALC | SUMWYOBSQ | GOF | CONDITION |
+-----+
| 0.1109E+05| 0.3793E+05| 0.3131E+05| 0.3793E+05| 0.4311E+01| 0.0000E+00 |
+-----+
DERIVED BRAGG R-FACTOR= 15.57
    
```

PHASE 1: N2H9PO4

```

+-----+
| Phase: 1 |
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.553821E-04 0.000000 0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000 0.000000 0.000000
CELL PARAMETERS = 11.016601 0.000001 0.000000
                  6.683500 0.000000 0.000000
                  8.006200 0.000000 0.000000
                  90.000008 0.000008 0.000000
                  113.449600 0.000000 0.000000
                  90.000008 0.000008 0.000000
RECIPROCAL CELL = 0.099 0.150 0.136 90.000 66.550 90.000
CELL VOLUME = 540.806213 0.000000
SCALE * VOLUME = 0.029951 0.000000
MOLECULAR WEIGHT = 528.248
DENSITY = 1.621
    
```

PHASE 2: Li2CO3

```

+-----+
| Phase: 2 |
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.305084E-04 0.000000 0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000 0.000000 0.000000
CELL PARAMETERS = 8.485001 0.000001 0.000000
    
```

		4.955599	0.000000	0.000000		
		6.219400	0.000000	0.000000		
		90.000008	0.000008	0.000000		
		115.967911	0.000008	0.000000		
		90.000008	0.000008	0.000000		
RECIPROCAL CELL	=	0.131	0.202	0.179	90.000	64.032 90.000
CELL VOLUME	=	235.112274	0.000000			
SCALE * VOLUME	=	0.007173	0.000000			
MOLECULAR WEIGHT	=	295.560				
DENSITY	=	2.087				

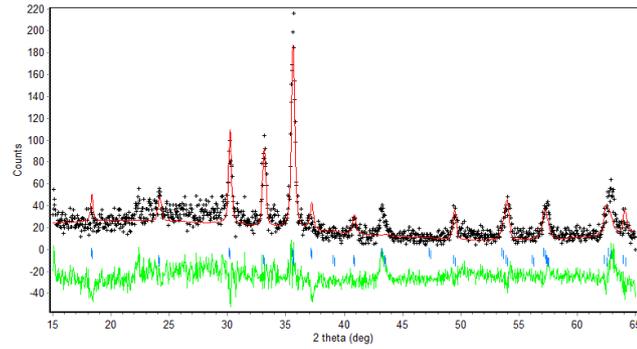
PHASE 3: Fe3O4#84

```

+-----+
|                               |
|           Phase: 3           |
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.591514E-06  0.000000  0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000  0.000000  0.000000
CELL PARAMETERS = 8.389700  0.000000  0.000000
                  8.389700  0.000000  0.000000
                  8.389700  0.000000  0.000000
                  90.000008  0.000008  0.000000
                  90.000008  0.000008  0.000000
                  90.000008  0.000008  0.000000
RECIPROCAL CELL = 0.119  0.119  0.119  90.000  90.000  90.000
CELL VOLUME = 590.526367  0.000000
SCALE * VOLUME = 0.000349  0.000000
MOLECULAR WEIGHT = 1852.410
DENSITY = 5.207

```

2. Sampel LFP/C-3



MOLAR PERCENTAGE OF PHASES: WEIGHT PERCENTAGE OF PHASES:
 PHASE 1: 18.88 0.00 31.03 0.00 magnetite
 PHASE 2: 81.12 0.00 68.97 0.00 maghemite

```

+-----+
| Hist | Rp | Rwp | Rexp | Durbin Unwght | Durbin Wght | N-P |
+-----+
| 1 | 22.49 | 29.02 | 19.99 | 0.884 | 1.082 | 1250 |
+-----+
| SUMYDIF | SUMYOBS | SUMYCALC | SUMWYOBSQ | GOF | CONDITION |
+-----+
| 0.7036E+04 | 0.3129E+05 | 0.2871E+05 | 0.3129E+05 | 0.2108E+01 | 0.0000E+00 |
+-----+
DERIVED BRAGG R-FACTOR=                      9.47
  
```

PHASE 1: Fe3O4

```

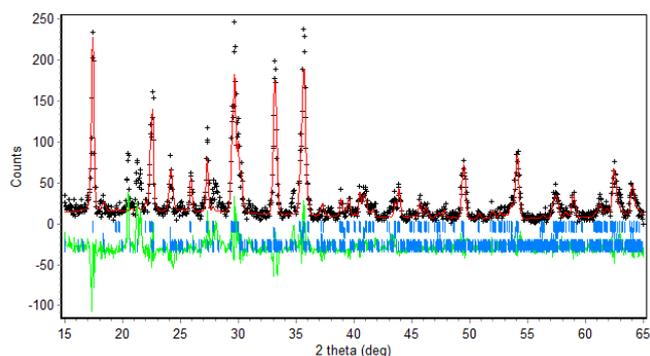
+-----+
|                      Phase: 1                      |
+-----+
PHASE SCALE FACTOR    = 0.969170E-06    0.000000    0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR =    0.000000    0.000000    0.000000
CELL PARAMETERS       =    8.370000    0.000000    0.000000
                              8.370000    0.000000    0.000000
                              8.370000    0.000000    0.000000
                              90.000008    0.000008    0.000000
                              90.000008    0.000008    0.000000
                              90.000008    0.000008    0.000000
RECIPROCAL CELL       =    0.119    0.119    0.119    90.000    90.000    90.000
CELL VOLUME           =    586.376221    0.000000
SCALE * VOLUME        =    0.000568    0.000000
MOLECULAR WEIGHT      =    1852.410
DENSITY                =    5.243
  
```

PHASE 2: Fe2O3

```

+-----+
|                      Phase: 2                      |
+-----+
PHASE SCALE FACTOR    = 0.805774E-05    0.000000    0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR =    0.000000    0.000000    0.000000
CELL PARAMETERS       =    5.034000    0.000000    0.000000
                              5.034000    0.000000    0.000000
                              13.808800    0.000000    0.000000
                              90.000008    0.000008    0.000000
                              90.000008    0.000008    0.000000
                              120.000015    0.000015    0.000000
RECIPROCAL CELL       =    0.229    0.229    0.072    90.000    90.000    60.000
CELL VOLUME           =    303.049042    0.000000
SCALE * VOLUME        =    0.002442    0.000000
MOLECULAR WEIGHT      =    958.193
DENSITY                =    5.248
  
```

3. Sampel LFP/C-4



MOLAR PERCENTAGE OF PHASES:			WEIGHT PERCENTAGE OF PHASES:		
PHASE 1:	76.22	0.00	59.24	0.00	Diphosphate
PHASE 2:	21.07	0.00	33.13	0.00	Hematite
PHASE 3:	1.04	0.00	3.16	0.00	Magnetite
PHASE 4:	1.67	0.00	4.47	0.00	Nasicon

```

+-----+
| Hist | Rp | Rwp | Rexp | Durbin Unwght | Durbin Wght | N-P |
+-----+
| 1 | 23.94 | 32.26 | 19.60 | 0.648 | 0.971 | 1250 |
+-----+
| SUMYDIF | SUMYOBS | SUMYCALC | SUMWYOBSQ | GOF | CONDITION |
+-----+
| 0.7788E+04 | 0.3253E+05 | 0.2981E+05 | 0.3253E+05 | 0.2708E+01 | 0.0000E+00 |
+-----+
DERIVED BRAGG R-FACTOR= 8.71

```

PHASE 1: LiFeP2O7

```

+-----+
| Phase: 1 |
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.751222E-04 0.000000 0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000 0.000000 0.000000
CELL PARAMETERS = 4.824000 0.000000 0.000000
                  8.076800 0.000000 0.000000
                  6.926900 0.000000 0.000000
                  90.000008 0.000000 0.000000
                  109.351105 0.000000 0.000000
                  90.000008 0.000000 0.000000
RECIPROCAL CELL = 0.220 0.124 0.153 90.000 70.649 90.000
CELL VOLUME = 254.642059 0.000000
SCALE * VOLUME = 0.019129 0.000000
MOLECULAR WEIGHT = 473.460
DENSITY = 3.086

```

PHASE 2: Fe2O3

```

+-----+
| Phase: 2 |
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.174889E-04 0.000000 0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000 0.000000 0.000000
CELL PARAMETERS = 5.034200 0.000000 0.000000
                  5.034200 0.000000 0.000000
                  13.773900 0.000000 0.000000
                  90.000008 0.000000 0.000000
                  90.000008 0.000000 0.000000
                  120.000008 0.000000 0.000000

```

RECIPROCAL CELL = 0.229 0.229 0.073 90.000 90.000 60.000
 CELL VOLUME = 302.307190 0.000000
 SCALE * VOLUME = 0.005287 0.000000
 MOLECULAR WEIGHT = 958.193
 DENSITY = 5.261

PHASE 3: Fe3O4#84

```

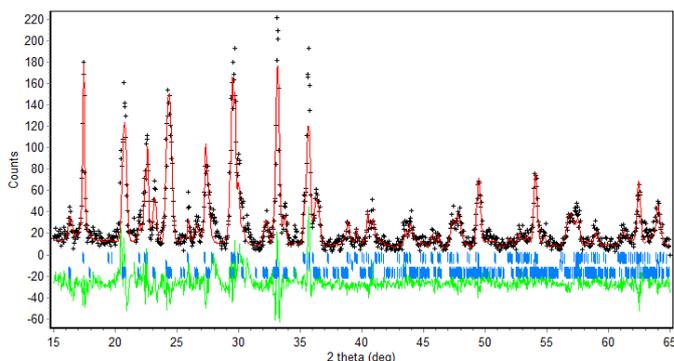
+-----+
|           Phase: 3           |
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.445655E-06 0.000000 0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000 0.000000 0.000000
CELL PARAMETERS =
      8.365900 0.000000 0.000000
      8.365900 0.000000 0.000000
      8.365900 0.000000 0.000000
      90.000008 0.000000 0.000000
      90.000008 0.000000 0.000000
      90.000008 0.000000 0.000000
RECIPROCAL CELL = 0.120 0.120 0.120 90.000 90.000 90.000
CELL VOLUME = 585.514954 0.000000
SCALE * VOLUME = 0.000261 0.000000
MOLECULAR WEIGHT = 1852.410
DENSITY = 5.251
  
```

PHASE 4: Li3V2P3O12

```

+-----+
|           Phase: 4           |
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.495854E-06-.636445E-090.162389E-06
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000 0.000000 0.000000
CELL PARAMETERS =
      8.881900 0.000000 0.000000
      8.339500 0.000000 0.000000
      14.457900 0.000000 0.000000
      90.000008 0.000000 0.000000
      125.416206 0.000000 0.000000
      90.000008 0.000000 0.000000
RECIPROCAL CELL = 0.138 0.120 0.085 90.000 54.584 90.000
CELL VOLUME = 872.749329 0.000000
SCALE * VOLUME = 0.000433 0.000142
MOLECULAR WEIGHT = 1630.440
DENSITY = 3.101
  
```

4. Sampel LFP/C-5



MOLAR PERCENTAGE OF PHASES:			WEIGHT PERCENTAGE OF PHASES:		
PHASE 1:	58.82	0.00	33.44	0.00	diphosphate
PHASE 2:	17.40	0.00	20.02	0.00	hematite
PHASE 3:	23.78	0.00	46.54	0.00	nasicon

Hist	Rp	Rwp	Rexp	Durbin Unwght	Durbin Wght	N-P
1	20.60	26.58	19.16	0.871	1.080	1250
SUMYDIF	SUMYOBS	SUMYCALC	SUMWYOBSQ	GOF	CONDITION	
0.7015E+04	0.3406E+05	0.3141E+05	0.3406E+05	0.1925E+01	0.0000E+00	

DERIVED BRAGG R-FACTOR= 10.17

PHASE 1: LiFeP2O7

Phase: 1						
PHASE SCALE FACTOR	=	0.576813E-04	0.000000	0.000000	0.000000	
OVERALL TEMP. FACTOR	=	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
CELL PARAMETERS	=	4.821900	0.000000	0.000000		
		8.077801	0.000001	0.000000		
		6.925500	0.000000	0.000000		
		90.000008	0.000008	0.000000		
		109.269699	0.000000	0.000000		
		90.000008	0.000008	0.000000		
RECIPROCAL CELL	=	0.220	0.124	0.153	90.000	70.730 90.000
CELL VOLUME	=	254.638031	0.000000			
SCALE * VOLUME	=	0.014688	0.000000			
MOLECULAR WEIGHT	=	473.460				
DENSITY	=	3.086				

PHASE 2: Fe2O3

Phase: 2						
PHASE SCALE FACTOR	=	0.143640E-04	0.000000	0.000000	0.000000	
OVERALL TEMP. FACTOR	=	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
CELL PARAMETERS	=	5.036200	0.000000	0.000000		
		5.036200	0.000000	0.000000		
		13.773799	-0.000001	0.000000		
		90.000008	0.000008	0.000000		
		90.000008	0.000008	0.000000		
		120.000015	0.000015	0.000000		
RECIPROCAL CELL	=	0.229	0.229	0.073	90.000	90.000 60.000
CELL VOLUME	=	302.545197	0.000000			

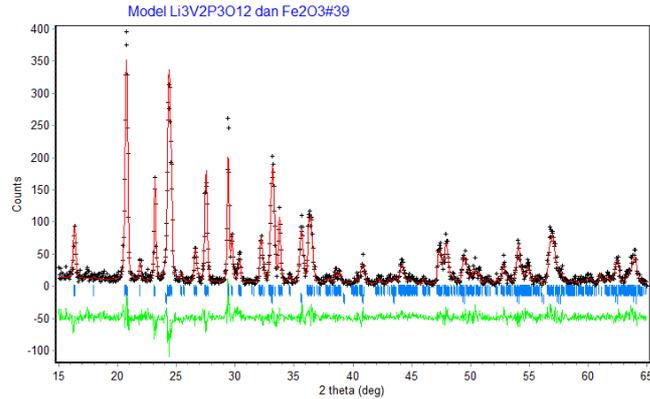
SCALE * VOLUME = 0.004346 0.000000
 MOLECULAR WEIGHT = 958.193
 DENSITY = 5.257

PHASE 3: Li3V2P3O12

```

+-----+
|                               |
|                               |
+-----+
Phase: 3
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.667461E-05 0.000000 0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000 0.000000 0.000000
CELL PARAMETERS =
      8.563400 0.000000 0.000000
      8.617300 0.000000 0.000000
      14.728699 -0.000001 0.000000
      90.000008 0.000008 0.000000
      125.078598 0.000000 0.000000
      90.000008 0.000008 0.000000
RECIPROCAL CELL = 0.143 0.116 0.083 90.000 54.921 90.000
CELL VOLUME = 889.464417 0.000000
SCALE * VOLUME = 0.005937 0.000000
MOLECULAR WEIGHT = 1630.440
DENSITY = 3.043
  
```

5. Sampel LFP/C-6



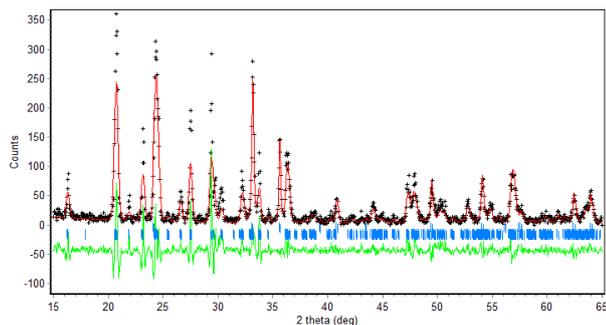
```

MOLAR PERCENTAGE OF PHASES:      WEIGHT PERCENTAGE OF PHASES:
PHASE 1:   77.92   0.01           85.72   0.00 Nasicon
PHASE 2:   22.08   0.01           14.28   0.00 Hematit
-----+-----+
| Hist |  Rp  |  Rwp  |  Rexp |Durbin Unwght| Durbin Wght | N-P |
-----+-----+
|   1  | 16.29 | 22.32 | 19.14 |   1.173   |   1.603   | 1244 |
-----+-----+
| SUMYDIF | SUMYOBS | SUMYCALC | SUMWYOBSQ | GOF | CONDITION |
-----+-----+
| 0.5530E+04 | 0.3395E+05 | 0.3222E+05 | 0.3395E+05 | 0.1359E+01 | 0.5744E+11 |
-----+-----+
DERIVED BRAGG R-FACTOR=          3.34
PHASE 1: Li3V2P3O12
-----+-----+
|                               | Phase: 1 |                               |
-----+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.153471E-04   0.000000   0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000 0.000000 0.000000
CELL PARAMETERS =
      8.562600 0.000000 0.000000
      8.606200 0.000000 0.000000
      14.702300 0.000000 0.000000
      90.000008 0.000008 0.000000
      125.162308 0.000008 0.000000
      90.000008 0.000008 0.000000
RECIPROCAL CELL = 0.143 0.116 0.083 90.000 54.838 90.000
CELL VOLUME = 885.733093 0.000000
SCALE * VOLUME = 0.013593 0.000000
MOLECULAR WEIGHT = 1630.440
DENSITY = 3.055

PHASE 2: Fe2O3
-----+-----+
|                               | Phase: 2 |                               |
-----+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.127392E-04   0.000000   0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000 0.000000 0.000000
CELL PARAMETERS =
      5.038599 0.000000 0.000000
      5.038599 0.000000 0.000000
      13.754099 -0.000001 0.000000
      90.000008 0.000008 0.000000
      90.000008 0.000008 0.000000
      120.000008 0.000008 0.000000
RECIPROCAL CELL = 0.229 0.229 0.073 90.000 90.000 60.000
CELL VOLUME = 302.400452 0.000000
SCALE * VOLUME = 0.003852 0.000000
MOLECULAR WEIGHT = 958.193
DENSITY = 5.259

```

6. Sampel LFP/C-7



MOLAR PERCENTAGE OF PHASES: WEIGHT PERCENTAGE OF PHASES:
 PHASE 1: 26.21 0.00 17.27 0.00 Hematite
 PHASE 2: 73.79 0.00 82.73 0.00 Nasicon

```

+-----+
| Hist | Rp | Rwp | Rexp | Durbin Unwght | Durbin Wght | N-P |
+-----+
| 1 | 25.19 | 32.82 | 19.28 | 0.553 | 0.887 | 1249 |
+-----+
| SUMYDIF | SUMYOBS | SUMYCALC | SUMWYOBSQ | GOF | CONDITION |
+-----+
| 0.8461E+04 | 0.3359E+05 | 0.2997E+05 | 0.3359E+05 | 0.2898E+01 | 0.0000E+00 |
+-----+
DERIVED BRAGG R-FACTOR=                      11.77
  
```

PHASE 1: Fe2O3

```

+-----+
| Phase: 1 |
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.142745E-04    0.000000    0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000    0.000000    0.000000
CELL PARAMETERS =    5.034500    0.000000    0.000000
                   =    5.034500    0.000000    0.000000
                   =    13.739301    0.000001    0.000000
                   =    90.000008    0.000008    0.000000
                   =    90.000008    0.000008    0.000000
                   =    120.000015    0.000015    0.000000
RECIPROCAL CELL = 0.229    0.229    0.073    90.000    90.000    60.000
CELL VOLUME = 301.583740    0.000000
SCALE * VOLUME = 0.004305    0.000000
MOLECULAR WEIGHT = 958.193
DENSITY = 5.274
  
```

PHASE 2: Li3V2P3O12

```

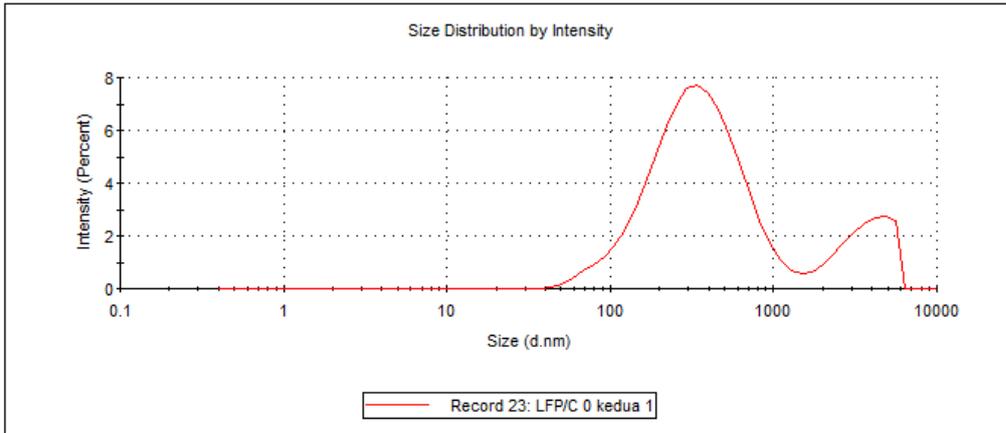
+-----+
| Phase: 2 |
+-----+
PHASE SCALE FACTOR = 0.136569E-04    0.000000    0.000000
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.000000    0.000000    0.000000
CELL PARAMETERS =    8.570901    0.000001    0.000000
                   =    8.607700    0.000000    0.000000
                   =    14.738800    0.000000    0.000000
                   =    90.000008    0.000008    0.000000
                   =    125.306404    0.000008    0.000000
                   =    90.000008    0.000008    0.000000
RECIPROCAL CELL = 0.143    0.116    0.083    90.000    54.694    90.000
CELL VOLUME = 887.370056    0.000000
SCALE * VOLUME = 0.012119    0.000000
MOLECULAR WEIGHT = 1630.440
DENSITY = 3.050
  
```

LAMPIRAN C

Hasil Uji PSA Sampel LFP/C

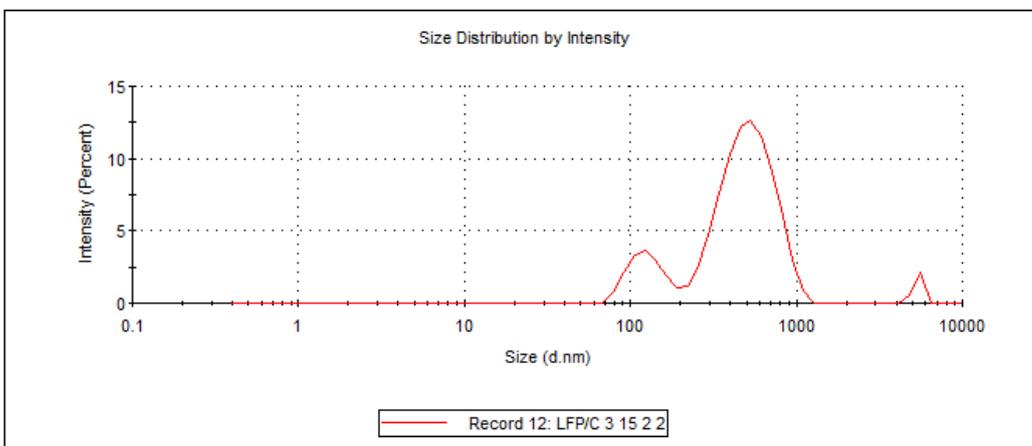
1. Hasil PSA LFP/C-0

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 348.0	Peak 1: 388.6	82.4	251.1
Pdl: 0.426	Peak 2: 3688	17.6	1211
Intercept: 0.863	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality: Good			



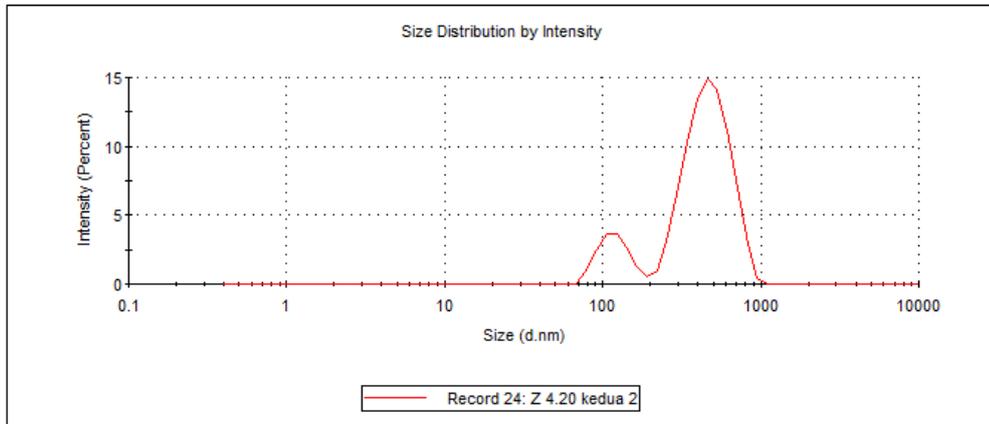
2. Hasil PSA LFP/C-3

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 420.9	Peak 1: 530.7	81.8	188.0
Pdl: 0.558	Peak 2: 125.9	15.5	29.24
Intercept: 0.892	Peak 3: 5419	2.7	294.8
Result quality: Good			



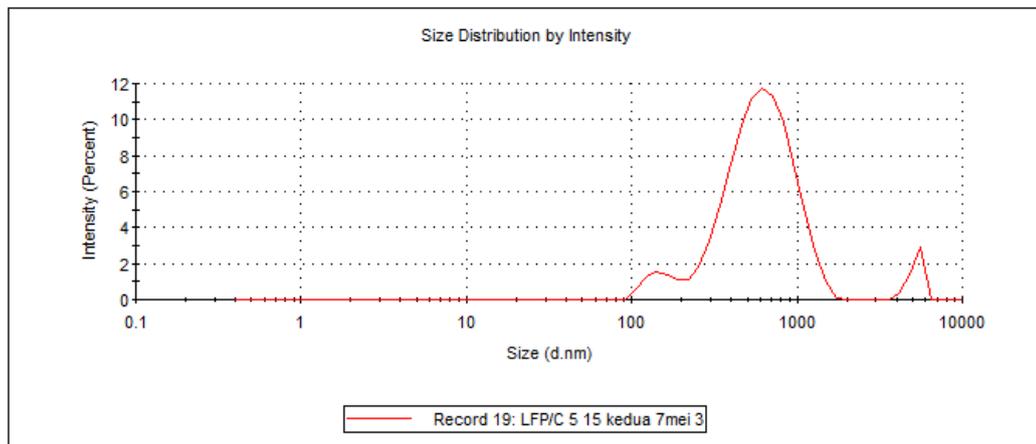
3. Hasil PSA LFP/C-4

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 445.9	Peak 1: 478.1	84.9	146.8
Pdl: 0.504	Peak 2: 120.0	15.1	26.48
Intercept: 0.950	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			



4. Hasil PSA LFP/C-5

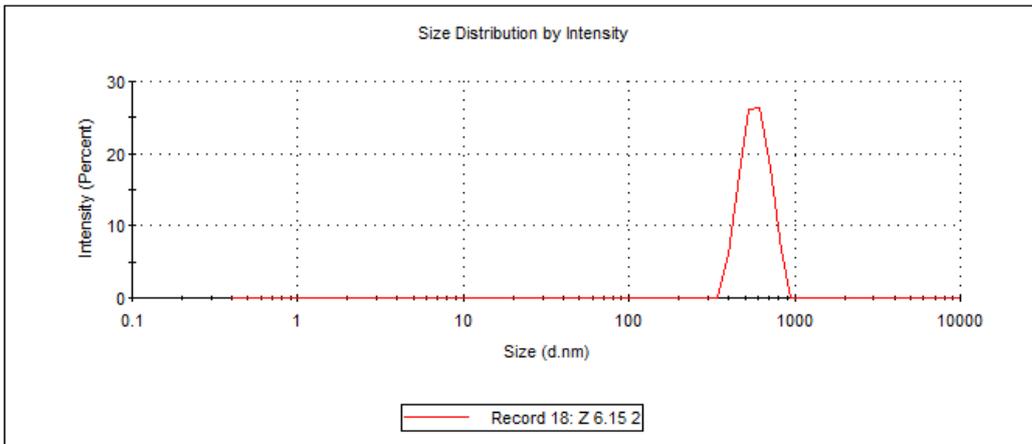
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 590.2	Peak 1: 647.3	89.4	272.2
Pdl: 0.407	Peak 2: 147.7	6.0	27.25
Intercept: 0.914	Peak 3: 5231	4.6	456.7
Result quality : Good			



5. Hasil PSA LFP/C-6

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 873.8	Peak 1: 584.7	100.0	112.1
Pdl: 0.497	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.863	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

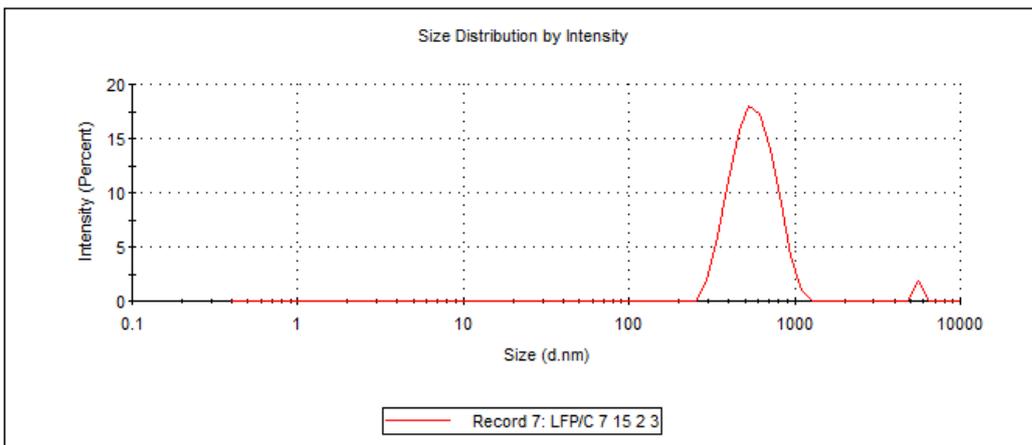
Result quality : Refer to quality report



6. Hasil PSA LFP/C-7

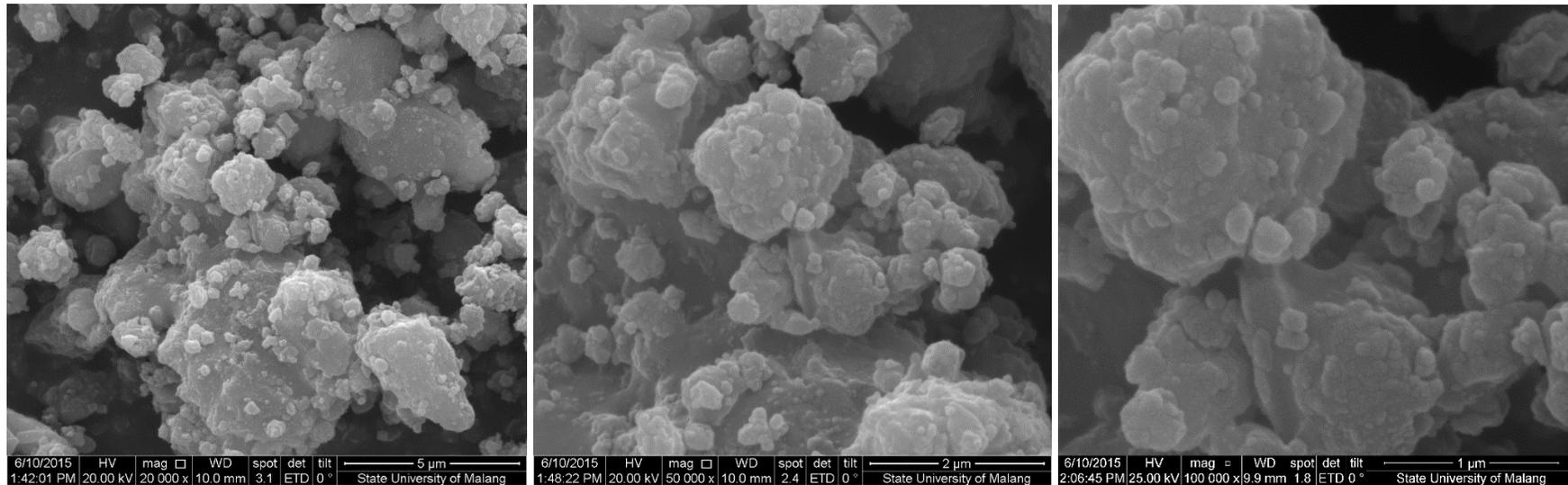
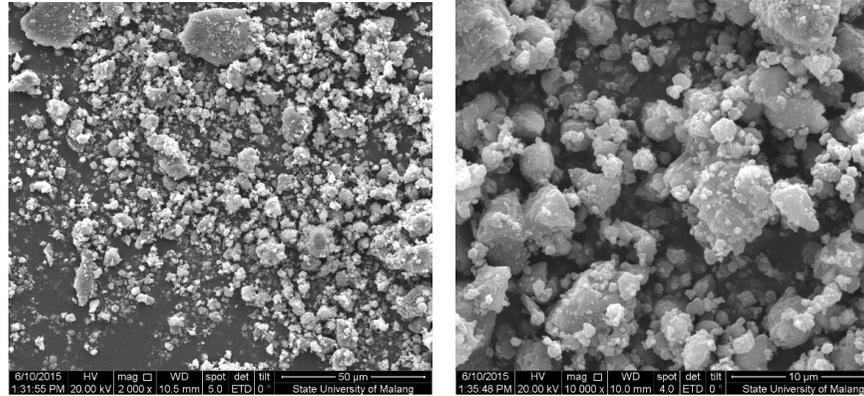
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 796.8	Peak 1: 579.7	98.1	169.5
Pdl: 0.516	Peak 2: 5560	1.9	0.000
Intercept: 0.866	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : Good

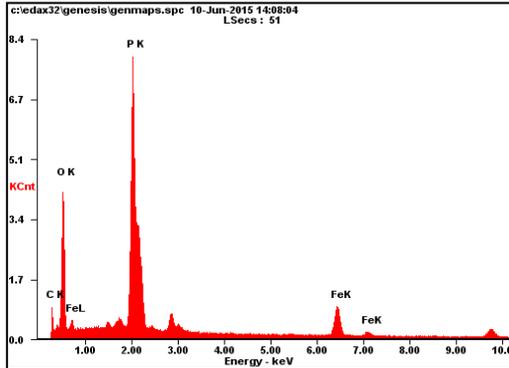


LAMPIRAN D
Hasil Pengujian SEM-EDX

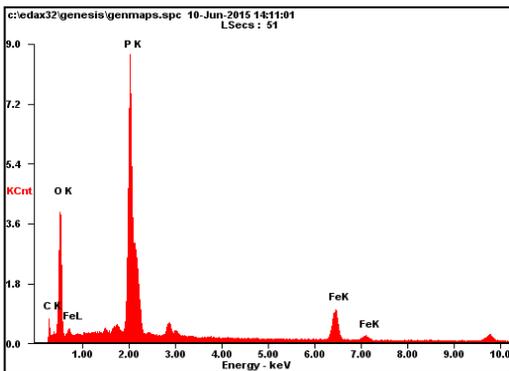
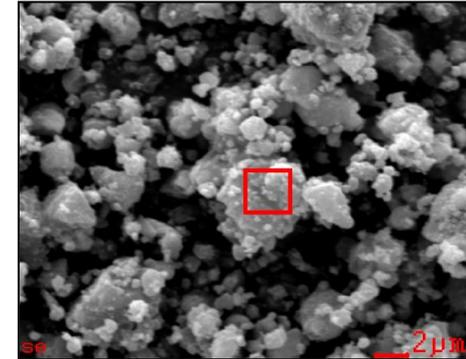
1. SEM Serbuk LFP/C-0



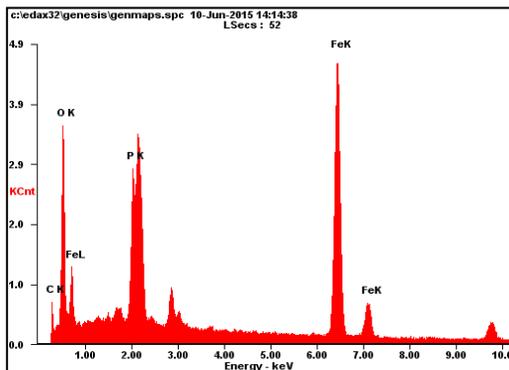
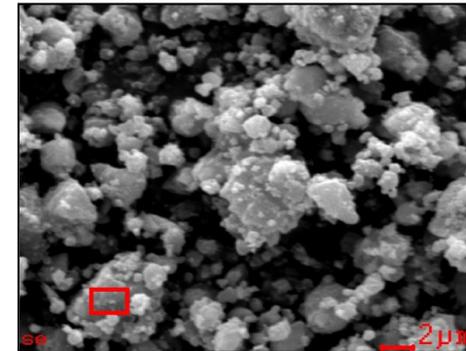
EDX Sampel LFP/C-0



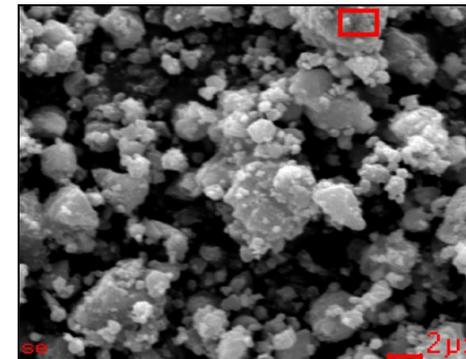
Element	Wt%	At%
<i>CK</i>	18.80	29.94
<i>OK</i>	40.49	48.41
<i>PK</i>	27.99	17.29
<i>FeK</i>	12.72	04.36
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



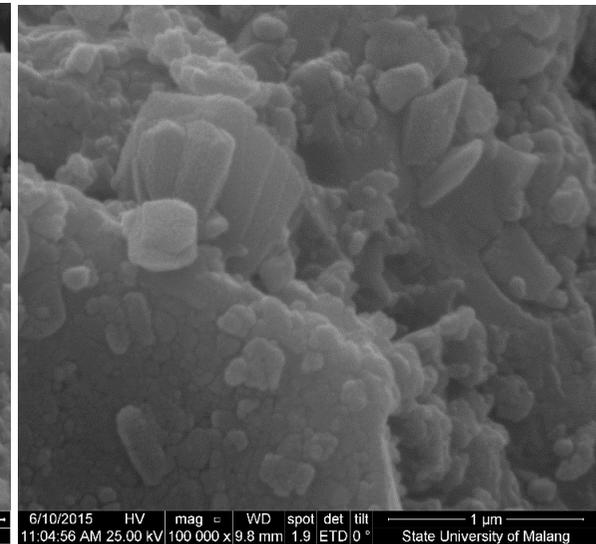
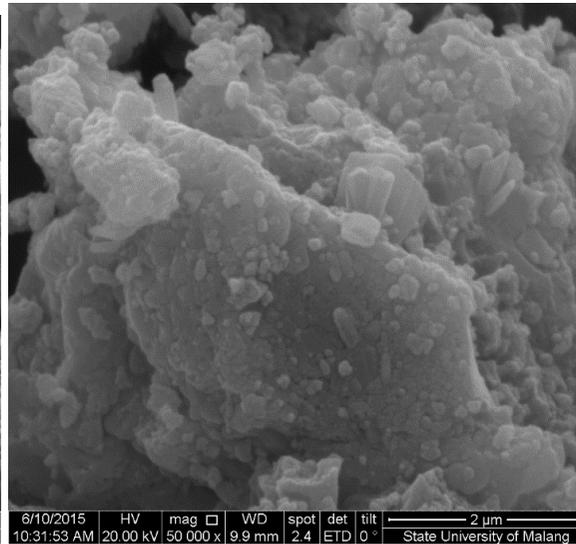
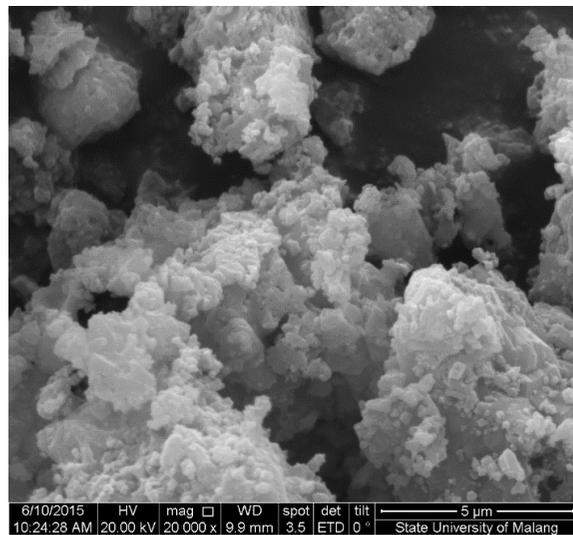
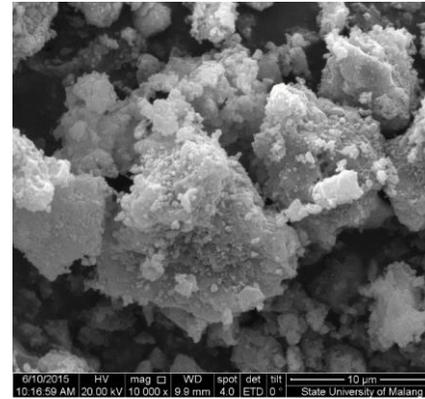
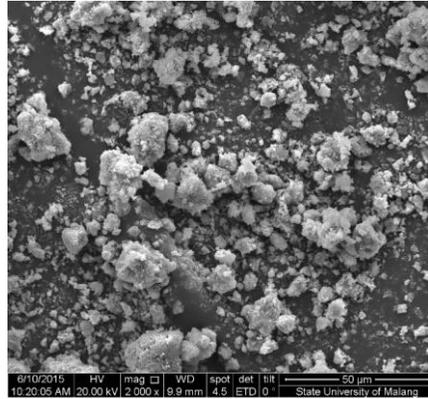
Element	Wt%	At%
<i>CK</i>	16.09	26.67
<i>OK</i>	39.07	48.63
<i>PK</i>	30.45	19.58
<i>FeK</i>	14.39	05.13
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



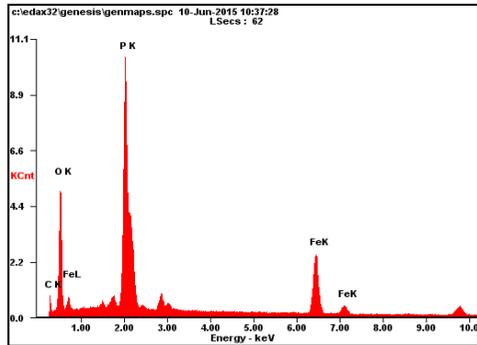
Element	Wt%	At%
<i>CK</i>	10.13	23.52
<i>OK</i>	22.25	38.78
<i>PK</i>	09.82	08.84
<i>FeK</i>	57.79	28.86
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



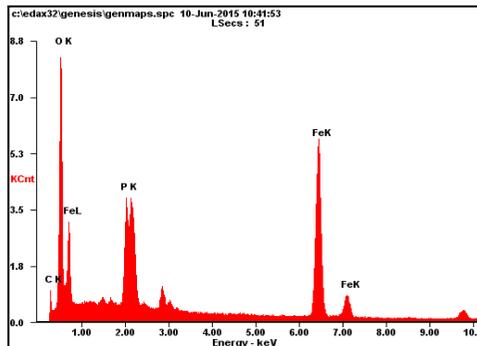
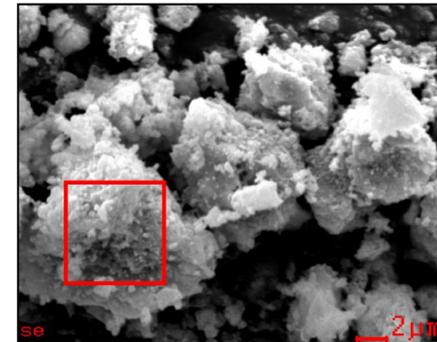
2. SEM Serbuk LFP/C-5



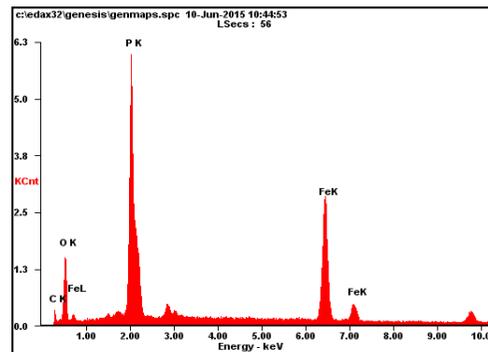
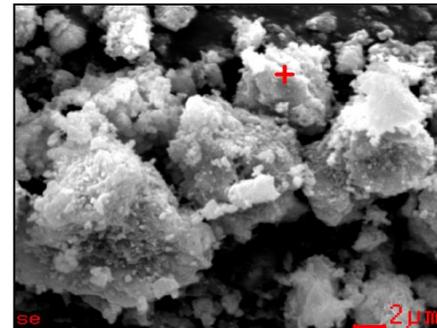
EDX Serbuk LFP/C-5



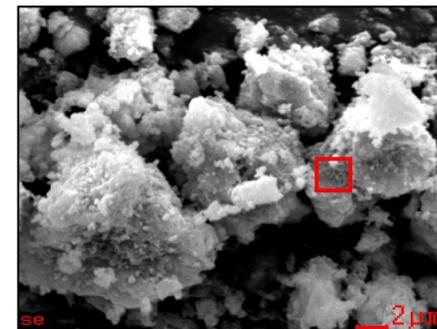
Element	Wt%	At%
CK	14.97	26.87
OK	33.24	44.78
PK	27.00	18.79
FeK	24.78	09.56
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	08.37	17.59
OK	33.44	52.80
PK	09.07	07.39
FeK	49.12	22.22
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	09.50	22.45
OK	16.03	28.44
PK	27.60	25.29
FeK	46.87	23.82
Matrix	Correction	ZAF



LAMPIRAN E

Hasil Kapasitas Charge/Discharge

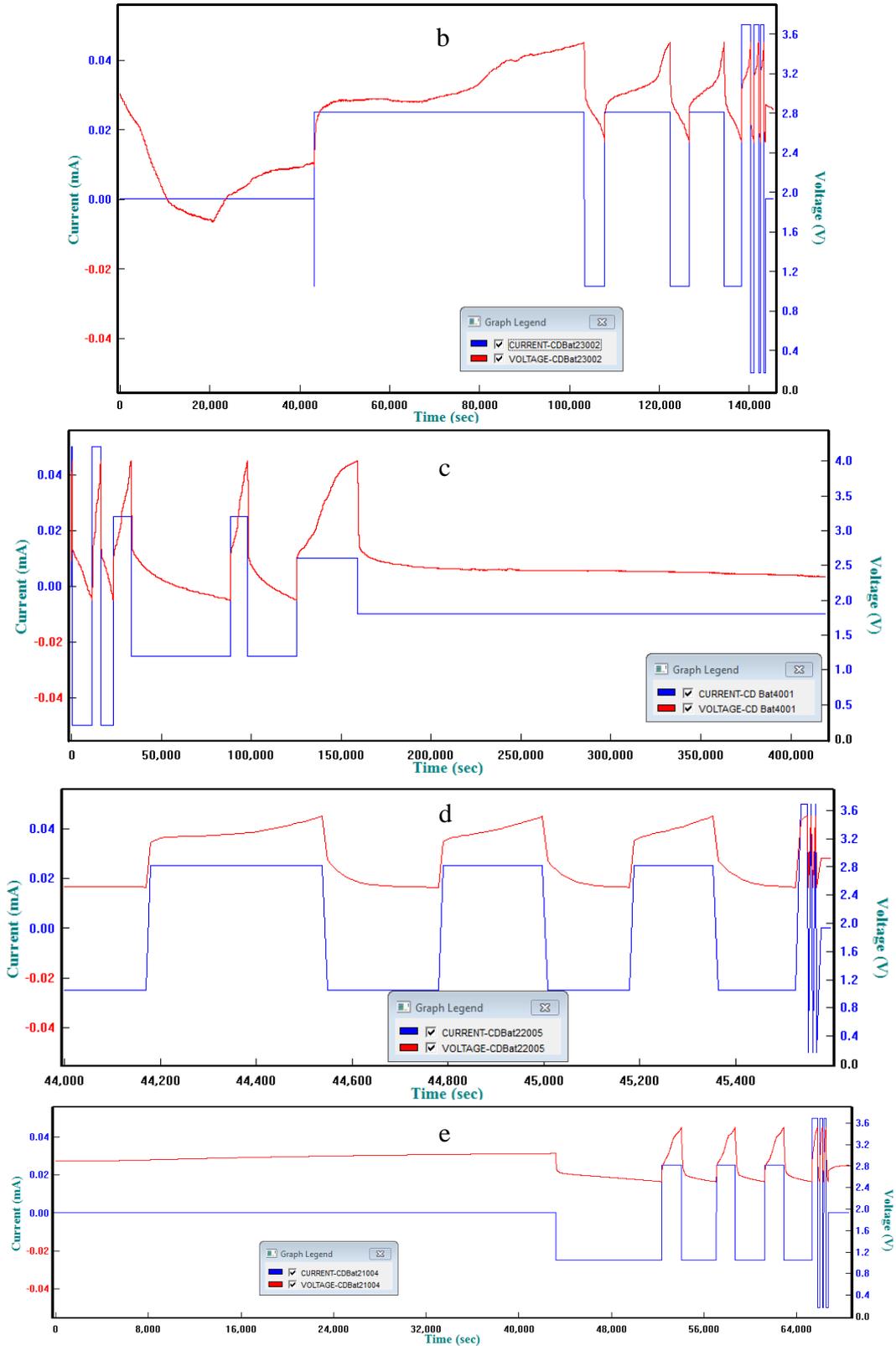
	LFP/C-3		LFP/C-4		LFP/C-5		LFP/C-6		LFP/C-7	
I (μ A)	C	D	C	D	C	D	C	D	C	D
25	0.401	0.921	6.000	1.970	3.380	19.200	0.127	0.083	0.590	1.040
25	0.396	0.772	3.000	1.780	3.370	9.400	0.075	0.063	0.570	0.890
25	0.391	0.689		1.670	-	-	0.060	0.059	0.560	0.840
Average	0.396	0.794	4.500	1.807	3.375	14.300	0.087	0.068	0.573	0.923
I (μ A)	C	D	C	D	C	D	C	D	C	D
50	0.241	0.174	1.600	0.650	3.230	7.860	0.016	0.002	0.360	0.114
50	0.183	0.181	0.857	0.413	-	4.480	0.005	0.002	0.152	0.117
50	0.177	0.183	0.586	0.367	-	-	0.004	0.002	0.137	0.118
Average	0.200	0.179	1.014	0.477	3.230	6.170	0.008	0.002	0.216	0.116

Hasil Kapasitas Discharge Rata-Rata

Discharge Current	Average Discharge Capacity (mAh/g)				
	LFP/C-3	LFP/C-4	LFP/C-5	LFP/C-6	LFP/C-7
25 μ A	0.7940	1.8067	14.3000	0.0683	0.9233
50 μ A	0.1793	0.4767	6.1700	0.0020	0.1163

LAMPIRAN F

Gambar 4.9 Grafik Hubungan antara Arus terhadap Waktu dan Tegangan Pengujian C/D Sampel b. LFP/C-4, c. LFP/C-5, d. LFP/C-6, e. LFP/C-7

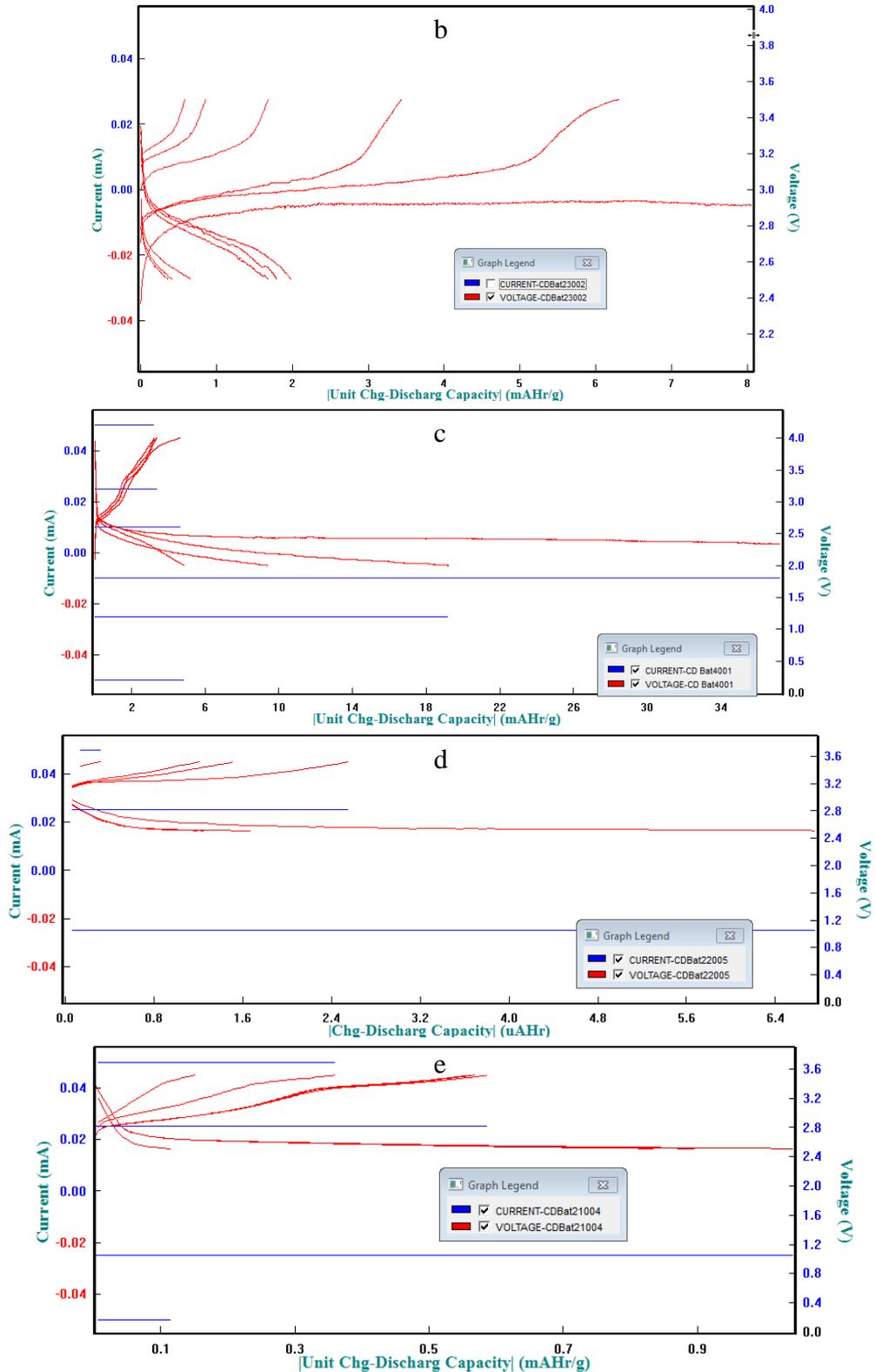


Keterangan Lama Waktu Pengujian C/D Siklus Sampel a-e

Sampel\Siklus	Time (s) dengan $I=25\mu A$			Time (s) dengan arus $I=50\mu A$		
	1 st	2 nd	3 rd	1 st	2 nd	3 rd
a. LFP/C-3	2.666	2.322	2172	430	366	366
b. LFP/C-4	63.514	18.108	13.351	2.703	1351	1300
c. LFP/C-5	-	67.251	38.053	12.389	-	-
d. LFP/C-6	529	387	333	26	10	-
e. LFP/C-7	4.685	4.286	4.057	685	342	-

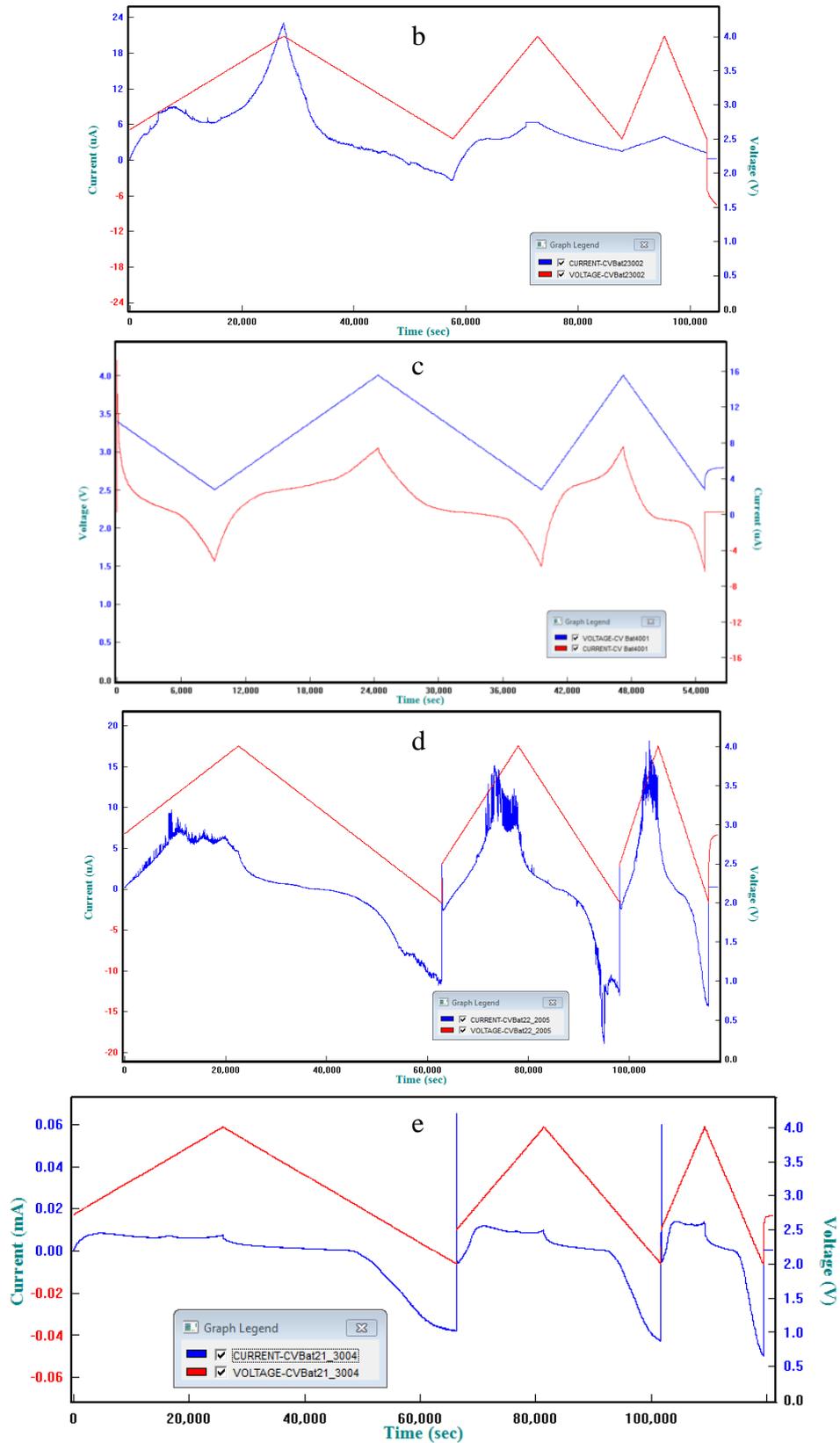
LAMPIRAN G

Gambar 4.10 Grafik Hubungan antara Tegangan dan Kapasitas Spesifik Pengujian CD dengan Arus Beban 25 dan 50 μA Sampel b. LFP/C-4, c. LFP/C-5, d. LFP/C-6, e. LFP/C-7.



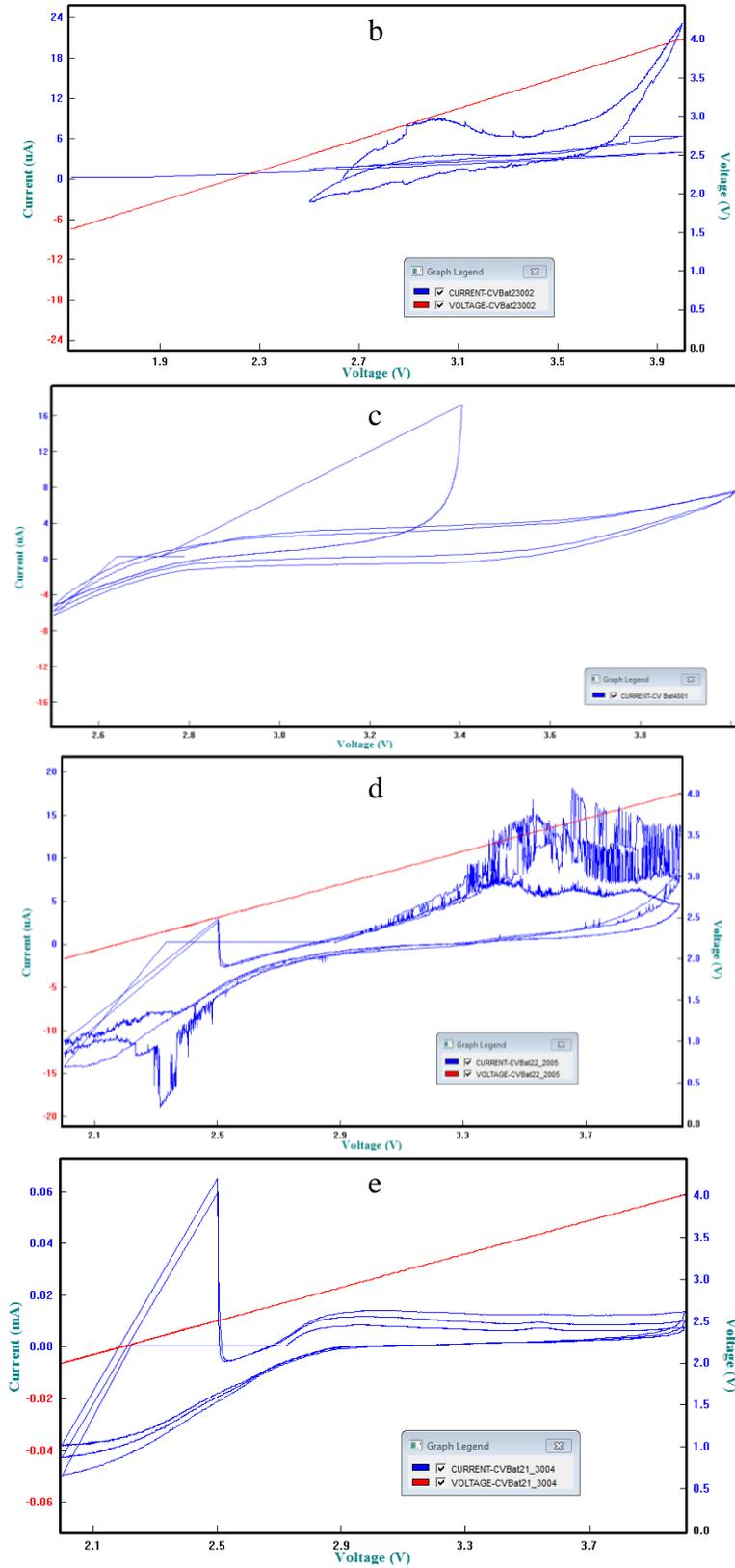
LAMPIRAN H

Gambar 4.12 Grafik Hubungan antara Arus, Tegangan dan Waktu Pengujian CV Sampel b. LFP/C-4, c. LFP/C-5, d. LFP/C-6, dan e. LFP/C-7.



LAMPIRAN I

Gambar 4.13 Grafik Hubungan antara Arus dan Tegangan terhadap Tegangan Cut-off Pengujian CV Sampel b. LFP/C-4, c. LFP/C-5, d. LFP/C-6, e. LFP/C-7.



BIOGRAFI PENULIS



Zuffa Anisa, lahir di Bojonegoro 21 Agustus 1989, merupakan anak kedua dari 4 bersaudara pasangan Ahmad Marzuqi dan Rahma. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK Aisyiyah Bustanul Atfhal, SDN Kadipaten 1 Bojonegoro, SMP N 1 Bojonegoro, SMA N 2 Bojonegoro, S1 Pendidikan Fisika Universitas Negeri Malang angkatan 2008 dan S2 Fisika ITS angkatan 2013 dengan NRP1113201009. Di Jurusan Fisika Penulis mengambil minat material. Akhir kata apabila ada kritik dan saran dapat dikirim ke email zuffa_anisa@yahoo.co.id.