



TESIS TK - 092305

KINERJA ELEKTROKIMIA NANOKOMPOSIT $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ SEBAGAI ANODA PADA BATERAI ION-LITHIUM

VANIA MITHA PRATIWI
NRP. 2311 201 207

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Ir. HERU SETYAWAN, M.Eng
NIP. 1967 02 03 1991 02 1001

PROGRAM MAGISTER
TEKNOLOGI PROSES
JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014



THESIS TK - 092305

ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ NANOCOMPOSITE AS ANODE OF LITHIUM-ION BATTERIES

VANIA MITHA PRATIWI
NRP. 2311 201 207

ADVISOR
Prof. Dr. Ir. HERU SETYAWAN, M.Eng
NIP. 1967 02 03 1991 02 1001

MAGISTER PROGRAM
PROCESS OF TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUT OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2014

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh

Magister Teknik (M.T)

Di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

oleh:

Vania Mitha Pratiwi

NRP. 2311 201 207

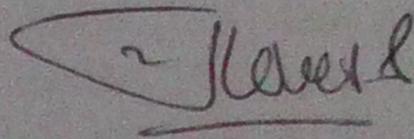
Tanggal Ujian : 04 Februari 2014

Periode Wisuda : Maret 2014

Disetujui oleh :

1. **Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.**

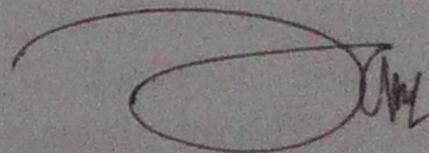
NIP.1967 02 03 1991 02 1001



(Pembimbing)

2. **Dr. Ir. Samsudin Affandi, MS.**

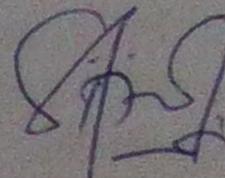
NIP.1949 10 16 1976 03 1002



(Penguji)

3. **Dr. Siti Machmudah, S.T, M.Eng.**

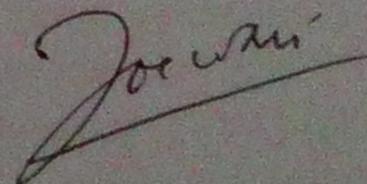
NIP.1973 05 12 1999 03 2001



(Penguji)

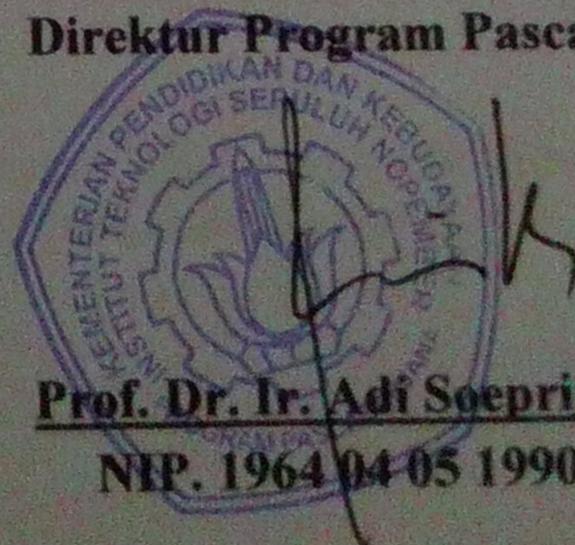
4. **Juwari, S.T, M.Eng., Ph.D**

NIP.1973 06 15 1999 03 1003



(Penguji)

Direktur Program Pascasarjana,



Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT

NIP. 1964 04 05 1990 02 1001

Kinerja Elektrokimia Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ sebagai Anoda pada Baterai Ion-Lithium

Nama : Vania Mitha Pratiwi
NRP : 2311201207
Jurusan : Program Pascasarjana Teknik Kimia ITS
Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng

ABSTRAK

Tujuan dari penelitian ini yaitu untuk meneliti nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ sebagai bahan anoda baterai ion lithium dan mengevaluasi kinerja elektrokimia nano komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ baik secara eksperimen maupun teoritis. Nanopartikel Fe_3O_4 disintesis dari oksidasi besi dalam air menggunakan continous direct current (CDC) dan pule direct current (PDC). Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ disiapkan dengan dua metode: (1) nanopartikel dicampur dengan sukrosa dan dikarbonisasi pada 500°C dibawah kondisi campuran gas 5% H_2 dalam N_2 dan (2) nanopartikel dicampur dengan *carbon black*. Kinerja elektrokimia dari kompoit dievaluasi dengan *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) dan *cyclic voltammetry* (CV). diameter rata-rata partikel Fe_3O_4 sekitar 18,7 nm dan 20 nm. Luas permukaan spesifik dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yang dibuat dengan menggunakan arus CDC dan PDC pada metode karbonisasi (metode 1) sebesar $112,93 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $111,58 \text{ m}^2/\text{g}$. Sedangkan untuk arus CDC dan PDC pada metode pencampuran biasa (metode 2) didapatkan luas permukaan spesifik sebesar $48,34 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $40,77 \text{ m}^2/\text{g}$. Analisa EIS menunjukkan bahwa konduktifitas dari komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ secara PDC lebih rendah daripada secara CDC baik pada metode 1 maupun metode 2. Luas permukaan spesifik yang lebih rendah memberikan konduktifitas yang lebih baik. Analisa cyclic voltammetry beberapa siklus menunjukkan adanya daerah grafik anodik dan katodik dari metode 2 secara PDC dan CDC memberikan pola grafik CV yang sama. Nilai optimum diperoleh dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 sebesar 438Ω (charge ransfer) dan 1510Ω (difusi ion) dengan arus CDC, sedangkan untuk arus PDC sebesar 274Ω (charge ransfer) dan 1260Ω (difusi ion). Nilai kapasitas optimum sebesar $4,407995 \text{ F/g}$ pada variabel nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2.

Kata kunci: *nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, karbonisasi, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, Comsol Multiphysic*



(HALAMAN INI SENGAJA DIKOSONGKAN)

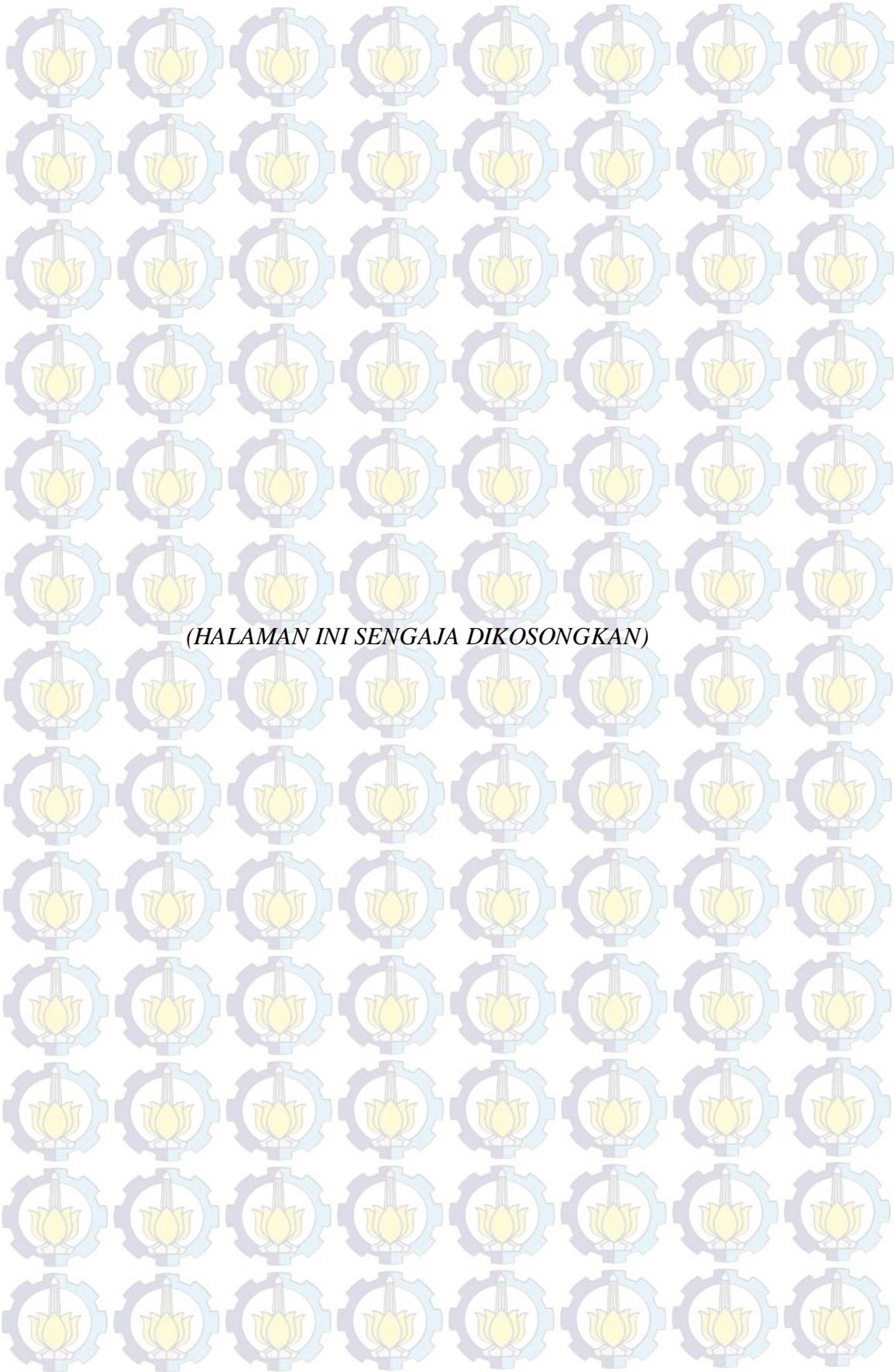
Electrochemical Performance of Fe₃O₄/C Nanocomposite as Anode of Lithium-ion Batteries

Name : Vania Mitha Pratiwi
NRP : 2311201207
Department : Master Program of Chemical Engineering ITS
Advisor : Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng

ABSTRACT

The objective of this work is to investigate Fe₃O₄/C composite as an electrochemical capacitor. Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized by oxidation of iron in water using either constant direct current (CDC) or pulse direct current (PDC). Fe₃O₄/C composite was prepared by two methods: (1) the nanoparticles were mixed with sucrose and carbonized at 500 °C under the mixture of 5% H₂ in N₂, and (2) the nanoparticles were mixed with carbon black. The electrochemical performance of the composite was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and cyclic voltammetry (CV). The diameters of Fe₃O₄ particles obtained using CDC and PDC methods were approximately 18.7 nm and 20 nm, respectively. The specific surface area of composite with method (1) using PDC was 112.93 m²/g and using CDC was 111.58 m²/g, and method (2) using PDC was approximately 48.345 m²/g and using CDC was 40.77 m²/g. EIS analysis showed that the conductivity of the composite prepared by method (1) using CDC lower than that using PDC and method (2) gave the same result. The lower specific surface area gave better conductivity. Cyclic Voltammogram analysis for some cycles showed that the area under the anodic-cathodic curve for the both methods (1) and (2) using PDC or CDC did not give the good result and for method (2) gave the same area. This is affected by diameter particles of composite.

Keywords: *Fe₃O₄/C nanocomposite, carbonization, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, Comsol Multiphysic simulation*



KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum Wr. Wb.

Alhamdulillahirobbil 'alamin, segala puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT. yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis yang berjudul

“Kinerja Elektrokimia Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ sebagai Anoda pada Baterai Ion-Lithium“

Laporan Tesis ini disusun untuk memenuhi syarat dalam menyelesaikan program studi Pascasarjana Teknik Kimia ITS. Penelitian dalam thesis ini dilaksanakan di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia ITS.

Penulis sepenuhnya menyadari, dalam penyelesaian Tesis ini, tidak lepas dari bantuan banyak pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Heru Setyawan selaku Kepala Laboratorium Elektrokimia dan Korosi, Pembimbing Tesis, dan sekaligus sebagai Dosen Wali atas segala bimbingan, kesempatan, kepercayaan, bantuan serta masukan ilmu dan saran yang sangat berharga sehingga penelitian ini dapat terlaksana dengan baik.
2. Bapak Dr.Ir. Samsudin Affandi,MS., Ibu Dr. Siti Machmudah,S.T,M.Eng., dan Bapak Juwari S.T,M.Eng.,Ph.D sebagai dosen penguji atas segala masukan, saran dan perbaikan laporan ini.
3. Bapak Prof. Dr. Renanto H. dan Prof. Dr. Gede Wibawa selaku Koordinator dan Sekretaris Program Studi Pascasarjana Teknik Kimia.
4. Bapak/ibu Dosen serta Staf Administrasi Program studi Pascasarjana Jurusan Matematika ITS

Penulis menyadari bahwa dalam pengerjakaan Tesis ini masih banyak celah kesalahan dan ketidaksempurnaan didalamnya. Oleh karena itu, kritik dan saran sangat dibutuhkan untuk perbaikan kedepannya. Penulis berharap, Tesis ini dapat bermanfaat bagi semua pihak. Terima kasih.

Walaikumsalam Wr. Wb.,

Surabaya, Februari 2014

Penulis

Thank You so Much to :

1. Kedua Orang Tua: Ayah Abdul Rochman dan Ibu Asmini yang dengan sabar, ikhlas dan penuh cinta dalam membimbing, membantu dan berdo'a untuk kelancaran Penulis dalam mengerjakan Tesis ini. Maaf Bu, Bpk, jika Penulis selalu bandel jika diingatkan, Tesis ini adalah bukti rasa sayang dan hormat kepada Ayah dan Ibu. I Love You Ayah. I Love You Ibu.
2. Adek Intan Karismawati dan Adek Mustika Kusuma Wardani yang selalu jadi alasan penyemangat untuk belajar, selalu memberikan semangat untuk menyelesaikan dan memberikan yang terbaik untuk tesis ini. Makasih dek, mbak sayang kalian.
3. Mas Wawan Rizky Hidayat yang telah menemani selama dua tahun lebih ini baik suka maupun duka, siap mengantar kemanapun tujuan, memberikan pundak saat penulis sedang galau hihihhihi ☺. Terimakasih banyak atas rasa itu. Semoga Allah SWT memberikan yang terbaik untuk kita. Aminnn....
4. Evita Purnaningrum yang telah menemani sehingga penulis tidak kesepian dikosan, teman berbagi dalam kesedihan, teman berbagi dalam menikmati *Mie Setan*, Eva Fitra Listyaningtyas partner s1 yang telah memberi arti bagaimana tantangan menyelesaikan tesis ini walaupun tidak disamping penulis. Mbak Restina Estiningrum, Erlinda Novitasari, dan Mbak Retno Hamidah yang telah dan selalu dihati, terimakasih doanya, sukses buat semuanya.
5. Elkim Crew or Nano'ers, Terimakasih banyak atas pelukan, candaan, pengalaman yang tak pernah akan Penulis lupakan, Intan dan Zarra makasih ya sayang sudah menemani Penulis, tebengannya dan bantuannya. Mbak Rizka terimakasih telah memberi arti dan tauladan bagi Penulis, semoga lancar S3 nya. Pak Adrian, terimakasih atas nasehat dan petuahnya, Penulis bisa melihat dan berjumpa dengan ciptaan Allah orang baik seperti Pak Adrian sungguh luar biasa. Bu Nazriati semangat bu, Penulis sayang Ibu, Mbak Nanik yang centil hehehe, terimakasih mbak selalu ada disamping Penulis. Bu Sri makasih bu semoga cepet sembuh, Pak mahmudi ganbatte. S3 elkim cepet Lulus Amin....Adek-adekku angkatan 2008, 2009, dan 2010 terimakasih ya semuanya. Buat Rizka dan Wangling makasih adekkk ☺
6. Teman-teman pasca sarjana angkatan 2011 semester genap (Mbak Ayu Cantik, Mbak Eny Unyu, Mas Favan, Mas Coco, Mas Adri Ndut, Mbak Iik, dan Mbak tersayang mbak Risma). Kenangan indah yang takkan terlupa. Wajib reuni ya Kawan. Para pejuang Tesis Semester ini, terimakasih banyak.
7. Angkatan K-47 tersayang terimakasih atas doanya. I LOVE YOU ALL.
8. Sedoyo sedulur semuanya yang telah membantu kelancaran penulisan Tesis ini.

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN

ABSTRAK

ABSTRACT

DAFTAR ISI

DAFTAR TABEL

DAFTAR GAMBAR

DAFTAR NOTASI

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang..... 1

1.2 Perumusan Masalah..... 3

1.3 Tujuan Penelitian..... 3

1.4 Manfaat Penelitian..... 4

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Baterai Ion-Lithium 5

2.2 Sintesis magnetite secara Elektrokimia 5

2.3 *Cyclic Voltammetry (CV)* 7

2.4 *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)* 8

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Prosedur penelitian 19

3.2 Karakterisasi Produk 17

3.3 Uji Kinerja Elektrokimia 19

3.4 Skema Baterai Ion-Lithium 21

3.5 Simulasi Comsol Multiphysic 22

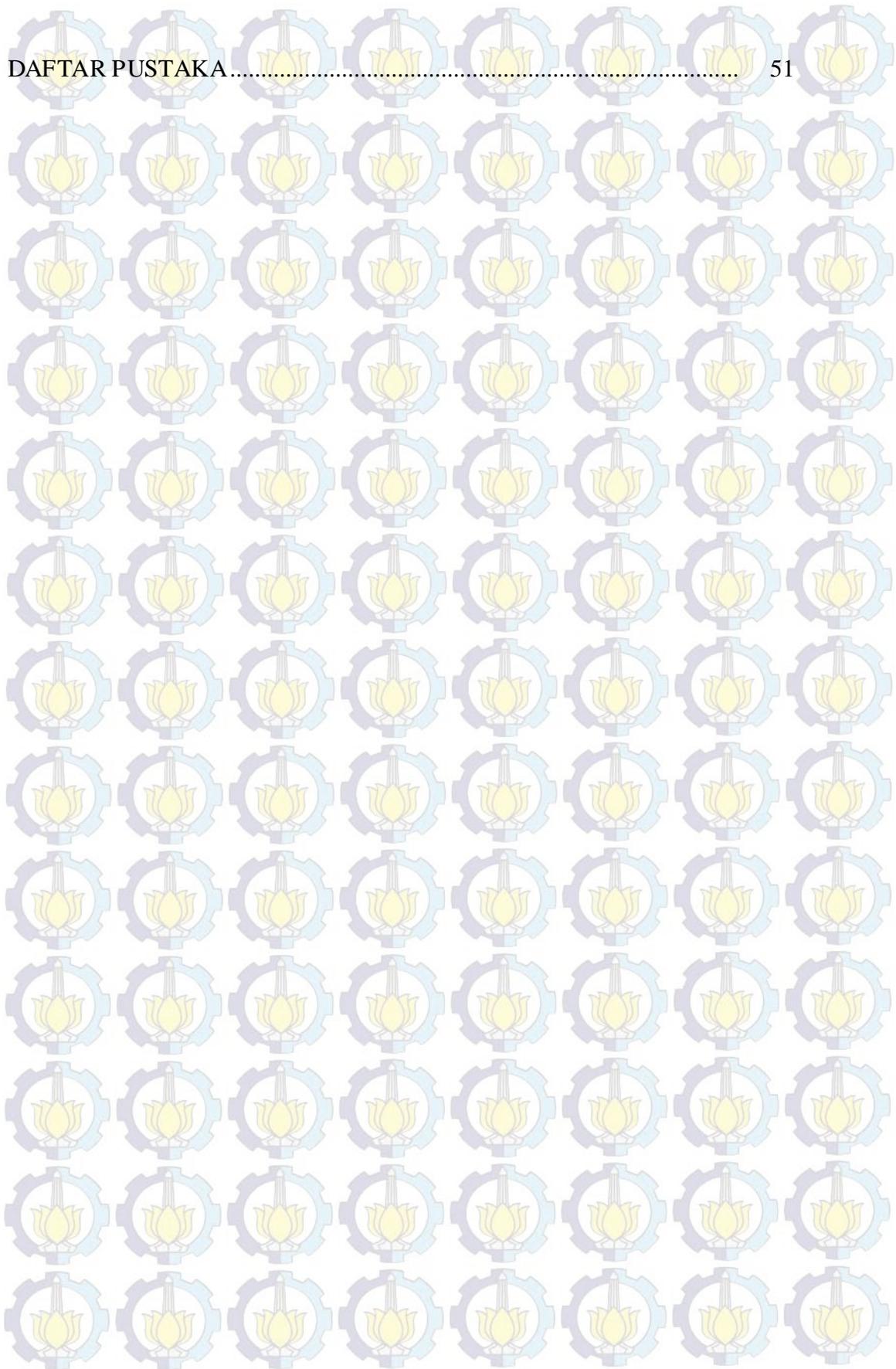
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Karakterisasi Produk..... 26

4.2 Hasil Uji Kinerja Elektrokimia 31

4.3 Hasil Simulasi Comsol Multiphysic..... 40

BAB V KESIMPULAN 49

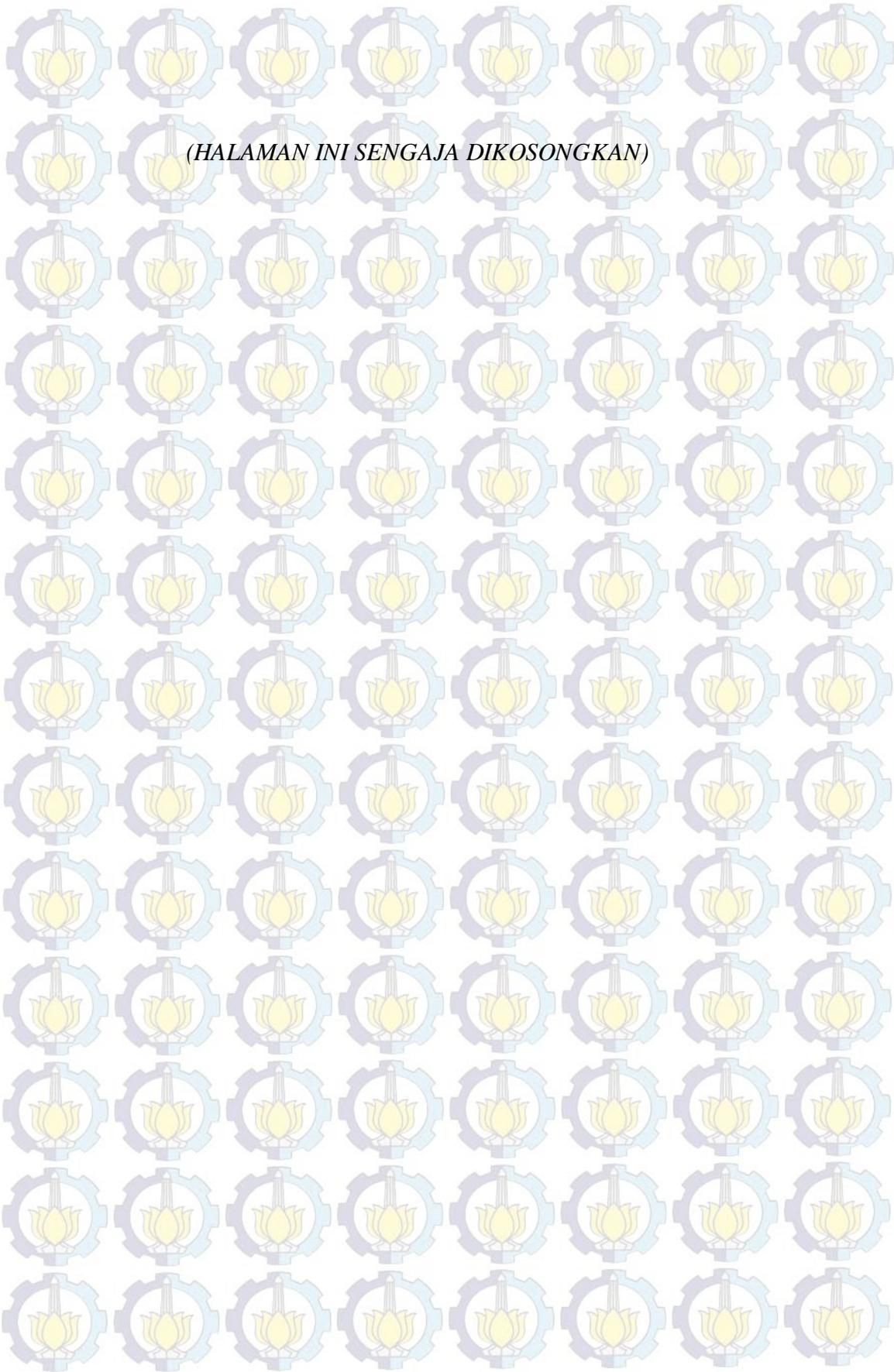


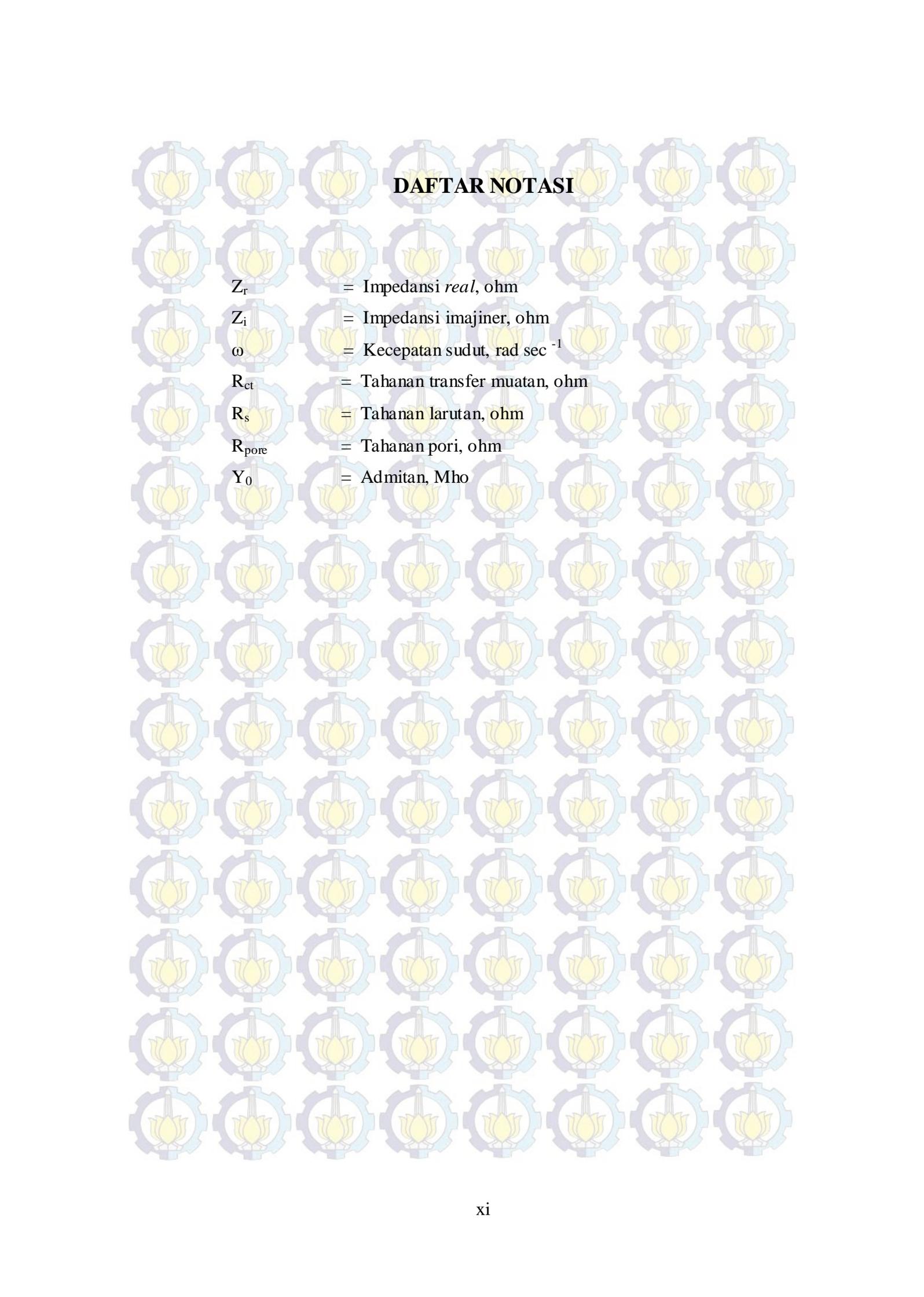
DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Kerja Baterai Ion Lithium.....	6
Gambar 2.2	Eksistensi sinyal waktu dan potensial pada cyclic voltammetri.....	8
Gambar 2.3	Grafik cyclic voltammogram pada sistem reversibel	8
Gambar 2.4	Tipikal cyclic voltammogram pada proses irreversibel.....	9
Gambar 3.1	Skema Peralatan Sintesis dengan <i>Constinous Direct Current</i>	16
Gambar 3.2	Skema Peralatan Sintesis dengan <i>Pulse Direct Current</i>	16
Gambar 3.3	Skema Peralatan Karbonisasi	18
Gambar 3.4	Skema peralatan uji EIS dan CV	20
Gambar 3.5	Bagian-bagian dan fenomena baterai ion lithium.....	21
Gambar 4.1	Pengaruh perbedaan metode pencampuran pada pola XRD (a) CDC metode (2), (b) CDC metode (1), (c) PDC metode (2).....	26
Gambar 4.2	Foto SEM (a) Fe_3O_4 secara CDC, (b) Fe_3O_4 secara PDC, dan (c) <i>carbon black</i>	27
Gambar 4.3	Foto SEM dari nanokomposit Fe_3O_4/C , (a) CDC metode 1, (b) PDC metode 1, (c) CDC metode 2, dan (d) PDC metode 2.....	28
Gambar 4.4	Spektrum FT-IR nanokomposit Fe_3O_4/C (a) CDC metode 2 dan (b) CDC metode 1	28
Gambar 4.5	degradasi massa dari Fe_3O_4/C (a) CDC metode 2, (b) CDC metode 1 menggunakan analisa DSC/TGA.....	29
Gambar 4.6	diagram nyquist nanokomposit Fe_3O_4/C 1:3 menggunakan CDC dan PDC metode 1 dengan elektrolit Na_2SO_4 1M.....	32
Gambar 4.7	diagram nyquist nanokomposit Fe_3O_4/C 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit Na_2SO_4 1M dan ekivalen sirkuit elektriknya	32

Gambar 4.8	diagram nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit Na_2SO_4 1M	33
Gambar 4.9	diagram nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit LiPF_6 1M	33
Gambar 4.10	diagram nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 menggunakan CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit LiPF_6 1M	34
Gambar 4.11	diagram nyquist nanokomposit Fe_3O_4 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit LiPF_6 1M.....	34
Gambar 4.12	Grafik CV nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 dengan elektrolit Na_2SO_4 1M menggunakan CDC dan PDC metode 2.....	37
Gambar 4.13	grafik CV nanopartikel Fe_3O_4 8:2 dengan elektrolit Na_2SO_4 1M menggunakan arus CDC dan PDC tanpa karbon.....	38
Gambar 4.14	grafik Cyclic Voltammetry nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 dengan elektrolit LiPF_6 1 M menggunakan PDC dan CDC metode 2.....	38
Gambar 4.15	grafik Cyclic Voltammetry nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 dengan elektrolit LiPF_6 1 M menggunakan PDC dan CDC metode 2.....	39
Gambar 4.16	grafik CV nanopartikel Fe_3O_4 8:2 dengan elektrolit LiPF_6 1 M menggunakan arus CDC dan PDC tanpa karbon.....	39
Gambar 4.17	simulasi diagram Nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ menggunakan arus CDC dan PDC metode 1 dengan elektrolit Na_2O_4 1M	41
Gambar 4.18	simulasi diagram Nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ menggunakan arus CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit Na_2O_4 1M	41
Gambar 4.19	simulasi diagram nyquist nanopartikel Fe_3O_4 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit Na_2SO_4 1M	42
Gambar 4.20	simulasi diagram Nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 menggunakan arus CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit LiPF_6 1M	42

Gambar 4.21	simulasi diagram Nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 menggunakan arus CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit LiPF_6 1M.....	43
Gambar 4.22	simulasi diagram nyquist nanopartikel Fe_3O_4 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit LiPF_6 1M	43
Gambar 4.23	simulasi grafik CV nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC dengan elektrolit Na_2SO_4 1M	45
Gambar 4.24	simulasi grafik CV nanopartikel Fe_3O_4 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit Na_2SO_4 1M	45
Gambar 4.25	simulasi grafik CV nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC dengan elektrolit LiPF_6 1M.....	46
Gambar 4.26	simulasi grafik CV nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 menggunakan CDC dan PDC dengan elektrolit LiPF_6 1M.....	46
Gambar 4.27	simulasi grafik CV nanopartikel Fe_3O_4 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit LiPF_6 1M.....	47





DAFTAR NOTASI

Z_r = Impedansi *real*, ohm

Z_i = Impedansi imajiner, ohm

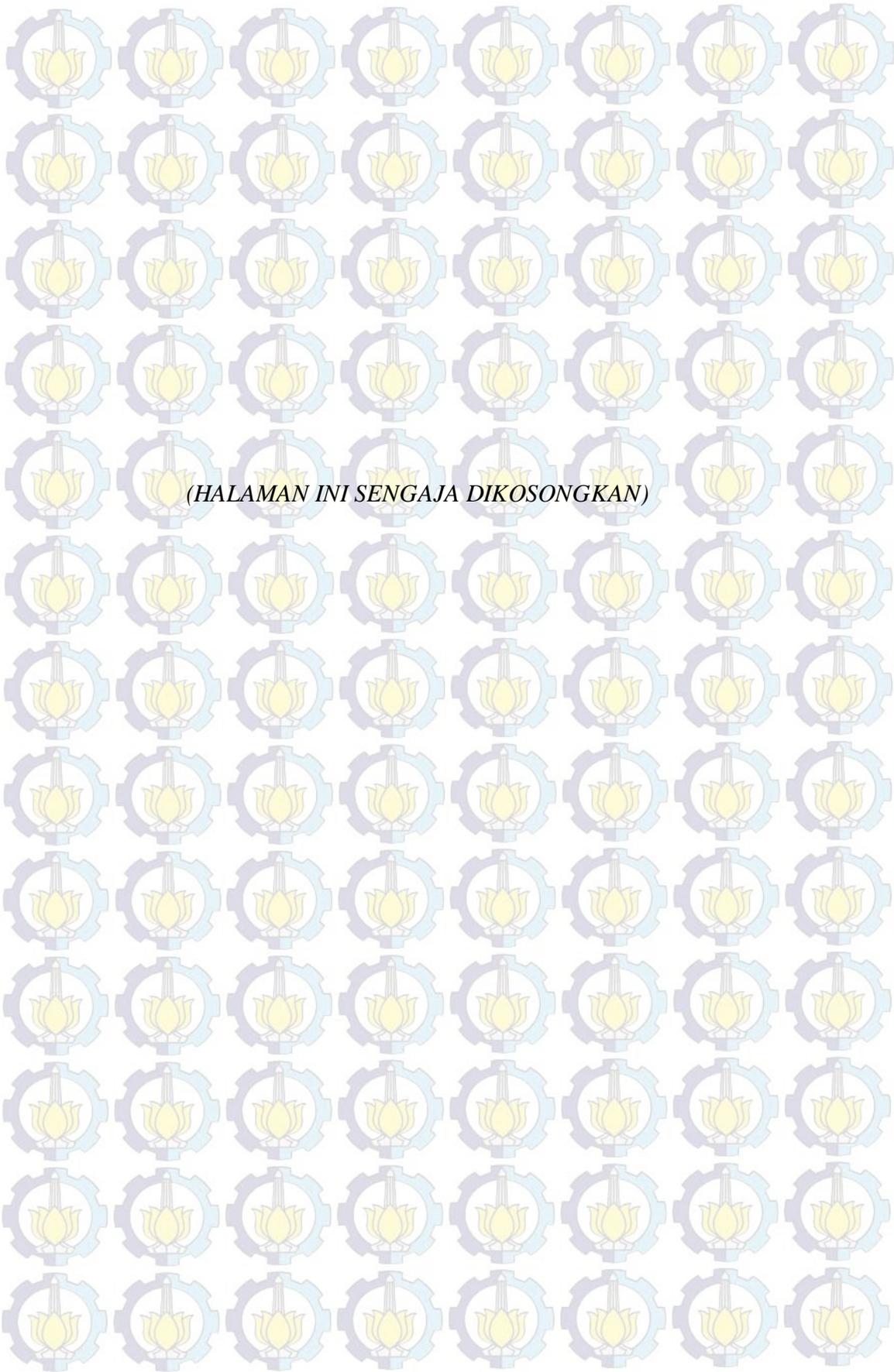
ω = Kecepatan sudut, rad sec⁻¹

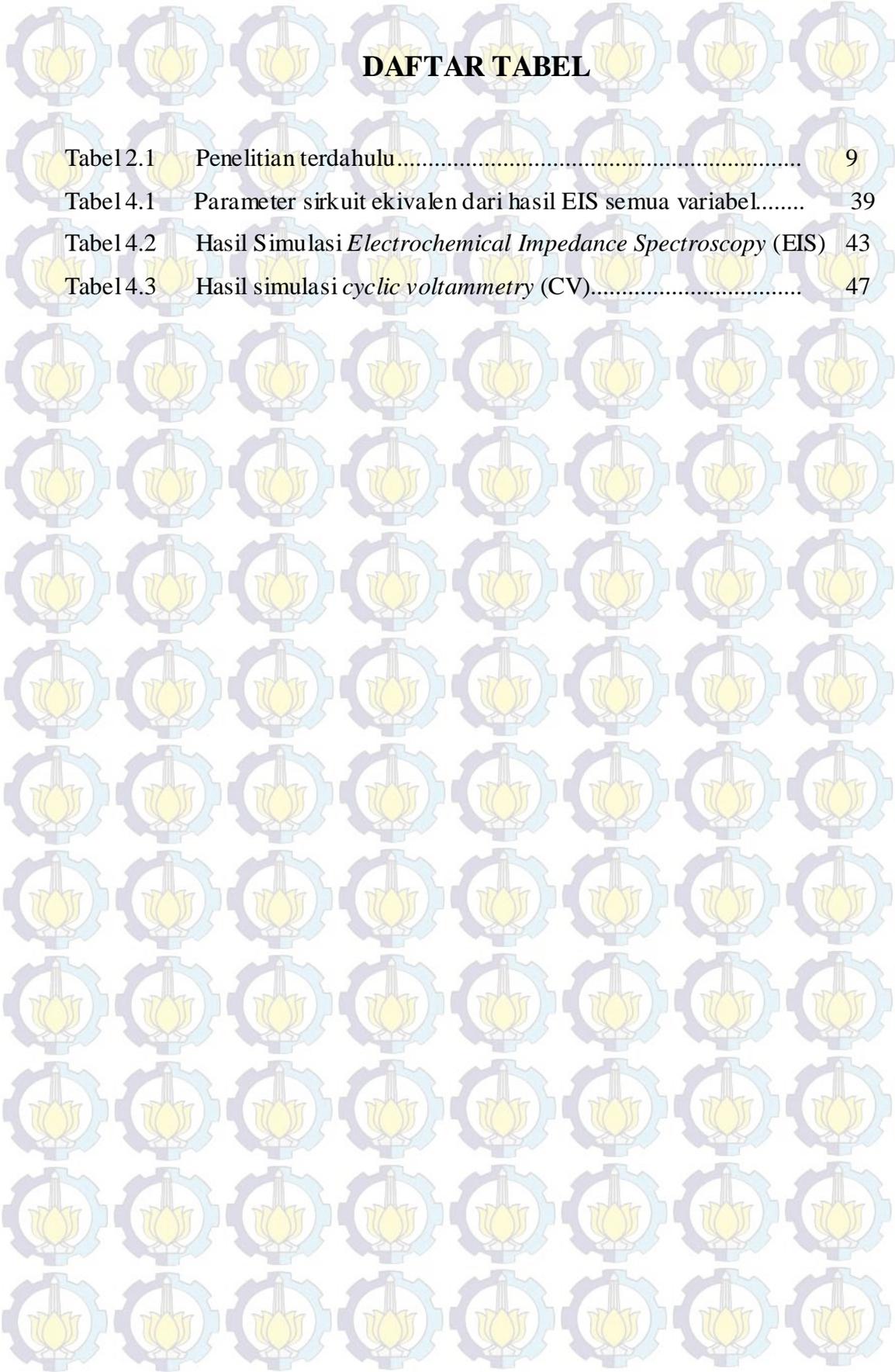
R_{ct} = Tahanan transfer muatan, ohm

R_s = Tahanan larutan, ohm

R_{pore} = Tahanan pori, ohm

Y_0 = Admitan, Mho





DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Penelitian terdahulu.....	9
Tabel 4.1	Parameter sirkuit ekivalen dari hasil EIS semua variabel.....	39
Tabel 4.2	Hasil Simulasi <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS)	43
Tabel 4.3	Hasil simulasi <i>cyclic voltammetry</i> (CV).....	47



(HALAMAN INI SENGAJA DIKOSONGKAN)

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Beberapa dekade terakhir, baterai yang dapat diisi ulang merupakan alat penghasil energi listrik yang semakin penting. Baterai ion lithium (LIB) adalah salah satu dari baterai yang dapat diisi ulang. Sifatnya yang dapat diisi ulang juga merupakan salah satu kelebihan yang dapat digunakan untuk penyimpanan energi listrik untuk pembangkit listrik tenaga angin dan solar cell. Baterai ion lithium paling banyak digunakan sebagai sumber energi untuk peralatan elektronik portable (*handphone*, *notebook*, dan *camera digital*) dan alat transportasi elektrik seperti mobil listrik yang saat ini sedang dikembangkan. Hampir semua alat elektronik yang menggunakan tenaga listrik dari baterai menggunakan lithium-ion baterai karena kelebihan yang dimilikinya. Kelebihannya yang memiliki daya dan energi yang besar dibandingkan Ni-Cd dan Zn-Mn baterai menjadikan baterai ini banyak diaplikasikan pada hampir semua jenis alat elektronik yang membutuhkan energi listrik.

LIB pertama kali ditemukan oleh M.S. Whittingham pada tahun 1970 menggunakan titanium(II)sulfide sebagai katoda dan lithium metal sebagai anoda. Pada tahun 1991, Sony memproduksi secara komersial lithium-ion baterai pertama. Sejak produksi komersial tahun 1991, produksi Lithium-ion baterai mengalami kenaikan yang sangat pesat karena telah membuat revolusi didunia elektronik. Kenaikan produksi baterai ion lithium pada tahun 2007 mencapai 22.4% di Jepang. Saat ini negara Jepang merupakan produsen baterai terbesar yang dimiliki oleh Sony, Panasonic, dan Toshiba. Sejak diproduksi tahun 1991, lithium-ion baterai tidak mengalami perubahan signifikan pada sifat kerja baterai ini. Ada 3 elemen yang berperan dalam proses pemakaian dan pengisian, yaitu: elektroda positif yang mengandung LiCoO_2 , elektroda negatif yang terbuat dari karbon grafit (C_6), dan separator yang terbuat dari lapisan tipis plastik yang dapat dilalui oleh ion-ion.

Kelebihan sifat logam lithium yang menghasilkan energi yang besar pada baterai disebabkan oleh daya oksidatif yang tinggi dan massa atom relatif yang kecil sehingga dengan berat yang lebih ringan, baterai ini dapat menyimpan energi yang besar. Sebagai perbandingan, baterai Ni/Cd hanya memiliki energi sekitar 50 Watt.hour (Wh) dengan daya maksimum 1.2V sedangkan ion lithium baterai memiliki sekitar 150 Wh dengan daya 3.7V untuk tiap 1 Kg-nya. Bahkan dari segi volume, tiap 1 dm³ lithium-ion baterai memiliki 500 Wh energi sedangkan Ni/Cd hanya sekitar 150 Wh. Dengan kelebihan ini, alat elektronik menjadi semakin ringan dan kecil.

Grafit adalah bahan anoda yang banyak digunakan secara komersial tetapi kapasitas spesifik teoritisnya hanya 372 mAh/g yang tidak dapat memenuhi kebutuhan yang terus meningkat untuk baterai ion lithium berkinerja tinggi. Grafit juga memiliki konduktivitas elektrik yang baik, luas permukaan spesifik yang tinggi, dan struktur yang fleksible (Xing, 2011). Poizot dkk telah melakukan penelitian mengenai mekanisme penyimpanan lithium pada logam-logam golongan transisi yang berpotensi untuk dijadikan sebagai material pembentuk anoda. Magnetite (Fe₃O₄) merupakan salah satu logamnya. Secara teoritis, magnetite memiliki kapasitas penyimpan arus per berat material yang besar (924 mAh/g yang didasarkan pada mekanisme konversi $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Li}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{LiO}_2$), ramah lingkungan, mudah didapat serta harganya yang relatif murah. Kekurangan dari magnetite yaitu terjadinya pengembangan volume saat ion Li⁺ dilepaskan sebagai akibatnya *stabilitas cyclic* dari magnetite kurang bagus sehingga diperlukan material lain seperti karbon/grafit yang dapat dijadikan komposit untuk mengatasi masalah tersebut

Proses pembuatan magnetite untuk anoda baterai pada umumnya menggunakan metode hidrotermal menggunakan maghemite sebagai prekursor membutuhkan waktu pembuatan sekitar 50 jam (Liu dkk, 2008). Selain itu juga ada metode sonifikasi sederhana menggunakan FeCl₂ dan FeCl₃ sebagai bahan dasarnya (Santanu, 2011). Metode lainnya yaitu metode solvotermal menggunakan FeCl₃.6H₂O dan PVP dilarutkan dalam Ethylene Glicol, dan proses ini menggunakan chamber autoclave yang harganya relatif mahal.

Sedangkan Fajaroh dkk (2012) menggunakan metode elektrokimia untuk mensintesa magnetite menggunakan bahan dasar air demineralisasi dengan elektroda negatif adalah plat besi dan elektroda positif adalah plat besi yang sudah terlapisi besi murni. Kelebihan metode ini yaitu biaya sintesisnya murah, memiliki kemurnian magnetite yang relatif tinggi, dan membutuhkan waktu yang tidak terlalu lama.

Berdasarkan uraian di atas, untuk membuat anoda baterai ion lithium yang mempunyai konduktifitas yang baik dan kapasitas elektrik yang tinggi pada penelitian ini diusulkan untuk membuat nano komposit anoda baterai $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ dengan metode Elektrokimia. Proses elektrolisa ini berlangsung selama beberapa jam sehingga dengan metode ini dapat mempersingkat waktu sintesa. Untuk mendapatkan magnetite yang lebih murni, elektrolisa juga akan dilakukan menggunakan *pulse direct current* (PDC). Grafit sumber karbon yang digunakan adalah sukrosa yang berasal dari gula terkristalisasi. Sehingga bahan-bahan yang digunakan untuk membuat nanokomposit bersifat murah dan ramah lingkungan. Selain itu, untuk mempelajari pengaruh parameter – parameter proses kinerja elektrokimia secara lebih detail maka dilakukan simulasi menggunakan software Comsol Multiphysic Inc.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas, masalah yang kami angkat adalah bagaimana menghasilkan nanopartikel Fe_3O_4 menggunakan arus *continuos direct current* dan *pulse direct current* serta membuat nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ dengan cara karbonisasi dan pencampuran biasa untu mengatasi adanya aglomerasi pada Fe_3O_4 dan membuat anoda baterai ion lithium yang mempunyai konduktifitas yang baik dan kapasitas elektrik yang tinggi pada penelitian ini diusulkan untuk membuat nano komposit anoda baterai $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ dengan metode elektrokimia.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini yaitu :

1. Mempelajari sintesa nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ sebagai bahan anoda baterai ion lithium
2. Mengevaluasi kinerja elektrokimia nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (eksperimen dan teoritis)

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini yaitu memberikan terobosan baru cara membuat Fe_3O_4 dengan menggunakan metode elektrolisa dan membuat nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ menggunakan cara karbonisasi sebagai bahan anoda baterai ion lithium yang memiliki kapasitas penyimpanan yang besar. Serta sebagai langkah awal pengembangan simulasi baterai ion lithium menggunakan magnetite sebagai anoda baterai ion lithium.

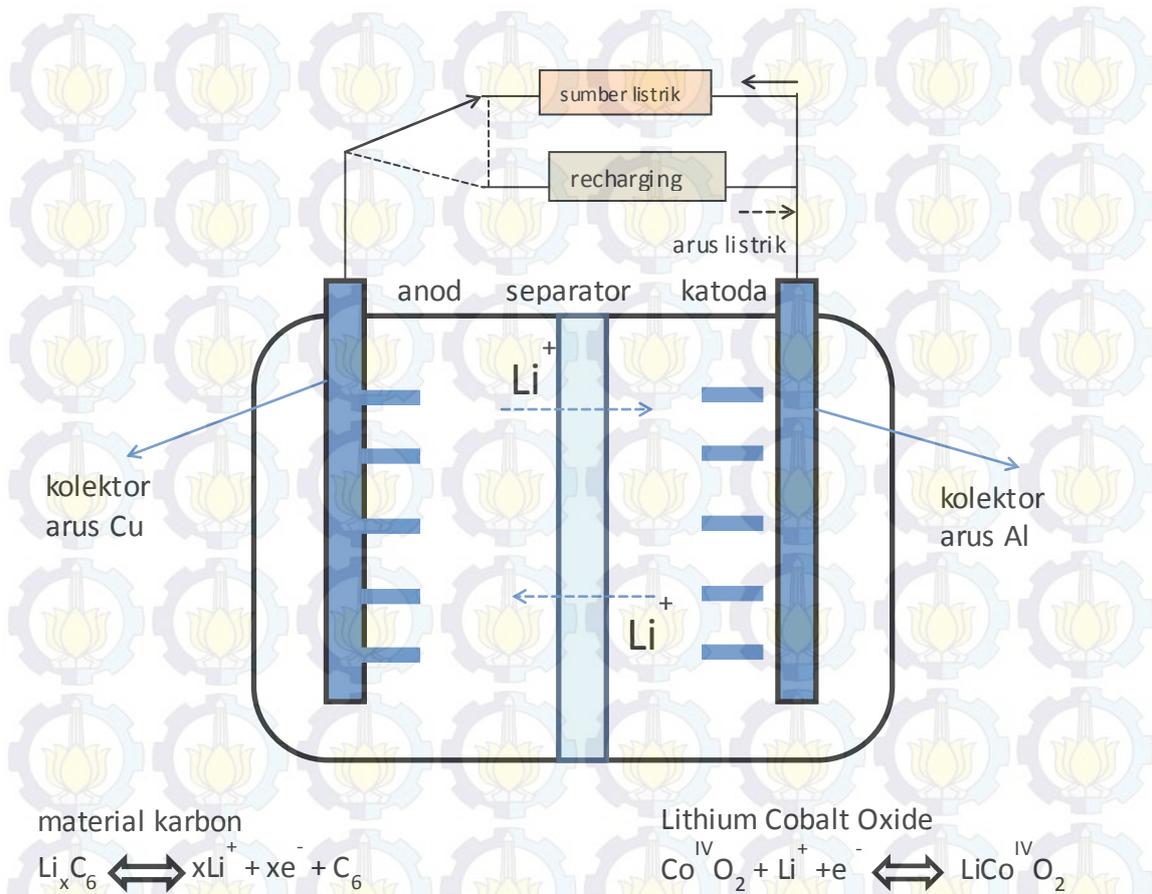
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Baterai Ion-Lithium

Sistem elektrokimia untuk penyimpanan energi dapat diklasifikasikan menjadi 3 tipe yaitu kapasitor elektrokimia, baterai, dan fuel cell. Sumber energi ini terdiri dari dua elektroda yang dikontakkan dengan elektrolit. Baterai yang didasarkan pada teknologi lithium dapat dibagi menjadi dua kelas yaitu baterai lithium dan baterai ion lithium. Pada akhir tahun 70an baterai ion lithium ditemukan. Baterai ini didasarkan pada proses elektrokimia dari insertion. Elektroda positif dan negatif disubstitusikan pada material utama yang dapat mengeluarkan ion lithium di dalam strukturnya. Proses inilah yang disebut proses interkalasi. Alasan baterai ion lithium dikatakan dapat diisi ulang yaitu karena terdapat interkalasi antara dua dimensi struktural. Interkalasi adalah proses isi ulang secara intrinsik. Material aktif yang paling banyak digunakan pada baterai ion lithium adalah grafit dan LiCoO_2 . (La Mantia, 2002)

Ada proses elektrokimia yang lain yang dapat digunakan sebagai prinsip kerja dari baterai ion lithium. Lithium dapat dicampur secara elektrokimia dengan metal. Paduan Li dapat digunakan sebagai material aktif untuk elektroda negatif, dengan potensial kesetimbangan dari paduan dalam elektrolit Li^+ secara umum antara 1,0 – 0,3 V (Li/Li^+). Paduan lithium sangat kuat karena karakter ionik mereka dan pembentukan paduan menyebabkan volume ekspansi yang besar. Kombinasi dari kedua efek tersebut menghasilkan peretakan dari elektroda setelah sedikit siklus. Prinsip kerja baterai ion lithium dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Kerja Baterai Ion Lithium

2.2 Sintesis Magnetite dengan Metode Elektrokimia

Magnetite adalah logam yang dapat dibuat dari oksidasi besi dengan menggunakan proses elektrokimia. Pada proses ini terdapat dua tahap yaitu proses elektroplating dan proses sintesa. Proses elektroplating ini digunakan untuk melapisi besi dengan besi dari larutan FeSO_4 agar lebih murni, pada proses ini besi digunakan sebagai katoda dan platina sebagai anoda. Selanjutnya adalah proses sintesa, pada proses ini besi yang telah dilapisi digunakan sebagai anoda atau elektroda positif yang akan dioksidasi menjadi magnetite dan plat besi tanpa dilapisi sebagai katoda. Pada saat sintesa plat besi yang terlapisi akan teroksidasi bereaksi dengan ion OH^- yang terdapat dalam larutan hasil dari reduksi air dari katoda membentuk $\text{Fe}(\text{OH})_2$, kemudian $\text{Fe}(\text{OH})_2$ akan bereaksi membentuk Fe_3O_4 . Sintesa ini menggunakan arus Constant Direct Current (CDC) (Fajaroh dkk, 2012). Sedangkan pada tahun 2011 Amalia dan

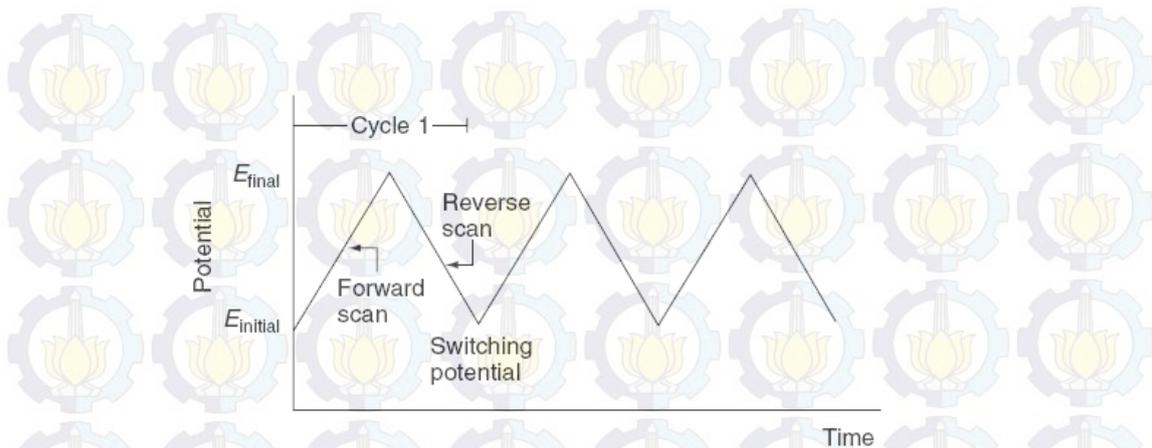
Pusfitasari meneliti pembuatan magnetite menggunakan perlakuan pemberian arus yang berbeda yaitu Pulse Direct Current (PDC) dengan elektroplating yang sama. Tujuan digunakan metode ini yaitu agar tidak terjadi aglomerasi saat terbentuknya partikel agar partikel yang dihasilkan berukuran nano. Hal ini bisa terjadi karena dengan pemberian arus tersebut akan ada cukup waktu bagi partikel besi untuk bereaksi membentuk magnetite lebih lama.

2.3. Cyclic Voltammetry (CV)

Cyclic voltammetry (CV) adalah suatu percobaan elektrokimia dimana potensial dikontrol secara bolak-balik. Cyclic voltammetry dilakukan pada sebuah elektroda dan respon arus diamati. Analisa dari respon arus memberikan informasi tentang termodinamik dan kinetik transfer elektron pada permukaan elektroda-larutan. Reaksi elektrokimia yang diamati adalah pada elektroda kerja (WE). Arus listrik pada WE karena transfer elektron disebut arus faradik. Sebuah elektroda lawan (*counter elektroda*) dihubungkan dengan sirkuit potensiostat untuk menyeimbangkan proses faradik pada WE dengan arah yang berlawanan. Respon CV diplot sebagai arus terhadap potensial.

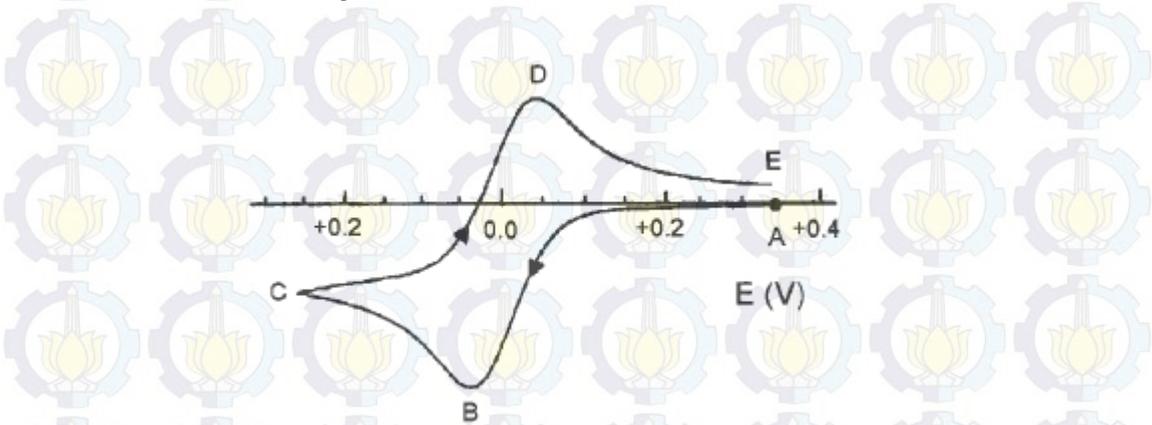
CV merupakan kategori teknik voltammetry yang salah satu kelebihanannya adalah dapat menunjukkan properti redok dari spesies yang diuji. Penelitian dilakukan dalam kondisi stasioner (larutan tidak diaduk) untuk memastikan bahwa perpindahan yang terjadi murni difusi (Zanelo, 2003). CV terdiri dari *scan* potensial secara linier dengan gelombang potensial segitiga seperti pada gambar

2.4.



Gambar 2.2 Eksistensi sinyal waktu dan potensial pada cyclic voltammetri.

Sebuah cyclic voltammogram diperoleh dari mengukur arus pada elektroda kerja selama *scan* potensial. Gambar 2.5. Menunjukkan cyclic voltammogram yang dihasilkan dari elektroda reduksi dan oksidasi tunggal pada sistem reversibel. Gambar 2.3 menunjukkan reduksi terjadi dari (A) potensial awal ke (C) potensial balik. Pada daerah ini potensial di *scan* pada arus negatif untuk menghasilkan reduksi. Puncak arus daerah ini (B) disebut arus katodik (I_{pc}). setelah mencapai (C) *scan* berbalik ke (E). *Scan* positif ini menghasilkan oksidasi dan puncak arus anodik (I_{pa})



Gambar 2.3 Grafik cyclic voltammogram pada sistem reversibel

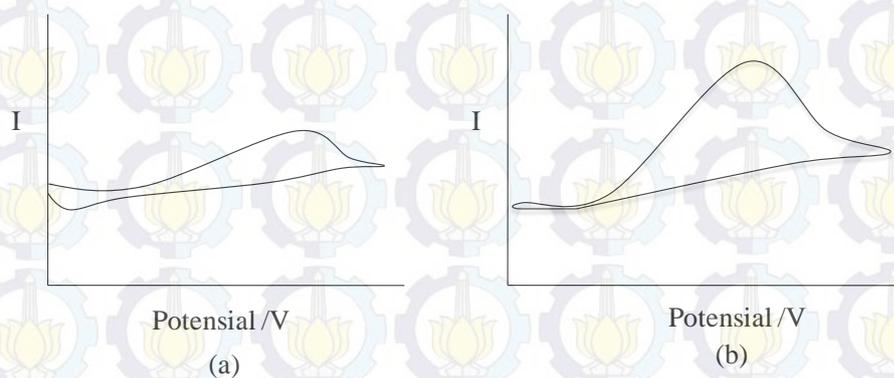
Reaksi reversibel yang terjadi :



Pada CV reversibel, transfer elektron kearah depan dan arah balik terjadi dengan cepat dan secara simultan. Disamping itu kecepatan transfer elektron dikontrol dari suplai material ke elektroda dengan difusi. Maka pada CV reversibel, *scan* berkali-kali akan memberikan hasil yang sama karena puncak potensial bukan merupakan fungsi *scan rate*. Selain itu kriteria reaksi dikatakan reversibel adalah rasio puncak katodik dan anodik adalah 1 ($I_{pc}/I_{pa} = 1$).

Suatu proses dikatakan difusi yang mengontrol apabila puncak scan ke arah depan proporsional dengan akar pangkat *scan rate*. plot $\log I_p$ versus $\log v$ linier, dengan *slope* 0,5 untuk puncak difusi dan *slope* 1 untuk puncak absorpsi. Sedangkan diantara 0,5 dan 1 menunjukkan campuran puncak difusi-absorpsi (Gosser, 1993)

Gambar 2.6. menunjukkan tipikal cyclic voltammogram pada proses irreversibel. Terlihat pada gambar 2.4. (a). puncak katodik dan anodik terpisah cukup jauh dibandingkan dengan CV reversibel. Pada proses irreversibel, perpindahan elektron terjadi dengan lambat, sehingga puncak lebih rendah dan terpisah. Tipikal CV irreversibel lainnya seperti pada gambar 2.6. (b) dimana tidak terdapat puncak pada scan balik. Hal ini mengindikasikan bahwa reaksi kimia berikutnya telah menghapus spesies yang tereduksi (Gosser, 1993)



Gambar 2.4 Tipikal cyclic voltammogram pada proses irreversibel

2.4. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Spektroskopi impedansi elektrokimia (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) adalah suatu metode untuk menganalisis respons suatu elektroda terkorosi terhadap sinyal potensial AC pada amplitudo rendah dari rentang frekuensi yang sangat lebar. Pada prinsipnya, EIS digunakan untuk menentukan parameter kinetika elektrokimia berkaitan dengan unsur-unsur listrik seperti tahanan (R), kapasitansi (C), dan induktansi (L).

Tahanan listrik dalam EIS dinyatakan dengan impedansi (Z). Impedansi adalah ukuran kemampuan suatu rangkaian dalam menahan aliran arus listrik. Dalam impedansi, sinyal potensial dan arus AC berada dalam fase berbeda dan nilainya dipengaruhi oleh frekuensi. Impedansi elektrokimia diukur melalui potensial AC yang diterapkan pada sel elektrokimia untuk mengukur arus dengan asumsi bahwa potensial yang dibangkitkan sinusoidal. Respon sel diformulasikan sedemikian rupa sehingga semu linier (*pseudo-linear*). Dalam sistem linear, respon arus terhadap potensial sinusoidal akan menjadi sinusoid pada frekuensi yang sama tetapi fasenya digeser.

Impedansi dari sistem elektrokimia, Z, ditentukan berdasarkan analogi dari hukum Ohm seperti di bawah ini. Dengan ω adalah frekuensi radial atau kecepatan sudut (rad sec^{-1}) yang dirumuskan $\omega = 2\pi f$, dimana f dalam satuan Hertz.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2.2)$$

Dalam fungsi kompleks, impedansi dapat diungkapkan dalam bentuk impedansi *real*, Z_r dan impedansi imajiner (*imaginary*), Z_i , yaitu sebagai berikut :

$$Z = Z_r + Z_i \quad (2.3)$$

Jika impedansi bagian *real* dialurkan pada sumbu-x dan bagian imajiner pada sumbu-y, Nyquist plot. Berdasarkan Nyquist plot, impedansi dapat dinyatakan sebagai suatu vektor dengan panjang sudut antara vektor dan sumbu-x adalah ϕ (= sudut Z).

Perilaku impedansi suatu elektroda dapat diungkapkan dalam Nyquist plot, yang menyatakan gelombang impedansi imajiner sebagai fungsi impedansi real dari $\omega \rightarrow 0$ sampai $\omega \rightarrow \infty$. Pada $\omega \rightarrow \infty$, nilai $Z_r = R_s$ (tahanan larutan). Pada $\omega \rightarrow 0$, nilai $Z_r = R_s + R_{ct}$, dengan R_{ct} adalah tahanan transfer muatan. Nyquist plot membentuk setengah lingkaran dengan kenaikan frekuensi berlawanan arah jarum jam. Titik maksimum pada puncak setengah lingkaran sama dengan ω_0 yang harganya :

$$\omega_0 = \frac{1}{C R_{ct}} \quad (2.4)$$

dimana C menyatakan suatu kapasitor.

Selain Nyquist plot, perilaku impedansi suatu elektroda dapat juga diungkapkan dalam Bode plot, yang menyatakan kurva logaritma dari frekuensi, $\log f$ pada sumbu-x dan nilai impedansi mutlak $|Z|$ atau perubahan fase ada sumbu-y. Berbeda dengan Nyquist, Bode plot memberikan informasi tentang frekuensi yang diterapkan dalam sel elektrokimia. Pada frekuensi menengah, gelombang linier dengan kemiringan -1 dan sudut fase maksimal menyatakan kapasitansi.

Karakterisasi sistem elektrokimia dengan impedansi spektroskopi membutuhkan interpretasi data dengan bantuan model yang sesuai. Model ini dapat dibagi menjadi dua kategori besar, yaitu model sirkuit ekuivalen dan model proses. Model yang paling umum digunakan adalah model sirkuit ekuivalen. Model ini terdiri dari elemen-elemen pasif yang sudah dikenal antara lain resistor, kapasitor, dan induktor dan elemen terdistribusi seperti *constant phase element* dan *Warburg impedance*. Elemen-elemen ini dapat dirangkai kombinasi seri dan paralel untuk menghasilkan ekuivalen sirkuit yang kompleks (Metrohm, Autolab Application Note EIS03).

1. Resistansi, R

Resistansi memiliki impedansi

$$Z_R = R$$

Impedansinya tidak bergantung pada frekuensi dan tidak memiliki bagian yang imajiner. Arus yang melalui resistor selalu berada satu fase dengan voltase. Elemen R dilambangkan dengan simbol berikut :



Beberapa contoh penggunaan Resistansi, R untuk mendiskripsikan fenomena elektrokimia antara lain :

a. ***Ohmic resistance, R_{Ω}***

Penurunan potensial yang terjadi antara *reference electrode* dan *working electrode* merupakan *ohmic resistance*. *Ohmic resistance* bergantung pada konduktivitas dari elektrolit dan geometri dari elektroda.

Pada plot Nyquist, perpotongan data impedansi dengan bagian real axis pada frekuensi tinggi akhir merupakan *ohmic resistance*.

b. ***Polarization resistance, R_p***

Elektroda akan terpolarisasi ketika potensialnya terdorong jauh dari nilai potensialnya pada *open circuit*. Polarisasi elektroda menyebabkan arus mengalir sehingga terjadi reaksi elektrokimia pada permukaan elektroda. *Open circuit potential* merupakan potensial dimana dua arus bernilai sama. Nilai arus untuk salah satu reaksi dikenal sebagai arus korosi.

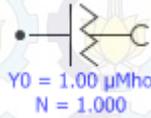
2. ***Constant Phase Element, CPE***

Dengan memodelkan suatu fenomena elektrokimia dengan suatu kapasitor ideal diasumsikan bahwa permukaan yang diselidiki adalah homogen, dimana umumnya bukan merupakan proses yang terjadi. Ketidakhomogenan tersebut dimodelkan dengan elemen Q yang digunakan untuk menggambarkan CPE, dengan impedansi yaitu :

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n} \quad (2.5)$$

dimana Y_0 merupakan admittan dari kapasitor ideal dan n merupakan konstanta empirik yang bernilai 0 sampai 1. Jika $n = 1$, CPE berperilaku sebagai kapasitor,

jika $n = 0$, CPE berperilaku sebagai resistor dan jika $n = 0,5$ CPE ekuivalen dengan elemen Warburg. Elemen Q dilambangkan dengan simbol berikut :



(Gamry,1999)

2.5. Penelitian Terdahulu

Table 2.1 Penelitian Terdahulu

No.	Peneliti	Metode	Hasil Penelitian
1.	Lian Peichao dkk,2010	Sintesa magnetit menggunakan metode reaksi gas/liquid interfase dari $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dengan sumber karbonnya dari etilen glikol (EG)	Luas permukaan spesifik komposit yang dihasilkan sebesar $8,41 \text{ m}^2/\text{g}$ dan kapasitas 1048 mAh/g dan <i>charge/discharge</i> sebesar $1,89 \text{ V}/0,59 \text{ V}$
2	Santanu K. Behera, (2011)	Sintesa magnetit disiapkan dari metode sonifikasi presipitasi sederhana dari FeCl_2 dan FeCl_3	Luas permukaan spesifik komposit yang dihasilkan sebesar $27 \text{ m}^2/\text{g}$ dan kapasitas 1085 mAh/g dan <i>charge/discharge</i> sebesar $1,65 \text{ V}/0,5 \text{ V}$
3	Liu,dkk (2008)	metode hidrotermal menggunakan maghemite sebagai prekursor membutuhkan waktu pembuatan sekitar 50 jam	Komposit memiliki tahanan charge transfer sebesar 1100Ω dan kapasitas penyimpanan 394 mAh/g



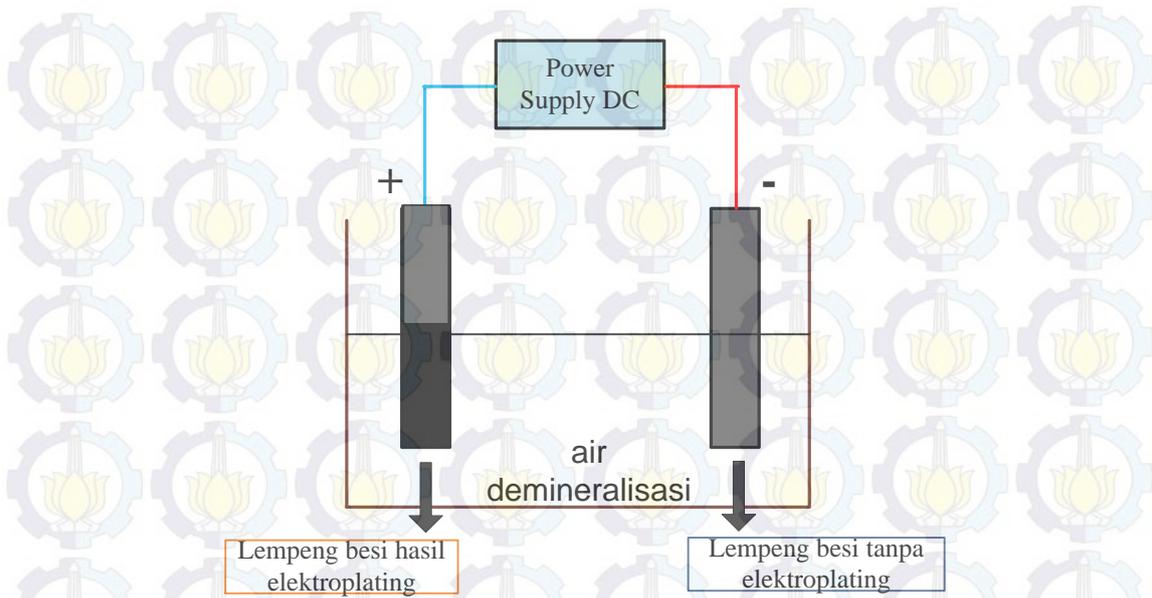
BAB III METODE PENELITIAN

Dalam penelitian ini, metode elektrokimia digunakan untuk membuat partikel Fe_3O_4 . Langkah pertama adalah membuat partikel Fe_3O_4 dengan cara elektrokimia. Dalam metode ini akan diberikan perlakuan arus yang berbeda yaitu *constant direct current* (CDC) dan *pulse direct current* (PDC). Partikel Fe_3O_4 yang dihasilkan diuji luas permukaannya terlebih dahulu dengan metode BET. Kemudian, partikel Fe_3O_4 yang terbentuk dikompositkan dengan karbon. Ada dua metode pembuatan nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yaitu metode (1) atau metode karbonisasi, magnetite dicampur sukrosa (sebagai sumber karbon) dengan perbandingan 1:3 dan selanjutnya dikarbonisasi pada suhu 500°C , dan metode (2) atau metode pencampuran biasa magnetite dan *carbon black* dengan rasio 6 : 2. Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ dilapiskan ke tembaga foil (sebagai kolektor arus) menggunakan *polyvinylidene fluoride* (PVdF) sebagai binder dan *N-Metil Pirolidone* (NMP) sebagai solven. Plat yang sudah terlapisi komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ diuji karakteristik elektrokimia dengan uji EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) dan *Cyclic Voltammetry*.

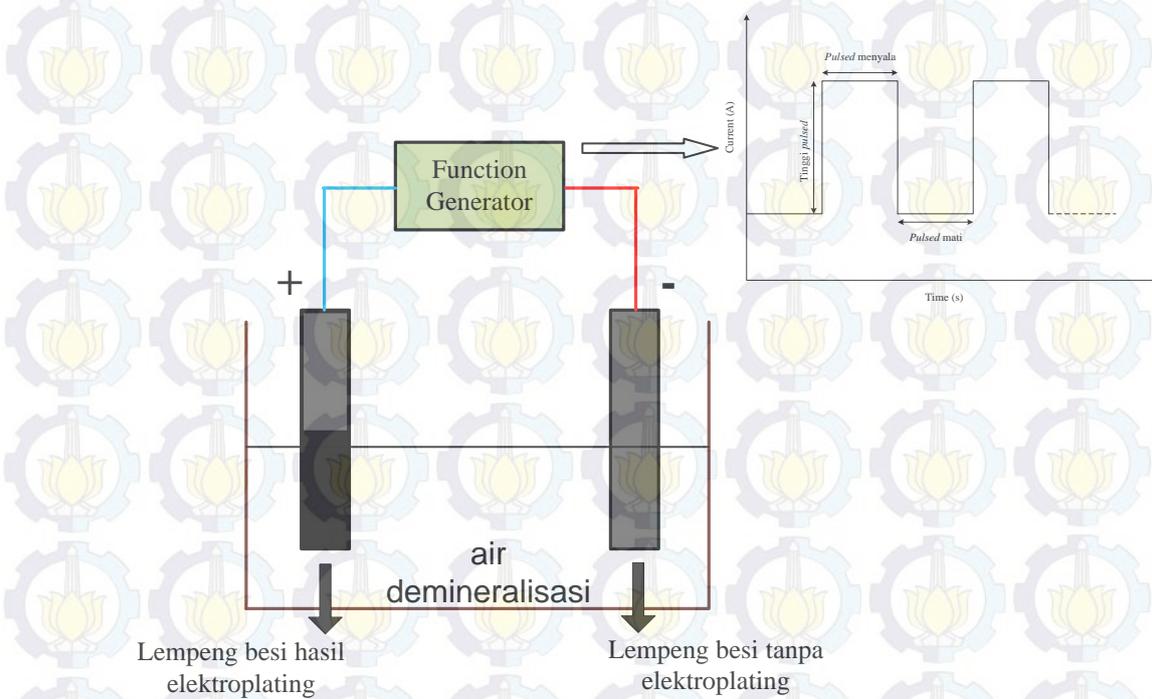
3.1 Prosedur Penelitian

3.1.1 Pembuatan Partikel Fe_3O_4

Sintesis Fe_3O_4 menggunakan *constant direct current*. Sintesis dilakukan dengan rapat arus $325 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pada suhu ruangan dan dilakukan selama 20 jam. Sedangkan Sintesis Fe_3O_4 menggunakan *pulse direct current* dilakukan pada frekuensi, duty cycle, voltase, dan pH larutan elektrolit yang bervariasi. Frekuensi yang digunakan yaitu 8 Hz; duty cycle 70, dan 80 %; amplitudo 8, dan 10 volt; pH elektrolit 9



Gambar 3.1 Skema Peralatan Sintesis dengan *Constant Direct Current*



Gambar 3.2 Skema Peralatan Sintesis dengan *Pulse Direct Current*

Setelah partikel tersebut terbentuk, kemudian dikompositkan dengan karbon. Metode yang digunakan ada 2 yaitu metode karbonisasi (metode 1) dan metode pencampuran biasa (metode 2). Pada metode 1, partikel Fe_3O_4 yang dihasilkan digerus dengan sukrosa sebagai sumber karbon dengan perbandingan 1:3

kemudian dikarbonisasi pada suhu 500°C. Sedangkan pada metode 2, partikel Fe₃O₄ digerus dengan *carbon black* perbandingan 60:20. Setelah nanokomposit Fe₃O₄/C terbentuk dikarakterisasi kinerja elektrokimia. Nanokomposit Fe₃O₄/C dicampur menggunakan PVdF sebagai binder dengan perbandingan 6:2:2 dengan massa total sebesar 10 mg dan ditambahkan N-Metil Pirolidon (NMP) secukupnya sebagai pelarut sampai terbentuk slurry kemudian di oleskan ke permukaan tembaga berbentuk lingkaran dengan diameter 8 mm.

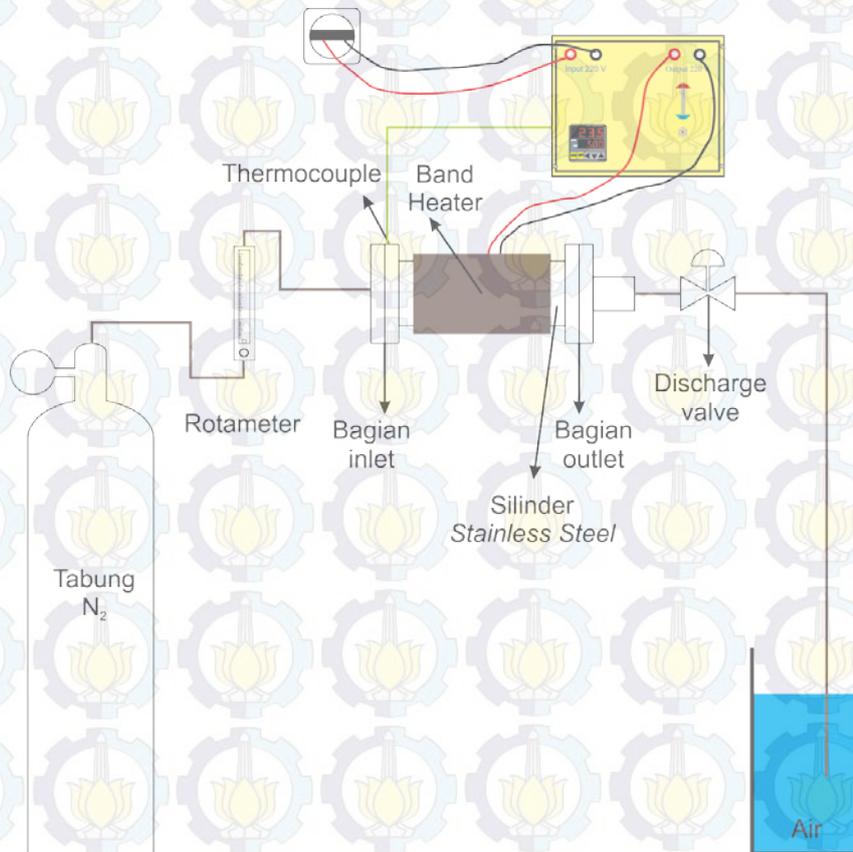
3.1.2 Pembuatan Nanokomposit Fe₃O₄/C

Untuk proses karbonisasi, alat yang digunakan adalah sebuah silinder keramik yang diselubungi oleh pemanas listrik yang memiliki bagian inlet dan outlet. Pada bagian inlet terhubung dengan tabung gas Nitrogen beserta *valve* untuk mengatur tekanan gas keluar tabung, sedangkan pada bagian outlet terhubung dengan bejana berisi air. Pada awal proses karbonisasi, gas nitrogen akan dialirkan menuju silinder melalui bagian inlet dan mengalir keluar melalui bagian outlet. Proses ini bertujuan untuk membuat atmosfer dalam silinder bebas dari oksigen agar proses karbonisasi dapat berlangsung dengan baik. Pemanas listrik bertujuan untuk men-suplai panas selama proses karbonisasi berlangsung. Pemanas listrik ini terhubung dengan sebuah *temperature controller* yang terhubung dengan sebuah *thermocouple* yang dipasang pada bagian outlet dari silinder. Susunan alat percobaan ini ditunjukkan pada gambar 3.3.

Fe₃O₄ yang telah dibuat selanjutnya akan dicampur dengan sukrosa (C₁₂H₂₂O₁₁) dengan rasio perbandingan massa Fe₃O₄ per massa sukrosa 1:3. Fe₃O₄. Campuran Fe₃O₄-sukrosa ini dihaluskan sampai merata dalam suatu cawan keramik. Campuran ini akan dimasukkan dalam silinder stainless steel (alat karbonisasi). Pada silinder stainless tersebut, terlebih dahulu di purging dengan gas 5% H₂ dalam N₂ selama 90 menit dengan laju gas N₂ sebesar 500 ml/min dan selama 135 menit dengan laju gas N₂ sebesar 175 ml/min untuk mencegah adanya oksigen di dalam reaktor. Kemudian silinder akan dipanaskan dengan variasi suhu yang dikontrol dengan *Temperature Controller*. Ketika suhu 500°C, karbonisasi dilakukan selama 6 jam. Gas H₂ dan N₂ dialirkan secara terus menerus selama karbonisasi dan keluar melalui bagian outlet dan ditampung pada bak yang berisi

air agar udara panas tidak mencemari lingkungan sekitar dan skema sesuai gambar 3.3. Setelah karbonisasi selesai, kemudian menurunkan suhu sampai batas suhu ruang.

Setelah proses karbonisasi selama 6 jam, band heater dimatikan dan pyrolysis reactor didinginkan sampai temperatur ruangan. Kemudian produk nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yang terbentuk dihaluskan.



Gambar 3.3 Skema Peralatan Karbonisasi

3.2. Karakterisasi Produk

3.2.1 Analisa Diameter dan Surface Area Partikel Fe_3O_4 (Quantachrome Instruments Nova 1200)

Partikel Fe_3O_4 yang dihasilkan dari elektrolisa selanjutnya dikarakterisasi menggunakan metode BET (Quantachrome Instruments Nova 1200) untuk mengetahui diameter partikel dari partikel Fe_3O_4 tersebut. Hal ini sangat penting karena untuk pembuatan material elektroda negatif baterai ion lithium diharapkan

memiliki karakterisasi ukuran partikel yang bersifat nano. Selain itu untuk melihat porositas dari komposit Fe₃O₄/C, magnetite yang telah dicampur karbon black dianalisa full isothermis dengan alat tersebut.

Diameter partikel didapat dari perhitungan luas permukaan spesifik, dengan mengansumsikan bahwa partikel berbentuk bola. Luas permukaan spesifik sama dengan luas permukaan bola dibagi dengan massa bola. Luas permukaan spesifik partikel dengan metode BET dan dapat dihitung dengan rumus dibawah ini.

(Fajaroh, 2012)

$$dp = \frac{6}{\rho As}$$

Dimana :

ρ = Massa jenis partikel

As = Luas permukaan spesifik

dp = Diameter partikel

3.2.2 Analisa Kemurnian Partikel (*X-ray Diffraction Analysis*)

Partikel nanokomposit Fe₃O₄/C yng dihasilkan dari metode 1 dan metode 2 dianalisa *X-Ray Diffraction* menggunakan X-ray diffractometer (X'pert PRO PANalytical) untuk mengetahui kemurnian magnetite dan karbon di dalam partikel nanokomposit tersebut sesuai dengan standar JCPDS.

3.2.3 Analisa Morfologi Partikel (*Scanning Electron Spectroscopy*)

Partikel nanokomposit Fe₃O₄/C yng dihasilkan dari metode 1 dan metode 2 dianalisa *Scanning Electron Spectroscopy* menggunakan *scanning electron microscopy* (SEM S-5000 Hitachi) untuk mengetahui perbedaan morfologi permukaan hasil komposit dari kedua metode.

3.2.4 Analisa Ikatan Gugus dalam Partikel (*Fourier Transfer Infra Red*)

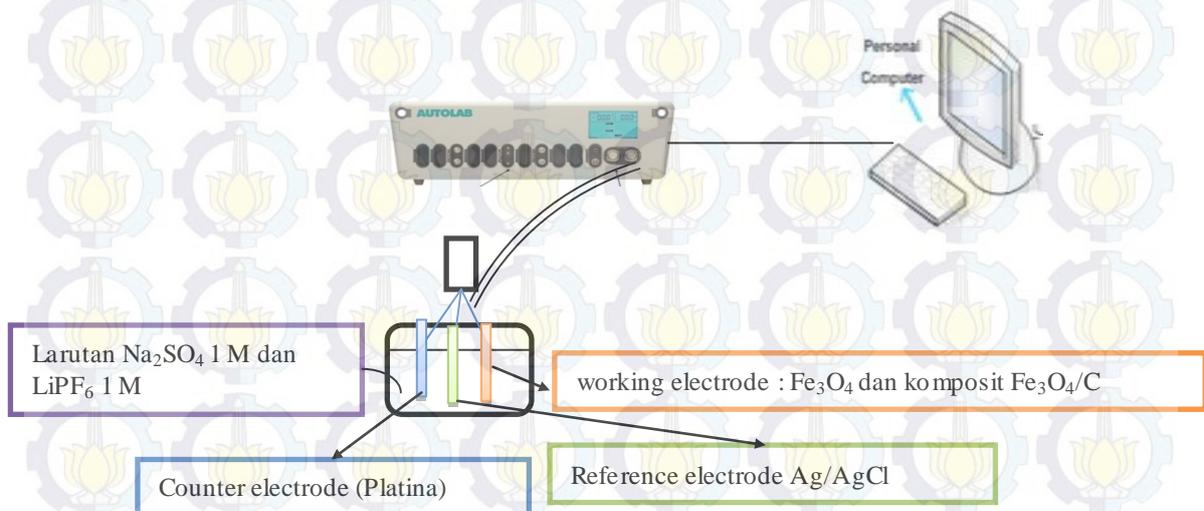
Partikel nanokomposit Fe₃O₄/C yng dihasilkan dari metode 1 dan metode 2 dianalisa FT-IR (*Fourier Transfer Infra Red*) menggunakan *Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR) (Themo Scientific Icolet iS10) untuk mengetahui ikatan karbon dengan magnetite.

3.2.5 Analisa Degradasi Fe_3O_4 dan Karbon (TGA-DSC)

Partikel nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yang dihasilkan dari kedua metode dianalisa dengan thermogravimetry and differential Scanning Calorimetry (TGA/DSC 1 STARe System Mettler Toledo) untuk mengetahui banyaknya karbon dan magnetite yang terdegradasi oleh suhu.

3.3 Uji Kinerja Elektrokimia $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

Pengujian dilakukan dengan menggunakan peralatan Potensiostat (Autolab PG STAT 302, Methrom). Pada uji ini digunakan sistem 3 elektroda yaitu Fe_3O_4 dan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ digunakan sebagai elektroda kerja (*working electrode*) secara bergantian untuk melihat seberapa besar konduktivitas dan tahanannya, Ag/AgCl berfungsi sebagai elektroda acuan (*reference electrode*) dan Platina sebagai elektroda lawan (*counter electrode*). Ketiga elektroda ini dicelupkan ke dalam larutan Na_2SO_4 1 M seperti ditunjukkan pada skema peralatan Gambar 3.4.



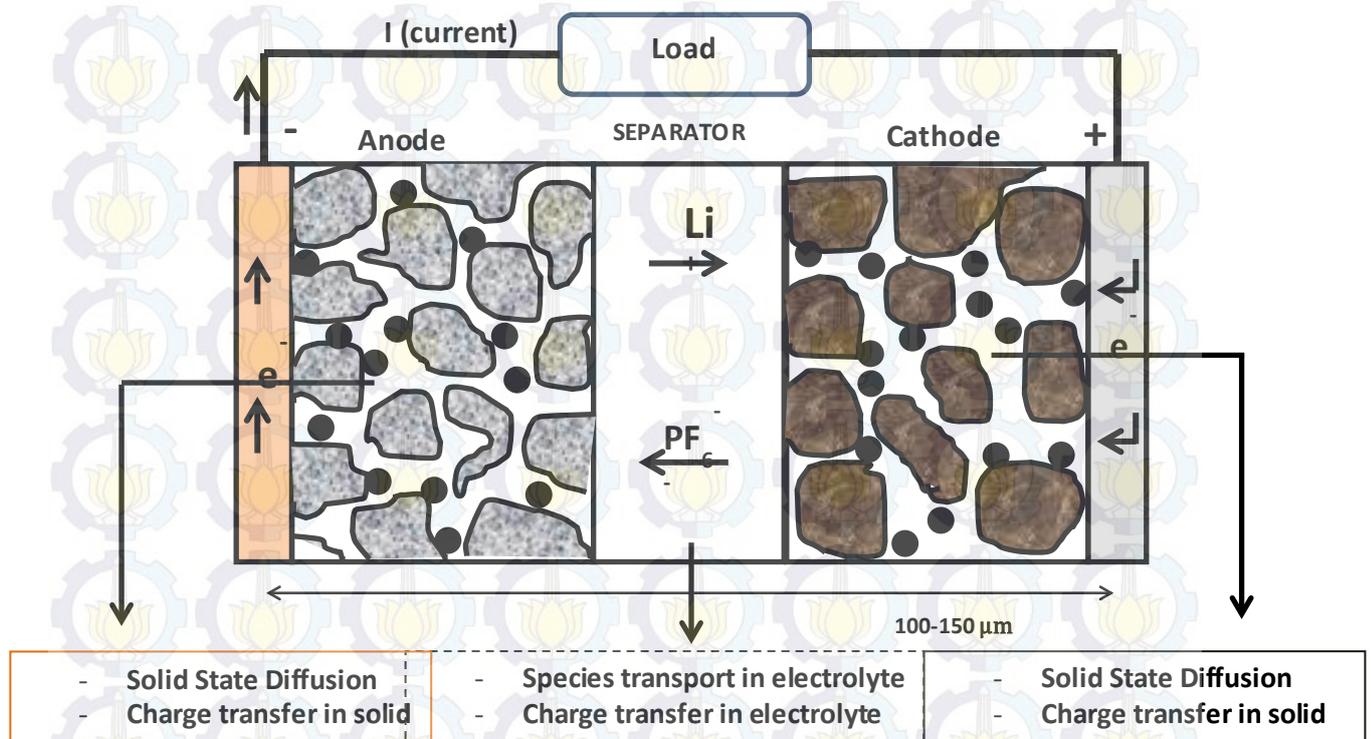
Gambar 3.4 Skema peralatan uji EIS dan CV

Amplitudo gelombang sinus ditetapkan 10 mV dengan range frekuensi 0,01 Hz sampai 100 Hz. Dilakukan pengujian untuk nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$. Hasil pengujian ini ditampilkan dalam bentuk Bode plot dan Nyquist plot yang terekam pada PC. Kemudian membandingkan antara sampel sebelum dan setelah

dicampur karbon. Untuk mengetahui model *equivalent circuit* yang sesuai dari Nyquist plot yang dihasilkan dilakukan fitting data EIS sehingga dapat diketahui sifat dari partikel tersebut. Proses pengolahan data untuk mendapatkan Bode plot dan Nyquist plot yaitu dengan menggunakan *software* NOVA.

Pengukuran *Cyclic Voltammetry* dengan potensiostat/galvanostat (Autolab PG STAT 302, Methrom) digunakan untuk mengetahui reaksi yang terjadi pada anoda dan katoda. Selain itu pengukuran ini juga digunakan untuk mengetahui kapasitas dari material aktif tersebut dalam menyimpan arus listrik. Scanning rate yang digunakan sebesar 1 mV/s dengan potensial sebesar -3,0 V sampai 3,0 V vs elektroda Pt.

3.4 Skema dari Baterai Ion Lithium



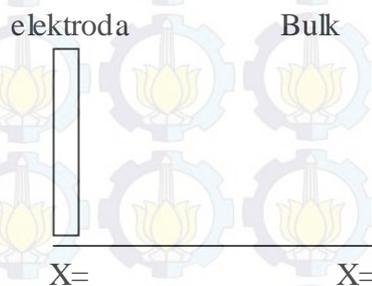
Gambar. 3.5 Bagian-bagian dan fenomena baterai ion lithium

Dalam buku ini dilaporkan simulasi mengenai performa elektrokimia dari nano komposit Fe_3O_4/C sebagai anoda baterai. Performa elektrokimia tersebut meliputi analisa *cyclic voltammetry* (CV) dan *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) menggunakan software Comsol Multiphysic Inc. Simulasi ini

mengambil data hasil *cyclic voltammetry* dan *electrochemical impedance spectroscopy* dari eksperimen sebagai acuan. Parameter-parameter yang mempengaruhi CV antara lain *voltammetric scan rate*, konsentrasi reaktan, jarak elektroda, difusifitas reaktan dan produk, konstanta laju reaksi, dan potensial yang dipakai. Sedangkan parameter untuk EIS yaitu koefisien difusi, panjang elektrolit, kapasitansi *interfacial double layer*, konsentrasi bulk, konstanta laju reaksi, frekuensi maksimal.

Berikut adalah ilustrasi sistem proses simulasi, dan untuk persamaan yang digunakan telah dijelaskan pada Bab sebelumnya :

Sistem 1 Dimensi :



Kemungkinan reaksi yang terjadi sebagai berikut :

Reaksi reduksi dari Magnetite sebagai anoda (Fe_3O_4)



3.5 Prosedur Simulasi Comsol Multiphysic Inc.

3.5.1 Cyclic Voltammetry (CV)

Prosedur simulasi CV dalam Comsol Multiphysic sebagai berikut :

1. Load software Comsol Multiphysic Inc.
2. Pilih model electrochemistry>electroanalysis
3. Masukkan konsentrasi spesies yaitu cA dan cB
4. Masukkan preset studies > cyclic voltammetry
5. Load parameter > masukkan semua parameter

Name	Expression	Deskripsi
v	1[V/s]	voltammetric scan rate
v_therm	298.15[K]*R_const/F_const	Thermal volt
c_bulk	1[mmol/L]	Reactant Concentration
re	10[mm]	Electrode Radius
DA	1e-9[m^2/s]	Reactant Diffusion Coefficient
DB	1e-9[m^2/s]	Product Diffusion Coefficient
K0	1.00E+10	reaction rate (dimentionless)
k0	K0*DA/re	reaction rate
E_vertex1	-0.4[V]	Start potential
E_vertex2	0.4[V]	Switching Potential
L	6*sqrt(DA*2*abs(E_vertex1-E_v	Outer bound on diffusion layer

6. Masukkan geometri
7. Masukkan parameter-parameter *electroanalysis* sesuai parameter di tahap 5 seperti difusi, konsentrasi, start dan switching potensial, konstanta kecepatan reaksi elektroda, koefisien stoikiometri sesuai reaksi
8. Parametric Sweep dipilih sesuai tujuan yang diinginkan.
9. Compute setelah semua parameter dimasukkan dan akan didapatkan grafik *cyclic voltametry*, electrode potensial, densitas arus rata-rata
10. Ubah parameter secara bergantian hingga didapatkan grafik *cyclic voltammetry* yang sesuai.

3.5.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Prosedur simulasi EIS dalam Comsol Multiphysic Inc. sebagai berikut :

1. Load software Comsol Multiphysic Inc.
2. Pilih model electrochemistry>electroanalysis
3. Masukkan konsentrasi spesies yaitu cOx dan cRed
4. Masukkan preset studies > AC Impedance Stationary
5. Definisi Global>masukkan parameter>masukkan geometri
6. Elektroanalysis>masukkan nilai difusivitas>masukkan konsentrasi bulk>masukkan nilai kinetika reaksi>masukkan nilai *double layer capacitance*
7. Study>parametric sweep>compute

8. Optimasi hasil dengan mengubah salah satu parameter dengan nilai yang lain dan parameter yang lain nilai tetap.

9. Load parameter > masukkan semua parameter

Nama	Ekspresi	Deskripsi
D	$2e-10[m^2/s]$	Diffusion coefficient
V_app	5[mV]	Applied potential
A_el	1[mm ²]	Electrode area
L_el	1[mm]	Electrolyte length
Cdl	20[uF/cm ²]	Double layer interfacial capacitance
c_bulk	1[mol/m ³]	Bulk concentration
k0	0.001[cm/s]	Heterogeneous rate constant
freq_max	1000[Hz]	Maximum frequency
xdiff_min	$\sqrt{D/(pi*freq_max)}$	Mean diffusion layer thickness at maximum frequency

10. Masukkan geometri

11. Masukkan parameter-parameter electroanalysis sesuai parameter di tahap 5 seperti difusi, konsentrasi, konstanta kecepatan reaksi elektroda, koefisien stoikiometri sesuai reaksi,

12. Parametric Sweep dipilih sesuai tujuan yang diinginkan.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

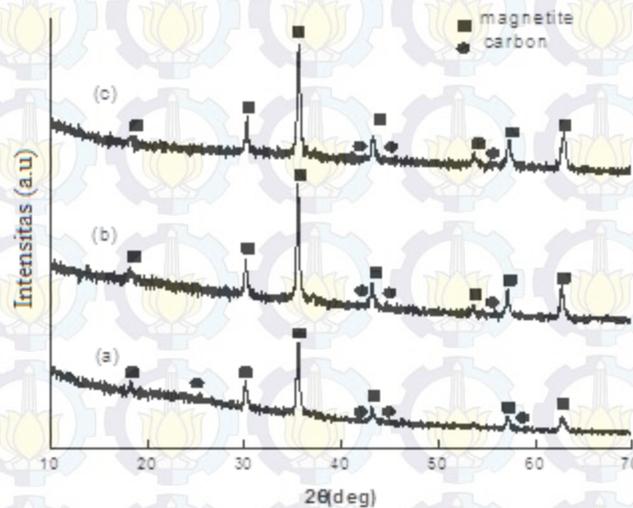
Pada penelitian ini dilakukan proses pembuatan bahan material untuk anoda baterai dari magnetite yang dikompositkan dengan karbon. Magnetite di sintesa menggunakan metode elektrokimia. Kemudian itu partikel Fe_3O_4 tersebut dikompositkan dengan karbon. Metode yang digunakan yaitu metode karbonisasi partikel Fe_3O_4 dan sukrosa sebagai sumber karbon (metode 1) dan metode pencampuran partikel Fe_3O_4 dengan *carbon black*. Karakterisasinya yaitu menggunakan BET (Quantachrome nova 1200e) untuk mengetahui diameter partikel dari magnetite dan porositas dari komposit, X-ray diffractometer (X'pert PRO PANalytical) untuk mengetahui kemurnian komposit, *scanning electron microscopy* (SEM S-5000 Hitachi) untuk mengetahui morfologi partikel nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, *Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR) (Thermo Scientific Icolet iS10) untuk mengetahui ikatan gugus fungsi dalam nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, *thermogravimetry and differential scanning calorimetry* (TGA/DSC 1 STARE System Mettler Toledo) untuk mengetahui massa magnetite dan karbon, analisa EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) dan CV (*cyclic voltammetry*) menggunakan Potensiostat/Galvanostat Autolab Metrohm 302 untuk mengetahui konduktifitas dan kestabilan siklus dari anoda tersebut yang akan diaplikasikan untuk bahan anoda baterai ion lithium. Selanjutnya dilakukan simulasi yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh dari parameter-parameter karakterisasi performa elektrokimia *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) dan *cyclic voltammetry* (CV) menggunakan software Comsol Multiphysic Inc. Simulasi ini mengambil referensi data dan grafik CV dan EIS dari eksperimen nano komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ sebagai anoda baterai ion lithium. Dengan mengambil informasi data eksperimen tersebut sehingga dapat diketahui parameter-parameter yang belum diketahui dengan dilakukannya simulasi.

4.I Hasil Karakterisasi

4.I.I Hasil Analisa Diameter Partikel Fe_3O_4 dan Surface Area Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

Partikel Fe_3O_4 dihasilkan oleh dua metode yaitu metode *continous direct current* (CDC) dan *pulse direct current* (PDC) dengan diameter rata-rata partikel Fe_3O_4 sekitar 18,7 nm dan 20 nm. Luas permukaan spesifik dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yang dibuat dengan menggunakan arus CDC dan PDC pada metode karbonisasi (metode 1) sebesar $112,93 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $111,58 \text{ m}^2/\text{g}$. Sedangkan untuk arus CDC dan PDC pada metode pencampuran biasa (metode 2) didapatkan luas permukaan spesifik sebesar $48,34 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $40,77 \text{ m}^2/\text{g}$

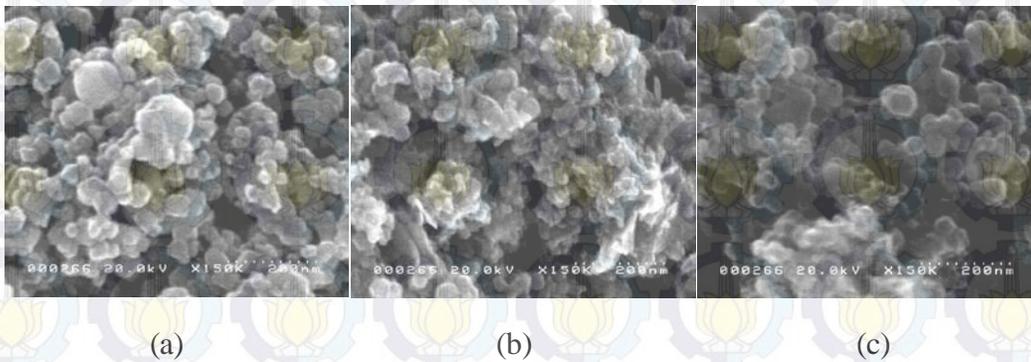
4.I.2 Hasil Analisa X-ray Diffraction Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$



Gambar 4.1 Pengaruh perbedaan metode pencampuran pada pola XRD (a) CDC metode (2), (b) CDC metode (1), (c) PDC metode (2)

Gambar 4.1 menunjukkan pola XRD dari $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yang dihasilkan dari dua pemberian arus yang berbeda yaitu CDC dan PDC. Hal ini dapat diteliti bahwa tidak terdapat perbedaan yang menonjol antara partikel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yang dihasilkan dari PDC maupun CDC terlihat pada gambar 4.1 (a) dan (c). Sedangkan pengaruh metode pembuatan komposit juga memiliki kecenderungan yang sama dapat dilihat pada gambar 4.1 (a) dan (b). Ketiga pola XRD tersebut gambar 4.1 (a), (b), dan (c) memiliki karakteristik puncak difraksi yang sama dan cocok dengan standar pola magnetite JCPDS 19-0629. Namun dari foto tersebut juga dapat dilihat kuantitas dari karbon masih sangat sedikit.

4.1.3 Hasil Analisa *Scanning Electron Spectroscopy* (SEM) Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$



Gambar 4.2 Foto SEM (a) Fe_3O_4 secara CDC, (b) Fe_3O_4 secara PDC, dan (c) *carbon black*



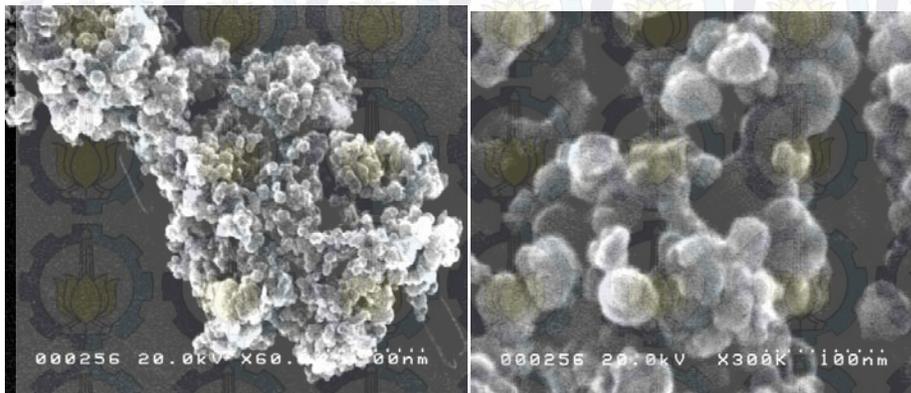
b)



c)



d)

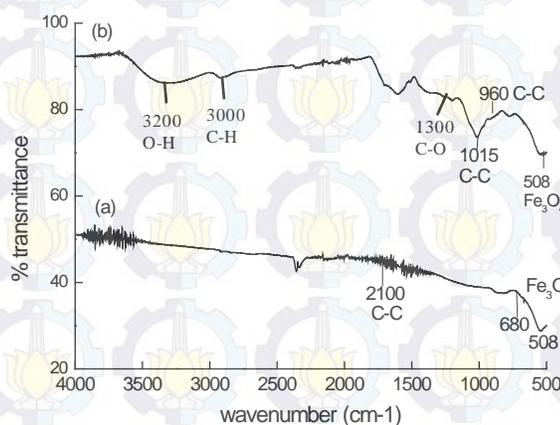


Gambar 4.3 Foto SEM dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, (a) CDC metode 1, (b) PDC metode 1, (c) CDC metode 2, dan (d) PDC metode 2

Gambar 4.2 menunjukkan foto bahan baku partikel magnetite secara CDC maupun PDC dan *carbon black* sebelum dilakukan proses pembuaan komposit. Pada

foto tersebut partikel magnetite tampak memiliki ukuran partikel lebih besar dari pada *carbon black*. Bentuk partikel ketiganya berbentuk bulat dan aglomerat. Foto SEM dari $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yang dihasilkan oleh arus CDC dan PDC ditunjukkan di gambar 4.3, mengindikasikan bahwa nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yang disiapkan dari metode yang berbeda memiliki struktur morfologi yang berbeda. Pada metode 1, karbonisasi dari gerusan magnetite/sukrosa pada 500°C menghasilkan partikel dengan bentuk yang tidak seragam, yang membentuk satu kesatuan antara karbon dan magnetite ditunjukkan oleh gambar 4.3 (a) dan (b). Hal ini dikarenakan magnetite memiliki titik lebur yang tinggi yaitu lebih dari 1000°C dan sukrosa sekitar 186°C sehingga karbon dalam sukrosa bercampur. Sedangkan pada metode (2), partikel nanokomposit yang dihasilkan membentuk aglomerat antara karbon dan magnetite.

4.1.4 Hasil Analisa *Fourier Transfer Infra Red* (FT-IR) Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

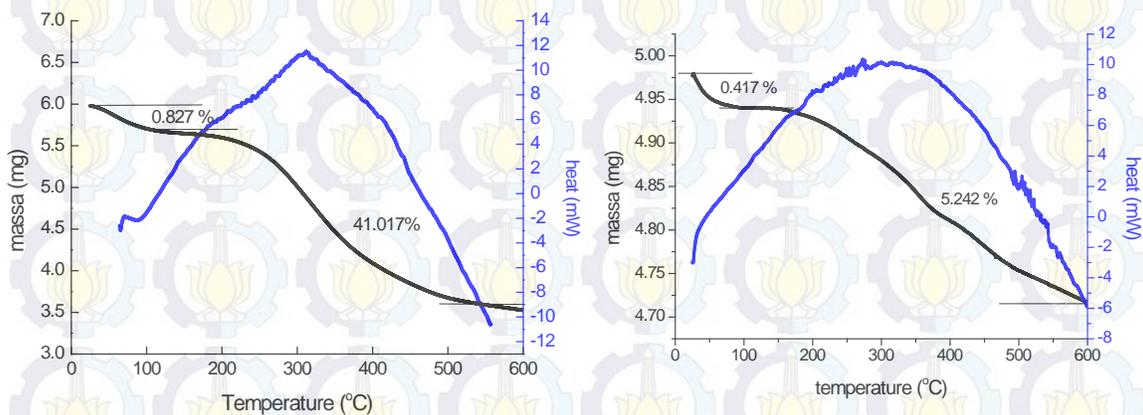


Gambar 4.4 Spektrum FT-IR nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (a) CDC metode 2 dan (b) CDC metode 1

Spektrum infra-red dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yang disiapkan menggunakan CDC didasarkan pada metode 1 dan metode 2 ditunjukkan pada gambar 4.4, memperlihatkan tipe spectrum yang berbeda. Ikatan muncul pada 680 dan 508 cm^{-1} dapat diindikasikan sebagai Fe_3O_4 dan pada 2100 - 960 cm^{-1} menunjukkan ikatan gugus C-C. Gambar 4.4 (a), selain ikatan magnetite dan karbon terdapat ikatan lain yang muncul pada 3200 cm^{-1} dapat diindikasikan sebagai ikatan O-H, pada 3000 cm^{-1}

diindikasikan adanya ikatan C-H, dan pada 1300 cm^{-1} diindikasikan adanya ikatan C-O sedangkan pada gambar 4.4 (b) tidak muncul. Hal ini terjadi karena pada metode 1 unsur H, dan O hilang akibat dari pemanasan dan butuh energy untuk meyerap kembali unsure tersebut, sedangkan pada metode 2, partikel magnetite dicampur biasa dengan *carbon black* sehingga kemungkinan terjadi adsorpsi air dari udara bisa terjadi.

4.1.5 Hasil Analisa *Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry* (TGA/DSC 1 STARe System Mettler Toledo) Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$



Gambar 4.5 degradasi massa dari $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (a) CDC metode 2, (b) CDC

metode 1 menggunakan analisa DSC/TGA

Gambar 4.5 menunjukkan analisa DSC/TGA dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ menggunakan CDC dengan kedua metode. Analisa ini dipakai untuk memprediksi adanya degradasi dari magnetite, karbon, dan solven didalam produk partikel nano komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ tersebut. Pada saat suhu disekitar 110°C , air dan material yang mudah menguap terdekomposisi, sedangkan dari suhu $110-600^{\circ}\text{C}$ molekul organic yang lainnya terdekomposisi. Hasil dari TGA dibawah 110°C menunjukkan bahwa jumlah dari pelarut dari sampel dengan metode 1 dan metode 2 yaitu sebesar 0,827 wt% dan 0,417 wt%. Dari $110-600^{\circ}\text{C}$, sumber karbon terdegradasi dan meninggalkan residu karbon I dalam yield sebesar 41,017 wt% dan 5,242 wt% untuk metode 1 dan metode 2.

4.2 Hasil Uji Kinerja Elektrokimia Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) dan Cyclic Voltammetry (CV)

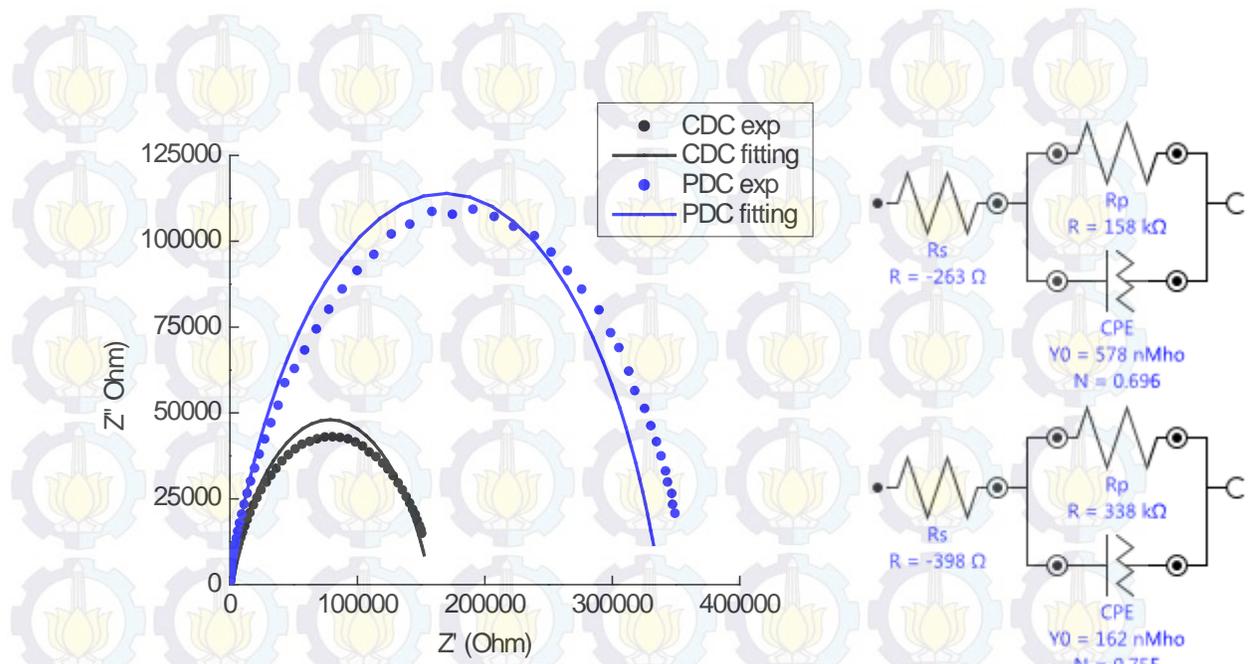
4.2.1 Hasil Uji Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Gambar 4.6 menunjukkan diagram nyquist dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 1:3 dengan elektrolit Na_2SO_4 1 M menggunakan CDC dan PDC metode 1. Pada gambar tersebut juga terdapat ekivalen sirkuit elektrik yang didapatkan dengan melakukan fitting data. diagram nyquist memberikan nilai dari tahanan, kapasitas, dan konduktifitas. Diameter dari semicircle yang diberikan oleh nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ menggunakan PDC lebih lebar jika dibandingkan dengan menggunakan CDC. Hal ini mengindikasikan bahwa nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ menggunakan CDC memiliki resistansi lebih rendah dibandingkan dengan menggunakan *pulse direct current* (PDC). *Semicircle* ini menunjukkan adanya *charge transfer* pada nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$. Gambar 4.8 menunjukkan bahwa diagram nyquist dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ menggunakan CDC dan PDC dengan metode 2. Hasil ini lebih baik dari pada pada Gambar 4.6 karena lebih baik dalam pengaksesan difusi ion. Hasil analisa material anoda nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ dengan metode 2 lebih baik karena memiliki tahanan yang lebih rendah dan fenomena yang terjadi didalam sel adalah difusi ion. Semakin rendah nilai resistansi maka ion semakin mudah berdifusi ke dalam komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$. Dari Gambar 4.7 juga dapat diindikasikan bahwa resistansi dari $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ secara CDC lebih rendah daripada secara PDC, hal ini sama seperti hasil pada metode 1. Semakin rendah tahanan maka semakin tinggi konduktifitas dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$. Konduktifitas dari komposit pada metode 1 lebih rendah dari pada pada metode 2, sesuai dengan hasil analisa luas permukaan spesifik yang dihasilkan oleh komposit pada metode 2 memiliki surface yang lebih rendah dibanding metode 1. Luas permukaan spesifik mempengaruhi nilai resistansi pada anoda, semakin tinggi permukaan artikel maka semakin tinggi pula hambatan yang didapatkan. Gambar 4.8 menunjukkan diagram nyquist dari Fe_3O_4 8:2 dengan elektrolit Na_2SO_4 1M tanpa adanya karbon secara PDC dan CDC. Dari fitting didapatkan bahwa resistansi dengan menggunakan arus *pulse direct current* lebih

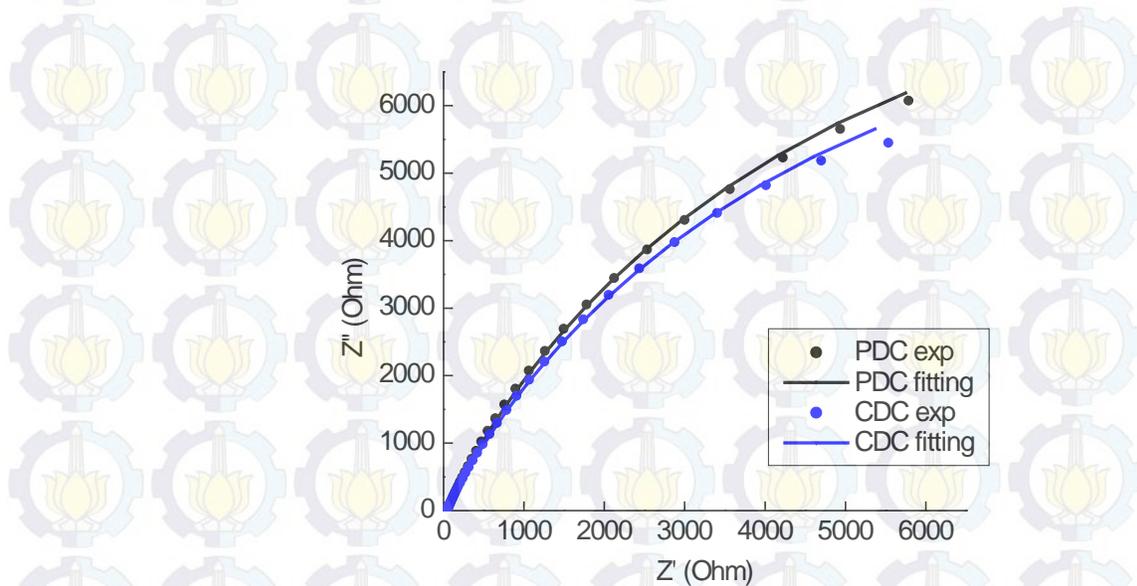
tinggi jika dibandingkan dengan *continous direct current*. Fenomena yang terjadi yaitu adanya difusi ion ke dalam Fe_3O_4 . Resistansi magnetite yang belum dikompositkan lebih tinggi dari nano komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yang disiapkan dengan metode 2 dan lebih rendah dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ metode 1.

Sedangkan pada gambar 4.9 menunjukkan diagram nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit LiPF_6 1M. Pada gambar tersebut dapat diteliti bahwa terdapat dua fenomena yaitu *charge transfer* yang ditunjukkan oleh adanya semicircle dan terdapat difusi ion yang ditunjukkan oleh garis linier. Sama halnya dengan gambar 4.11 dan gambar 4.12. Namun dari ketiga gambar tersebut terdapat perbedaan yaitu memiliki tahanan charge transfer dan tahanan difusi yang berbeda. Tahanan yang paling rendah dilihat pada gambar 4.11 yang menunjukkan grafik nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 menggunakan CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit LiPF_6 1M dengan nilai tahanan untuk arus CDC yaitu 438 Ω (charge transfer) dan 1510 Ω (difusi ion), sedangkan untuk PDC 274 Ω (charge transfer) dan 1260 Ω (difusi ion). Larutan elektrolit yang digunakan berbeda yaitu Na_2SO_4 1 M yang ditunjukkan oleh gambar 4.6, 4.7, 4.8 dan LiPF_6 1 M ditunjukkan oleh gambar 4.9, 4.10 dan 4.11. Tahanan charge transfer dan tahanan difusi yang diperoleh saat menggunakan larutan elektrolit Na_2SO_4 1 M lebih besar dibandingkan dengan menggunakan larutan elektrolit LiPF_6 1 M baik secara CDC maupun secara PDC.

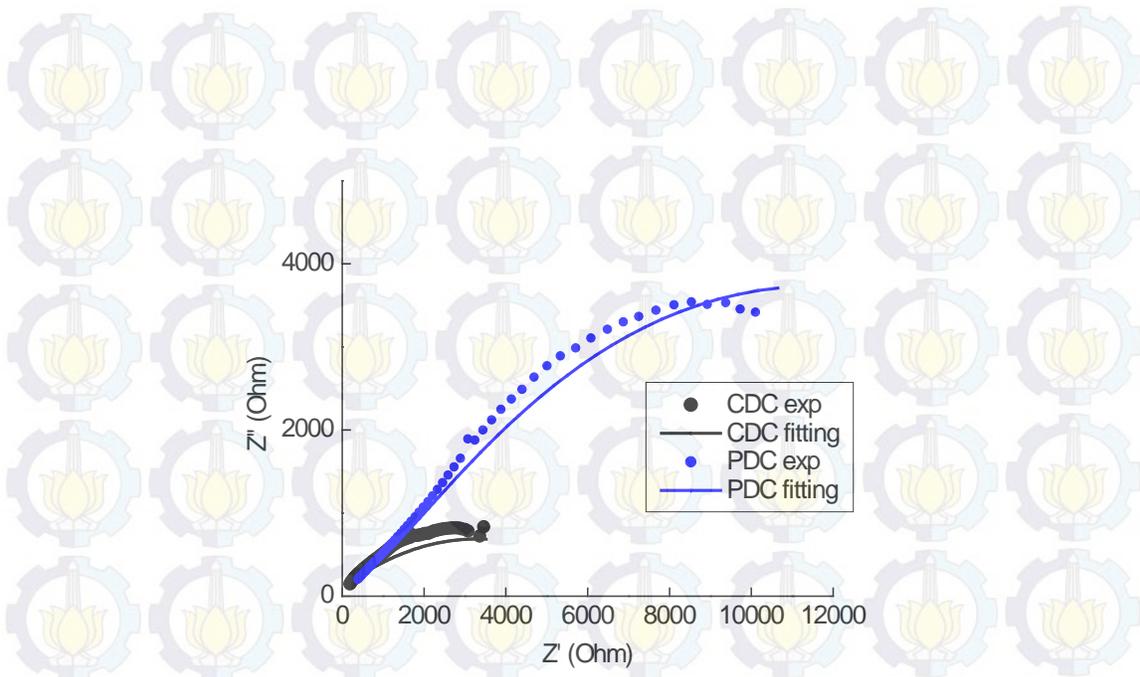
Hasil analisa EIS nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ dengan menggunakan metode 1 memiliki resistansi yang lebih besar dibandingkan dengan metode 1. Metode karbonisasi ini masih belum maksimal untuk menghasilkan komposit dengan karakter yang baik sebagai elektroda baterai. Karakter yang baik untuk baterai yaitu memiliki resistansi *charge transfer* dan difusi yang kecil. Resistansi charge transfer harus lebih kecil dari resistansi difusi karena *charge transfer* adalah langkah inisiasi sebelum ion-ion positif dari elektrolit masuk ke dalam elektroda dan berinterkalasi di dalamnya.



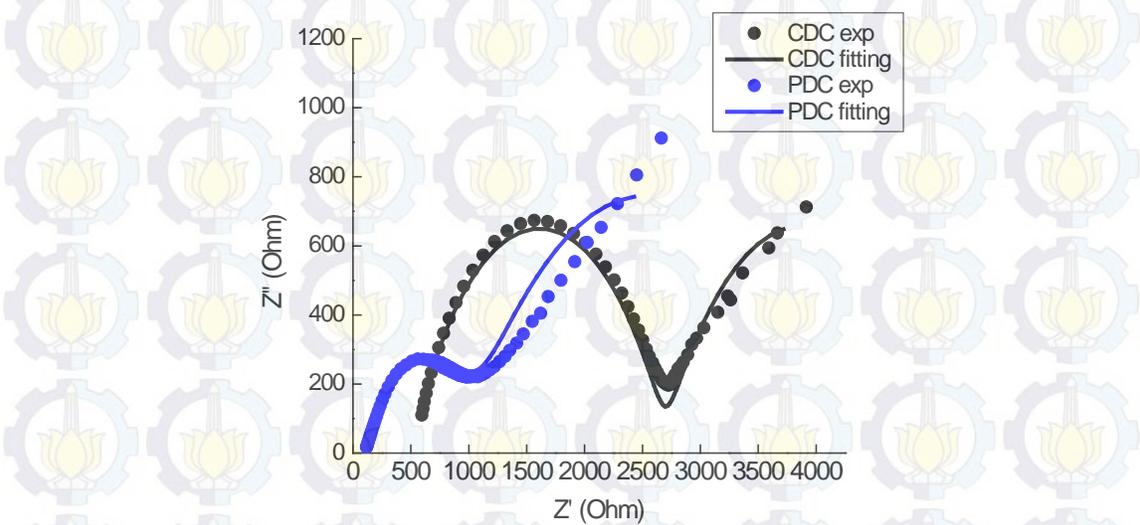
Gambar 4.6 diagram nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 1:3 menggunakan CDC dan PDC metode 1 dengan elektrolit Na_2SO_4 1M



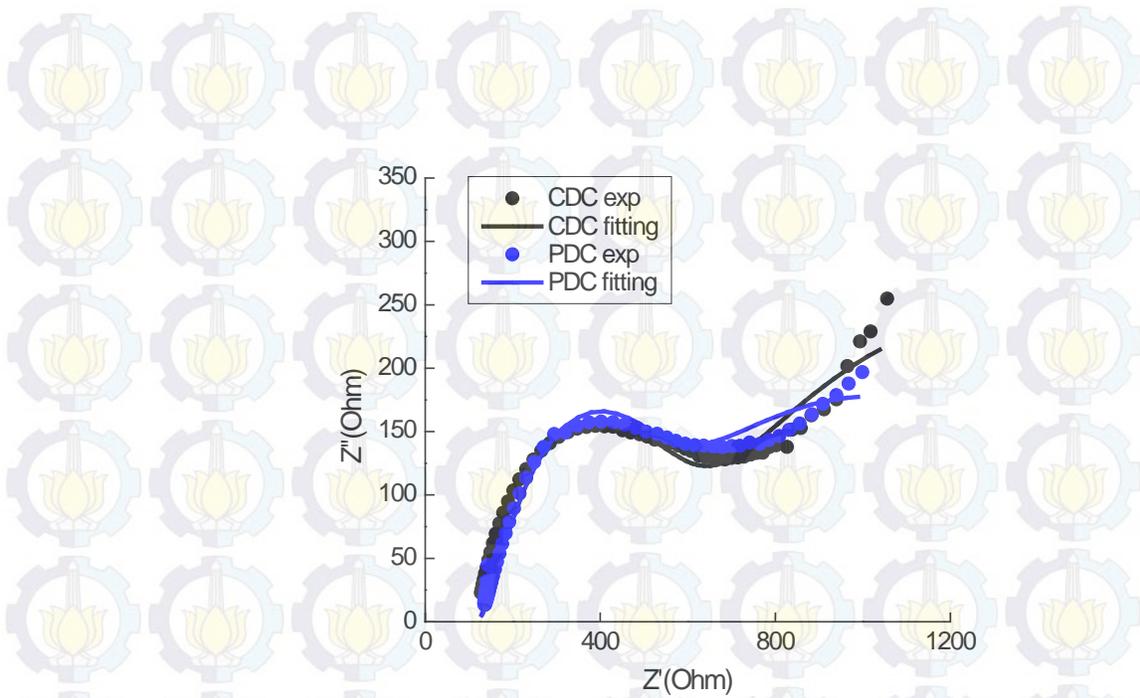
Gambar 4.7 diagram nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit Na_2SO_4 1M dan ekuivalen sirkuit elektriknya



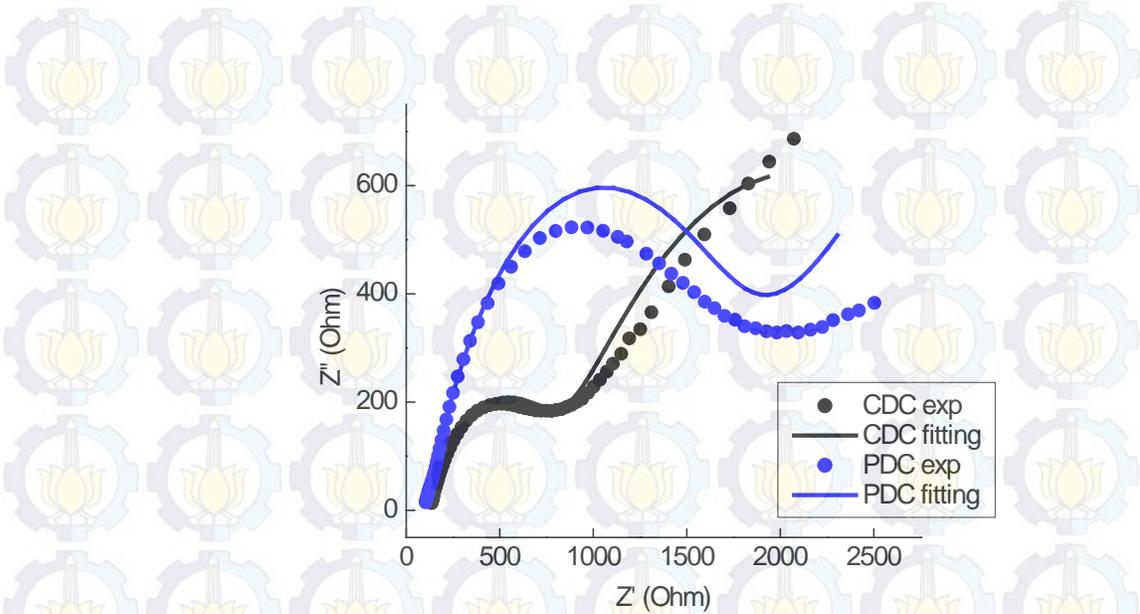
Gambar 4.8 diagram nyquist nanokomposit Fe₃O₄/C 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit Na₂SO₄ 1M



Gambar 4.9 diagram nyquist nanokomposit Fe₃O₄/C 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit LiPF₆ 1M



Gambar 4.10 diagram nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 menggunakan CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit LiPF_6 1M



Gambar 4.11 diagram nyquist nanokomposit Fe_3O_4 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit LiPF_6 1M

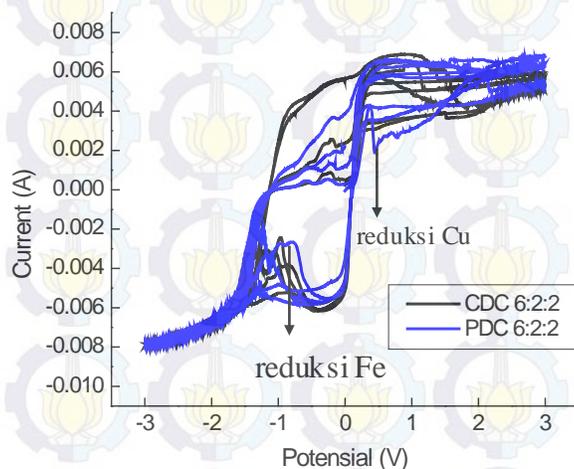
Table 4.1 Parameter sirkuit ekivalen dari hasil EIS semua variabel

Elemen	Parameter	Na ₂ SO ₄ 1 M						LiPF ₆ 1 M					
		Metode 1			Metode 2			Metode 2					
		1:3		6:2:2		8:2		6:2:2		8:1:1		8:2	
		CDC	PDC	CDC	PDC	CDC	PDC	CDC	PDC	CDC	PDC	CDC	PDC
Nilai													
Rs	R(Ω)	-263	-398	37.9	33.9	-263	-355	516	111	105	121	126	89.1
CPE	Y ₀ (Mho)	5.78E-07	1.62E-07	1.34E-04	1.44E-04	1.40E-04	8.90E-05	3.92E-06	5.36E-05	1.09E-64	2.93E-05	8.19E-05	3.00E-05
	N	0.696	0.755	0.766	0.749	0.243	0.481	0.683	0.637	0.682	0.84	0.62	0.759
Rct	R(Ω)	158000	338000	21300	20300	7130	13500	21800	928	438	274	689	1470
Rdif	R(Ω)							2390	3010	1510	1260	2590	
CPE	Y ₀ (Mho)							3.05E-03	1.87E-03	3.43E-03	1.04E-03	2.31E-03	
	N							0.639	0.582	0.386	0.348	0.568	

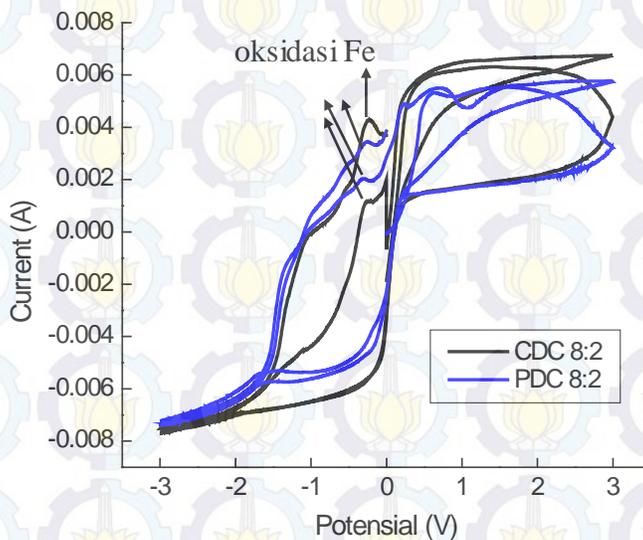
4.2.1 Hasil Uji Cyclic Voltammetry (CV)

Analisa cyclic voltammetry (CV) dilakukan pada voltase -3,0 – 3,0 V, scan rate 0,001 V/s, dan Amplitudo 10mV. Gambar 4.12 menunjukkan bahwa grafik CV dari nanokomposit Fe₃O₄/C 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC dengan metode 2 dan larutan elektrolit Na₂SO₄ 1M memiliki tipe grafik yang sama. Hal ini mengindikasikan bahwa dengan perbedaan perlakuan saat persiapan partikel Fe₃O₄ tidak mempengaruhi pada kestabilan dari nanokomposit Fe₃O₄/C sebagai anoda baterai ion-lithium. Grafik ini menunjukkan bahwa ada puncak pada voltase -0,973 V dan 0,353 V diukur menggunakan elektroda acuan Ag|AgCl atau sekitar 0,770 V dan 0,150 V dengan elektroda acuan H⁺|H₂. Puncak 0,770 V menerangkan reduksi dari Fe³⁺ menjadi Fe²⁺. Puncak katodik yang lain pada 0,353 V menerangkan reduksi dari Cu²⁺ menjadi Cu yang diikuti dengan proses interkalasi dari ion Na. Gambar 4.13 merupakan grafik *cyclic voltammetry* dari partikel Fe₃O₄ 8:2 dengan elektrolit Na₂SO₄ 1M. Dari gambar tersebut menunjukkan bahwa partikel Fe₃O₄ memiliki kapasitas yang besar baik yang dipreparasi secara *pulse direct current* maupun *continuous direct current*. Grafik CDC maupun PDC memperlihatkan hasil luasan yang hampir sama. Terdapat puncak pada voltase 0,206 V menggunakan elektroda acuan Ag|AgCl atau sekitar 0,409 V dengan elektroda acuan H⁺|H₂. Puncak 0,409 V tersebut menunjukkan oksidasi Fe³⁺ menjadi Fe²⁺.

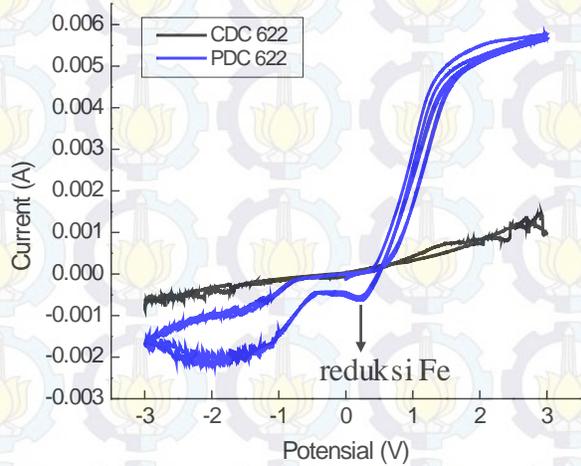
Gambar 4.14 Grafik *Cyclic Voltammetry* nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 dengan elektrolit LiPF_6 1 M menggunakan PDC dan CDC metode 2. Kapasitas penyimpanan PDC lebih besar dariada penyimpanan CDC hal ini ditunjukkan oleh luasan daerah yang lebih besar PDC daripada CDC. Lain halnya pada gambar 4.16 yaitu grafik *Cyclic Voltammetry* nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 dengan elektrolit LiPF_6 1 M menggunakan PDC dan CDC metode 2 yang memiliki tipe yang sama antara keduanya Gambar 4.17 grafik CV nanopartikel Fe_3O_4 8:2 dengan elektrolit LiPF_6 1 M menggunakan arus PDC dan CDC tanpa karbon. Gambar tersebut dapat dilihat bahwa kapasitas penyimpanan yang didapatkan oleh CDC lebih besar daripada PDC. Reaksi yang dimungkinkan terjadi dengan melihat puncak yang ada pada gambar grafik. Pada gambar 4.14 terjadi reaksi reduksi Fe^{3+} menjadi Fe pada voltase 0,199 V menggunakan elektroda acuan $\text{Ag}|\text{AgCl}$, gambar 4.15 terjadi reaksi reduksi Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} pada voltase -0,973 V menggunakan elektroda acuan $\text{Ag}|\text{AgCl}$, dan gambar 4.16 terjadi reaksi reduksi Fe^{3+} menjadi Fe^+ pada voltase -0,206 menggunakan elektroda acuan $\text{Ag}|\text{AgCl}$. hasil reaksi yang baik untuk elektroda baterai adalah reaksi yang menghasilkan elektron yang paling besar. Dari analisa CV ini elektron yang dikeluarkan paling besar adalah 3 elektron pada nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 secara PDC dengan metode 2 menggunakan larutan elektrolit LiPF_6 1 M.



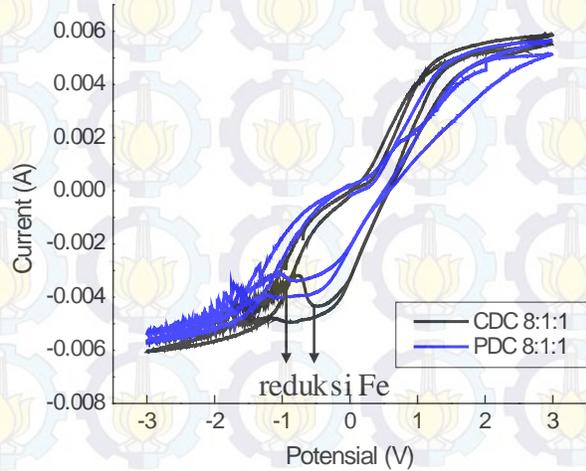
Gambar 4.12 Grafik CV nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 dengan elektrolit Na_2SO_4 1M menggunakan CDC dan PDC metode 2



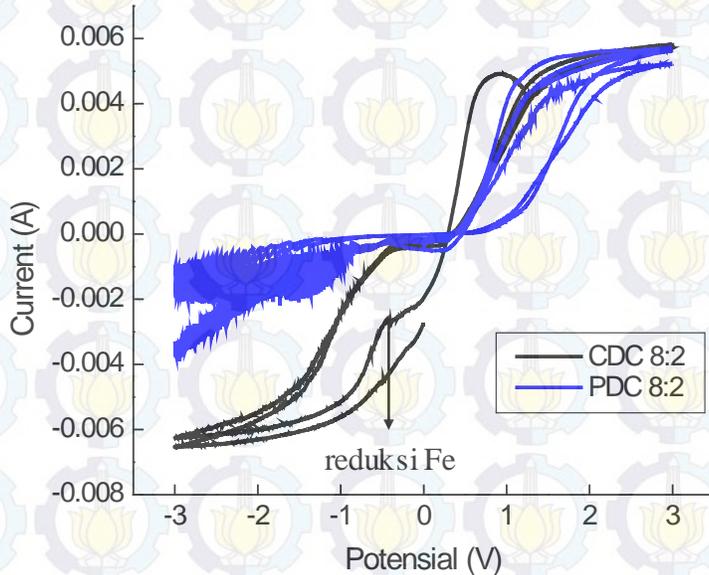
Gambar 4.13 grafik CV nanopartikel Fe_3O_4 8:2 dengan elektrolit Na_2SO_4 1M menggunakan arus CDC dan PDC tanpa karbon



Gambar 4.14 grafik Cyclic Voltammetry nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 dengan elektrolit LiPF_6 1 M menggunakan PDC dan CDC metode 2



Gambar 4.15 grafik Cyclic Voltammetry nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 dengan elektrolit LiPF_6 1 M menggunakan PDC dan CDC metode 2



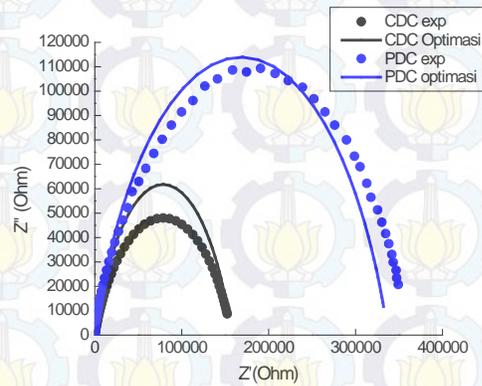
Gambar 4.16 grafik CV nanopartikel Fe_3O_4 8:2 dengan elektrolit LiPF_6 1 M menggunakan arus CDC dan PDC tanpa karbon

4.3 Hasil Simulasi Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) dan Cyclic Voltammetry (CV) menggunakan Software Comsol Multiphysic

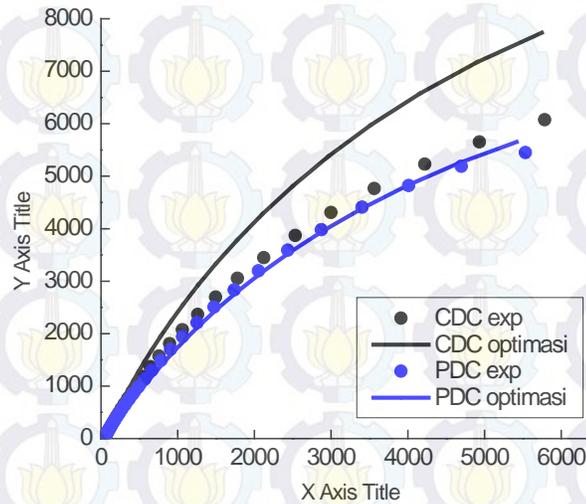
4.3.1 Hasil Simulasi Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Hasil grafik analisa kinerja elektrokimia CV dan EIS dari eksperimen disimulasikan dengan menggunakan software Comsol Multiphysic Inc. Data-data eksperimen yang telah ditetapkan yaitu konsentrasi elektrolit 1 M, jarak elektroda 1 cm, frekuensi maksimal 100.000 Hz, dan Amplitudo sebesar 10 mV. Dengan mentrial parameter kapasitansi double layer, difusifitas, elektron yang dikeluarkan saat reaksi terjadi, dan kecepatan laju reaksi didapatkan hasil simulasi pada gambar 4.17, 4.18, dan 4.19 menggunakan elektrolit Na_2SO_4 1M memiliki kapasitansi double layer yang cenderung kecil dan difusifitas yang cenderung besar baik CDC maupun PDC sedangkan pada gambar 4.20, 4.21, dan 4.22 menggunakan elektrolit LiPF_6 1M nilai kapasitansi yang besar dan difusifitas yang cenderung cepat. Hal ini disebabkan karena

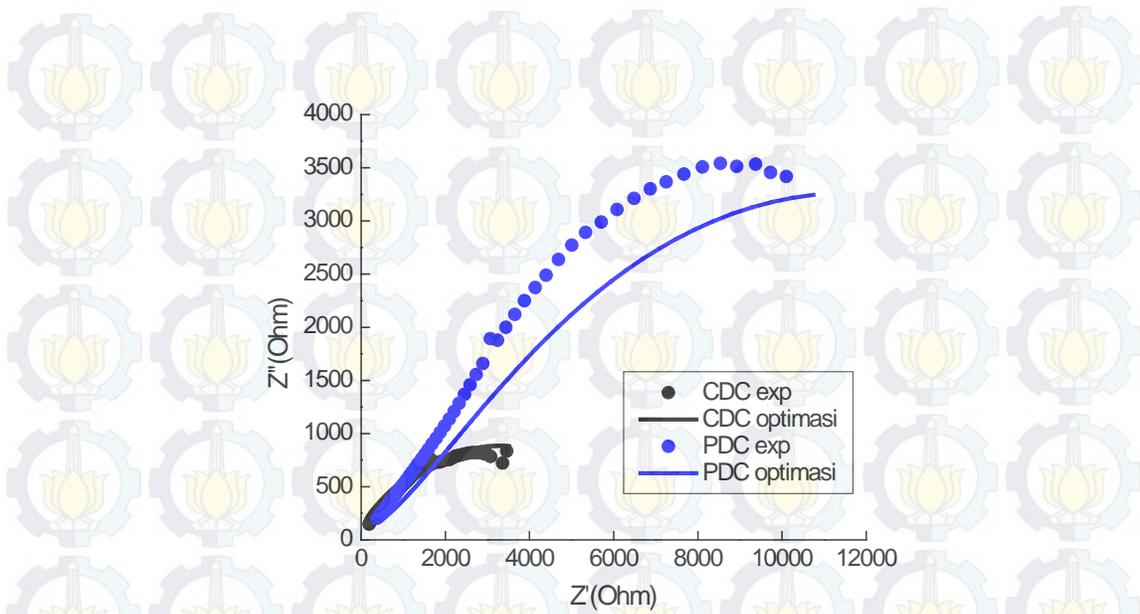
tahanan dengan menggunakan LiPF_6 sebagai elektrolit lebih rendah daripada menggunakan Na_2SO_4 . Besar molekul ion Na lebih besar daripada molekul ion Li.



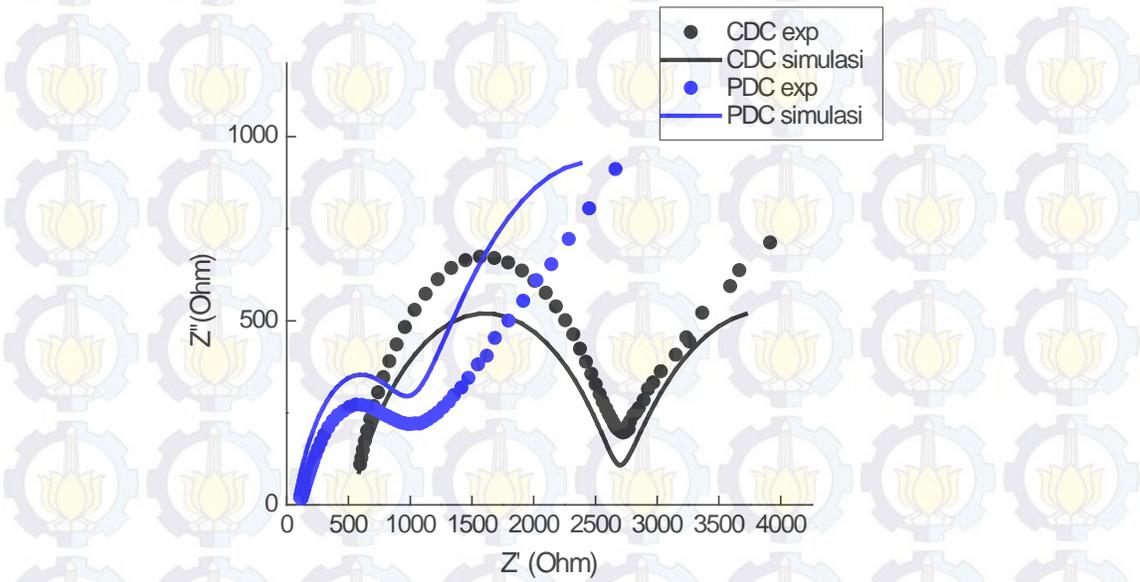
Gambar 4.17 simulasi diagram Nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ menggunakan arus CDC dan PDC metode 1 dengan elektrolit Na_2O_4 1M



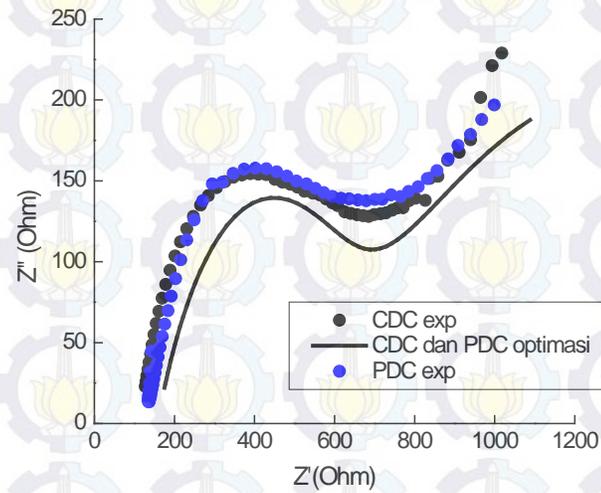
Gambar 4.18 simulasi diagram Nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ menggunakan arus CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit Na_2O_4 1M



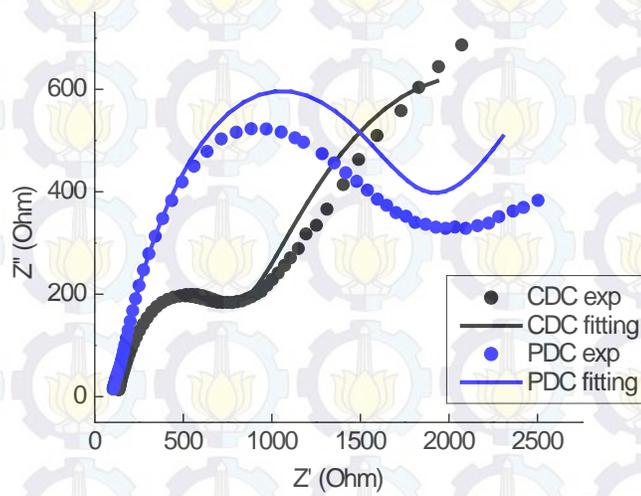
Gambar 4.19 simulasi diagram nyquist nanopartikel Fe_3O_4 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit Na_2SO_4 1M



Gambar 4.20 simulasi diagram Nyquist nanokomposit Fe_3O_4/C 6:2:2 menggunakan arus CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit $LiPF_6$ 1M



Gambar 4.21 simulasi diagram Nyquist nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 menggunakan arus CDC dan PDC metode 2 dengan elektrolit LiPF_6 1M



Gambar 4.22 simulasi diagram nyquist nanopartikel Fe_3O_4 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit LiPF_6 1M

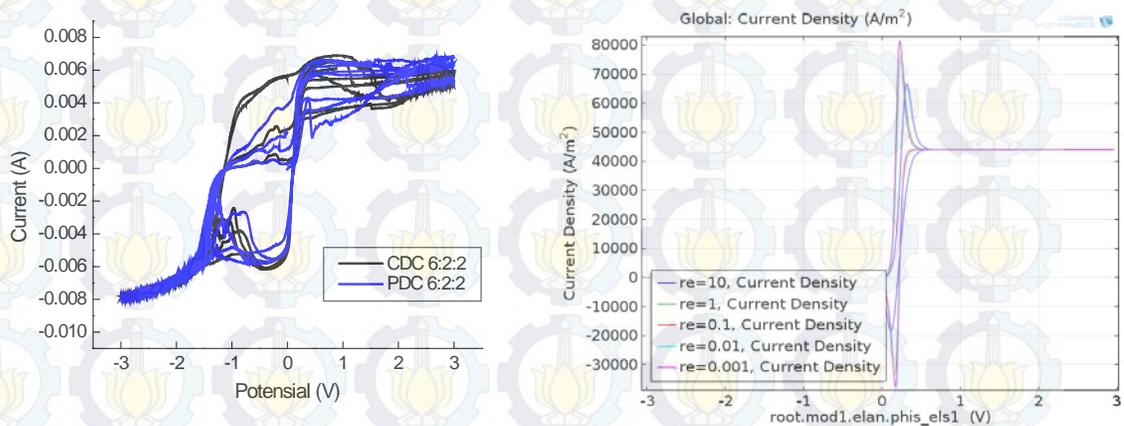
Table 4.2 Hasil Simulasi *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

Elektrolit	Metode	variabel	CDC		PDC	
			Cdl ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	D(m^2/s)	Cdl ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	D(m^2/s)
Na_2SO_4 1 M	Metode 1	1;3	2	6.00E-07	25	1.00E-06
		6;2;2	10	3.00E-10	10	3.00E-10
	Metode 2	8;2	10	2.00E-10	17	1.00E-11
LiPF_6 1 M	Metode 2	6;2;2	170	4.00E-08	300	4.00E-09
		8;1;1	580	5.00E-09	580	5.00E-09
		8;2	220	5.00E-09	150	9.00E-08

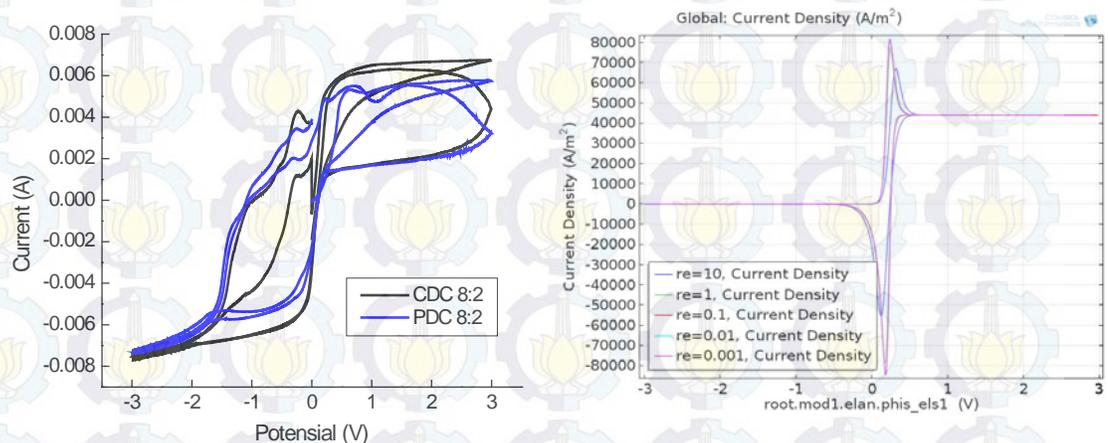
4.3.2 Hasil Simulasi Cyclic Voltammetry (CV)

Grafik yang telah didapatkan dari analisa CV kemudian disimulasikan menggunakan software comsol Multiphysic Inc. Parameter yang didapatkan dari data eksperimen yaitu scanrate 0,001 V/s, konsentrasi elektrolit 1000 mol/m³, jarak elektroda 1 cm, potensial -3,0 – 3,0 V. Gambar 4.23 simulasi grafik CV nanokomposit Fe₃O₄/C 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC dengan elektrolit Na₂SO₄ 1M didapatkan nilai difusifitas reaktan sebesar 1x10⁻⁵ m/s dan difusifitas produk 1x10⁻⁸ m/s. Gambar 4.24 simulasi grafik CV nanopartikel Fe₃O₄ 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit Na₂SO₄ 1M didapatkan nilai difusifitas reaktan sebesar 1x10⁻⁵ m/s dan difusifitas produk 4x10⁻⁶ m/s. Gambar 4.25 simulasi grafik CV nanokomposit Fe₃O₄/C 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC dengan elektrolit LiPF₆ 1M didapatkan nilai difusifitas reaktan sebesar 8x10⁻⁶ m/s dan difusifitas produk 1x10⁻⁵ m/s. Gambar 4.26 simulasi grafik CV nanokomposit Fe₃O₄/C 8:1:1 menggunakan CDC dan PDC dengan elektrolit LiPF₆ 1M didapatkan nilai difusifitas reaktan sebesar 7x10⁻⁶ m/s dan difusifitas produk 3x10⁻⁶ m/s. Gambar 4.27 simulasi grafik CV nanopartikel Fe₃O₄ 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit LiPF₆ 1M didapatkan nilai difusifitas reaktan sebesar 6,5x10⁻⁶ m/s dan difusifitas produk 3x10⁻⁶ m/s. Nilai kapasitas dapat dihitung dengan

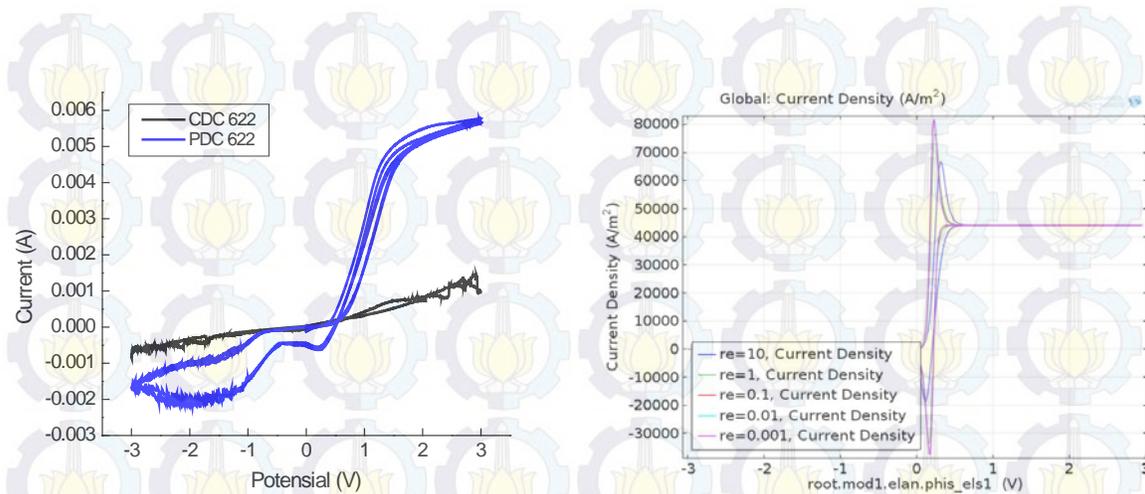
menggunakan metode 1/3 Simpson, menghitung besar luasan area dibawah grafik. Didapatkan nilai kapasitas untuk variabel CDC 6:2:2, PDC 6:2:2, CDC 8:2, dan PDC 8:2 sebesar 2,2183 F/g; 1,9531 F/g; 2,3706 F/g; dan 1,6030 F/g, menggunakan larutan elektrolit Na_2SO_4 1 M. sedangkan untuk variabel yang menggunakan larutan elektrolit LiPF_6 1 M yaitu variabel CDC 8:1:1, PDC 8:1:1, CDC 6:2:2, PDC 6:2:2, CDC 8:2 dan PDC 8:2 didapatkan nilai kapasitas sebesar 0,486309 F/g; 0.37362 F/g; 0,039133 F/g; 4,407995 F/g; 0,457181 F/g; dan 0,571 F/g.



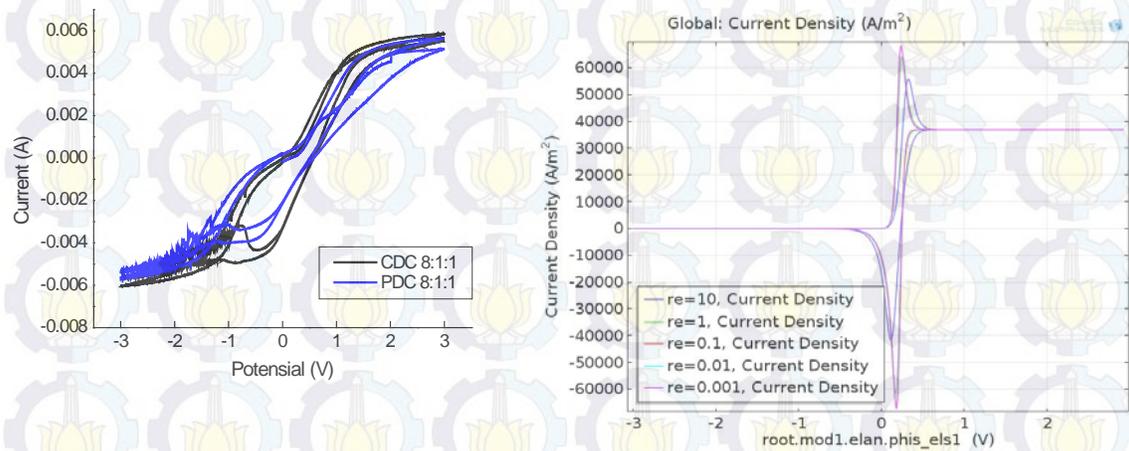
Gambar 4.23 simulasi grafik CV nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC dengan elektrolit Na_2SO_4 1M



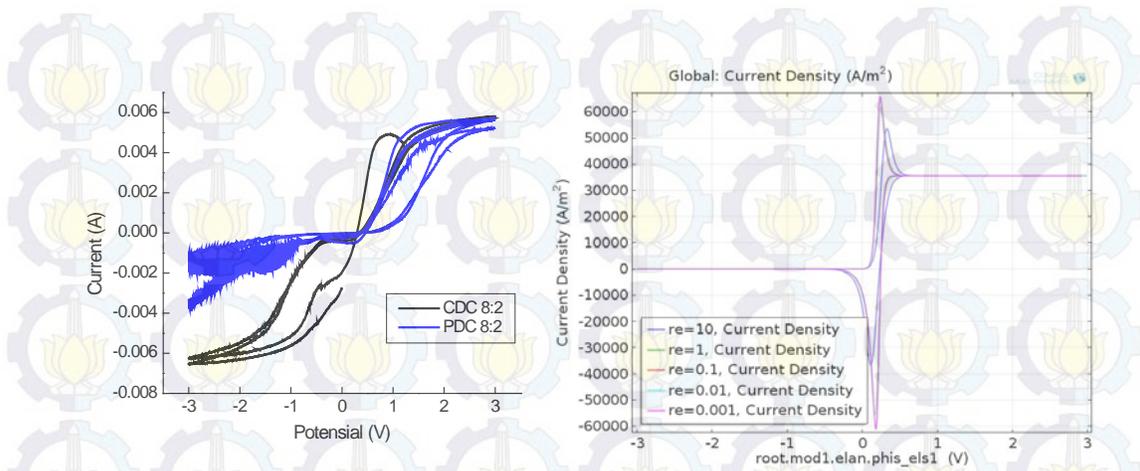
Gambar 4.24 simulasi grafik CV nanopartikel Fe_3O_4 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit Na_2SO_4 1M



Gambar 4.25 simulasi grafik CV nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2 menggunakan CDC dan PDC dengan elektrolit LiPF_6 1M



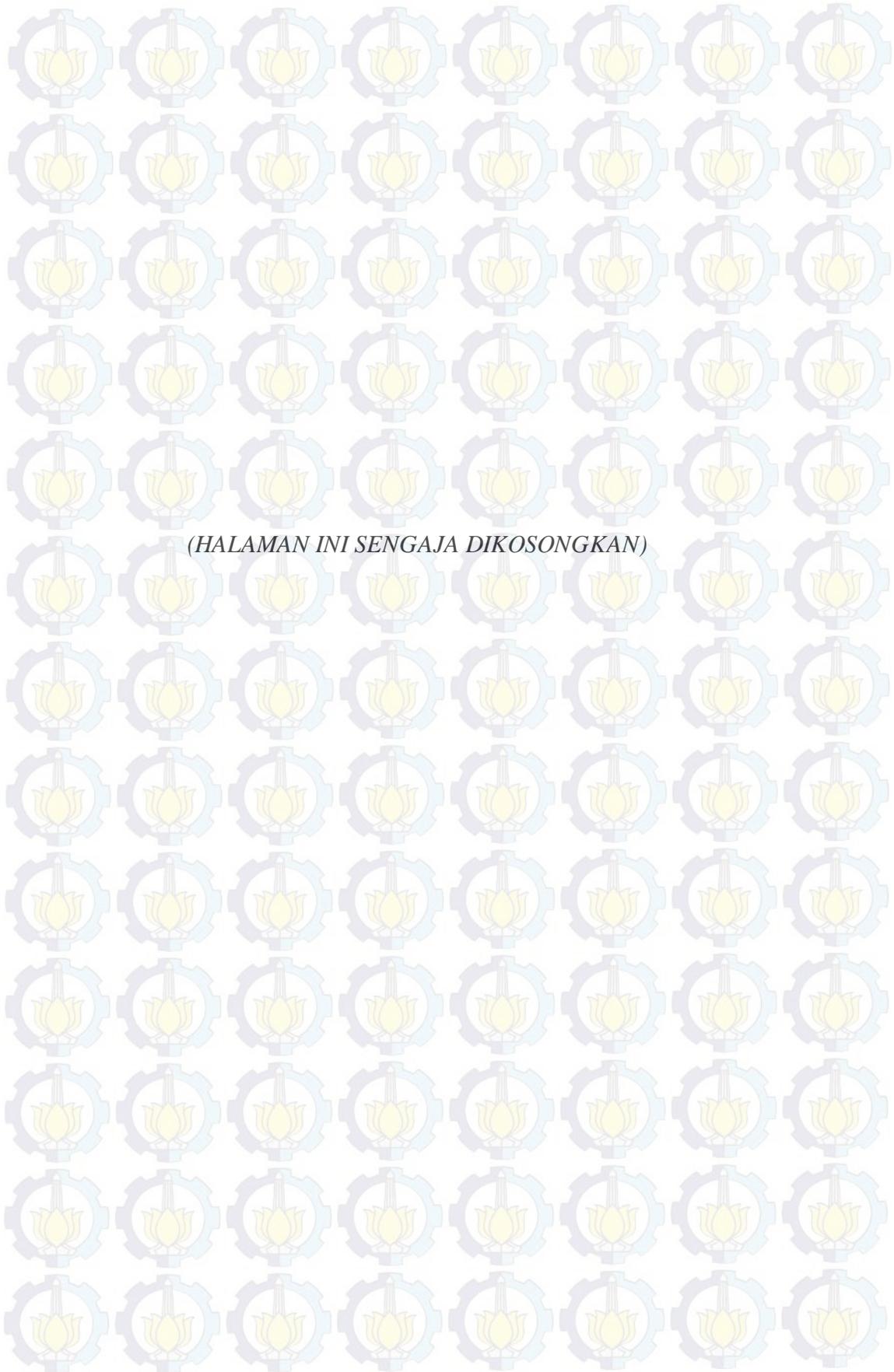
Gambar 4.26 simulasi grafik CV nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 menggunakan CDC dan PDC dengan elektrolit LiPF_6 1M



Gambar 4.27 simulasi grafik CV nanopartikel Fe_3O_4 8:2 menggunakan CDC dan PDC tanpa karbon dengan elektrolit LiPF_6 1M

Tabel 4.3 Hasil simulasi *cyclic voltammetry* (CV)

	Na_2SO_4 1 M		LiPF_6 1 M		
	Metode 2				
Parameter	6;2;2	8;2	6;2;2	8;1;1	8;2
DA	1.00E-05	1.00E-05	8.00E-06	7.00E-06	6.50E-06
DB	1.00E-08	4.00E-06	1.00E-05	3.00E-06	3.00E-06



(HALAMAN INI SENGAJA DIKOSONGKAN)

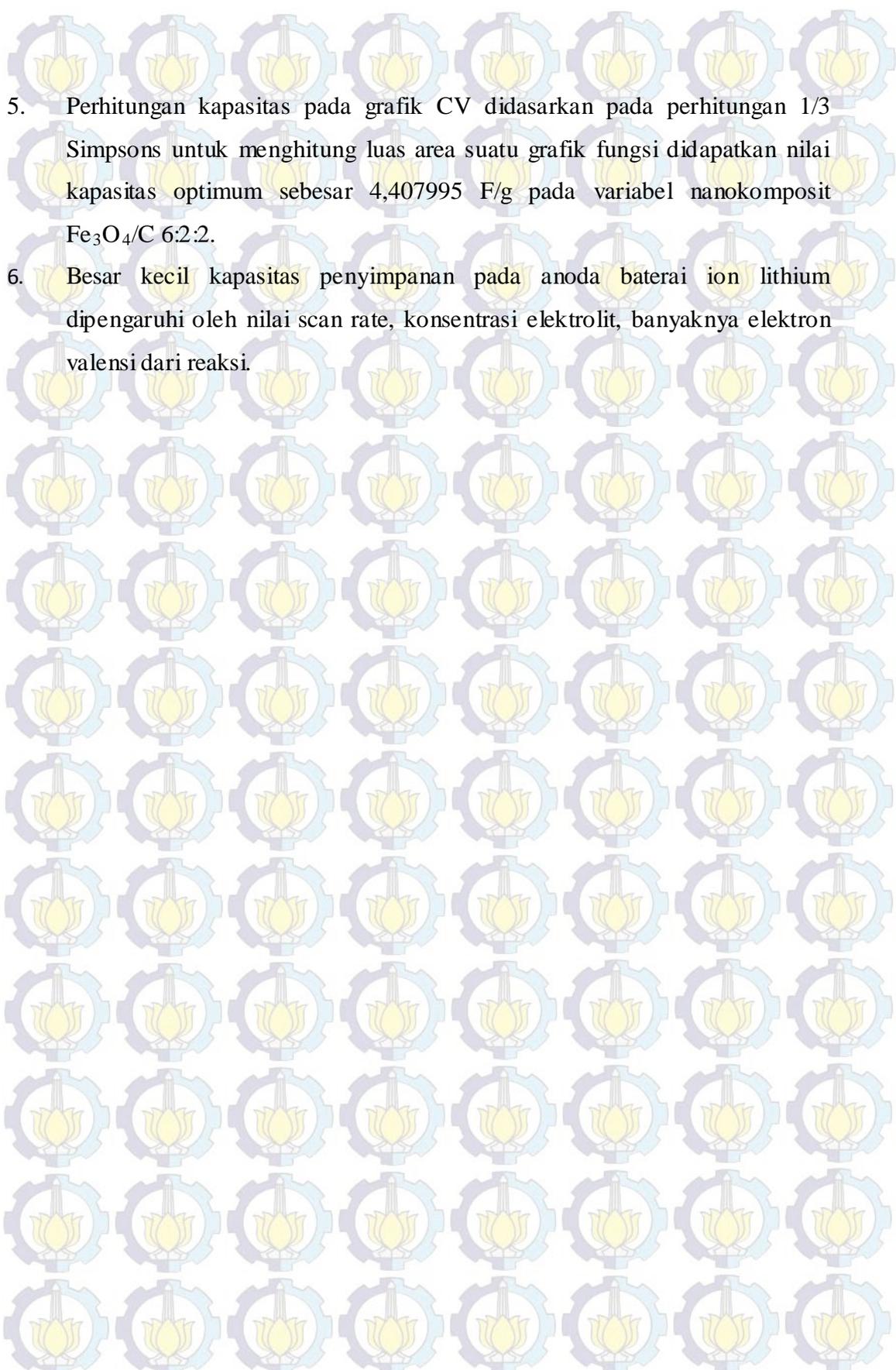
BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

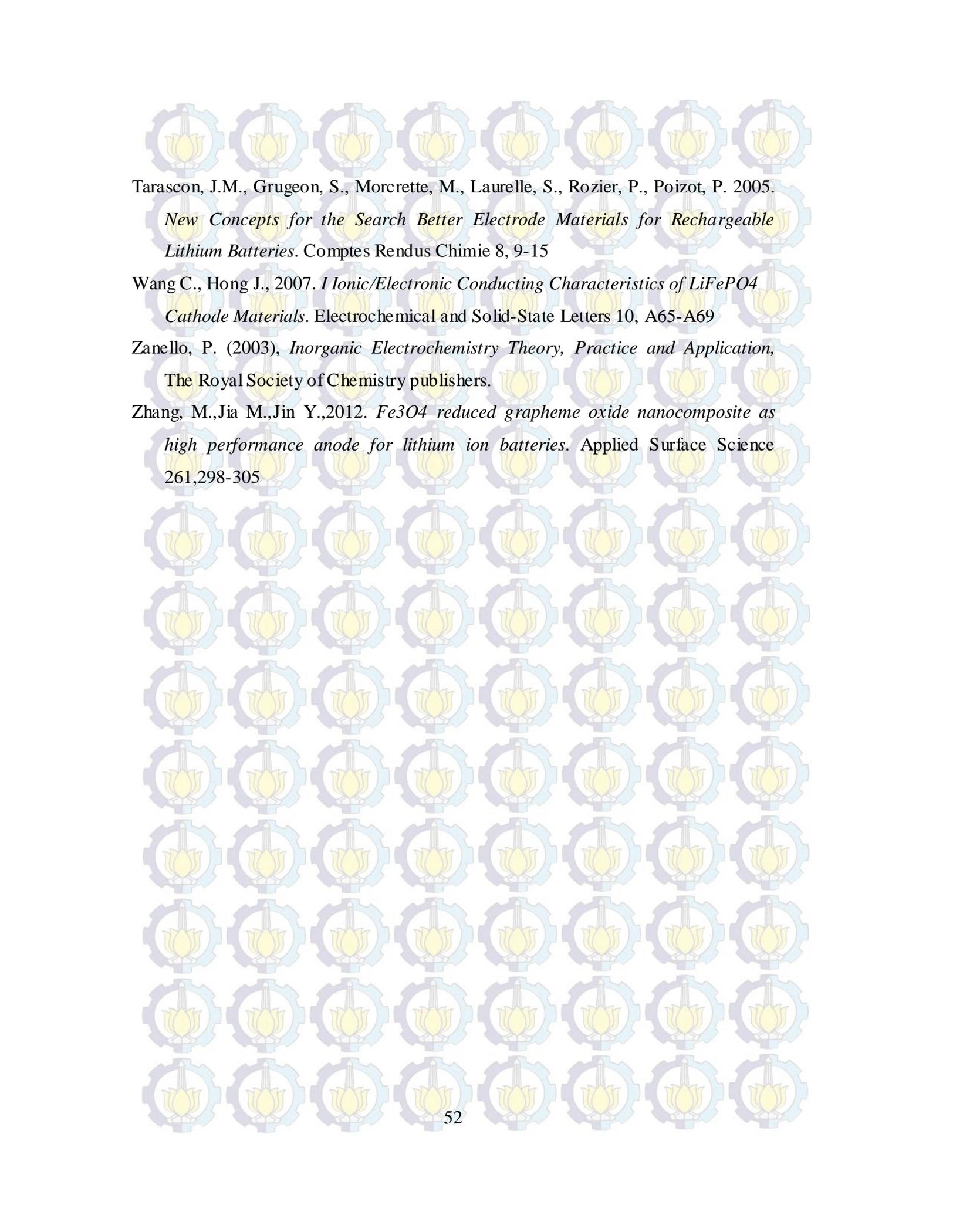
Dari hasil penelitian yang diperoleh dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Magnetite dari proses PDC dan CDC mempunyai diameter partikel sebesar 20 nm dan 18,7 nm. Luas permukaan spesifik nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ secara PDC dan CDC dengan menggunakan metode 1 yaitu 112,93 m^2/g dan 111,58 m^2/g dan metode 2 sebesar 48,34 m^2/g dan 40,77 m^2/g
2. Luas permukaan spesifik mempengaruhi besar kecilnya konduktifitas dan resistansi dari anoda $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$. semakin besar luas permukaan spesifik maka semakin besar juga resistansinya dan semakin kecil konduktifitas dari komposit tersebut.
3. Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ yang disiapkan secara PDC memiliki resistan lebih besar dibandingkan secara CDC baik menggunakan metode 1 maupun metode 2. Nilai optimum diperoleh dari nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 8:1:1 sebesar 438 Ω (charge transfer) dan 1510 Ω (difusi ion) dengan arus CDC, sedangkan untuk arus PDC sebesar 274 Ω (charge transfer) dan 1260 Ω (difusi ion).
4. Resistansi *charge transfer* dan difusi yang diperoleh saat menggunakan larutan elektrolit Na_2SO_4 1 M lebih besar dibandingkan dengan menggunakan larutan elektrolit LiPF_6 1 M baik secara CDC maupun secara PDC.

- 
5. Perhitungan kapasitas pada grafik CV didasarkan pada perhitungan 1/3 Simpsons untuk menghitung luas area suatu grafik fungsi didapatkan nilai kapasitas optimum sebesar 4,407995 F/g pada variabel nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 6:2:2.
 6. Besar kecil kapasitas penyimpanan pada anoda baterai ion lithium dipengaruhi oleh nilai scan rate, konsentrasi elektrolit, banyaknya elektron valensi dari reaksi.

DAFTAR PUSTAKA

- Bard, A.J., Faulkner L.R. 1980. *Electrochemical Method*. USA: John Wiley & Sons inc.
- Behera, S.K. 2011. *Enhanced rate performance and cyclic stability of Fe₃O₄ – graphene nanocomposites for Li ion battery anodes*. Journal of Power Sources 95-96, 145-150.
- Gamry Instrument, Inc. (1999) . *Installation Manual revision 3.1*. USA
- Gosser, David K. Jr. (1993) *Cyclic Voltammetry, Simulation and Analysis of Reaction Mechanism*, VCH Publishers, Inc.
- La Mantia, Fabio. 2008. *Characterization of Electrodes for Lithium-Ion Batteries through Electrochemical Impedance Spectroscopy and Mass Spectrometry*. DISS ETH Nr. 17848
- Liu, H., Wang, G., Wang, J., Wexler, D. 2008. *Magnetite/Carbon Core-Shell Nanorods as Anode Materials for Lithium-ion Batteries*. Electrochemistry Communication 10, 1879-1882
- Li-ion Batteries Moduls of Comsol Multiphysic Inc. version 4.3b*
- Metrohm, Autolab Application Note EIS03
- Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon S., Dupont, L., Tarascon, J.M., 2001. *Searching for New Anode Materials for the Li-ion Technology: Time to Deviate From the usual Path*. Journal of Power Sources 97-98, 235-239.
- Ratfiandini, R.N., Wangling, D.A, Setyawan, H. 2013. *Kinerja Elektrokimia Magnetite sebagai Anoda Baterai Iion Lithium*. Surabaya
- Setyawan, H., Fajaroh, F., Widiyastuti, W., Winardi S. 2012. *Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Surfactant-free Electrochemical Method in an Aqueous System*. Advanced Powder Technology 23, 328-333
- Sadewo, Y.D., Sumarno, Y.N., Setyawan, H. 2013. *Sintesa Komposit Fe₃O₄/C sebagai Anoda pada Baterai Ion Lithium*. Surabaya



Tarascon, J.M., Grugeon, S., Morcrette, M., Laurelle, S., Rozier, P., Poizot, P. 2005.

New Concepts for the Search Better Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. Comptes Rendus Chimie 8, 9-15

Wang C., Hong J., 2007. *I Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO₄*

Cathode Materials. Electrochemical and Solid-State Letters 10, A65-A69

Zanello, P. (2003), *Inorganic Electrochemistry Theory, Practice and Application,*

The Royal Society of Chemistry publishers.

Zhang, M., Jia M., Jin Y., 2012. *Fe₃O₄ reduced grapheme oxide nanocomposite as*

high performance anode for lithium ion batteries. Applied Surface Science 261,298-305

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Kota Lumajang, Jawa Timur pada tanggal 13 Februari 1989 dan merupakan anak pertama dari 3 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan formal tingkat SD hingga SMU di Lumajang kemudian melanjutkan pendidikan Strata 1 pada Jurusan Teknik Kimia ITS. Penulis menyelesaikan pendidikan S-1 pada tahun 2011 dengan judul tugas akhir “Pembuatan Silika Gel dari Abu Baggase yang Dicangkok Gugus Amine sebagai Adsorbent Gas CO₂” dan pada tahun 2011 penulis mendapat kesempatan melanjutkan pendidikan program Magister dengan mendapat beasiswa BPKLN. Penulis berhasil menyelesaikan Tesis pada tahun 2014 yang berjudul “Kinerja Elektrokimia Nanokomposit Fe₃O₄/C sebagai Anoda pada Baterai Ion-Lithium” di Laboratorium Elektrokimia dan Korosi. Apabila ada kritik dan saran yang membangun tentang penelitian ini, maka pembaca dapat menghubungi penulis via email: vaniamithapратиwi@gmail.com