



TUGAS AKHIR - SF 091321

**PENGARUH TEMPERATUR KALSINASI PADA
PEMBENTUKAN *LITHIUM IRON
PHOSPHATE* (LFP) DENGAN METODE *SOLID
STATE***

ARUM PUSPITA SARI
NRP 1110 100 034

Dosen Pembimbing
Dr. Mochamad Zainuri, M.Si

JURUSAN FISIKA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2014



FINAL PROJECT - SF 091321

THE INFLUENCE OF CALCINATION TEMPERATURE ON LITHIUM IRON PHOSPHATE (LFP) FORMATION BY USING SOLID STATE METHOD

ARUM PUSPITA SARI
NRP 1110 100 034

Advisor
Dr. Mochamad Zainuri, M.Si

PHYSICS DEPARTMENT
Faculty Mathematics And Natural Sciences
Sepuluh Nopember Institute Of Technology
Surabaya 2014

**PENGARUH TEMPERATUR KALSINASI PADA
PEMBENTUKAN *LITHIUM IRON PHOSPHATE* (LFP)
DENGAN METODE *SOLID STATE***

Nama : Arum Puspita Sari
NRP : 1110100034
Jurusan : Fisika, FMIPA-ITS
Pembimbing I : Dr. Mochamad Zainuri, M. Si

Abstrak

Telah dilakukan penelitian untuk mensintesis material katoda Lithium Iron Phosphate (LFP). Sintesis material katoda LFP diawali dengan pembentukan prekursor $FePO_4$ menggunakan metode kopresipitasi yang selanjutnya digunakan untuk pembentukan prekursor LFP dengan metode solid state. Penelitian dilakukan dengan bahan dasar serbuk Lithium Carbonate sebagai sumber ion Li, Iron(III) Chloride Hexahydrate sebagai ion Fe, Di-ammonium Hydrogen Phosphate sebagai ion phosphate. Pada penelitian ini digunakan variasi temperatur kalsinasi yaitu $500^\circ C$, $550^\circ C$, $600^\circ C$, dan $700^\circ C$ dengan waktu penahanan selama 10 jam. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan pengujian Difraktometer Sinar-X (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Particle Size Analyzer (PSA), dan LCR Two Probe. Analisis data XRD dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak X'pert High Score Plus (HSP). Hasil analisis menunjukkan bahwa prosentase fasa olivine dan konduktivitas listrik tertinggi, yaitu 35% dan $0,0769 S/cm$ terbentuk pada temperatur kalsinasi $700^\circ C$. Partikel material katoda LFP berukuran mikron dalam rentang $0,8 - 1,3\mu m$ seperti yang ditunjukkan berdasarkan pengujian Particle Size Analyzer (PSA).

Kata kunci : *katoda, kopresipitasi, LFP, olivine, solid state.*

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

THE INFLUENCE OF CALCINATION TEMPERATURE ON LITHIUM IRON PHOSPHATE (LFP) FORMATION BY USING SOLID STATE METHOD

Name : Arum Puspita Sari
NRP : 1110100034
Major : Physics, FMIPA-ITS
Advisor : Dr. Mochamad Zainuri, M. Si

Abstract

Synthesis of cathode material Lithium Iron Phosphate (LFP) has been carried out. The first synthesis of cathode material LFP by using coprecipitation method to form FePO_4 precursor and then to form LFP precursor by using solid state method. The research has been done using raw materials Lithium Carbonate as Li ion, Iron(III) Chloride Hexahydrate as Fe ion, and Di-ammonium Hydrogen Phosphate as phosphate ion. In this research were used various of calcination temperature by 500°C , 550°C , 600°C , and 700°C with holding time for 10 hours. Characterization were done using X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Particle Size Analyzer (PSA), and LCR Two Probe. Analysis of the XRD data were done using software X'Pert High Score Plus (HSP). The result of analysis shown that percentage of olivine fase and electric conductivity were the highest, there were 35% and 0,0769 S/cm made by calnsination temperature 700°C . Particle of material cathode LFP was sized micron in scale 0,8 – 1,3 μm showing by Particle Size Analyzer (PSA) test.

Key word : cathode, coprecipitation, LFP, olivine, solid state.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

**PENGARUH TEMPERATUR KALSINASI PADA
PEMBENTUKAN *LITHIUM IRON PHOSPHATE* (LFP)
DENGAN METODE *SOLID STATE***

TUGAS AKHIR

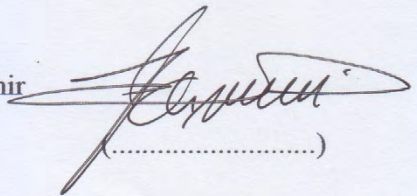
Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Sains
pada
Bidang Fisika Material
Program Studi S-1 Jurusan Fisika
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

ARUM PUSPITA SARI
NRP 1110100034

Disetujui oleh Pembimbing Tugas Akhir

Dr. M. Zainuri, M.Si
NIP. 19640130 199002.1.001



(.....)



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat serta hidayah-Nya, sehingga dapat menyelesaikan Laporan Tugas Akhir sebagai syarat wajib untuk memperoleh gelar keserjanaan pada jurusan Fisika FMIPA ITS dengan judul :

“Pengaruh Temperatur Kalsinasi Pada Pembentukan *Lithium Iron Phosphate (LFP) Dengan Metode Solid State*”

Penulis menyadari bahwa terselesaikannya penyusunan tugas akhir ini tidak terlepas dari bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Ibu dan Ayah tercinta yang telah memberikan semangat, didikan, nasehat, kasih sayang, dan do'a restunya bagi penulis.
2. Bapak Dr. M. Zainuri, M.Si selaku dosen pembimbing tugas akhir yang senantiasa memberikan bimbingan, wawasan, dan motivasi sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir ini.
3. Bapak Dr. rer. nat. Triwikantoro, M.Sc dan Bapak Dr. Mashuri, M.Si selaku dosen penguji yang memberikan banyak masukan dan wawasan dalam ujian Tugas Akhir.
4. Bapak Dr. Yono Hadi P., M. Eng. dan Ibu Dr. Melania Suweni M., M.T., selaku Ketua Jurusan dan Wakil Jurusan Fisika FMIPA ITS yang telah memberikan kemudahan sarana kepada penulis selama kuliah sampai terselesaikannya Tugas Akhir ini.
5. Teman dan sahabat seperjuangan “*Triple D*” : Dessy, Devi, dan Dita terima kasih atas semangat dan perjuangan yang kita lewati dalam menyelesaikan Tugas Akhir ini.

6. Bapak Prof. Drs. Suminar Pratapa, PhDD yang telah memberikan pemahaman mengenai *software High Score Plus* (HSP).
7. Mas Okan yang telah memberikan tutorial menjalankan *software High Score Plus* (HSP).
8. Sepupu tercinta, Mbak Nita yang selalu mendukung dan memberikan fasilitas laptop kepada penulis.
9. Segenap teman-teman Fisika Cosmic 2010 yang telah memberikan *support* terbaik bagi penulis. Terima kasih Cosmic atas pelajaran berharga yang membuat kami menjadi sebuah keluarga.
10. Sahabat tercinta Aprilina, Devi, Fibri, Lita, Riko yang selalu memberikan semangat dan menghibur penulis di saat jenuh.
11. Mbak Aghes, Mbak Linda, Mbak Lita, Mbak Nia yang selalu memberikan masukan dan saran untuk kelancaran tugas akhir penulis.
12. Mbak Lita dan Mbak Devi sebagai rekan tim pembimbingan yang telah banyak memberikan motivasi dan masukan terhadap penulis.
13. Mbak Ira dan Mbak Lisma yang telah memberikan tutorial menjalankan *software RIETICA*.
14. Mbak Gabriella Amanda Gita yang telah membantu penulis dalam menganalisis data penelitian.
15. Mbak Reza dan Mas Lutfi selaku laboran Laboratorium LPPM ITS yang telah banyak membantu penulis selama proses percobaan.
16. Bapak Sholih dan Bapak Hanif selaku laboran Laboratorium Fisika Material yang senantiasa membantu penulis dalam memberikan fasilitas di Laboratorium Fisika Material.
17. Bapak Sukir sebagai laboran laboratorium Fisika Madya yang senantiasa membantu dalam pembuatan alat yang dibutuhkan penulis dalam pengerjaan Tugas Akhir.

18. Mbak Ninit selaku operator *X-Ray Difraktometer* (XRD) dan operator *Scanning Electron Microscopy* (SEM).
19. Mbak Russalia Istiani sebagai laboran Laboratorium Teknik Material tempat penulis menguji sampel hasil penelitian.
20. Laboratorium LPPM ITS ruang basa tempat penulis melakukan penelitian dari awal hingga selesai.
21. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari dalam penyusunan laporan ini masih terdapat kesalahan. Mohon kritik dan saran pembaca guna menyempurnakan laporan ini. Akhir kata semoga laporan Tugas Akhir ini bermanfaat bagi semua pihak. Amiin Ya Rabbal Alamiin.

Surabaya, Juli 2014

Penulis

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
COVER PAGE	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI	xiii
DAFTAR TABEL	xvii
DAFTAR GAMBAR	xix
DAFTAR LAMPIRAN	xxiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Batasan Masalah.....	4
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
1.6 Sistematika Penulisan.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Baterai Ion Lithium	7
2.2 Material Katoda.....	10
2.3 <i>Lithium Iron Phosphate</i> (LFP)	13

2.3.1 <i>Lithium Iron Phosphate</i> tipe NASICON	15
2.3.2 <i>Lithium Iron Phosphate</i> tipe Olivine.....	17
2.4 Bahan Pembentuk <i>Lithium Iron Phosphate</i> (LFP)	20
2.4.1 <i>Lithium Carbonate</i> (Li_2CO_3)	20
2.4.2 <i>Iron(III) Chloride Hexahydrate</i> ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	21
2.4.3 <i>Di-ammonium Hydrogen Phosphate</i> ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	21
2.5 Metode Kopresipitasi	21
2.6 Metode <i>Solid-state reaction</i>	23
BAB III METODOLOGI.....	27
3.1 Bahan.....	27
3.2 Peralatan	27
3.3 Prosedur Sintesis	27
3.3.1 Sintesis Prekursor FePO_4	27
3.3.2 Sintesis <i>Lithium Iron Phosphate</i> (LFP).....	28
3.4 Karakterisasi Bahan Uji.....	28
3.4.1 <i>X-Ray Diffractometer</i> (XRD).....	29
3.4.2 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	30
3.4.3 Uji <i>Particle Size Analyzer</i> (PSA)	31
3.4.4 Uji Konduktivitas Listrik (<i>LCR Two Probe</i>)	32
3.5 Diagram Alir Penelitian.....	34
3.5.1 Sintesis Prekursor FePO_4	34
3.5.2 Sintesis <i>Lithium Iron Phosphate</i> (LFP).....	35
BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN	37
4.1 Hasil Sintesis Material Katoda <i>Lithium Iron Phosphate</i> (LFP)	37
4.2 Analisis Termal pada Prekursor <i>Lithium Iron Phosphate</i> (LFP)	41
4.3 Analisis Fasa berdasarkan Pola Difraksi Sinar-X.....	45
4.3.1 Analisis Kualitatif Pola Difraksi Prekursor FePO_4 dan Prekursor <i>Lithium Iron Phosphate</i> (LFP).....	45
4.3.2 Analisis Kualitatif Pola Difraksi Prekursor <i>Lithium</i> <i>Iron Phosphate</i> (LFP) berdasarkan Variasi	

Temperatur Kalsinasi	47
4.3.3 Analisis Kuantitatif Pola Difraksi <i>Lithium Iron Phosphate</i> (LFP) berdasarkan Variasi Temperatur Kalsinasi.....	50
4.4 Analisis Morfologi dan Ukuran partikel	52
4.5 Analisis Konduktivitas LFP/C/PVDF	57
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	63
5.1 Kesimpulan	63
5.2 Saran.....	63
DAFTAR PUSTAKA	65
LAMPIRAN.....	71
BIOGRAFI PENULIS	95

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Sel satuan pada baterai ion lithium	8
Gambar 2.2	Mekanisme proses <i>charging</i> (a) proses <i>discharging</i> (b) pada sel baterai ion lithium	9
Gambar 2.3	Fenomena konduksi pada material katoda LiFePO_4 selama proses pengisian	11
Gambar 2.4	(a) Struktur NASICON pada material katoda LiCoO_2 (b) Struktur Spinel pada LiMn_2O_4 dan (c) Struktur Olivine pada LiFePO_4	13
Gambar 2.5	Struktur kristal NASICON $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	15
Gambar 2.6	Kurva DTA $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan menggunakan metode <i>solid state</i>	16
Gambar 2.7	Struktur kristal olivine LiFePO_4	18
Gambar 2.8	(a) Struktur kristal FePO_4 (heterosite), (b) Struktur kristal LiFePO_4 (triphylite)	19
Gambar 2.9	Diagram Fasa LiFePO_4 (T = Triphylite), fasa FePO_4 (H = heterosite) dan menunjukkan gabungan larutan padat (D = disordered) dalam sistem eutectoid	19
Gambar 2.10	Perubahan ukuran partikel pada proses pengendapan.....	22
Gambar 2.11	Ilustrasi pergerakan bola dan serbuk dalam ball mill	24

Gambar 3.1	Peralatan XRD di Riset Center ITS	31
Gambar 3.2	Seperangkat peralatan SEM di laboratorium COE (<i>Center of Energy</i>) gedung robotika ITS	31
Gambar 3.3	Peralatan pengujian PSA (<i>Particle Size Analyzer</i>) di laboratorium zat padat, fisika, ITS Surabaya.....	32
Gambar 3.4	Pengukuran konduktivitas listrik	33
Gambar 3.5	Diagram Alir sintesis prekursor FePO ₄	34
Gambar 3.6	Diagram alir sintesis <i>lithium iron phosphate</i> (LFP)	35
Gambar 4.1	Prekursor FePO ₄	38
Gambar 4.2	Prekursor <i>Lithium Iron Phosphat</i> (LFP).....	39
Gambar 4.3	(a) LFP 500°C, 10 jam (b) LFP 550°C, 10 jam (c) LFP 600°C, 10 jam (d) LFP 700°C, 10 jam	40
Gambar 4.4	Grafik DSC-TGA prekursor <i>lithium iron phosphate</i> (LFP).....	42
Gambar 4.5	Kurva TGA prekursor <i>lithium iron phosphate</i> (LFP).....	43
Gambar 4.6	Pola difraksi sinar-X pada prekursor	45
Gambar 4.7	Referensi pola difraksi sinar-X pada prekursor ...	46
Gambar 4.8	Pola difraksi sinar-X pada berbagai temperatur kalsinasi	48
Gambar 4.9	Hubungan antara temperatur kalsinasi terhadap	

	komposisi fasa	51
Gambar 4.10	Persebaran komposisi penyusun LFP menggunakan SEM-EDX	52
Gambar 4.11	Persebaran atom komposisi penyusun LFP secara kuantitatif.....	53
Gambar 4.12	Pengamatan morfologi serbuk yang telah dikalsinasi pada temperatur (a) 500°C (b) 550°C (c) 600°C (d) 700°C dengan SEM.....	54
Gambar 4.13	Grafik hubungan ukuran partikel terhadap variasi temperatur kalsinasi	56
Gambar 4.14	Pelet LFP hasil kalsinasi selama 10 jam pada temperatur (a) 500°C (b) 550°C (c) 600°C (d) 700°C	57
Gambar 4.15	Grafik konduktivitas listrik pada variasi temperatur kalsinasi	58
Gambar 4.16	Grafik hubungan resistansi terhadap konduktivitas listrik pada temperatur 700°C, 10 jam	59
Gambar 4.17	Grafik hubungan prosentase fasa olivine terhadap konduktivitas listrik	60

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Perbandingan karakteristik material katoda.....	12
Tabel 2.2	Koordinat atom, parameter sel dan jarak interatomic dari LiFePO_4 dan FePO_4	20
Tabel 4.1	Hasil analisis termal menggunakan termogravimetri prekursor LFP pada temperatur 26,7-1200°C.....	44
Tabel 4.2	Prosentase fasa dengan menggunakan <i>software High Score Plus</i> (HSP)	50
Tabel 4.3	Hasil pengujian sifat konduktivitas listrik	59

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESIS NANOKOMPOSIT ZnO-Silika DENGAN METODE SONIKASI

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh
Gelar Sarjana Teknik pada Program Studi S-1

Jurusan Teknik Kimia

Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh:

NORMA HAKIM

2311106006

PUSPA KARTIKA PUTRI

2311106013

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng

(Pembimbing I)

2. Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.

(Pembimbing II)

3. Prof. Dr. Ir. Nonot Soewarno, M.Eng

(Penguji I)

4. Dr. Tantular Nurtono, S.T., M.Eng

(Penguji II)

5. Dr. Sri Maschurrah, S.T., M.Eng

(Penguji III)

Surabaya, 3 Februari 2014

BAB I PENDAHULUAN

1. 1 Latar Belakang

Penggunaan peralatan elektronik seperti *handphone*, laptop dan *gadget* lainnya semakin meningkat. Hal ini menyebabkan perlunya peralatan penyimpan energi listrik (baterai) yang efisien, bahan baku mudah diperoleh, ekonomis, ramah lingkungan dan berkapasitas tinggi. Salah satu jenis baterai yang efisien adalah baterai sekunder. Baterai sekunder merupakan piranti penyimpan energi yang dapat mengubah energi kimia menjadi energi listrik melalui proses elektrokimia. Proses elektrokimia ini berlangsung bolak-balik sehingga baterai ini disebut juga baterai isi ulang atau *rechargeable battery* (Linde, 2002).

Baterai sekunder atau *rechargeable battery* memiliki berbagai jenis diantara lain adalah *Pb-acid*, Ni-Mh, Ni-Cd dan Li-ion (baterai ion lithium). Di antara baterai-baterai sekunder tersebut yang paling menonjol adalah baterai Li-ion. Kelebihan baterai ion lithium adalah memiliki *lifecycle* panjang (500-1000 siklus), beda potensial tinggi, densitas energi tinggi dan kapasitas spesifik lebih tinggi dibandingkan dengan baterai sekunder yang lain. Selain itu, baterai ion lithium sudah banyak digunakan sebagai sumber energi untuk peralatan elektronik *portable* bahkan pada mobil listrik (Chew, 2008).

Secara umum, baterai ion lithium terdiri dari tiga komponen utama yaitu elektrolit, anoda dan katoda. Material material elektrolit yang digunakan antara lain adalah *lithium hexafluorophosphat* (LiPF_6). Material elektrolit tersebut berfungsi sebagai media transfer ion. Sementara itu, material anodanya adalah litium karbon dengan kapasitas spesifik hingga 380 mAh/g. Komponen yang terakhir adalah katoda. Material katoda yang digunakan pada baterai ion lithium harus memiliki

kapasitas spesifik yang tinggi dan profil tegangan yang rata. Material katoda juga harus bersifat ionik konduktif dan elektronik konduktif. Hal ini berkaitan dengan peristiwa menerima dan melepas elektron pada proses elektrokimia, sehingga diperlukan material katoda dengan konduktivitas listrik yang tinggi. Konduktivitas listrik yang tinggi merupakan salah satu indikator bahwa material yang digunakan memenuhi persyaratan sebagai bahan baterai.

Beberapa material katoda pada baterai ion litium yang telah disintesis yaitu *lithium mangan oxide* (LiMn_2O_4) (Chew, 2008), *lithium cobalt oxide* (LiCoO_2) (Ritchie, 2001) dan *lithium iron phosphate* (LFP) (Hamid, 2012). Dari ketiganya, LiCoO_2 memiliki kapasitas spesifik tertinggi (220 mAh/g), konduktivitas listrik cukup tinggi yakni 10^{-3} S/cm, namun material ini harganya mahal dan tidak ramah lingkungan karena mengandung logam berat (Ritchie, 2001). Sedangkan untuk material LiMn_2O_4 mudah dibuat, ramah lingkungan dan harga terjangkau namun memiliki kapasitas rendah (110 mAh/g) dan konduktivitas listrik lebih rendah yakni sekitar 10^{-5} S/cm. Dari kelemahan material katoda tersebut, terdapat material katoda yang sedang dikembangkan saat ini yaitu *lithium iron phosphat* atau disebut juga *lithium ferro phosphat* (LFP) yang memiliki keunggulan yaitu biaya pembuatan lebih murah dibandingkan LiCoO_2 dan LiMn_2O_4 karena kelimpahannya di alam, tidak beracun, kapasitas sedang (170 mAh/g), dan ramah lingkungan. Namun kelemahan dari material ini adalah konduktivitas listrik rendah yaitu berorde 10^{-9} S/cm dan difusi ion litium yang lamban. Dua kelemahan tersebut membatasi aplikasi *lithium iron phosphate* (LFP) sebagai material katoda, khususnya pada temperatur rendah dan densitas arus yang tinggi (Padhi, 2012).

Berbagai metode telah dikembangkan untuk membuat *lithium iron phosphate* (LFP), antara lain yaitu metode kopresipitasi (Zhu, 2013), *solid state* (Liu, 2009), *sol-gel* (Choi, 2007), *microwave heating* (Zhou, 2009), *carbothermal reduction* (Kong, 2012), *spray pyrolysis* (Hamid, 2012) dan lain – lain. Dari berbagai

metode tersebut masing – masing memiliki keunggulan dan kelemahan dan metode yang paling mudah dilakukan karena persiapan alat sederhana, variable kontrol mudah yaitu *solid state method*. Dimana *solid state method* merupakan metode pencampuran padatan tanpa menggunakan medium pelarut. Sintesis *solid state* untuk serbuk *lithium iron phosphate* (LFP) dimulai dengan pencampuran dari tiap-tiap prekursor dengan menggunakan ball milling atau teknik lain. Sebagai contoh pada penelitian Li dkk (2009) mampu menghasilkan serbuk *lithium iron phosphate* (LFP) dengan kapasitas listrik sebesar 111 mAh/g dengan menggunakan pencampuran *solid state method* kemudian dikalsinasi dengan temperatur 700°C selama 10 jam dalam lingkungan atmosfer nitrogen (N_2).

Oleh karena itu, pada penelitian ini akan digunakan metode *solid state* dalam pembentukan fasa *lithium iron phosphate* (LFP) dimana sumber ion Li diperoleh dari Li_2CO_3 dan FePO_4 diperoleh dari hasil kopresipitasi antara serbuk $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber ion Fe dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sebagai sumber ion PO_4 . Proses sintesis material katoda dilakukan dalam lingkungan atmosfer nitrogen (N_2) dengan variasi temperatur kalsinasi dan waktu penahanan kalsinasi dibuat tetap untuk mengetahui pengaruhnya terhadap morfologi, fasa dan sifat kelistrikan yang terbentuk pada material katoda *lithium iron phosphate* (LFP). Karakterisasi yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *LCR Two probe*.

1.2 Rumusan Permasalahan

Perumusan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Bagaimana membentuk material katoda *lithium iron phosphate* (LFP) dengan struktur *olivine* melalui mekanisme *solid state* ?
2. Bagaimana membentuk partikel katoda *lithium iron phosphate* (LFP) di dalam orde mikro ?

3. Bagaimana mengidentifikasi sifat kelistrikan berdasarkan pengaruh temperatur kalsinasi ?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah bahan dasar pembentuk *lithium iron phosphate* (LFP) berupa Li_2CO_3 sebagai sumber ion Li, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber ion Fe, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sebagai sumber ion *phosphate*. Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah metode kopresipitasi dan *solid state*. Selain itu digunakan variasi temperatur kalsinasi 500°C , 550°C , 600°C dan 700°C dalam lingkungan atmosfer nitrogen (N_2) dengan waktu penahanan selama 10 jam.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Pembentukan material katoda *lithium iron phosphate* (LFP) dengan struktur *olivine* melalui mekanisme *solid state*.
2. Pembentukan partikel katoda *lithium iron phosphate* (LFP) di dalam orde mikro.
3. Mengidentifikasi sifat kelistrikan berdasarkan pengaruh temperatur kalsinasi.

1.5 Manfaat penelitian

Manfaat yang dapat diberikan melalui pembuatan tugas akhir ini yaitu memberikan informasi mengenai pengaruh temperatur kalsinasi terhadap morfologi, fasa dan sifat kelistrikan pada *lithium iron phosphate* (LFP) yang terbentuk dan memunculkan inovasi baru akan pemanfaatan sebagai material katoda pada baterai ion litium dan kedepannya dapat menunjang teknologi dan rujukan penelitian-penelitian selanjutnya.

1.6 Sistematika Penulisan

Penulisan Tugas Akhir (TA) ini terdiri dari abstrak yang berisi gambaran umum dari penelitian ini. Bab I pendahuluan yang memuat latar belakang, perumusan masalah, tujuan penelitian, manfaat penelitian, serta sistematika penulisan. Bab II tinjauan pustaka berisi tentang dasar-dasar teori yang digunakan sebagai acuan dari penelitian, Bab III metodologi penelitian, Bab IV hasil penelitian dan pembahasannya, dan Bab V kesimpulan dan saran.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Baterai Ion Lithium

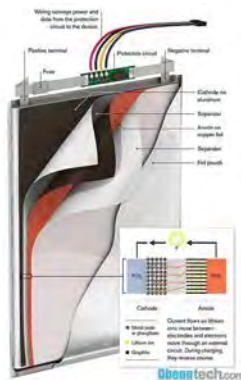
Baterai ion lithium, pertama kali diperkenalkan oleh Sonny pada tahun 1992 yang menjelaskan bahwa baterai ion lithium merupakan jenis baterai sekunder. Baterai sekunder merupakan penyimpan energi listrik yang dapat diisi ulang setelah digunakan (Cheruvally, 2008). Baterai jenis ini disebut juga sebagai 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).

Secara umum, 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).

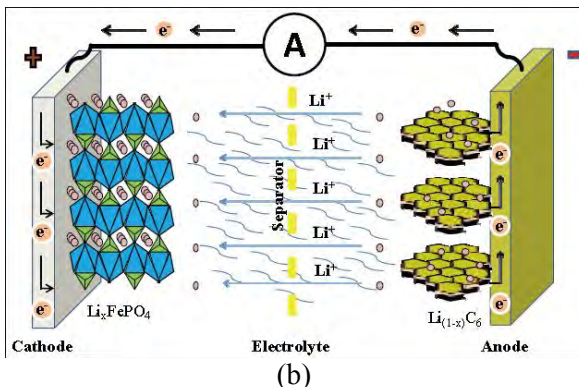
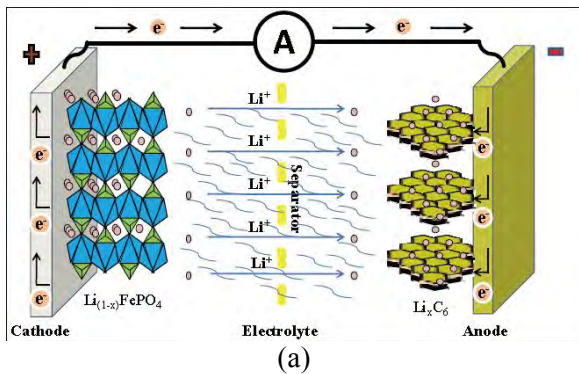
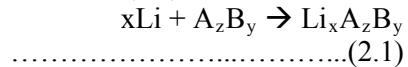
Selain 3 komponen di atas ada satu komponen lain yang perlu diaplikasikan sebagai penjamin faktor keamanan baterai yaitu, komponen separator. Komponen separator berfungsi sebagai barrier antara elektroda untuk menjamin tidak terjadinya hubungan pendek yang bisa menyebabkan kegagalan dalam baterai. Separator 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 pada 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 berbasis 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 x koefisien ion litium per mol A_zB_y tanpa mengalami perubahan besar atau kerusakan dalam struktur kristalnya. Persamaan dasar dari reaksi kimia yang terjadi dalam sel sekunder ditunjukkan pada persamaan (2.1) berikut ini :



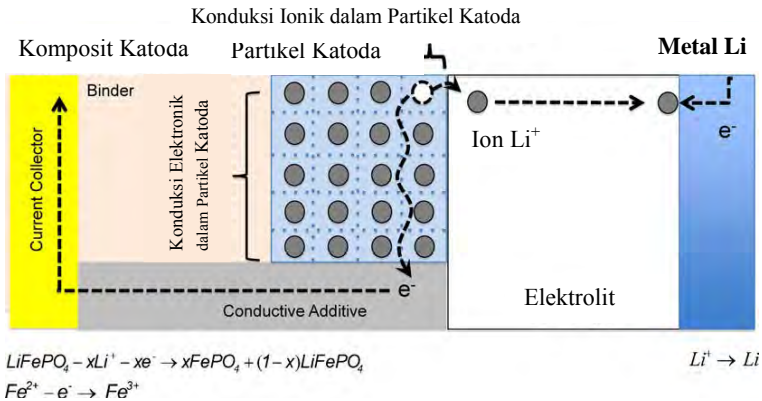
Gambar 2.2 Mekanisme proses *charging* (a) proses *discharging* (b) pada sel baterai ion lithium (Topracki, 2010).

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. 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 Material Katoda

Material katoda merupakan komponen yang penting dalam pembuatan sel baterai khususnya pada baterai ion litium. Dimana material katoda menjadi acuan dalam menghitung kapasitas sel baterai secara teoritik. Untuk setiap berat material katoda, jumlah ion litium yang dilepaskan material katoda saat *charging* dan jumlah ion litium yang kembali waktu tertentu ke material katoda saat *discharging* menggambarkan densitas energi dan densitas power sel baterai. Semakin banyak ion litium yang dipindahkan dari katoda ke anoda maka semakin besar pula densitas sel baterai. Semakin banyak ion litium yang kembali ke katoda dari anoda tiap detiknya, maka semakin besar densitas powernya. Fenomena perpindahan ion ini disebut juga dengan *charge*

transfer atau transfer muatan. Sehingga performa pada sel baterai sangat bergantung pada kondisi transfer muatan atau *charge transfer*. Mekanisme ini berkaitan erat dengan proses difusi dan konduktivitas elektronik serta ionik dari komponen pembentuk sel baterai.



Gambar 2.3 Fenomena konduksi pada material katoda LiFePO_4 selama proses pengisian (Park, 2010).

Berdasarkan Gambar 2.3 terlihat bahwa material katoda tidak hanya bersifat konduktif ionik, namun juga harus bersifat konduktif elektronik. Karena pada saat proses *charging* ion litium akan dilepaskan dari katoda ke anoda melalui elektrolit. Bersamaan dengan itu elektron akan dilepaskan melewati rangkaian luar menuju anoda, hal ini berarti bahwa katoda juga harus bersifat konduktif elektronik. Sehingga diperlukan material katoda dengan konduktivitas listrik yang tinggi. Konduktivitas listrik yang tinggi merupakan salah satu indikator bahwa material yang digunakan memenuhi persyaratan sebagai bahan baterai. Selain itu, material katoda juga harus memiliki profil tegangan yang rata dan kapasitas spesifik yang tinggi. Hal ini berkaitan dengan peristiwa menerima dan melepas elektron pada proses elektrokimia (Park, 2010).

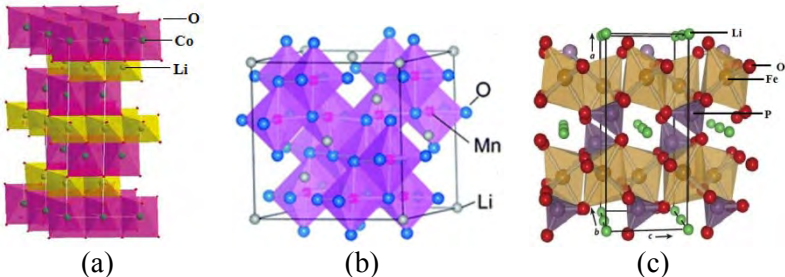
Perkembangan pembuatan material katoda sangat pesat. Sampai saat ini material katoda yang telah disintesis sebagai komponen pada baterai lithium yaitu *lithium mangan oxide* (LiMn_2O_4) (Chew, 2008), *lithium cobalt oxide* (LiCoO_2) (Ritchie, 2001) dan *lithium iron phosphate* atau disebut juga *lithium ferro phospat* (LFP) (Hamid, 2012). *Lithium fero phospat* (LFP) memiliki dua struktur utama yaitu NASICON dan olivine (Kenta, 2007). Dari ketiga material katoda yang telah disintesis di atas, memiliki keunggulan dan kelemahan masing – masing. Berikut perbedaan karakteristik anantara *lithium mangan oxide* (LiMn_2O_4), *lithium cobalt oxide* (LiCoO_2), dan *lithium ferro phospat* (LFP) :

Tabel 2.1 Perbandingan karakteristik material katoda

Material	Struktur	Keunggulan	Kelemahan
LiCoO_2	NASICON	<ul style="list-style-type: none"> • Kapasitas listrik tinggi (220mAh/g) • Konduktivitas elektronik cukup tinggi (10^{-3} S/cm) 	<ul style="list-style-type: none"> • Biaya produksi mahal • Beracun (mengandung logam berat)
LiMn_2O_4	Spinel	<ul style="list-style-type: none"> • Biaya produksi murah • Ramah lingkungan • Konduktivitas elektronik sedang (10^{-5} S/cm) 	<ul style="list-style-type: none"> • Kapasitas listrik rendah (110mAh/g)
LFP	NASICON	<ul style="list-style-type: none"> • Proses sintesis mudah • Ramah lingkungan • Konduktivitas elektronik sedang (10^{-6} S/cm) 	<ul style="list-style-type: none"> • Kapasitas listrik rendah (128,2 mAh/g)
	Olivine	<ul style="list-style-type: none"> • Kapasitas listrik sedang (170mAh/g) • Ramah lingkungan • Biaya produksi lebih murah dibandingkan 	<ul style="list-style-type: none"> • Konduktivitas elektronik rendah (10^{-9} S/cm)

		LiMn_2O_4	
--	--	---------------------------	--

Berikut merupakan Gambar struktur kristal pada masing – masing jenis katoda diatas :



Gambar 2.4 (a) Struktur NASICON pada material katoda LiCoO_2 (Kim, 2012) (b) Struktur Spinel pada LiMn_2O_4 (Kazuhiko, 2013) dan (c) Struktur Olivine pada LiFePO_4 (Tang, 2010).

Berdasarkan Gambar 2.4 terlihat bahwa LiCoO_2 memiliki struktur NASICON, LiMn_2O_4 memiliki struktur spinel dan LiFePO_4 memiliki struktur kristal olivine. Dari ketiga jenis struktur tersebut memiliki peranan yang berbeda pada saat digunakan sebagai material katoda untuk baterai ion lithium. Pada material katoda yang memiliki struktur NASICON (Na-Super Ionic Conductive), ion lithium dapat berinterkalasi dalam 2 arah. Pada struktur spinel ion litium dapat berinterkalasi 3 arah sedangkan pada struktur olivine ion litium berinterkalasi dalam satu arah (Kim, 2012).

2.3 *Lithium Iron Phosphate (LFP)*

Lithium iron phosphate merupakan material katoda baru yang digunakan pada baterai ion litium. LFP ini memiliki dua tipe utama yaitu tipe yang berstruktur NASICON yaitu $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan tipe yang berstruktur olivine yaitu LiFePO_4 . Jika dibandingkan antara $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan LiFePO_4 sebagai material pembentuk katoda menunjukkan bahwa keduanya

memenuhi kriteria sebagai material katoda pada baterai ion litium dimana keduanya memiliki *reversibility* yang baik untuk pasangan redoks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Dalam keadaan oksidasi, ion besi pada LiFePO_4 memiliki bilangan oksidasi 2+ sedangkan pada $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki bilangan oksidasi 3+ (Jugovi, 2009). Kedua senyawa besi ini memiliki keunggulan yaitu biaya fabrikasi rendah, kestabilan termal yang baik, aman, terbentuk dari unsur – unsur yang banyak terdapat di alam, ramah lingkungan, tidak beracun, memberikan densitas energi yang tinggi (Zhang, 2012).

Tipe NASICON $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki kapasitas teoritis sebesar 128,2 mAh/g lebih rendah dari tipe Olivine LiFePO_4 yang secara teoritis memiliki kapasitas sebesar 170 mAh/g (Masquillier, 1998). Namun, tipe NASICON memiliki beberapa keuntungan sebagai berikut :

1. Tipe NASICON memiliki konduktivitas ionik yang relatif baik yang dihasilkan dari ion litium yang terdapat dalam strukturnya (Andersson, 2000).
2. Lebih stabil dibandingkan tipe Olivine.
3. Sintesis $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ lebih mudah dibandingkan LiFePO_4 .
4. Sebagai hasil pasangan redoks $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, 2 mol Li^+ dapat berinterkalasi kedalam 1 mol $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

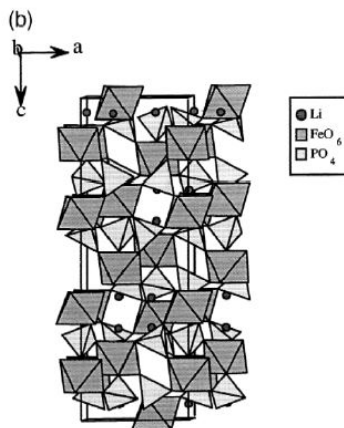
Di sisi lain, meskipun dalam fabrikasi dan karakterisasi pada LiFePO_4 telah banyak dilakukan namun material ini masih jarang digunakan sebagai bahan katoda komersial dalam baterai Li-ion karena:

1. Sintesis LiFePO_4 tidak mudah karena terdapat fase pengotor yang tidak diinginkan, seperti Fe_2O_3 dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ akibat terjadi reaksi oksidasi besi dalam pembuatan produk LiFePO_4 (Cao, 2008).
2. Memiliki konduktivitas ionik dan pergerakan ion difusi ion litium yang rendah (Andersson, 2000).

Berdasarkan penjelasan diatas mengenai keunggulan dari tipe NASICON $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan kelemahan dari tipe olivine LiFePO_4 , Kedua jenis tersebut merupakan material yang sering digunakan sebagai material katoda pada baterai ion litium karena memiliki keunggulan seperti biaya produksi murah, menggunakan bahan dasar yang ramah lingkungan dan tidak mengandung logam berat seperti *colbalt* (Kenta, 2007).

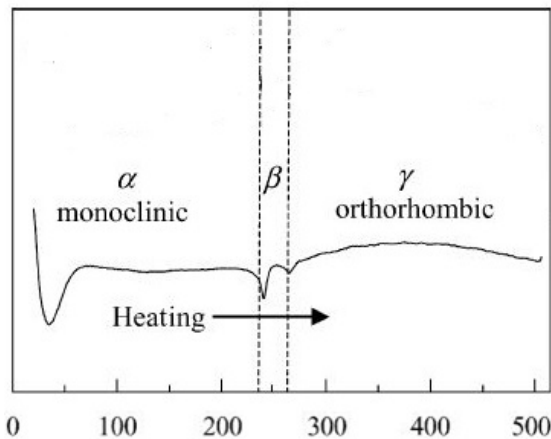
2.3.1 Lithium Iron Phosphate tipe NASICON

Senyawa – senyawa yang termasuk ke dalam tipe NASICON yaitu $\text{A}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ dengan (A = Li, Na dan X = P, As, S). Sehingga $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ sebagai material katoda pada baterai ion litium termasuk ke dalam struktur tipe NASICON (*Na-Super Ionic Conductive*). Dimana untuk struktur tipe NASICON $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ terdiri dari FeO_6 yang berbentuk oktahedra dan PO_4 yang berbentuk tetrahedra dimana setiap FeO_6 oktahedron saling *sharing corner* dengan enam tetrahedra PO_4 dan setiap PO_4 tetrahedron saling *sharing corner* dengan empat FeO_6 oktahedra. Jika ditampilkan dalam bentuk 3 dimensi struktur NASICON pada $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ seperti pada Gambar 2.5 di bawah ini :



Gambar 2.5 Struktur kristal NASICON $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (Andersson, 2000).

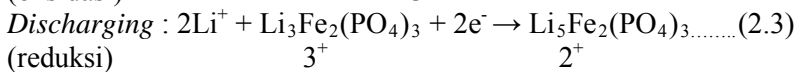
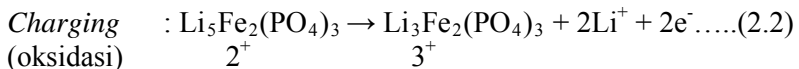
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ termasuk polimorfi karena memiliki tiga fasa yaitu fasa alfa (α) dengan sistem kristal monoclinic dan *space group* $P2_1/n$ yang terbentuk pada saat temperatur rendah, fasa beta (β) dengan sistem kristal monoclinic dan *space group* $P2_1/n$ yang terbentuk pada saat temperatur sedang dan fasa gamma (γ) memiliki sistem kristal *orthorhombic* dengan *space group* $Pcan$ terbentuk pada saat temperatur tinggi. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh karami bahwa fasa alfa (α) terjadi pada temperatur rendah sekitar $10^\circ\text{C} - 240^\circ\text{C}$, fasa beta (β) terjadi pada temperatur sedang sekitar $240^\circ\text{C} - 260^\circ\text{C}$ dan fasa gamma (γ) terjadi pada temperatur rendah sekitar $240^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$. Hal ini ditunjukkan berdasarkan kurva DTA dari hasil sintesis $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ yang telah dilakukan karami dengan menggunakan metode *solid state*.



Gambar 2.6 Kurva DTA $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan menggunakan metode *solid state* (Karami, 2011).

Pada penelitian ini, temperatur kalsinasi yang digunakan dalam rentang $500^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ sehingga dimungkinkan

fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ yang terbentuk adalah fasa gamma (γ). Dalam ilmu *crystallography*, struktur $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ yang berada pada fasa gamma termasuk dalam *space group* Pcan dari sistem kristal *orthorhombic*. Struktur kristal ini memiliki parameter kisi $a = 8,592 \text{ nm}$, $b = 12,129 \text{ nm}$, $c = 8,637 \text{ nm}$, volume unit sel (V) = $900,1 \text{ nm}^3$ dan $Z = 4$. Secara teoritis $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ memiliki kapasitas muatan $128,2 \text{ mAh/g}$, konduktivitas sebesar 10^{-6} S/cm dan *voltage open – circuit* sebesar $2,8 \text{ V}$. Reaksi yang terjadi pada saat proses *charging* dan proses *discharging* untuk $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dalam baterai ion litium yaitu :



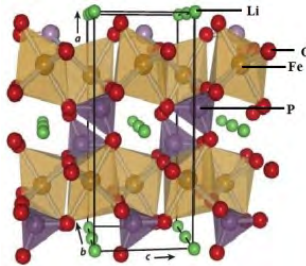
Selama proses *Charging dan Discharging*, fasa $\text{Li}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ berada diantara fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan fasa $\text{Li}_5\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (Morcrette, 2002). Struktur nano $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dapat meningkatkan kemampuan kapasitas menyimpan muatan sehingga dapat meningkatkan performa dari baterai. Biasanya struktur nano $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dapat disintesis melalui proses reaksi *solid state* (Masquillier, 1998), metode hidrotermal (Sato, 2002), sol-gel (Morcrette, 2002) dan lain – lain.

2.3.2 Lithium Iron Phosphate tipe Olivine

LiFePO_4 memiliki struktur berbentuk tipe olivine atau disebut juga dengan triphylite. Struktur olivine terdiri dari FeO_6 yang berbentuk oktahedra dan PO_4 yang berbentuk tetrahedra. Lithium berada pada kisi kosong dekat dengan FeO_6 (Padhi, 2012). Jika ditampilkan dalam bentuk 3 dimensi struktur Olivine pada LiFePO_4 seperti pada Gambar 2.6.

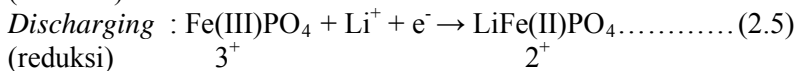
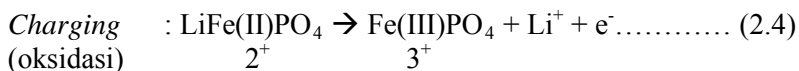
Dalam ilmu *crystallography*, struktur jenis olivine ini termasuk dalam *space group* Pmna dari sistem kristal

orthorhombic. Secara teoritis LiFePO_4 memiliki kapasitas muatan 170 mAh/g, konduktivitas sebesar 10^{-9} S/cm dan *voltage open – circuit* sebesar 3,45 V. Struktur kristal ini memiliki parameter kisi $a = 10.332$ nm, $b = 6.010$ nm, $c = 4.692$ nm, volume unit sel (V) = 291.4 nm³ dan $Z = 4$.



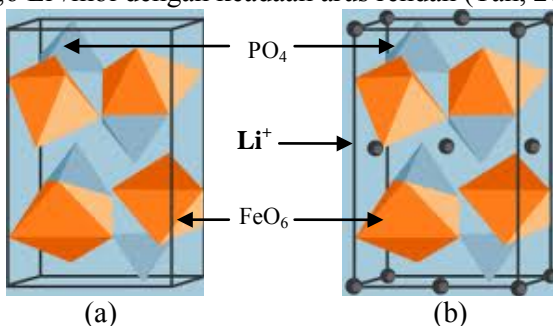
Gambar 2.7 Struktur kristal olivine LiFePO_4 (Tang, 2010).

Struktur PO_4 ini yang membuat fasa LiFePO_4 tetap stabil saat proses pelepasan ion lithium pada interkalasi (Toprakci, 2010). Dalam proses interkalasi, ketika ion lithium meninggalkan katoda melewati elektrolit menuju anoda, maka akan dihasilkan satu bentuk fasa FePO_4 yaitu isostruktural dengan *heterosite*. Pada saat proses pelepasan ion lithium ini tidak terjadi perubahan struktur kristal dari bahan katoda dan anoda. Proses yang terjadi saat interkalasi dan deinterkalasi pada katoda LiFePO_4 adalah sebagai berikut :



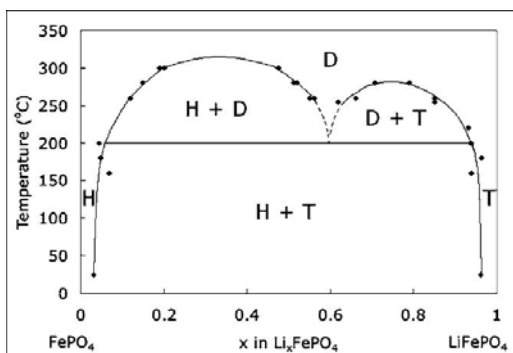
Pada saat pelepasan ion lithium ini terjadi melalui proses *bi-phasic* yang menghasilkan struktur akhir FePO_4 . Struktur FePO_4 ini mengalami penyusutan volume sebesar 6.8% dan kenaikan rapat massa sebesar 2.59% dibandingkan dengan struktur LiFePO_4 sebelumnya. Namun, perubahan ini tidak

terlalu berpengaruh pada katoda dan dikategorikan stabil. Proses penyisipan dan pelepasan ion lithium pada LiFePO_4 terbatas sampai $0,6 \text{ Li}^+/\text{mol}$ dengan keadaan arus rendah (Tan, 2012).



Gambar 2.8 (a) Struktur kristal FePO_4 (heterosite), (b) Struktur kristal LiFePO_4 (triphylite) (Erlangung, 2011).

Seperti yang telah dituliskan sebelumnya bahwa selama proses *charging* dan *discharging*, terdapat campuran 2 fasa pada katoda yaitu fasa triphylite atau olivine dan heterosite (H + T). Struktur kristal antara dua fasa ini dapat dilihat pada Gambar 2.8. Perubahan fasa terjadi pada saat perpindahan dalam batas interfase. Dua fasa T+H menunjukkan $x\text{LiFePO}_4 + (1-x)\text{FePO}_4$, dimana x ($0 < x < 1$) merupakan konsentrasi ion lithium dan keadaan *charge/discharge*.



Gambar 2.9 Diagram Fasa LiFePO_4 (T = Triphylite), fasa FePO_4 (H = heterosite) dan menunjukkan gabungan larutan padat (D = disordered) dalam sistem eutektoid (Erlangung, 2011).

Berdasarkan Gambar 2.9, pada saat pemanasan terjadi perubahan fasa dari gabungan dua fasa (T+H) menjadi larutan padat yang homogen pada temperatur sekitar 200°C melalui hasil *X-ray Diffraction*. Larutan padat (*solid solution*) ini memiliki struktur yang sama yaitu olivine sebagai fasa triphylite dan heterosite, dengan memiliki nilai parameter kisi yang mendekati seperti yang tertera pada Tabel 2.2. Koordinat atom, parameter sel dan jarak interatomic dari LiFePO_4 dihitung dengan menggunakan Rieveld refinement data X-Ray powder diffraction.

Tabel 2.2 Koordinat atom, parameter sel dan jarak interatomic dari LiFePO_4 dan FePO_4 (Erlangung, 2011).

	LiFePO_4				FePO_4			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B (Å ²)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B (Å ²)
	10.3290(3)	6.0065(2)	4.6908(2)		9.8142(2)	5.7893(2)	4.7820(2)	
	x	y	z		x	y	z	
Li	0	0	0	3.1(9)	–	–	–	–
Fe	0.2822(3)	1/4	0.9716(7)	1.7(2)	0.2753(3)	1/4	0.9504(6)	1.3(2)
P	0.0954(5)	1/4	0.4179(12)	2.0(2)	0.0930(5)	1/4	0.3989(12)	1.6(2)
O ₁	0.0946(11)	1/4	0.7403(21)	1.7(4)	0.1153(9)	1/4	0.7107(20)	1.6(4)
O ₂	0.4538(13)	1/4	0.2056(15)	0.6(3)	0.4450(12)	1/4	0.1511(16)	0.2(3)
O ₃	0.1615(8)	0.0521(12)	0.2861(11)	0.9(3)	0.1649(7)	0.0465(11)	0.2520(11)	0.4(2)

2.4 Bahan Pembentuk *Lithium Iron Phosphate* (LFP)

2.4.1 *Lithium Carbonate* (Li_2CO_3)

Karakteristik dari *lithium carbonate* diantaranya adalah serbuk berwarna putih, memiliki titik lebur pada 720°C , densitas sebesar $2,1 \text{ g/cm}^3$, massa molar 73.89 g/mol , terurai pada suhu 1200°C , dan indeks refraksi 1.428. Bersifat *hygroscopis*, mampu menyerap H_2O dari lingkungan, memiliki toksisitas rendah. Kegunaan dalam pembuatan keramik dan gelas, lithium karbonat digunakan sebagai katalis dan sebagai lapisan untuk menyatukan

elektroda, sedangkan dalam medis sebagai anti depresan (Merck, 2013).

2.4.2 *Iron(III) Chloride Hexahydrate (FeCl₃·6H₂O)*

Karakteristik kimia dan fisika dari *iron(III) chloride hexahydrate* diantaranya adalah berbentuk padatan berwarna kuning kecoklatan, dengan titik lebur 37°C, terurai pada temperatur 300°C, larut dalam air dan memiliki daya serap yang kuat, tidak berbau, bulk density berkisar 600 - 1200 kg/m³ memiliki kelarutan dalam air sebesar 920 g/l (20 °C) dan memiliki berat molekul sebesar 270.33 g/mol (Merck, 2013).

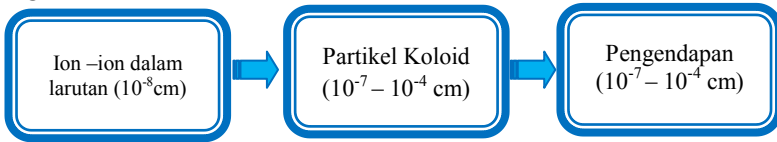
2.4.3 *Di-ammonium Hydrogen Phosphate ((NH₄)₂HPO₄)*

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).

2.5 Metode Kopresipitasi

Metode kopresipitasi merupakan teknik yang digunakan untuk memisahkan analisis dari impuritas - impuritasnya. Aturan umum menyatakan bahwa suatu partikel bulat haruslah berdiameter lebih besar dari 10⁻⁴ cm agar dapat mengendap di dalam larutan sebagai endapan. Partikel pada garis tengah 10⁻⁴ - 10⁻⁷ cm disebut koloid. Metode kopresipitasi (pengendapan) merupakan salah satu jenis teknik fabrikasi dengan cara kimia. Dalam metode basah, garam-garam yang diperlukan sebagai bahan dasar dilarutkan bersama-sama dalam pelarut. Dalam larutan yang sudah diaduk homogen ditambahkan larutan pengendap sedemikian rupa sehingga endapan yang didapatkan mempunyai homogenitas yang tinggi. Homogenitas larutan

ditentukan oleh lamanya bahan bereaksi dan temperatur yang digunakan.



Gambar 2.10 Perubahan ukuran partikel pada proses pengendapan.

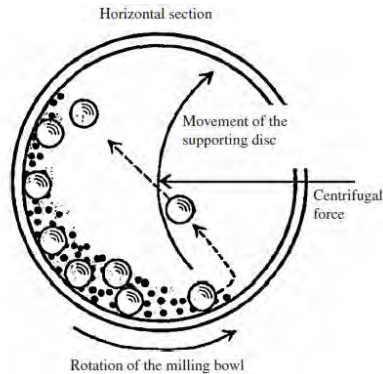
Beberapa zat yang paling umum digunakan sebagai zat pengendap dalam kopresipitasi adalah hidroksida, oksalat, sulfat dan karbonat. Senyawa-senyawa karbonat yang dapat digunakan sebagai bahan pengendap, biasanya digunakan NaOH. Akan tetapi kerugiannya adalah kation-kation Na^+ dapat diabsorpsi oleh endapan hidroksida, sedangkan pencucian untuk membebaskan endapan dari kation-kation ini sangat sulit dilakukan. Oleh karena itu, penggunaan NH_4OH lebih menguntungkan karena sisa NH_4OH yang mengotori endapan dapat dihilangkan dengan jalan memanaskan endapan pada temperatur rendah.

Penggunaan metode kopresipitasi memiliki keunggulan dibandingkan dengan metode konvensional yang lain, yaitu: tingkat kemurnian yang tinggi, proses pengendapannya sangat sederhana sehingga memudahkan dalam pemisahannya pada temperatur rendah, waktu yang dibutuhkan relatif cepat serta dengan peralatan yang sederhana, dan membutuhkan biaya yang relatif murah. Kelarutan zat diharapkan dapat melewati masa larutan jenuh dimana konsentrasi zat terlarut lebih besar dibandingkan keadaan kesetimbangan sistem yang akan menghasilkan pembentuk inti kristal. Proses ini memungkinkan untuk menghasilkan serbuk dengan ukuran kristal (Kamariyah, 2007).

2.6 Metode *Solid-state reaction*

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 atau $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber ion Li, $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ atau $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ sebagai sumber ion Fe, and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ atau $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 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 2.11.



Gambar 2.11 Ilustrasi pergerakan bola dan serbuk dalam ball mill (Basu, 2011).

Berdasarkan Gambar 2.11 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 alkohol, 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).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III METODOLOGI

3.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu Besi(III) klorida heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (*merck*), di-Amonium hidrogen fosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (*merck*), Lithium karbonat (Li_2CO_3) (*merck*), larutan Ammonium Hidroksida (NH_4OH) (*merck*), alkohol, gas nitrogen (N_2) dan aquades.

3.2 Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beker 1000 mL, labu ukur 250 mL, gelas ukur, pipet, spatula kaca dan besi, pH *paper*, corong *buchner*, termometer, kertas saring, mortar, ball mill, timbangan digital (*digital balance*), pengaduk magnet (*stirring magnetic*), *crucible*, oven, *furnace*, *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *LCR Two Probe*.

3.3 Prosedur Sintesis

3.3.1 Sintesis Prekursor FePO_4

Proses pertama yaitu pelarutan serbuk $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dalam air destilasi (aquades) secara terpisah sehingga menghasilkan masing – masing larutan 0,1M. Selanjutnya, larutan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1M) dan larutan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,1M) dicampurkan secara bersamaan dengan dilakukan pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 1 jam pada temperatur 60°C . Dalam proses pencampuran kedua larutan tersebut akan dihasilkan endapan berwarna kuning pucat. Kemudian dititrasi dengan penambahan larutan NH_4OH sedikit demi sedikit sampai tercapai pH larutan prekursor yang

diinginkan yaitu pH 2-5. Kemudian larutan prekursor diaduk menggunakan *magnetic bar* selama 30 menit. Setelah itu dilakukan penyaringan endapan yang terbentuk. Setelah disaring endapan yang terbentuk dicuci dengan menggunakan air destilasi (aquades) sampai pH netral atau sama dengan 7 dan dilakukan proses pengeringan dalam oven dengan suhu sebesar 110°C selama 24 jam.

3.3.2 Sintesis *Lithium Iron Phosphate* (LFP)

Proses awal dalam sintesis prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) yaitu dilakukan pencampuran antara serbuk prekursor FePO_4 dengan serbuk Li_2CO_3 dengan menggunakan *ball milling*. Berdasarkan stokiometri, perbandingan mol antara FePO_4 dengan Li_2CO_3 yang digunakan yaitu 2:1. Selanjutnya dilakukan proses milling dengan menggunakan zirkonia *ball milling*. Perbandingan massa serbuk dengan bola zirkonia adalah 1 : 5. *Milling* dilakukan secara *wet milling* dengan alkohol sebagai media pencampurnya dengan kecepatan 300 rpm selama 3 jam dan dikeringkan pada temperatur 110°C selama 24 jam. Dari proses *ball milling* didapatkan prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) yang kemudian diuji DSC/TGA untuk menentukan temperatur kalsinasi yang digunakan.

Selanjutnya dilakukan proses kalsinasi berdasarkan temperatur yang ditentukan dari hasil analisis termal dengan menggunakan pengujian DSC/TGA. Prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) dipanaskan dengan menggunakan tube furnace selama 10 jam dalam lingkungan atmosfer nitrogen (N_2) pada variasi temperatur 500°C, 550°C, 600°C dan 700°C. Selanjutnya serbuk prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) dikarakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Particle Size Analyzer* (PSA), dan *LCR Two Probe*.

3.4 Karakterisasi Bahan Uji

Karakterisasi material pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk identifikasi fasa, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk identifikasi mikrostruktur, *Particle Size Analyzer* (PSA) untuk mengidentifikasi ukuran rata – rata partikel dan *LCR Two Probe* untuk identifikasi sifat listrik.

3.4.1 *X-Ray Diffractometer* (XRD)

Pengujian dengan XRD pada penelitian ini dilakukan untuk mengidentifikasi fasa yang terbentuk dari hasil sintesis (analisa kualitatif) dan untuk mengetahui komposisi fasa yang terbentuk dengan menggunakan *software High Score Plus* (HSP) (analisa kuantitatif). Sumber yang digunakan dalam pengujian ini yaitu sinar-X. Dimana sinar-X merupakan radiasi gelombang elektromagnetik transversal dengan daerah panjang gelombang 0,1–1000 Å yang terdiri dari partikel tidak bermuatan (Beiser, 1995). Sinar-X dapat terbentuk bilamana suatu logam sasaran ditembak dengan berkas elektron berenergi tinggi. Dalam eksperimen digunakan sinar-X yang monokromatis. Kristal akan memberikan hamburan yang kuat jika arah bidang kristal terhadap berkas sinar-X (sudut θ) memenuhi persamaan Bragg, seperti ditunjukkan dalam persamaan 3.1 (Callister, 2003).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \dots\dots\dots (3.1)$$

dengan:

n = orde (0,1, 2, 3,...),

λ = panjang gelombang sinar-X yang digunakan,

d = jarak antar bidang kristal,

θ = sudut sinar datang.

Pada pengujian ini, digunakan peralatan difraksi sinar-X tipe Philips X³Pert MPD (*Multi Purpose Diffractometer*) di

Laboratorium Difraksi Sinar-X *Research Center* LPPM ITS Surabaya. Pengukuran ini akan dilakukan pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA dengan menggunakan target Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Pengukuran dilakukan pada *scanning step* $0,02^\circ$ dan sudut 2θ antara 15° hingga 65° . Berikut gambar peralatan yang digunakan dalam pengujian XRD :



Gambar 3.1 Peralatan XRD di Riset Center ITS.

3.4.2 *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

SEM (*Scanning Electron Microscope*) adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambar profil permukaan benda. Prinsip kerja SEM adalah menembakkan berkas elektron berenergi tinggi pada permukaan benda. Permukaan benda yang dikenai berkas akan memantulkan kembali berkas tersebut atau menghasilkan elektron sekunder ke segala arah. Pantulan elektron-elektron sekunder, elektron-elektron terhambur dan radiasi sinar-X karakteristik akan memberikan informasi tentang keadaan sampel seperti bentuk permukaan (topografi) dan komposisi kimia yang

terkandung dalam material apabila dihubungkan dengan alat EDX (*Energy Dispersive X-Ray*).



Gambar 3.2 Seperangkat peralatan SEM di laboratorium COE (*Center of Energy*) gedung robotika ITS Surabaya.

3.4.3 Uji *Particle Size Analyzer* (PSA)

Karakterisasi menggunakan PSA digunakan untuk menentukan ukuran rata-rata partikel *lithium iron phosphate* (LFP). PSA (*Particle Size Analyzer*) menggunakan metode *Dinamyc Light Scattering* (DLS) yang memanfaatkan hamburan inframerah. Hamburan inframerah ditembakkan oleh alat terhadap sampel sehingga sampel akan bereaksi menghasilkan gerak Brown (gerak acak dari partikel yang sangat kecil dalam cairan akibat dari benturan dengan molekul-molekul yang ada dalam zat cair). Gerak inilah yang kemudian di analisis oleh alat, semakin kecil ukuran molekul maka akan semakin cepat gerakannya (Malvern Instrumen Limited, 2012).

Pengujian PSA dilakukan dengan menggunakan metode basah dimana metode ini menggunakan media pendispersi untuk mendispersikan material uji. Hal ini dikarenakan partikel didispersikan ke dalam media sehingga partikel tidak saling beraglomerasi (menggumpal). Dengan demikian ukuran partikel

yang terukur adalah ukuran dari *single particle*. Selain itu hasil pengukuran dalam bentuk distribusi, sehingga hasil pengukuran dapat diasumsikan sudah menggambarkan keseluruhan kondisi sampel.

Keunggulan penggunaan *Particle Size Analyzer* (PSA) untuk mengetahui ukuran partikel:

1. Lebih akurat. Pengukuran partikel dengan menggunakan PSA lebih akurat jika dibandingkan dengan pengukuran partikel dengan alat lain seperti SEM. Hal ini dikarenakan partikel didispersikan ke dalam media sehingga ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle*.
2. Hasil pengukuran dalam bentuk distribusi, sehingga dapat menggambarkan keseluruhan kondisi sample.
3. Rentang pengukuran dari 0,6 nanometer hingga 7 mikrometer.



Gambar 3.3 Peralatan pengujian PSA (*Particle Size Analyzer*) di laboratorium zat padat, fisika, ITS Surabaya.

3.4.4 Uji Konduktivitas Listrik (*LCR Two Probe*)

Pengujian Konduktivitas Listrik dilakukan di BATAN Serpong dengan menggunakan LCR meter HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER. LCR merupakan alat yang digunakan untuk mengukur tentang sifat bahan yang meliputi induktansi, kapasitansi dan konduktansi terhadap fungsi frekuensi. Frekuensi yang digunakan pada penelitian ini adalah 1 Hz - 100.000 Hz

dengan tegangan 1 V. Metode yang digunakan dalam pengukuran ini yaitu *Two Probe*. Nilai konduktivitas dapat dihitung melalui persamaan 3.2.

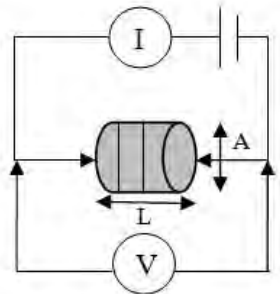
$$\sigma = G \times \frac{L}{A} \dots\dots\dots(3.2)$$

Dimana σ = Konduktivitas sampel S/cm

G = Konduktansi (S)

A = luas sampel (cm²)

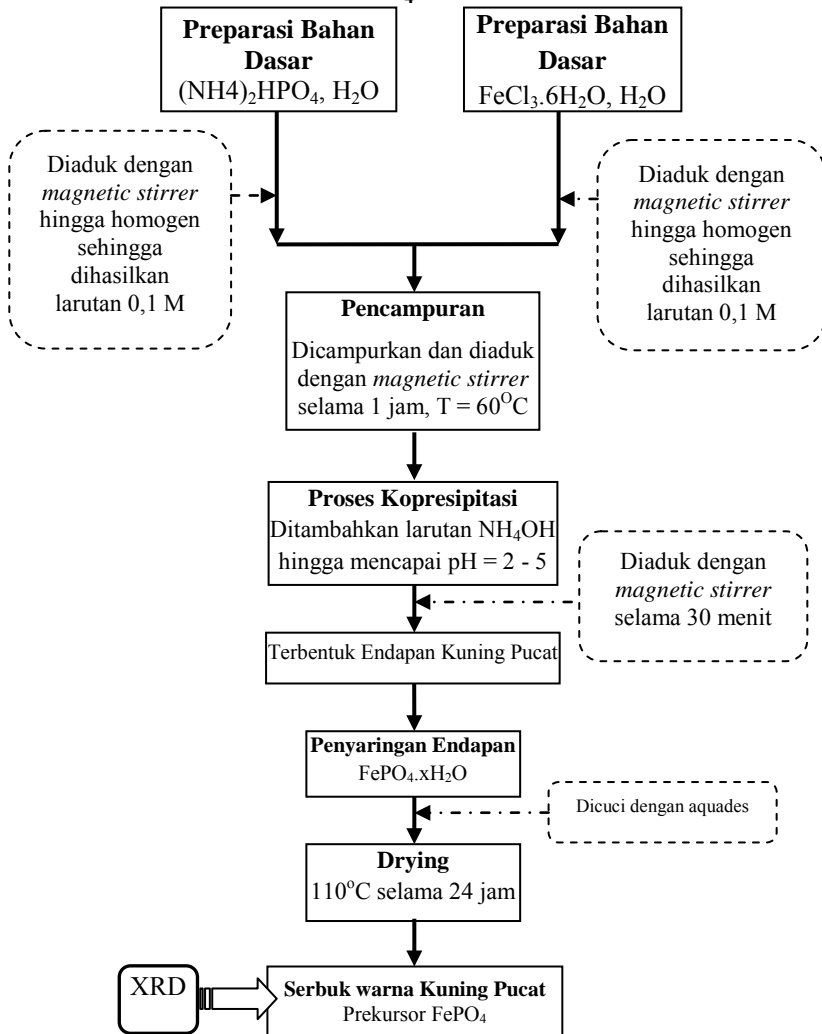
L = tebal sampel (cm)



Gambar 3.4 Pengukuran konduktivitas listrik.

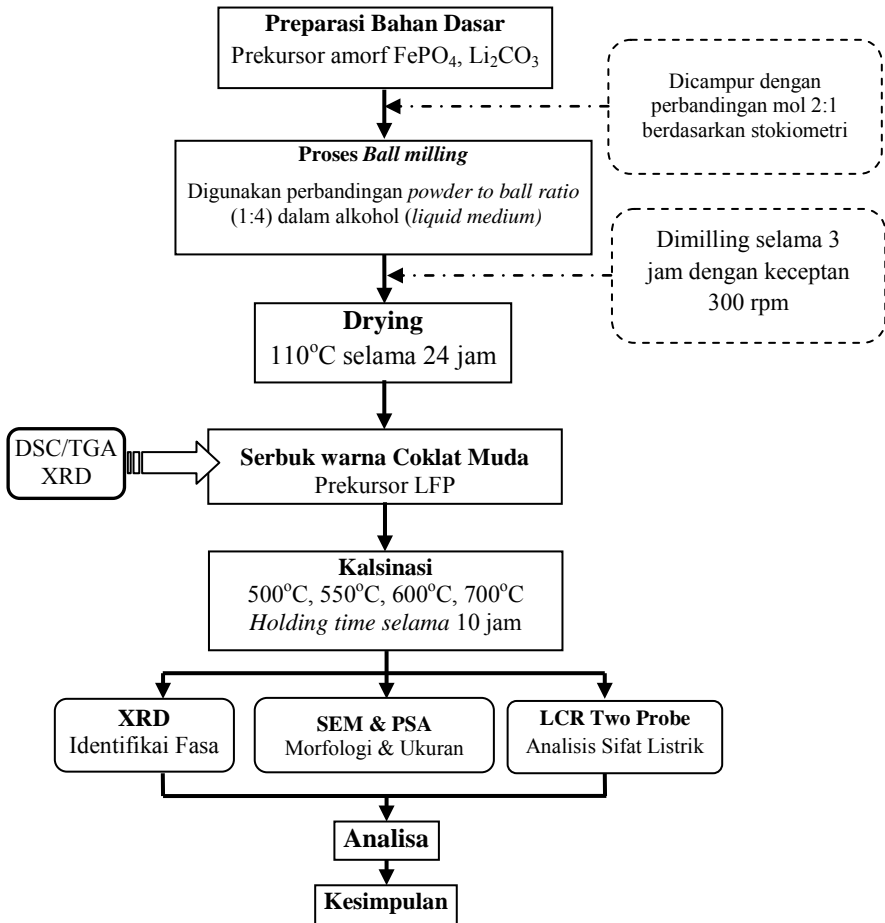
3.5 Diagram Alir Penelitian

3.5.1 Sintesis Prekursor FePO_4



Gambar 3.5 Diagram alir sintesis prekursor FePO_4 .

3.5.2 Sintesis *Lithium Iron Phosphate* (LFP)



Gambar 3.6 Diagram alir sintesis prekursor *lithium iron phosphate* (LFP).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Sintesis Material Katoda *Lithium Iron Phosphate* (LFP)

Tujuan utama pada penelitian ini adalah membentuk material katoda *lithium iron phosphate* (LFP) yang diharapkan memiliki struktur fase olivine, dimana pembentukan prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) diawali dengan pembentukan prekursor FePO_4 dengan menggunakan metode kopresipitasi. Metode ini merupakan salah satu proses kimia basah (*wet chemistry*) yang banyak digunakan untuk mendapatkan ukuran partikel yang sangat halus dan memiliki keunggulan seperti tingkat kemurnian yang tinggi, proses pengendapannya sangat sederhana sehingga mudah dalam pemisahannya pada temperatur rendah, waktu yang dibutuhkan relatif cepat, peralatan yang digunakan sederhana serta membutuhkan biaya yang relatif murah (Kamariyah, 2007).

Pada pembuatan prekursor FePO_4 ini, digunakan bahan prekursor ion Fe dari serbuk besi(III) klorida heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), prekursor ion PO_4 (*phosphate*) dari serbuk di-Amonium hidrogen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) yang masing – masing bahan prekursor dilarutkan secara terpisah sebesar 0,1 M dalam aquades dengan menggunakan *magnetic stirrer* sampai terlihat bening tanpa terdapat endapan didalamnya. Selanjutnya setelah terlarut secara terpisah, kedua larutan tersebut dicampurkan secara bersamaan dengan diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Kemudian dititrasi dengan menggunakan larutan NH_4OH . Larutan NH_4OH ini menyebabkan terjadinya proses hidrolisis sehingga terjadi reaksi reduksi oksidasi sehingga membentuk endapan dan air. Kemudian sampel dibiarkan mengendap beberapa saat, setelah itu disaring dengan menggunakan kertas saring dan dicuci dengan aquades sampai $\text{pH} = 7$ atau netral. Proses pencucian ini bertujuan untuk menghilangkan sisa endapan garam saat proses kopresipitasi menggunakan NH_4OH tanpa menghilangkan kandungan *Iron*

phosphate (FePO_4). Endapan yang diperoleh dikeringkan pada temperatur 110°C selama 24 jam untuk mendapatkan serbuk prekursor FePO_4 . Proses pengeringan pada suhu 110°C selama 24 jam ini bertujuan untuk menghilangkan sisa Cl dan mengurangi kandungan air yang masih terdapat dalam endapan. Serbuk yang dihasilkan dengan menggunakan metode kopresipitasi yaitu berwarna kuning pucat seperti pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Prekursor FePO_4 .

Setelah mendapatkan prekursor FePO_4 , tahap selanjutnya dilakukan proses pencampuran dengan menggunakan metode *solid state reaction* antara serbuk prekursor FePO_4 dengan serbuk Li_2CO_3 sebagai sumber ion litium. Metode *solid state* dilakukan dengan menggunakan proses *milling* menggunakan alat *ball milling* dimana *grinding ball* sebagai bola-bola yang memberikan beban dinamis agar material menjadi serbuk. *Proses milling* dilakukan agar ukuran partikel tereduksi dan meningkatkan *surface area* spesifik.

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 300 rpm. Agar *milling* terjadi secara efektif digunakan kecepatan kritis dimana kecepatan tersebut disesuaikan dengan diameter *ball*. 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).

Bola yang digunakan pada *milling* adalah bola-bola zirkonia yang digunakan untuk memberikan beban berulang pada proses *milling*. Pemberian beban berulang menyebabkan material mengalami deformasi plastis sehingga ukuran material tereduksi. Zirkonia merupakan material yang memiliki densitas tinggi yaitu $5,7 \text{ gr/cm}^3$ dimana nilai tersebut diatas densitas *lithium iron phosphate* (LFP) $3,6 \text{ gr/cm}^3$. Sehingga digunakan bola zirkonia agar bola yang digunakan pada *milling* tidak ikut tergerus. Bola zirkonia yang digunakan berdiameter 1 cm dengan massa 3,3217 gr. Perbandingan massa serbuk dengan bola yaitu 1:5 dimana angka ini diatas *powder to ball ratio* (PBR) yang ideal yaitu 1:4. Penggunaan nilai ini dimaksudkan agar terjadi reduksi ukuran secara maksimal.

Milling dilakukan dengan cara *wet milling* dengan alkohol 96% sebagai media pencampurnya. *Wet milling* dilakukan karena prekursor yang terbentuk melalui proses *milling* adalah serbuk sehingga mencegah terhamburnya partikel yang menyebabkan kurang efektifnya proses *milling*. Proses *milling* serbuk Li_2CO_3 dan serbuk prekursor FePO_4 dilakukan dengan kecepatan 300 rpm selama 3 jam. Selanjutnya, prekursor dikeringkan pada temperatur 110°C selama 24 jam. Hal ini bertujuan untuk mengurangi kandungan air dan alkohol yang terkandung didalamnya. Serbuk yang dihasilkan dari proses *milling* yaitu berwarna coklat muda seperti pada Gambar 4.2.

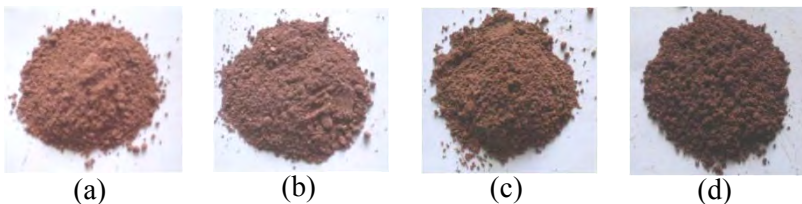


Gambar 4.2 Prekursor *lithium iron phosphate* (LFP).

Setelah material prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) diperoleh melalui proses *ball milling* dilanjutkan dengan proses kalsinasi. Proses kalsinasi bertujuan untuk mendapatkan serbuk dengan distribusi ukuran serbuk yang sebarannya sempit disamping mempunyai komposisi dan kemurnian yang spesifik (Suasmoro, 2000). Temperatur kalsinasi ditentukan berdasarkan analisis termal pada bahan prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) dengan menggunakan DSC/TGA. Dimana data tersebut dapat menginfokan secara penyerapan massa dan penyerapan atau pelepasan kalori pada saat fasa – fasa stabil dan metastabil yang terkandung di dalam prekursor.

Berdasarkan identifikasi perilaku termal ditentukan puncak – puncak koordinat temperatur – termeperatur yang diperkirakan atau diprediksi sebagai temperatur pembentukan fasa – fasa yang dikehendaki dengan waktu penahanan yang sama yaitu 10 jam dengan dialirkan gas inert berupa gas nitrogen. Hal ini bertujuan agar pada saat proses kalsinasi tidak terjadi reaksi oksidasi terhadap sampel karena gas nitrogen merupakan gas yang stabil sehingga tidak mudah bereaksi terhadap sampel.

Pada penelitian ini ditentukan variasi temperatur kalsinasi dalam rentang 500 - 700°C yang bertujuan untuk memperoleh fasa olivine dari bahan prekursor *lithium iron phosphate* (LFP). Hasil dari proses kalsinasi dapat dilihat pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 (a) LFP 500°C, 10 jam (b) LFP 550°C, 10 jam (c) LFP 600°C, 10 jam (d) LFP 700°C, 10 jam.

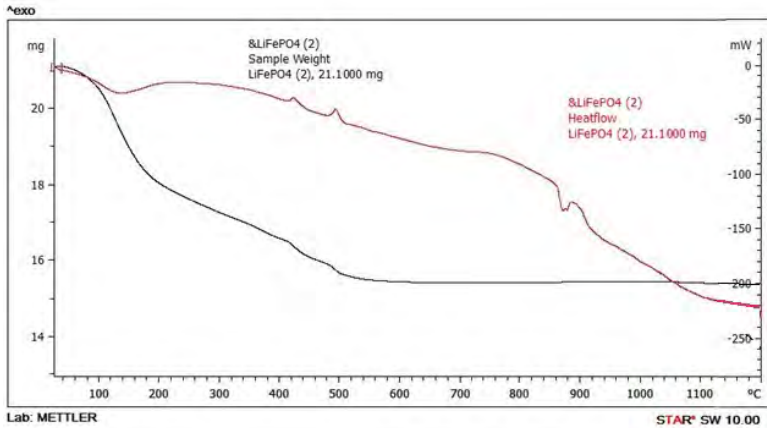
Secara makroskopis, pada Gambar 4.3 terlihat adanya perubahan warna pada serbuk prekursor dari berbagai variasi

temperatur kalsinasi. Dimana semakin besar temperatur kalsinasi yang diberikan pada prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) semakin gelap warna yang dihasilkan. Hal ini mengindikasikan adanya perubahan fasa yang terjadi pada tiap variasi temperatur. Pada penelitian sebelumnya, dengan menggunakan temperatur diatas 500°C akan terbentuk fasa olivine. Hal tersebut dinyatakan oleh bin kong yang telah berhasil mensintesis *lithium iron phosphate* (LFP) dalam fasa olivine dengan menggunakan metode *carbothermal reduction*. Untuk mengetahui adanya perubahan fasa dapat diidentifikasi lebih lanjut menggunakan pengujian difraksi sinar-X yang bertujuan untuk mengetahui karakteristik material baik secara kuantitatif dan maupun kualitatif berdasarkan data difraksi sinar-X (Rietveld, 1969).

4.2 Analisis Termal pada Prekursor *Lithium Iron Phosphate* (LFP)

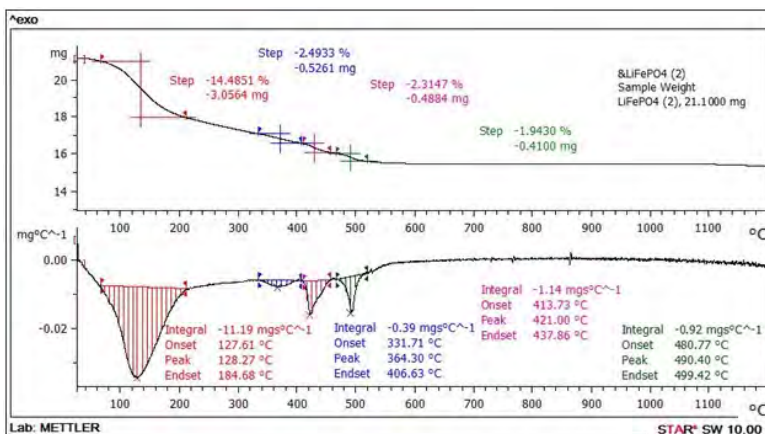
Pembentukan fasa olivine pada prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) sebagai bahan dasar dari material katoda pada baterai ion litium, sangat bergantung dari ketepatan temperatur kalsinasi yang diberikan pada bahan prekursor. Untuk mengetahui temperatur kalsinasi yang digunakan, perlu dilakukan analisis termal pada bahan prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) dengan menggunakan DSC/TGA. Selain untuk menentukan temperatur kalsinasi, dengan analisis termal dapat pula mengetahui pengaruh perubahan temperatur terhadap fenomena fisis yang terjadi pada sampel baik berdasarkan sifat termodinamikanya maupun menurut pengurangan massa yang terjadi.

Berdasarkan pengujian DSC/TGA dengan rentang temperatur 26,7°C hingga 1200°C, laju pemanasan 10°C/menit dan massa awal sampel prekursor LiFePO_4 adalah 21,1 mg, diperoleh grafik DSC/TGA yang ditunjukkan pada Gambar 4.4, dimana grafik berwarna merah merupakan grafik DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), dan grafik berwarna hitam merupakan grafik TGA (*Thermogravimetric Analysis*).



Gambar 4.4 Grafik DSC-TGA prekursor *lithium iron phosphate* (LFP).

Analisis pada grafik DSC memberikan informasi mengenai peristiwa atau reaksi kimia yang terjadi pada sampel ketika temperatur meningkat. Pada grafik DSC nampak perubahan bentuk puncak yang mengindikasikan terjadinya reaksi endotermik atau reaksi eksotermik. Reaksi endotermik merupakan reaksi yang membutuhkan energi dari luar yang ditunjukkan dengan adanya puncak yang mengarah ke bawah sedangkan reaksi eksotermik merupakan reaksi yang melepaskan energi oleh sistem yang ditunjukkan dengan adanya puncak yang mengarah ke atas. Sedangkan analisis TGA memberikan informasi mengenai pengurangan massa yang terjadi pada sampel terhadap perubahan temperatur yang diberikan (Wiley, 2008). Secara umum, terjadinya penurunan massa pada sampel mengindikasikan terjadinya proses penguraian atau reaksi kimia yang dapat menunjukkan temperatur terjadinya transformasi fasa, ataupun terbentuknya fasa kristalin baru. Berikut Gambar grafik TGA yang ditunjukkan pada Gambar 4.5 di bawah ini :



Gambar 4.5 Kurva TGA prekursor *lithium iron phosphate* (LFP).

Berdasarkan Gambar 4.5 menunjukkan bahwa terjadi empat kali penurunan massa yang cukup signifikan pada pemanasan pada rentang temperatur 26,7-1200°C. Penurunan massa pertama terjadi pada temperatur sekitar 50°-205°C sebesar 14,4851 % dengan kecepatan pengurangan massa berdasarkan temperturnya sebesar 11,19 mgs/°C. Pengurangan massa ini disebabkan karena menguapnya molekul air yang secara alami terserap oleh serbuk prekursor *lithium iron phosphate* (LFP). Selanjutnya pada temperatur 340°-405°C terjadi pengurangan massa sebesar 2,4933% dengan kecepatan pengurangan massa 0,39 mgs/°C. Pada suhu 405°-460°C terjadi pengurangan massa sebesar 2,3147% dengan kecepatan pengurangan massa 1,14 mgs/°C. Pada suhu 460°-520°C terjadi pengurangan massa sebesar 1,9430% dengan kecepatan pengurangan massa 0,92 mgs/°C. Ketiga pengurangan massa ini terjadi karena hilangnya Cl dari proses penggaraman.

Selain itu, pada Gambar 4.5 memberikan informasi nilai temperatur *Onset*, temperatur *Enset* dan temperatur *Peak*. Dimana temperatur *Onset* mengindikasikan awal terjadinya reaksi endotermik dan penguraian atau dekomposisi fasa tertentu pada sampel tersebut. Sedangkan temperatur *Endset* merupakan akhir

terjadinya reaksi, dan temperatur *Peak* adalah puncak terjadinya reaksi kimia tertentu (Foreman, 1998). Berikut nilai temperatur *Onset*, temperatur *Enset* dan temperatur *Peak* yang ditunjukkan pada Tabel 4.1 sebagai berikut :

Tabel 4.1 Hasil analisis termal menggunakan termogravimetri prekursor LFP pada temperatur 26,7-1200°C.

T onset (°C)	T peak (°C)	T endset (°C)	Δm (mg)
127,61	128,27	184,68	3,0564
331,71	364,30	406,63	0,5261
413,73	421,00	437,86	0,4884
480,77	490,40	499,82	0,4100

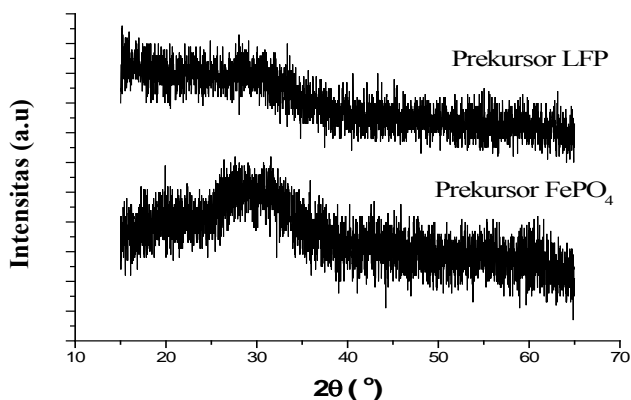
Pada Gambar 4.5 saat temperatur diatas 500°C yaitu sekitar rentang 500°C – 1200°C mengalami keadaan yang relatif rata atau stabil dimana tidak terjadi pengurangan massa pada temperatur. Hal ini menunjukkan tidak adanya lagi transformasi fasa atau perubahan fasa. Didukung pula pada grafik berwarna merah (Gambar 4.4) terjadi reaksi eksotermik pada temperatur sekitar 400°C, 500°C, 900°C, sedangkan pada temperatur 890°C terjadi reaksi endotermik. Berdasarkan analisis tersebut digunakan temperatur kalsinasi rentang 500°C - 700°C, karena pada rentang tersebut merupakan rentang dibawah titik leleh dari Li_2CO_3 sebesar 720°C. Dimana Li_2CO_3 merupakan salah satu bahan pembentuk prekursor LFP yang digunakan sebagai sumber ion litium. Temperatur 900°C tidak dipilih menjadi temperatur kalsinasi karena berada diatas titik leleh Li_2CO_3 , meskipun pada temperatur ini terjadi reaksi eksotermik yang mengindikasikan adanya transformasi fasa. Hal ini juga dibuktikan berdasarkan eksperimen yang telah dilakukan proses kalsinasi pada temperatur 900°C selama 10 jam. Hasil eksperimen tersebut menunjukkan bahwa sampel berubah wujud dari padatan (serbuk) menjadi cair (lelehan). Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan variasi temperatur yaitu 500°C ,550°C ,600°C dan 700°C.

4.3 Analisis Fasa berdasarkan Pola Difraksi Sinar-X

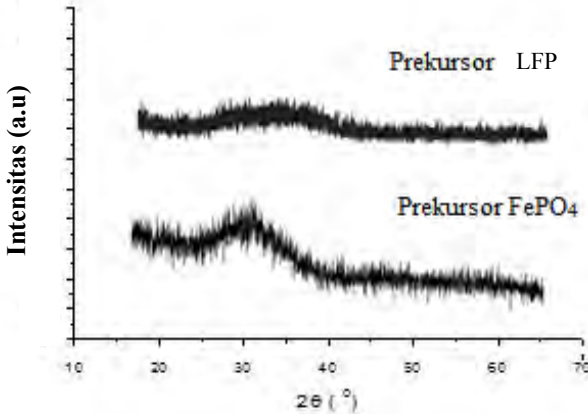
4.3.1 Analisis Kualitatif Pola Difraksi Prekursor FePO_4 dan Prekursor *Lithium Iron Phosphate* (LFP)

Berdasarkan analisis temperatur terhadap fenomena pengurangan massa pada bahan prekursor *lithium iron phosphate* (LFP), banyak aspek yang dapat dianalisis. Salah satunya adalah pembentukan fasa-fasa metal oksida yang sesuai dengan yang diinginkan. Untuk mengidentifikasi fasa tersebut digunakan alat *X-Ray Diffractometer* (XRD) untuk memperoleh puncak difraksinya agar dapat diidentifikasi baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Pengukuran ini dilakukan pada rentang sudut antara 15° - 65° karena berdasarkan penelitian sebelumnya (Lin, 2012) bahwa fasa-fasa oksida dari lithium terbentuk pada jangkauan tersebut. Untuk mengidentifikasi fasa apa saja yang terbentuk setelah proses kalsinasi, dilakukan terlebih dahulu identifikasi fasa dari pola difraksi yang dihasilkan dari bahan prekursor.

Berdasarkan pola difraksi yang terbentuk dari bahan prekursor FePO_4 melalui mekanisme kopresipitasi dan prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) setelah melalui mekanisme *ball milling*, ditunjukkan pada Gambar 4.6 sebagai berikut :



Gambar 4.6 Pola difraksi sinar-X pada prekursor.



Gambar 4.7 Referensi pola difraksi sinar-X pada prekursor (Lin, 2012).

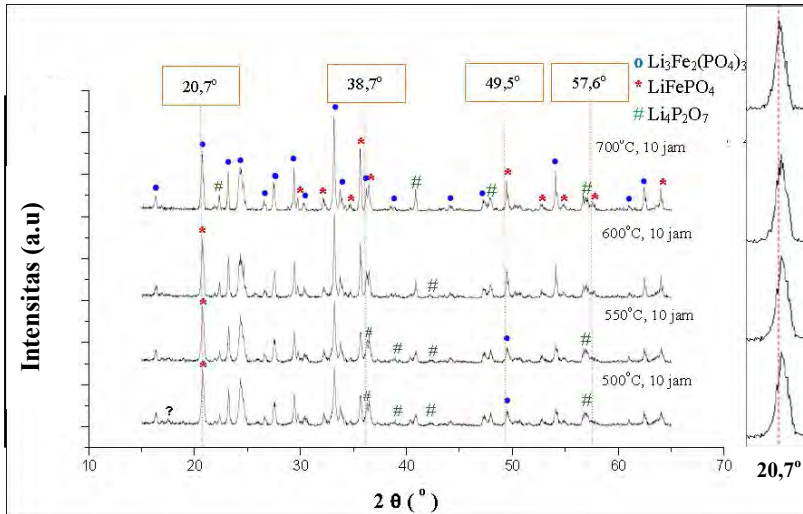
Secara kualitatif jika dibandingkan dengan referensi (Gambar 4.7), pola difraksi yang dihasilkan berdasarkan eksperimen (Gambar 4.6) memiliki pola difraksi yang hampir sama. Dimana pada prekursor FePO_4 terjadi kenaikan intensitas yang kontinu pada rentang 2θ sebesar $20^\circ - 30^\circ$ dan mengalami penurunan intensitas secara kontinu pula pada rentang 2θ sebesar $30^\circ - 40^\circ$. Sedangkan pada prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) juga memiliki pola difraksi yang hampir sama dimana intensitas pada 2θ sebesar $20^\circ - 35^\circ$ mengalami penurunan intensitas setelah proses penambahan serbuk litium karbonat (Li_2CO_3) sebagai sumber ion litium pada proses *milling*. Sehingga terbukti bahwa dengan menggunakan metode kopresipitasi dapat menghasilkan prekursor FePO_4 dan dengan proses *milling* dapat menghasilkan prekursor *lithium iron phosphate* (LFP).

Berdasarkan Gambar 4.6 terlihat bahwa pada prekursor FePO_4 yang diperoleh melalui proses kopresipitasi memiliki fasa amorf. Hal ini ditunjukkan melalui pola difraksi yang tidak memiliki puncak – puncak kristalinitas yang tajam dan tinggi. Fasa amorf prekursor

FePO_4 akan mempermudah untuk beraksi dengan sumber ion litium dalam pembentukan prekursor *lithium iron phosphate* (LFP) pada saat proses *milling*. Pada prekursor LFP memiliki pola yang sama dengan FePO_4 , yaitu kristalinitas rendah atau bersifat amorf. Berdasarkan analisis tersebut, perlunya proses kalsinasi agar terbentuk fasa kristalin yang diinginkan yaitu fasa olivine. Karena proses kalsinasi bertujuan untuk mendapatkan serbuk dengan distribusi ukuran serbuk yang sebarannya sempit disamping mempunyai komposisi dan kemurnian yang spesifik. Penentuan temperatur pemanasan (kalsinasi) berdasarkan hasil pengujian DSC/TGA yang telah dibahas pada subbab 4.2.

4.3.2 Analisis Kualitatif Pola Difraksi Prekursor *Lithium Iron Phosphate* (LFP) berdasarkan Variasi Temperatur Kalsinasi

Pada penelitian ini untuk mengidentifikasi fasa – fasa yang terbentuk berdasarkan variasi temperatur kalsinasi digunakan pengujian XRD (*X-Ray Diffractometer*). Metode difraksi sinar-x ini efektif digunakan untuk menentukan struktur kristal dimana dari struktur kristal tersebut dapat diketahui senyawa penyusunnya (Leng, 2008). Pengukuran ini dilakukan pada *scanning step* $0,02^\circ$ dan sudut 2θ antara $15^\circ - 65^\circ$, menggunakan tegangan 40kV dan arus 30mA serta pola difraksi didapatkan dari sinar-x (target Cu, dari K-Alpha = $1,54056 \text{ \AA}$). Sampel yang digunakan dalam pengujian ini berupa serbuk yang telah dilakukan proses kalsinasi dengan menggunakan variasi temperatur kalsinasi 500°C , 550°C , 600°C dan 700°C . Berdasarkan pengujian XRD didapatkan hasil berdasarkan Gambar 4.8. Untuk mengidentifikasi fasa dari pola difraksi yang dihasilkan dilakukan dengan mencocokkan data posisi-posisi puncak difraksi terukur dengan *database* fasa-fasa dalam bentuk PDF (*Powder Diffraction File*) (Pratapa, 2009).



Gambar 4.8 Pola difraksi sinar-X pada berbagai temperatur kalsinasi.

Secara kualitatif, pola difraksi yang tertera pada Gambar 4.8 terlihat bahwa posisi puncak – puncak dari serbuk yang dikalsinasi selama 10 jam pada temperatur 500°C, 550°C, 600°C dan 700°C berada pada posisi yang sama dengan puncak – puncak dari LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Puncak – puncak ini mengacu pada pola difraksi nomor PDF : 81-1173 untuk LiFePO_4 (*lithium iron phosphate*), dimana fasa ini termasuk ke dalam tipe olivine yang memiliki sistem kristal orthorhombic, space group Pnma, nomor PDF : 80-1517 untuk $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (*lithium iron phosphate*), dimana fasa ini termasuk ke dalam tipe NASICON yang memiliki sistem kristal orthorhombic, space group Pcan. Impuritas berupa $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dengan nomor PDF : 87-0409, dimana fasa ini termasuk ke dalam tipe anorthic yang memiliki sistem kristal triclinic, space group P-1. Pencocokan data posisi-posisi puncak difraksi terukur dengan *database* fasa-fasa dalam bentuk PDF (*Powder Diffraction File*) menggunakan software HSP (*High Score Plus*).

Dari identifikasi fasa menggunakan difraksi sinar-X terlihat dengan kenaikan temperatur terdapat pergeseran puncak. Seperti

pada puncak sekitar $20,7^\circ$ terjadi perubahan dari fasa olivine menjadi fasa NASICON pada temperatur kalsinasi 700° , pada 2θ sekitar $38,7^\circ$ terjadi perubahan dari fasa NASICON menjadi fasa anortic pada temperatur kalsinasi 600°C , sedangkan pada 2θ sekitar $49,5^\circ$ perubahan dari fasa NASICON menjadi fasa olivine pada temperatur kalsinasi 600° . Beberapa puncak tampak menghilang dengan kenaikan suhu, namun pada suhu tinggi muncul puncak baru yang menunjukkan adanya fasa lain. Seperti pada puncak di 2θ sekitar $57,6^\circ$ muncul puncak baru pada temperatur kalsinasi 700°C yaitu puncak olivine pada temperatur kalsinasi 700°C . Terjadinya transformasi fasa ini dikarenakan adanya perlakuan heat treatment yaitu proses kalsinasi. Dimana pemberian variasi temperatur kalsinasi ini sama artinya dengan memberi energi aktivasi pada atom penyusun bahan tersebut, sehingga dengan adanya energi aktivasi menyebabkan atom penyusun bahan akan bervibrasi kemudian melepaskan ikatannya dan bergerak ke posisi baru atau berpindah ke kisi lainnya, proses tersebut sering disebut proses difusi. Sehingga semakin tinggi suhu kalsinasi maka semakin banyak atom-atom yang mempunyai energi yang sama atau melebihi energi aktivasi untuk dapat tersebar dari posisinya dan bergerak menuju ke tempat-tempat kekosongan (*vacancy*) atau disebut substitusi. Selain melalui cara substitusi, transformasi fasa dapat menyebabkan perpindahan atom secara intertisi akibat pemberian temperatur kalsinasi (Efendi, 2003).

Dengan bertambahnya temperatur kalsinasi akan menyebabkan kristalinitas fasa meningkat. Dalam pola difraksi, fenomena ini dapat dilihat pada intensitas yang meningkat dan puncak – puncaknya menyempit. Seperti pada puncak sekitar $20,7^\circ$, $29,8^\circ$, $33,2^\circ$, $35,7^\circ$, $40,9^\circ$, $49,5^\circ$, $54,1^\circ$, $62,5^\circ$, dan $64,1^\circ$. Hal ini dikarenakan keteraturan bidang kristal yang memiliki orientasi yang sama meningkat akibat pemberian temperatur kalsinasi yang semakin tinggi sehingga *count* atau cacahan yang terdeteksi oleh detektor pada peralatan XRD semakin bertambah pada sudut – sudut tertentu sehingga menyebabkan intensitas yang dihasilkan semakin tinggi dan semakin menyempit.

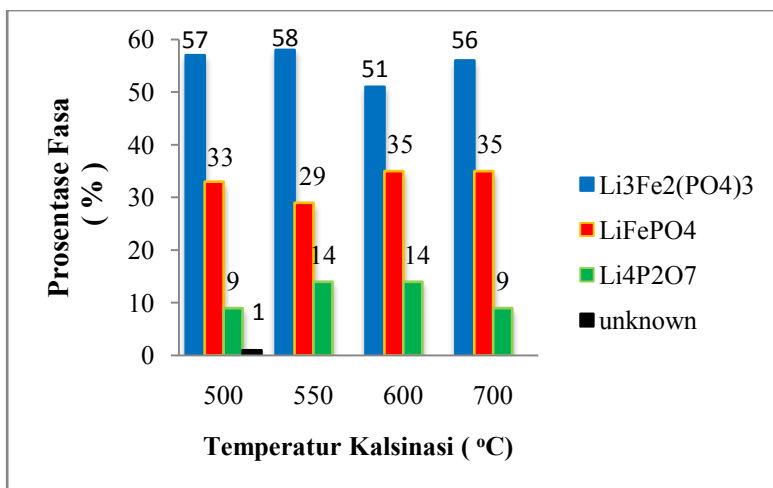
4.3.3 Analisis Kuantitatif Pola Difraksi *Lithium Iron Phosphate* (LFP) berdasarkan Variasi Temperatur Kalsinasi

Analisis kuantitatif dilakukan dengan menggunakan *software High Score Plus* (HSP), dimana berdasarkan pencocokan data posisi-posisi puncak difraksi terukur dengan *database* fasa-fasa dalam bentuk PDF (*Powder Diffraction File*) 81-1173 untuk LiFePO_4 , 80-1517 untuk $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, dan 87-0409 untuk impuritas berupa $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Berdasarkan hasil pencocokan antara data terukur dengan data PDF didapatkan prosentase kuantitatif fasa yang terkandung didalam serbuk LFP sebagai berikut :

Tabel 4.2 Prosentase fasa dengan menggunakan *software High Score Plus* (HSP).

No	T (°C)	Komposisi Fasa (%)			
		LiFePO_4	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Unknown
1	500	33	57	9	1
2	550	29	58	14	-
3	600	35	51	14	-
4	700	35	56	9	-

Dari hasil keluaran dengan menggunakan *software High Score Plus* (HSP), diperoleh grafik batang hubungan antara temperatur dengan prosentase komposisi fasa yang ditunjukkan pada Gambar 4.9. Pada Gambar 4.9 terlihat bahwa serbuk *lithium iron phosphate* (LFP) memiliki fasa dominan yaitu NASICON. Sedangkan pada penelitian ini, tujuan utamanya yaitu membentuk *lithium iron phosphate* (LFP) berstruktur olivine. Hal ini dikarenakan pada saat pembuatan material katoda *lithium iron phosphate* (LFP), ion Fe mengalami oksidasi sehingga membentuk senyawa besi yang lain berupa NASICON ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$) dan anorthic ($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Namun berdasarkan penelitian karami bahwa *lithium iron phosphate* (LFP) berstruktur NASICON dapat dijadikan pula sebagai material katoda pada baterai ion lithium (Karami, 2011).

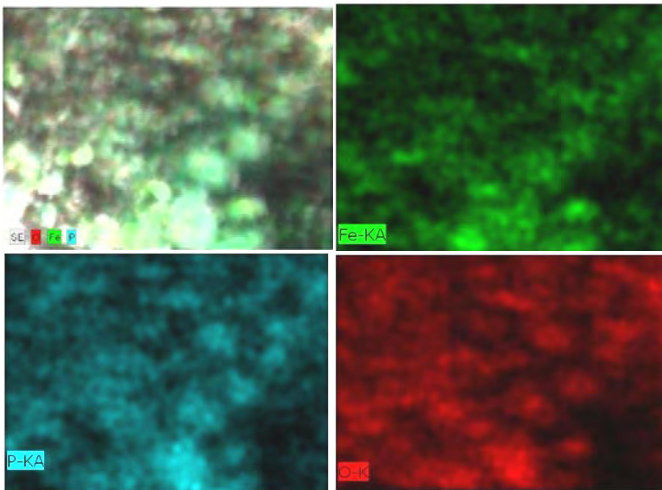


Gambar 4.9 Hubungan antara temperatur kalsinasi terhadap komposisi fasa.

Berdasarkan pengamatan secara kuantitatif pada temperatur kalsinasi 500°C memiliki prosentase fasa Li₃Fe₂(PO₄)₃ atau disebut NASICON sebesar 57%, fasa LiFePO₄ atau disebut fasa olivine sebesar 33%, fasa impuritas berupa fasa Li₄P₂O₇ sebesar 9% dan 1% fasa yang tidak teridentifikasi atau *unknown*. Pada temperatur 500 °C ke 550°C terjadi transformasi fasa dari fasa olivine dan sebagian dari fasa NASICON menjadi fasa Li₄P₂O₇. Pada saat temperatur 550 °C ke 600°C terjadi transformasi fasa dari fasa NASICON menjadi fasa olivine. Sedangkan pada temperatur 600°C ke 700°C terjadi transformasi fasa dari fasa Li₄P₂O₇ menjadi fasa NASICON. Berdasarkan penjelasan diatas, dapat diketahui bahwa fasa Li₄P₂O₇ merupakan fasa metastabil dimana memiliki kecenderungan untuk bertransformasi fasa sedangkan secara umum fasa NASICON memiliki kestabilan yang lebih tinggi dan fasa olivine mengalami kestabilan pada temperatur di atas 600°C.

4.4 Analisis Morfologi dan Ukuran Partikel

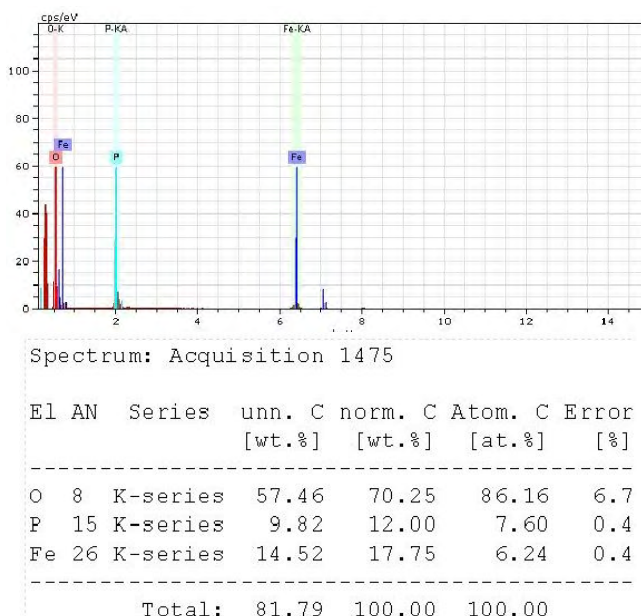
Untuk mengetahui morfologi pada material katoda *lithium iron phosphate* (LFP), maka dilakukan pengujian dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*). Sampel yang digunakan dalam pengamatan ini adalah *lithium iron phosphate* (LFP) yang telah dikalsinasi. Sebelum melakukan analisis morfologi, untuk mengestimasi komposisi elemen yang terkandung didalam serbuk digunakan SEM-EDX (*Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray*). Dimana diharapkan unsur yang terdeteksi menggunakan SEM-EDX merupakan unsur pembentuk dari *lithium iron phosphate* (LFP). Berikut persebaran komposisi penyusun *lithium iron phosphate* (LFP) menggunakan SEM-EDX.



Gambar 4.10 Persebaran komposisi penyusun LFP menggunakan SEM-EDX.

Berdasarkan Gambar 4.10 terlihat bahwa persebaran terdiri dari komposisi penyusun partikel *lithium iron phosphate* (LFP) yaitu unsur Fe, P dan O. Unsur Li tidak dapat terdeteksi dengan menggunakan SEM-EDX. Persebaran masing - masing komposisi

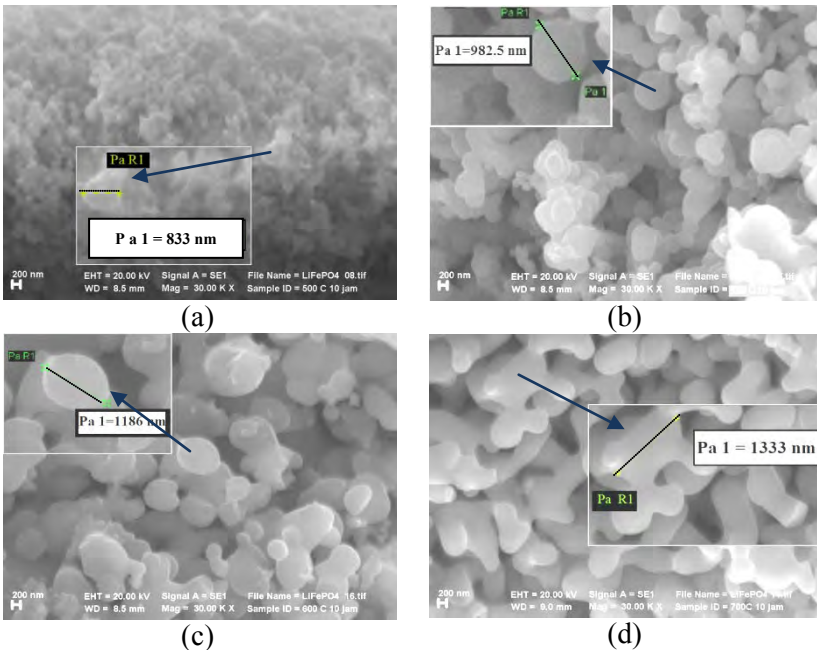
penyusun partikel LFP ini menyebar saling menyelimuti antara satu unsur dengan unsur yang lainnya. Sehingga diindikasikan bahwa terbentuknya *lithium iron phosphate* (LFP) yang berstruktur NASICON, olivine maupun anortic yang sebelumnya telah diidentifikasi berdasarkan pola difraksi yang dihasilkan. Selain mengetahui unsur yang terkandung didalamnya, SEM EDX juga mengidentifikasi prosentase komposisi atom yang ditunjukkan pada Gambar 4.11.



Gambar 4.11 Persebaran atom komposisi penyusun LFP secara kuantitatif.

Berdasarkan Gambar 4.11 diketahui bahwa prosentase atom diperoleh yaitu untuk elemen O 86,16%, elemen P 7,60%, elemen Fe sebesar 6,24%. Hasil diatas berbeda dengan hasil stokiometri yang telah dirumuskan sebelumnya. Perbedaan ini dapat terjadi karena ketidakakuratan EDX, dimana ada beberapa faktor yang

mempengaruhi yaitu orientasi, densitas material, dan lain-lain. Pengamatan morfologi pada sampel LFP yang telah dikalsinasi dilakukan dalam bentuk serbuk. Berdasarkan pengamatan SEM pada Gambar 4.12 struktur LFP terbentuk sekitar 833-1333nm. Dimana rentang tersebut masih dalam rentang ukuran partikel untuk pembuatan material katoda yang efektif. Struktur mikro LFP dengan variasi temperatur kalsinasi diamati dengan SEM. Berikut Gambar 4.12 menunjukkan foto hasil SEM yang didapatkan dengan variasi temperatur kalsinasi pada 500°C, 550°C, 600°C dan 700°C. Pengamatan pembesaran dilakukan pada 3000x.



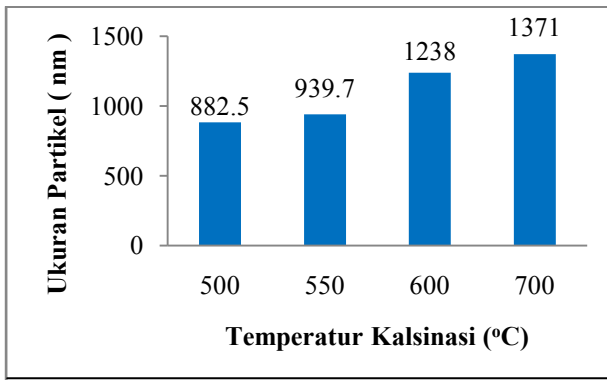
Gambar 4.12 Pengamatan morfologi serbuk yang telah dikalsinasi pada temperatur (a) 500°C (b) 550°C (c) 600°C (d) 700°C dengan SEM.

Berdasarkan Gambar 4.12 terlihat bahwa partikel cenderung berbentuk memanjang karena pada serbuk LPF yang diuji dominan memiliki fasa NASICON dan olivine yang tinggi dimana pada fasa tersebut memiliki sistem kristal *orthorhombic*. Sistem kristal *orthorhombic* ini berbentuk seperti balok yang memiliki parameter kisi $a \neq b \neq c$ dan $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Oleh karena itu, partikel yang terbentuk pada pengamatan SEM cenderung memanjang seperti oval. Pada temperatur 700°C kehomogenan dimensi ukuran partikel lebih merata dan didukung dengan analisis fasa berdasarkan pola difraksi yang dihasilkan terdapat 35% untuk fasa olivine dan 56% untuk fasa NASICON (Tabel 4.2), dimana keduanya memiliki sistem kristal berbentuk *orthorhombic* yang berbentuk memanjang.

Secara keseluruhan hasil pengujian SEM menunjukkan semakin tinggi perlakuan temperatur yang diberikan menyebabkan peningkatan ukuran butir atau disebut dengan fenomena *grain growth*. Terjadinya peningkatan ukuran butir akibat perlakuan termal yang diberikan menyebabkan butir – butir yang berukuran kecil cenderung bersatu atau bergabung dengan butir yang memiliki ukuran yang lebih besar karena butir yang memiliki ukuran yang lebih besar memiliki kestabilan yang lebih tinggi dibandingkan dengan butir yang memiliki ukuran kecil. Dimana dapat kita lihat pada Gambar 4.12 bahwa pada temperatur 500°C , 550°C , 600°C dan 700°C memiliki ukuran partikel dan komposisi fase yang berbeda-beda berdasarkan analisis fasa. Perbedaan ukuran partikel dan keuniforman dapat mempengaruhi performa elektrokimia pada material kristalin katoda.

Pengamatan morfologi yang telah dilakukan dengan menggunakan SEM, diperkuat dengan pengujian dengan menggunakan PSA (*Particle Size Analyzer*). Dimana pengujian PSA merupakan salah satu pengujian secara kuantitatif untuk mengidentifikasi ukuran rata – rata partikel, yang memiliki kemampuan pengukuran sampai orde nanometer. Pada penelitian ini, variasi temperatur kalsinasi yang ditentukan berdasarkan pengujian DSC/TGA dimana kenaikan temperatur pada rentang 500°C - 700°C diindikasikan terjadinya fasa – fasa polimorfi *lithium iron phosphate*

(LFP) dan adanya perubahan komposisi fasa pada masing – masing perlakuan temperatur kalsinasi sehingga menyebabkan perbedaan fraksi konsentrasi fasa yang berpengaruh terhadap ukuran partikel. Berdasarkan pengamatan mikrostruktur secara kualitatif dengan menggunakan SEM bahwa semakin tinggi temperatur kalsinasi yang diberikan maka semakin besar ukuran partikel. Hal ini didukung pula berdasarkan pengujian PSA yang ditunjukkan pada Gambar dibawah ini :

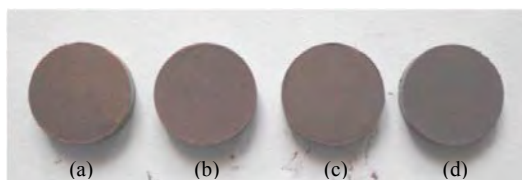


Gambar 4.13 Grafik hubungan ukuran partikel terhadap variasi temperatur kalsinasi.

Berdasarkan Gambar 4.13 pada temperatur 500°C memiliki ukuran partikel rata – rata sebesar 882,5 nm. Pada temperatur 500°C ke 550°C terjadi peningkatan ukuran partikel rata - rata sebesar 6,48%. Pada saat temperatur 550 °C ke 600°C terjadi peningkatan sebesar 31,74%. Sedangkan pada temperatur 600°C ke 700°C terjadi peningkatan ukuran partikel rata - rata sebesar 10,74 %. Dimana ukuran partikel LFP 0,8µm -1,3µm ini, berada dalam rentang ukuran partikel untuk material katoda pada baterai ion litium.

4.5 Analisis Konduktivitas Listrik LFP/C/PVDF

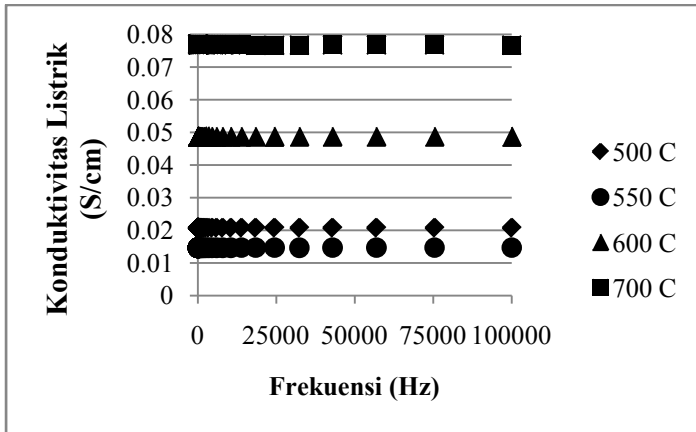
Salah satu kriteria material katoda yaitu memiliki kemampuan konduktivitas yang tinggi dimana bahan – bahan tersebut memiliki kemampuan melepas elektron ataupun ion dengan mudah dan secara kuantitatif memiliki kerapatan muatan yang cukup besar. Pengujian konduktivitas listrik dilakukan dengan menggunakan metode *two probe*. Sebelum dilakukan pengujian konduktivitas, sampel *lithium iron phosphate* (LFP) yang telah melalui proses kalsinasi dibuat menjadi *pellet* terlebih dahulu dengan pencampuran antara 70% serbuk *lithium iron phosphate* (LFP), bahan polimer yaitu 10% PVDF sebagai binder antar partikel dan 20% grafit sebagai sumber karbon aktif. Hal tersebut bertujuan untuk memampatkan interaksi antar partikel satu dengan yang lainnya sehingga memudahkan pengamatan identifikasi sifat konduktivitasnya. Pencampuran dilakukan secara manual dengan menggunakan mortar kemudian serbuk hasil pencampuran dibuat pellet dengan beban 2,5 ton dan penahanan selama 10 menit. Hasil dari pembuatan pellet dapat dilihat pada Gambar 4.14 sebagai berikut:



Gambar 4.14 Pelet LFP hasil kalsinasi selama 10 jam pada temperatur (a) 500°C (b) 550°C (c) 600°C (d) 700°C

Pengukuran konduktivitas listrik ini dilakukan pada frekuensi 0,1 sampai 100.000 Hz dengan tegangan 1V. Pengukuran konduktivitas ini bertujuan untuk mengetahui sifat listrik dari prekursor yang telah dilaksinasi karena analisis sifat listrik ini sangat berpengaruh terhadap performa katoda yang digunakan pada baterai ion litium. Keterkaitan temperatur terhadap konduktivitas listrik sangat berkorelasi karena kemampuan menghantarkan listrik

dipengaruhi oleh struktur kristal LFP. Fasa olivine, NASICON dan anortic masing – masing fasa memiliki kemampuan menghantarkan listrik dimana fasa olivine dan NASICON memiliki kemampuan menghantarkan listrik lebih besar dibandingkan fasa anortic. Pada penelitian ini, saat temperatur kalsinasi 500°C memiliki struktur olivine 33%, NASICON 57% dan anortic 14% (Tabel 4.2) sehingga secara kuantitatif memiliki konduktivitas listrik sebesar 0,0208 S/cm. Secara berurutan pada temperatur kalsinasi 550°C, 600°C dan 700°C memiliki konduktivitas listrik sebesar 0,0147 S/cm; 0,0487 S/cm; 0,0769 S/cm. Berikut hasil pengukuran konduktivitas listrik yang dapat dilihat pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15 Grafik konduktivitas listrik pada variasi temperatur kalsinasi.

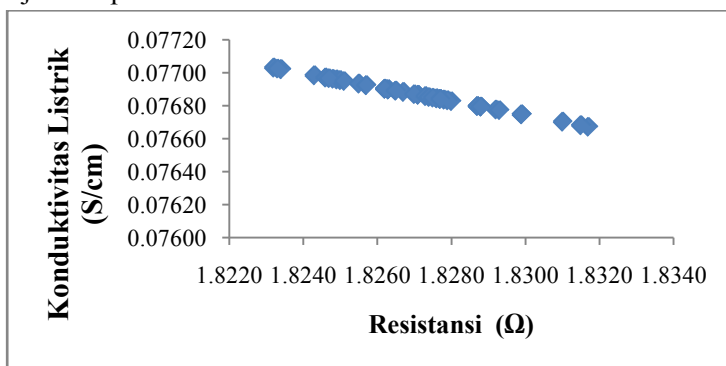
Berdasarkan Gambar 4.15 diketahui bahwa pada temperatur 700°C memiliki konduktivitas listrik tertinggi sehingga kemampuan dalam mengalirkan muatan semakin baik. Dengan menggunakan pengujian *two probe*, selain dapat mengetahui nilai konduktivitas listrik juga dapat mengetahui nilai impedensi bahan komposit LFP/C/PVDF yang ditunjukkan pada Tabel dibawah ini :

Tabel 4.3 Hasil pengujian sifat konduktivitas listrik

LFP	Konduktivitas Listrik (S/cm)	Impedansi (Ω)
500°C	0,0208	7,0181
550°C	0,0147	10,125
600°C	0,0487	3,1003
700°C	0,0769	1,8269

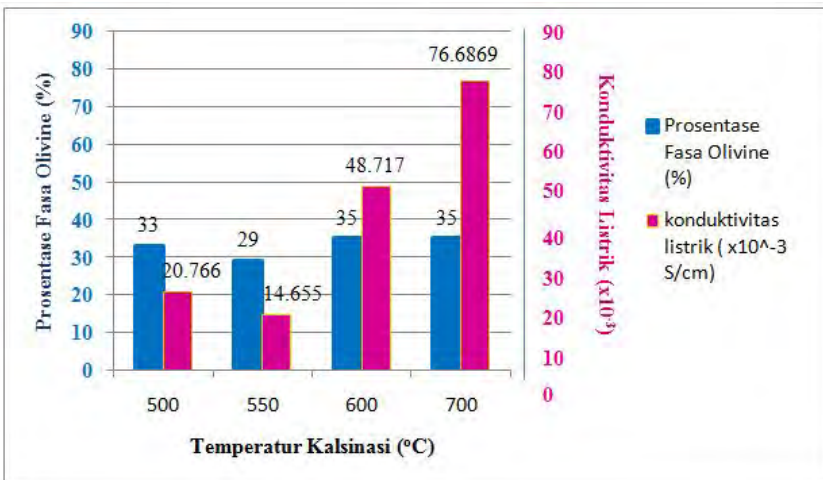
Berdasarkan Tabel 4.3 dapat kita ketahui bahwa material katoda LFP merupakan material konduktif dengan nilai konduktivitas listrik yang tinggi. Dari hasil yang didapat untuk material katoda LFP pada variasi temperatur 700°C memiliki nilai konduktivitas listrik yang paling tinggi. Semakin besar nilai konduktivitas listrik pada material katoda LFP maka semakin kecil pula nilai impedansinya, dimana nilai konduktivitas listrik berbanding terbalik dengan nilai impedansi. Hal ini dikarenakan semakin kecil impedansinya maka pembawa muatan akan lebih mudah bergerak sehingga kemampuan dalam menghantarkan listrik bertambah, begitu pula sebaliknya.

Untuk mendukung interpretasi konduktivitas listrik pada bahan LFP dilakukan analisa berdasarkan pengujian dengan tegangan DC dimana keterkaitan antara nilai resistansi (R) (Ω) terhadap nilai konduktivitas listriknya (S/cm) berbanding terbalik seperti ditunjukkan pada Gambar berikut ini:



Gambar 4.16 Grafik hubungan resistansi terhadap konduktivitas listrik pada temperatur kalsinasi 700°C, 10 jam.

Pada Gambar 4.16 dapat diketahui hubungan antara konduktivitas listrik dan resistansi material komposit LFP/C/PVDF berdasarkan arus DC. Kurva antara konduktivitas listrik dan resistansi cenderung mengalami penurunan konduktivitas dengan peningkatan nilai resistansinya. Pada nilai konduktivitas 0,077S/cm ternyata memiliki nilai resistansi sebesar 1,82 Ω , dimana nilai tersebut sama dengan nilai impedansi pada pengujian tegangan AC. Begitu juga dengan variasi temperatur kalsinasi yang lainnya dapat dilihat pada lampiran. Selanjutnya dicari keterkaitan antara komposisi fasa olivine terhadap nilai konduktivitas listrik yang ditampilkan pada Gambar 4.17 di bawah ini :



Gambar 4.17 Grafik hubungan prosentase fasa *olivine* terhadap konduktivitas listrik.

Berdasarkan Gambar 4.17 diketahui hubungan antara prosentase fasa *olivine* terhadap konduktivitas listrik dimana semakin besar prosentase fasa *olivine* maka semakin besar nilai konduktivitas listrik. Sedangkan pada hasil analisis dengan menggunakan software *High Score Plus* (HSP) diketahui bahwa fasa NASICON memiliki prosentase yang lebih tinggi dibandingkan fasa olivine. fasa olivine

lebih berpengaruh terhadap nilai konduktivitas listrik yang dihasilkan daripada fasa NASICON. Hal ini dikarenakan pada fasa NASICON memiliki kestabilan yang lebih tinggi dibandingkan fasa olivine (Karami, 2011), sehingga muatan - muatan yang terdapat pada fasa NASICON sulit untuk lepas dari ikatan utamanya dan yang berperan untuk menghantarkan muatan pada saat pengukuran konduktivitas adalah muatan pada fasa olivine karena muatan yang terdapat pada fasa olivine mudah lepas.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dengan judul “Pengaruh Temperatur Kalsinasi Pada Pembentukan *Lithium Iron Phosphate* (LFP) Dengan Metode *Solid State*” maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Pada proses pembentukan LFP dengan metode solid state, saat temperatur kalsinasi 600°C dan 700°C memiliki struktur olivine 35%, sedangkan saat temperatur kalsinasi 550°C dan 500°C memiliki struktur olivine 28% dan 33%.
2. Pada semua temperatur kalsinasi bentuk partikel cenderung berbentuk silinder memanjang dengan dimensi rata – rata berkisar 0,8 – 1,3 µm.
3. Pada temperatur kalsinasi 700°C memiliki konduktivitas listrik tertinggi sebesar 0,0769 S/cm dibandingkan dengan temperatur kalsinasi yang lain.

5.2 Saran

1. Untuk penelitian selanjutnya agar dilakukan variabel penahanan waktu (*holding time*) pada temperatur 700°C dikarenakan pada temperatur tersebut terdapat fase *olivine* yang paling banyak.
2. Untuk penelitian selanjutnya dilakukan pengamatan dimensi dan geometri partikel menggunakan TEM (*Transmission Electron Microscopy*) agar lebih presisi.
3. Untuk penelitian selanjutnya perlu dilakukan pengamatan konduktivitas ion (*ion conducting*) dengan menggunakan EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) agar diketahui perilaku ion konduktif.

4. Untuk penelitian selanjutnya perlu dilanjutkan dengan pembuatan bahan komposit LiFePO_4/C guna meningkatkan konduktivitas listrik dan konduktivitas ionik.

DAFTAR PUSTAKA

- Andersson, S., Kalska, B, Joensson, J, Lennart, R., Thomas, O, 2000. "The magnetic structure and properties of rhombohedral $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ", **Journal Material Chemistry**, Vol 10, 2542-2547.
- Basu, B and Balani, K. 2011. **Advanced Structural Ceramic**. Wiley., New York.
- Chew, S.Y., Patey, T.J., Waser, O., Ng, S.H., Buchel, R., Tricoli, A., Krumeich, F., Wang, J., 2008. "Thin Nanostructured LiMn_2O_4 Film by Flame Spray Deposition an In Situ Annealing Method", **Journal of Power Sources**, Vol. 189 : 449 – 453.
- Callister, J.W.D., 2003. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Cheruvally, G., 2008. "A Promising Cathode Active Material for Lithium Secondary Batteries" , **Trans Tech Publications Ltd**, Stafa Zuerich, Switzerland.
- Choi, D. and Kumta, P. N., 2007. "Surfactant based sol gel approach to nanostructured LiFePO_4 for high rate Li ion batteries", **Journal of Power Sources**, Vol 163 : 1064-1069.
- Erlangung, Z. 2011. **Novel lithium iron phosphate materials for lithium-ion batteries**. Thesis, Germany : Universiw8ty of Potsdam Press.
- Hamid, N.A., Wennig, S., Hardt, S., Heinzl, A., Schulz, C., Wiggers, H., 2012. "High-capacity Cathodes for Lithium-ion Batteries from Nanostructured LiFePO_4 Synthesized by Highly-flexible and Scalable Flame

- Spray Pyrolysis”, **Journal of Power Sources**, Vol. 216 : 76 – 83.
- Jugovi, D., Uskokovi, J., 2009. “A Review Of Recent Development In The Synthesis Procedure Of Iron Phosphate Powders”, **Journal Of Power Sources**, Vol 190 : 538–544.
- Kamariyah, El Indah Nia. 2007. **Sintesis Serbuk Nanokristalin Al_2O_3 , MgO dan MgAl_2O_4 dengan Metode Kopresipitasi**. Tugas Akhir, Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Karami, H., Taala, F., 2011. “Synthesis, characterization and application of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ nanoparticles as cathode of lithium-ion rechargeable batteries”, **Journal of Power Sources**, Vol 196 : 6400–6411.
- Kazuhiko, M., Yutaka, I., Kazuya, K. Brewer, D. Eduardo, J., 2013. “The Gradient Distribution Of Ni Ions In Cation-Disordered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ Clarified By Muon-Spin Rotation And Relaxation”, **Journal The Royal Society Of Chemistry**.
- Kong, B. L, Zhang P, Liu, C. M, Liu, H, Luo, C. H, Kang, L. 2012. “Fabrication of promising LiFePO_4/C composite with a core–shell structure by a moderate in situ carbothermal reduction method”, **Journal Electrochimica Acta**, Vol 70 :19– 24.
- Linden, D., Reddy, T.B. 2002. **Handbook of Batteries**. New-York : McGraw-Hill.
- Liu, H.X., Zhao, W.Z. 2010. “ Synthesis of LiFePO_4/C by solid-liquid reaction milling method”, **Journal Powder Technology**, Vol 197 : 309-313.

- Malvern Instruments Limited.2012. **A Basic Guide to Particle Characterization**. Tersedia di www.malvern.com [diakses 26-2-2013].
- Masquelier, C., Padhi, A.K., Nanjundaswamy, J., Goodenough, J., 1998. “New Cathode Materials For Rechargeable Lithium Batteries : The 3-D Framework Structures $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ ”, **Journal Of Solid State Chemistry**, Vol 135 : 228-234.
- Nagamine, K., Hirose, K., Honma, T., Komatsu, T., 2008. “Lithium ion conductive glass–ceramics with $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and YAG laser-induced local crystallization in lithium iron phosphate glasses”, **Journal Solid State Ionics**, Vol 179 : 508–515
- Padhi, A.K., Nanjundaswamy,S., Goodenough, J.B., 2002. “Phospo Olivine as Positive-electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries”, **Journal electrochemical**, Vol 144 : 1188 - 1194.
- Park, M., Zhanga,X., Chunga, M., Less, G.B., Sastry, A.M., 2010. “A review of conduction phenomena in Li-ion batteries”, **Journal of Power Sources**. Vol 195 : 7904 - 7929.
- Pratapa, S., 2009. **Analisis data Difraksi Menggunakan Metode Rietveld**. Surabaya.
- Ritchie, A.G., 2001. “Recent Development And Future Prospects For Lithium Rechargeable Batteries”. **Journal of power Sources**, Vol 96 : 1 - 4.
- Sato, M., Tajimi, S., Okawa, H., Uematsu, K., Toda, K., 2002.” Preparation of iron phosphate cathode material of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ by hydrothermal reaction and thermal

- decomposition processes”, **Journal Solid State Ionics**, Vol 152– 153 : 247– 251.
- Subhan, Achmad. 2011. **Fabrikasi Dan Karakterisasi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Untuk Bahan Anoda Baterai Lithium Keramik**. Tesis, Jakarta: Program Studi Magister Ilmu Bahan Fakultas Teknik Ui.
- Suasgoro. 2000. **Fisika Keramik**. Jurusan Fisika, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
- Tan, Hongjin. 2012. **A Study of the Thermodynamics and Kinetics of Li_xFePO_4 as a Cathode Material for Li Batteries**. Thesis, California : California Institute of Technology.
- Tang, M., Carter, W. C., Chiang, M., 2010. “ Coherency Strain and the Kinetics of Phase Separation in LiFePO_4 Nanoparticles ”, **Journal Of Power Sources**, Vol 40 : 501-508.
- Topracki, O., Topracki, H,A,K., Ji,L., Zhang, X., 2010. “Fabrication and Elektrochemical Characteristic of LiFePO_4 Powders for Lithium-Ion Batteries”, **Journal Powder and Particle**, Vol 28 : 311-18.
- Triwibowo, J. 2011. **Rekayasa Bahan $\text{Li}_x\text{TiMn}_y\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ sebagai Katoda Solid Polymer Battery (SPB) Lithium**. Tesis, Jakarta: Program Studi Magister Ilmu Bahan Fakultas Teknik UI.
- Zhang, Y., Huo, Q., Du, P., Wang, L., Zhang, A., Song, Y., Lv, Y., Li, G., 2012. “Advances in New Cathode Material LiFePO_4 for Lithium Ion Batteries”. **Synthetic Metals**. Vol. 162 : 1315 – 1326.

- Zhou, W., He, W., Li, Z., Zhao, H., Yan, S., 2009. “Biosynthesis and electrochemical characteristics of LiFePO₄/C by microwave processing”. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Vol 13 : 1819-1823.
- Zhu, M.Y., Tang, S., Shi, H., Hub, H., 2013. “Synthesis of FePO₄.xH₂O for fabricating submicrometer structured LiFePO₄/C by a co-precipitation method”. **Ceramics International**, Vol 40 : 2685 – 2690.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis berasal dari kota pahlawan, yakni Surabaya, dan dilahirkan pada 6 Juli 1992 dari pasangan berbahagia Bapak Slamet Arudji Winata dan Ibu Saptia Indrayani. Penulis merupakan anak tunggal dan telah menempuh pendidikan formal di SDN Dr. SUTOMO VIII, SMPN 2 Surabaya, dan SMAN 7 Surabaya. Sejak Sekolah Dasar, penulis telah mengikuti berbagai organisasi yang salah satu di antaranya adalah PMR dan PRAMUKA. Pada tahun 2010, penulis diterima menjadi mahasiswa jurusan fisika FMIPA-ITS melalui jalur SNMPTN dan terdaftar dengan NRP 1110100034. Dari tahun kedua sampai tahun ketiga masa perkuliahan, penulis aktif dalam organisasi mahasiswa. Beberapa organisasi yang sempat ditekuni penulis yaitu sebagai Wakil Sekertatis Umum HIMASIKA ITS dan Staf Departement Perekonomian HIMASIKA ITS. Penulis juga aktif berpartisipasi dalam beberapa kompetisi penulisan karya tulis ilmiah (PKM). Penulis juga pernah menjadi asisten laboratorium fisika dasar I, asisten laboratorium fisika modern dan asisten laboratorium fisika gelombang. Waktu luang penulis sering diisi dengan kegiatan *wisata kuliner, jalan-jalan dan berolahraga di car free day* bersama teman-teman. Akhir kata bila ada kritik dan saran kirim ke: arum.puspita34@gmail.com

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A	Data Referensi Nomor PDF (<i>Powder Diffraction File</i>) untuk Pengolahan dengan Menggunakan software HSP (<i>High Score Plus</i>)	71
LAMPIRAN B	Gambar Proses Sintesis Lithium Iron Phosphate (LFP) Dan Perhitungan Stokiometri	85
LAMPIRAN C	Hasil analisis dengan menggunakan <i>software High Score Plus</i> (HSP).....	87
LAMPIRAN D	Hasil Pengukuran Menggunakan PSA (<i>Particle Size Analyzer</i>).....	91
LAMPIRAN E	Grafik Hubungan Resistansi terhadap terhadap Konduktivitas Listrik.....	93

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

LAMPIRAN A
Data Referensi Nomor PDF (*Powder Diffraction File*) untuk
Pengolahan dengan Menggunakan software HSP
(*High Score Plus*)

A. Fasa LiFePO₄ (Olivine)

Name and formula

Reference code:	01-081-1173
Mineral name:	Triphylite, syn
ICSD name:	Lithium Iron Phosphate
Empirical formula:	FeLiO ₄ P
Chemical formula:	LiFe (PO ₄)

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pnma
Space group number:	62
a (Å):	10.3320
b (Å):	6.0100
c (Å):	4.6920
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	3.60
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	291.35
Z:	4.00
RIR:	1.35

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral
-----------	----------------------

Corrosion
 Modelled additional pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 072545

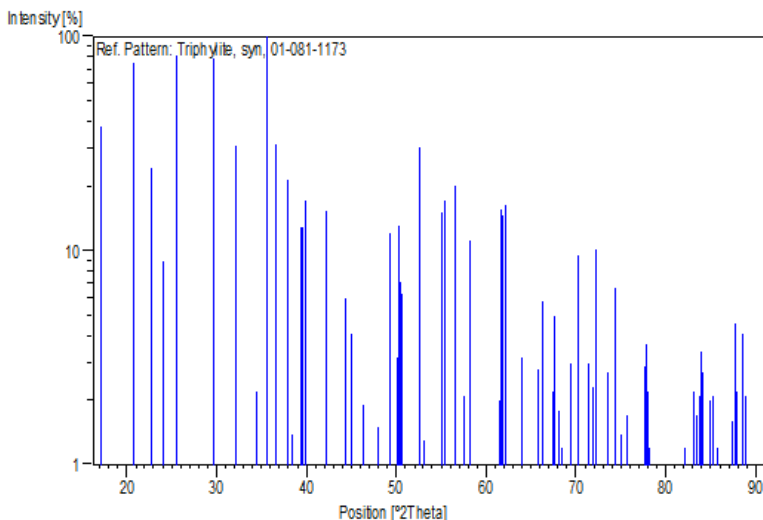
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: Streltsov, V.A., Belokoneva, E.L., Tsirelson, V.G., Hansen, N.K., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **49**, 147, (1993)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	5.16600	17.151	38.0
2	1	0	1	4.27212	20.775	76.1
3	2	1	0	3.91762	22.679	24.2
4	0	1	1	3.69840	24.043	9.0
5	1	1	1	3.48204	25.562	82.3
6	2	1	1	3.00500	29.706	78.9
7	3	0	1	2.77636	32.216	30.8
8	2	2	0	2.59751	34.501	2.2
9	4	0	0	2.58300	34.701	0.5
10	3	1	1	2.52042	35.591	100.0
11	1	2	1	2.45786	36.529	31.5
12	4	1	0	2.37311	37.882	21.3
13	0	0	2	2.34600	38.337	1.4
14	1	0	2	2.28777	39.352	12.8

15	2	2	1	2.27252	39.627	12.9
16	4	0	1	2.26278	39.805	17.2
17	1	1	2	2.13606	42.276	15.4
18	3	2	1	2.03923	44.388	6.0
19	2	1	2	2.01271	45.004	4.1
20	4	2	0	1.95881	46.314	1.9
21	3	0	2	1.93890	46.817	0.1
22	5	0	1	1.89112	48.074	1.5
23	2	3	0	1.86781	48.712	0.3
24	0	2	2	1.84920	49.235	12.2
25	3	1	2	1.84525	49.347	7.2
26	1	2	2	1.82027	50.071	3.2
27	1	3	1	1.81381	50.262	13.2
28	4	2	1	1.80761	50.446	7.2
29	5	1	1	1.80392	50.556	6.3
30	2	2	2	1.74102	52.520	30.7
31	4	0	2	1.73663	52.663	25.2
32	6	0	0	1.72200	53.145	1.3
33	4	1	2	1.66837	54.995	15.1
34	6	1	0	1.65539	55.463	17.1
35	3	3	1	1.62456	56.609	20.3
36	5	2	1	1.60055	57.537	2.1
37	4	3	0	1.58302	58.235	11.1
38	6	1	1	1.56108	59.134	0.3
39	5	0	2	1.55064	59.572	0.1
40	1	0	3	1.54638	59.753	0.4
41	0	1	3	1.51359	61.184	0.3
42	1	3	2	1.50716	61.473	2.0
43	0	4	0	1.50250	61.685	15.6
44	1	1	3	1.49760	61.909	14.6
45	6	2	0	1.49407	62.071	16.3
46	2	3	2	1.46124	63.627	0.2
47	2	1	3	1.45253	64.054	3.2
48	2	4	0	1.44272	64.542	0.8
49	3	0	3	1.42404	65.493	0.7



B. Fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON)

Name and formula

Reference code:	01-080-1517
ICSD name:	Lithium Iron Phosphate
Empirical formula:	$\text{Fe}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}\text{P}_3$
Chemical formula:	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pcan
Space group number:	60
a (Å):	8.5920
b (Å):	12.1290

c (Å):	8.6370
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	3.08
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	900.08
Z:	4.00
RIR:	1.05

Status, subfiles and quality

Status:	Diffraction data collected at high or low temperature
Subfiles:	Inorganic Corrosion Modelled additional pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	069347
-----------------------	--------

References

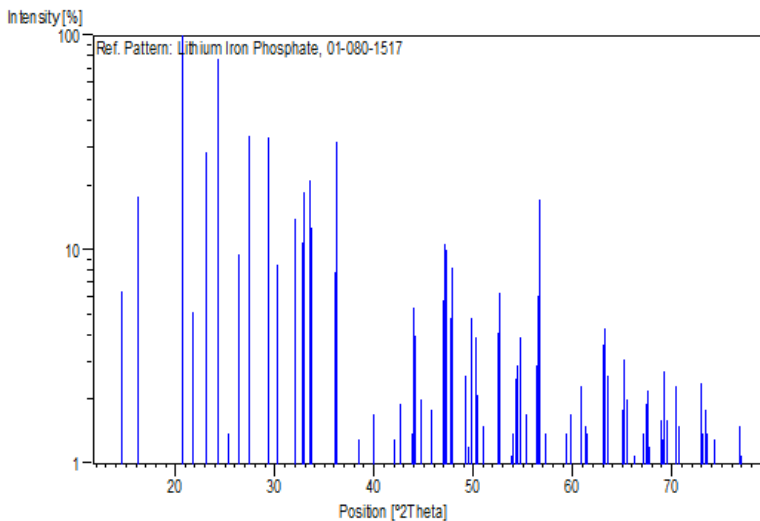
Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i> , (1997)
Structure:	Chirkin, A.P., Demyanets, L.N., Doronin, S.N., Genkina, E.A., Ivanov-Shits, A.K., Kondratyuk, I.P., Maksimov, B.A., Mel'nikov, O.K., Muradyan, L.N., Simonov, V.I., Timofeeva, V.A., <i>Solid State Ionics</i> , 38 , 31, (1990)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	7.01111	12.615	0.1
2	0	2	0	6.06450	14.595	6.4
3	1	1	1	5.44341	16.271	17.7
4	1	2	1	4.29770	20.650	100.0
5	0	1	2	4.06832	21.829	5.1
6	2	0	1	3.84646	23.105	28.8
7	2	1	1	3.65823	24.311	78.5
8	0	2	2	3.51775	25.298	1.0
9	2	2	0	3.50556	25.387	1.4
10	1	3	1	3.36853	26.438	9.5
11	1	2	2	3.25547	27.374	33.8
12	2	0	2	3.04565	29.301	33.6
13	0	4	0	3.03225	29.433	24.1
14	2	1	2	2.95395	30.231	8.5
15	3	1	0	2.78735	32.086	14.0
16	2	2	2	2.72171	32.881	10.8
17	1	4	1	2.71451	32.971	18.7
18	1	1	3	2.66321	33.625	21.0
19	3	1	1	2.65263	33.763	12.7
20	1	2	3	2.48926	36.052	7.9
21	3	2	1	2.48062	36.182	31.8
22	2	3	2	2.43265	36.921	0.6
23	2	0	3	2.39161	37.578	0.3
24	1	4	2	2.38415	37.700	1.0
25	3	3	0	2.33454	38.532	1.3
26	3	3	1	2.25591	39.932	1.7
27	2	2	3	2.22485	40.513	0.5
28	3	2	2	2.22099	40.587	0.5
29	0	0	4	2.15925	41.801	0.4
30	2	4	2	2.14885	42.013	1.3
31	0	1	4	2.12583	42.489	0.1
32	0	5	2	2.11497	42.718	1.9

33	4	0	1	2.08450	43.374	0.5
34	1	1	4	2.06360	43.836	1.4
35	2	3	3	2.05843	43.952	5.4
36	4	1	1	2.05184	44.100	4.0
37	4	2	0	2.02475	44.722	2.0
38	3	1	3	2.00257	45.245	0.2
39	1	2	4	1.97944	45.803	1.8
40	2	0	4	1.92927	47.065	5.8
41	3	2	3	1.92539	47.166	10.6
42	1	6	1	1.91861	47.343	10.0
43	2	1	4	1.90531	47.693	4.8
44	4	1	2	1.89950	47.848	8.2
45	2	4	3	1.87782	48.436	0.8
46	1	3	4	1.85950	48.944	0.3
47	4	3	1	1.85105	49.183	2.6
48	2	2	4	1.83848	49.541	1.2
49	0	6	2	1.82912	49.812	4.8
50	3	3	3	1.81330	50.277	3.9
51	3	5	1	1.80995	50.376	2.1
52	1	6	2	1.78943	50.995	1.5
53	0	4	4	1.75887	51.947	1.0
54	4	4	0	1.75278	52.141	0.7
55	2	3	4	1.74118	52.514	4.1
56	4	3	2	1.73674	52.659	6.3
57	1	4	4	1.72162	53.158	0.5
58	4	4	1	1.71776	53.286	0.6
59	3	1	4	1.70698	53.650	0.6
60	4	1	3	1.70454	53.733	0.9
61	5	1	0	1.70135	53.842	1.1
62	1	7	0	1.69852	53.939	1.4
63	3	4	3	1.68713	54.333	2.5
64	2	6	2	1.68427	54.432	2.9
65	1	1	5	1.67724	54.680	3.9
66	1	7	1	1.66660	55.058	0.3
67	3	2	4	1.65842	55.353	1.2

68	4	2	3	1.65618	55.434	1.7
69	1	2	5	1.63111	56.362	2.9
70	2	4	4	1.62773	56.489	6.1
71	4	4	2	1.62383	56.637	17.1
72	0	7	2	1.60810	57.242	1.4
73	2	0	5	1.60269	57.453	0.8
74	2	1	5	1.58888	58.000	0.2
75	1	5	4	1.58517	58.148	0.5
76	5	3	0	1.58148	58.297	1.0
77	1	3	5	1.56202	59.095	0.4
78	3	5	3	1.55700	59.304	1.4
79	2	2	5	1.54949	59.621	0.3
80	5	2	2	1.54402	59.854	1.7
81	4	0	4	1.52283	60.774	2.3
82	0	8	0	1.51613	61.071	0.4
83	4	1	4	1.51096	61.302	1.5
84	4	5	2	1.50705	61.478	1.4
85	4	4	3	1.49714	61.930	0.4
86	2	3	5	1.48990	62.264	0.3
87	5	3	2	1.48503	62.492	0.4
88	3	7	0	1.48251	62.610	0.3
89	4	2	4	1.47697	62.871	0.5
90	4	6	0	1.47124	63.144	3.6
91	3	1	5	1.46830	63.285	4.3
92	5	1	3	1.46475	63.457	2.6
93	3	7	1	1.46114	63.632	0.7
94	4	6	1	1.45118	64.120	0.4
95	0	0	6	1.43950	64.704	0.2
96	5	2	3	1.43372	64.996	1.8



C. Fasa $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Anorthic)

Name and formula

Reference code:	01-087-0409
ICSD name:	Lithium Phosphate
Empirical formula:	$\text{Li}_4\text{O}_7\text{P}_2$
Chemical formula:	$\text{Li}_4 (\text{P}_2\text{O}_7)$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Triclinic
Space group:	P-1
Space group number:	2
a (Å):	8.5613
b (Å):	7.1100
c (Å):	5.1851

Alpha (°):	111.4410
Beta (°):	89.9860
Gamma (°):	103.0650
Calculated density (g/cm ³):	2.35
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	284.99
Z:	2.00
RIR:	0.90

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Modelled additional pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 059243

References

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i>
Structure:	Daidouh, A., Veiga, M.L., Pico, C., Martinez-Ripoll, M., <i>Acta Crystallogr., Sec. C</i> , 53 , 167, (1997)

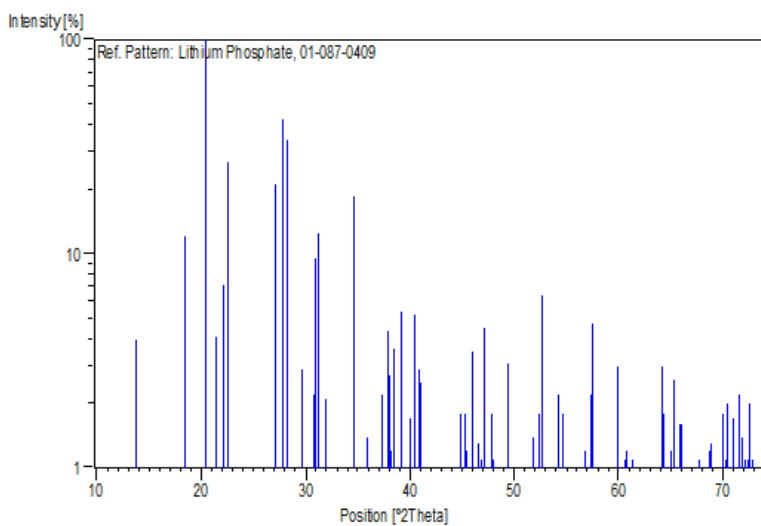
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8.30518	10.644	0.3
2	0	1	0	6.41997	13.782	4.0
3	-1	1	0	5.80709	15.245	0.1
4	0	-1	1	4.80630	18.445	12.2
5	1	1	0	4.57072	19.405	0.5
6	1	-1	1	4.33650	20.464	100.0

7	2	0	0	4.15259	21.380	4.1
8	-1	-1	1	4.00514	22.177	7.2
9	-2	1	0	3.95158	22.482	26.8
10	-2	0	1	3.29378	27.049	21.2
11	0	2	0	3.20998	27.770	42.7
12	2	1	0	3.15494	28.264	34.2
13	-2	-1	1	3.01060	29.649	2.9
14	-2	2	0	2.90355	30.769	2.2
15	-1	-2	1	2.88642	30.956	9.5
16	2	-2	1	2.85663	31.287	12.4
17	-3	1	0	2.80140	31.920	2.1
18	1	2	0	2.77607	32.220	0.3
19	3	0	0	2.76839	32.311	0.3
20	0	-1	2	2.59255	34.569	18.6
21	3	-1	1	2.49959	35.898	1.4
22	1	-1	2	2.47477	36.271	0.2
23	-3	2	0	2.40498	37.361	2.2
24	-2	-2	1	2.37571	37.839	4.4
25	1	-2	2	2.36658	37.991	2.7
26	1	-3	1	2.35424	38.197	1.2
27	3	1	0	2.34364	38.377	3.6
28	-3	-1	1	2.30985	38.961	1.0
29	0	-3	1	2.30209	39.098	5.4
30	-1	-2	2	2.25440	39.959	1.7
31	2	-3	1	2.22807	40.452	5.2
32	-1	3	0	2.20572	40.880	2.9
33	2	-1	2	2.19916	41.008	2.5
34	2	-2	2	2.16825	41.619	0.5
35	0	3	0	2.13999	42.195	0.1
36	-4	1	0	2.13297	42.340	0.2
37	-2	3	0	2.12374	42.533	0.9
38	-1	-3	1	2.10372	42.958	0.3
39	4	0	0	2.07630	43.554	0.4
40	1	-3	2	2.03326	44.525	0.2
41	0	-3	2	2.01782	44.884	1.8

42	-2	-2	2	2.00257	45.245	1.8
43	3	-3	1	1.99651	45.390	1.2
44	4	-1	1	1.97264	45.970	3.5
45	-3	-2	1	1.94873	46.567	1.3
46	2	-3	2	1.93467	46.926	1.1
47	4	-2	1	1.92736	47.115	4.5
48	3	-2	2	1.90237	47.772	1.8
49	-1	-3	2	1.89554	47.955	1.1
50	3	2	0	1.88255	48.307	0.5
51	-4	-1	1	1.84596	49.327	3.1
52	1	-4	1	1.77657	51.391	0.9
53	3	-3	2	1.76254	51.830	1.4
54	2	-4	1	1.74486	52.395	1.8
55	3	0	2	1.73817	52.612	6.4
56	0	-4	1	1.72875	52.921	0.9
57	0	-2	3	1.71313	53.442	0.5
58	1	-2	3	1.68867	54.279	2.2
59	1	-4	2	1.68078	54.555	1.8
60	-1	-2	3	1.66677	55.052	0.2
61	5	0	0	1.66104	55.258	0.6
62	0	-4	2	1.65114	55.618	0.4
63	-5	2	0	1.64749	55.752	0.6
64	2	-4	2	1.64213	55.950	0.3
65	-2	4	0	1.63662	56.155	0.9
66	-4	-2	1	1.62585	56.560	0.8
67	-1	-4	1	1.62098	56.746	1.2
68	5	-1	1	1.61604	56.935	0.6
69	3	2	1	1.60499	57.363	2.2
70	2	-2	3	1.60170	57.492	4.7
71	4	2	0	1.57747	58.460	0.9
72	1	2	2	1.56287	59.059	0.9
73	3	-4	2	1.55170	59.527	0.5
74	-1	-3	3	1.54717	59.719	0.9
75	2	-3	3	1.54253	59.917	3.0
76	-5	-1	1	1.52775	60.557	1.1

77	3	3	0	1.52357	60.741	1.2
78	5	-3	1	1.51219	61.247	0.3
79	-4	3	1	1.50906	61.388	1.1
80	-4	-2	2	1.50492	61.575	1.0
81	-5	3	0	1.50039	61.781	0.5
82	-2	-4	1	1.48096	62.683	0.7
83	3	-2	3	1.47836	62.805	0.4
84	-4	4	0	1.45177	64.091	3.0
85	1	-4	3	1.44684	64.336	1.8
86	-2	-4	2	1.44321	64.517	0.9
87	0	-4	3	1.43448	64.958	1.2

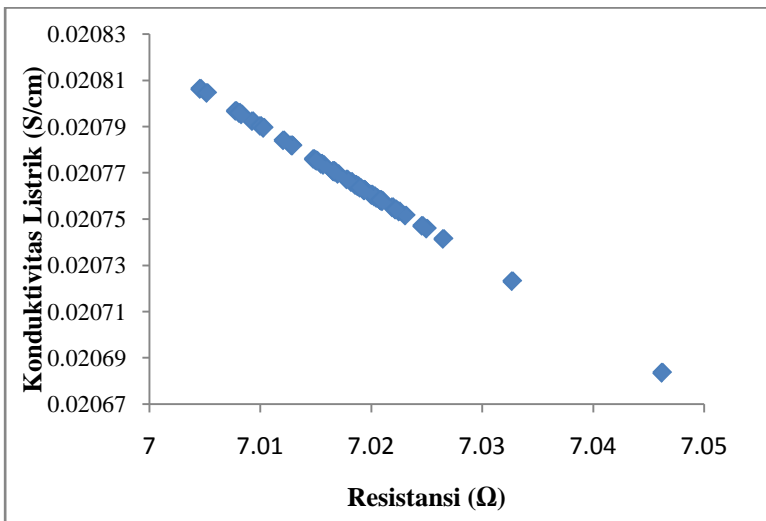


“Halaman ini sengaja dikosongkan”

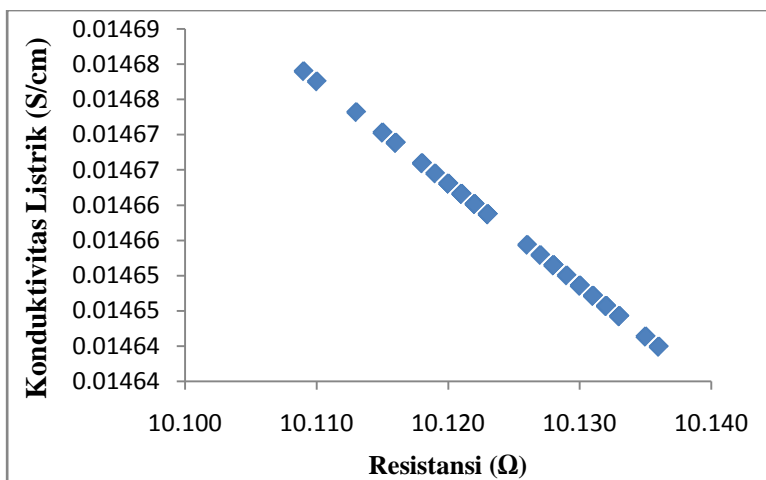
LAMPIRAN E

Grafik Hubungan Resistansi terhadap terhadap Konduktivitas Listrik

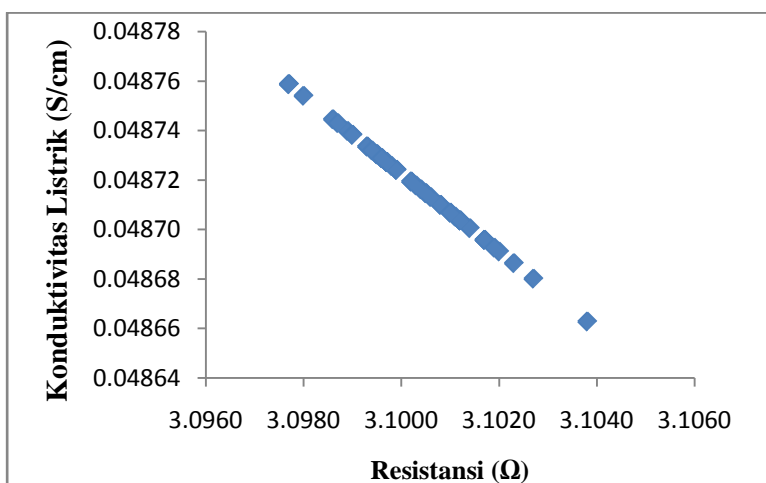
Berikut grafik hubungan resistansi terhadap terhadap konduktivitas listrik pada tiap – tiap variasi temperatur kalsinasi yang ditampilkan pada gambar di bawah ini:



Gambar 1. Grafik hubungan resistansi terhadap konduktivitas listrik pada temperatur kalsinasi 500°C, 10 jam.



Gambar 2. Grafik hubungan resistansi terhadap konduktivitas listrik pada temperatur kalsinasi 550°C, 10 jam.



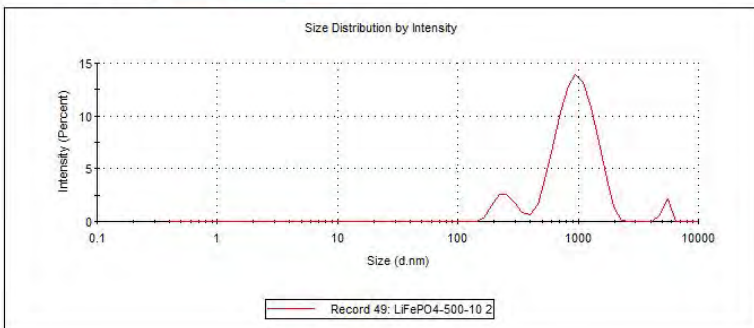
Gambar 3. Grafik hubungan resistansi terhadap konduktivitas listrik pada temperatur kalsinasi 600°C, 10 jam.

LAMPIRAN D

Hasil Pengukuran Menggunakan PSA (*Particle Size Analyzer*)

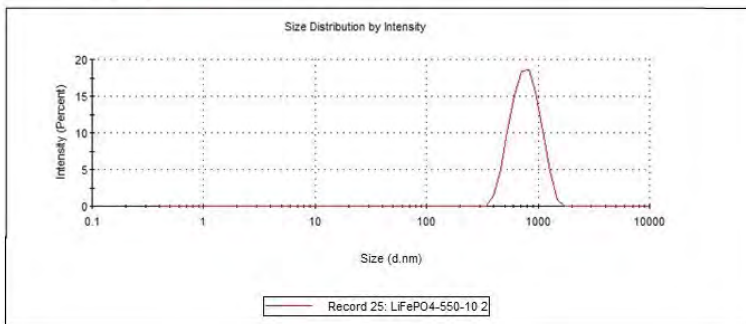
A. Serbuk LFP Kalsinasi 500°C, 10 jam

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 882.5	Peak 1: 1010	86.9	344.1
Pdl: 0.417	Peak 2: 257.6	10.3	57.75
Intercept: 0.843	Peak 3: 5391	2.8	315.8
Result quality : Refer to quality report			



B. Serbuk LFP Kalsinasi 550°C, 10 jam

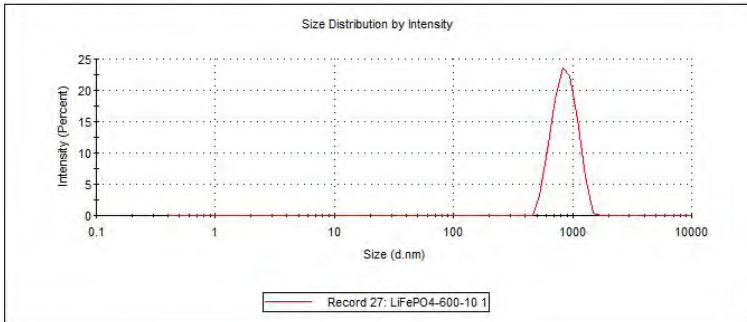
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 939.7	Peak 1: 1587	100.0	1257
Pdl: 0.400	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.819	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			



C. Serbuk LFP Kalsinasi 600°C, 10 jam

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 1238	Peak 1: 876.3	100.0	193.6
PdI: 0.483	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.856	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

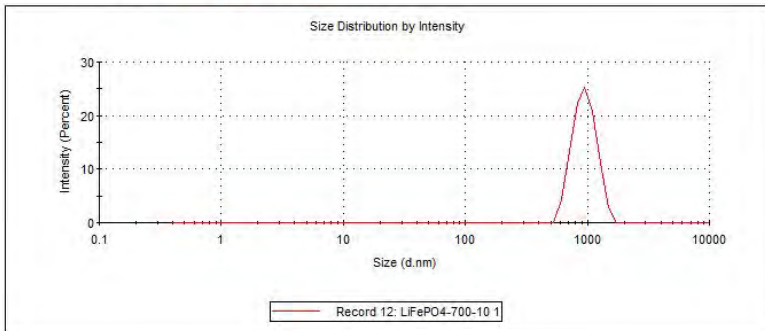
Result quality : Refer to quality report



D. Serbuk LFP Kalsinasi 700°C, 10 jam

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 1371	Peak 1: 961.5	100.0	202.3
PdI: 0.478	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.817	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

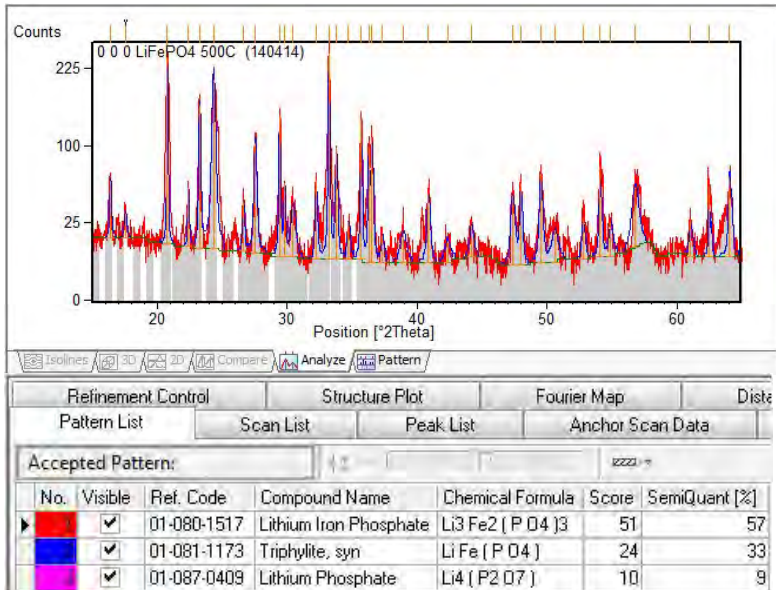
Result quality : Refer to quality report



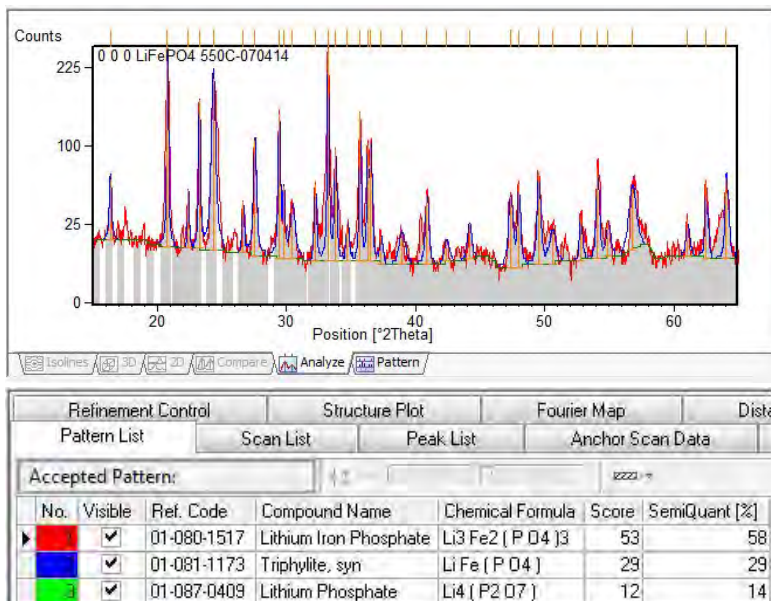
LAMPIRAN C

Hasil Pengolahan Menggunakan HSP (*High Score Plus*)

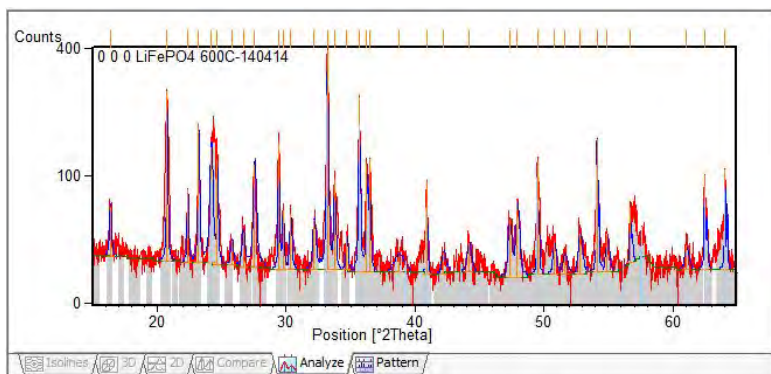
A. Serbuk LFP Kalsinasi 500°C, 10 jam



B. Serbuk LFP Kalsinasi 550°C, 10 jam

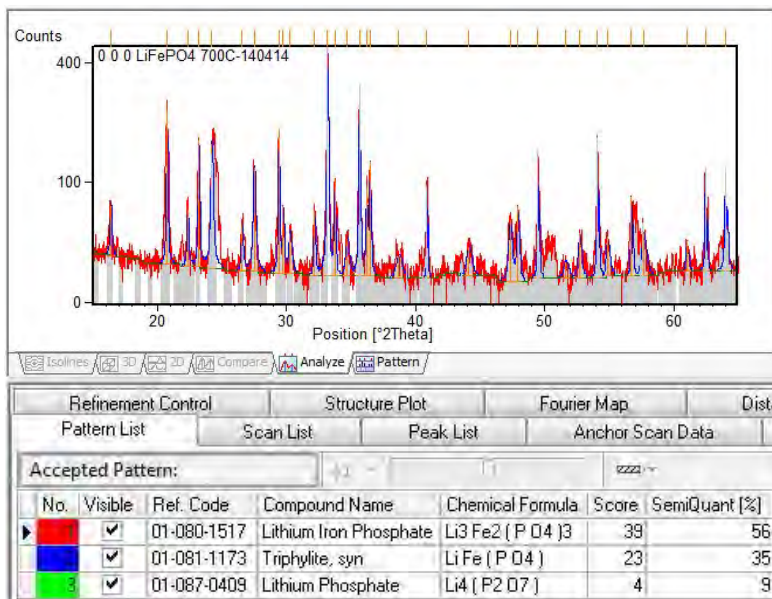


C. Serbuk LFP Kalsinasi 600°C, 10 jam



Refinement Control		Structure Plot		Fourier Map		Dist	
Pattern List		Scan List		Peak List		Anchor Scan Data	
Accepted Pattern:							
No.	Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]	
1	<input checked="" type="checkbox"/>	01-080-1517	Lithium Iron Phosphate	Li ₃ Fe ₂ (P ₂ O ₇) ₃	41	51	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	01-081-1173	Triphylite, syn	LiFe(P ₂ O ₇)	24	35	
3	<input checked="" type="checkbox"/>	01-087-0409	Lithium Phosphate	Li ₄ (P ₂ O ₇)	5	14	

D. Serbuk LFP Kalsinasi 700°C, 10 jam



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN B

Gambar Proses Sintesis Lithium Iron Phosphate (LFP) Dan Perhitungan Stokimetri



Desain Alat Sintesis LFP



Desain Alat Furnace



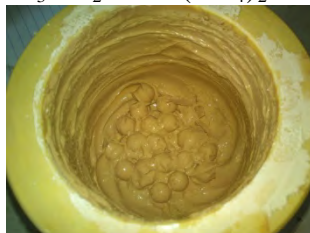
Larutan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,1 M)



Proses Pencampuran Larutan
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$



Proses Penyaringan Endapan



Proses Pencampuran Serbuk
 Li_2CO_3 dengan Prekursor
 FePO_4

Bahan	Mr (gr/mol)
FeCl ₃ .6H ₂ O	270,33
(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,05
Li ₂ CO ₃	73,89
FePO ₄	150,82
LiFePO ₄	157,76

Perhitungan Pembuatan Larutan 0,1 M :

1. Larutan FeCl₃.6H₂O (0,1 M)

$$M = \frac{\text{mol}}{\text{Vol}} \quad (\text{dibuat volume} = 0,1 \text{ L} = 100\text{mL})$$

$$\text{mol} = M \times \text{Vol} = 0,1 \times 0,1 = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{mol} = \frac{\text{gr}}{\text{Mr}}$$

$$\text{gr} = \text{mol} \times \text{Mr} = 0,01\text{mol} \times 270,33 \text{ gr/mol} = 2,7033 \text{ gr}$$

2. Larutan (NH₄)₂HPO₄ (0,1 M)

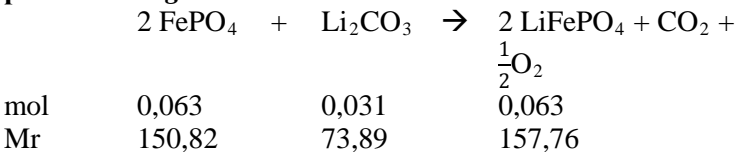
$$M = \frac{\text{mol}}{\text{Vol}} \quad (\text{dibuat volume} = 0,1 \text{ L} = 100\text{mL})$$

$$\text{mol} = M \times \text{Vol} = 0,1 \times 0,1 = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{mol} = \frac{\text{gr}}{\text{Mr}}$$

$$\text{gr} = \text{mol} \times \text{Mr} = 0,01\text{mol} \times 132,05 \text{ gr/mol} = 1,3205 \text{ gr}$$

Perhitungan Perbandingan FePO₄ dengan Li₂CO₃ pada proses *Milling* :



gr	9,5017	2,291	10
----	--------	-------	----