



TUGAS AKHIR - SF 091321

**PENGARUH VARIASI WAKTU PENAHANAN
PROSES KALSINASI TERHADAP PREKURSOR
BAHAN KATODA *LITHIUM
FERROPHOSPATE* (LFP)**

Dessy Putri Efhana
NRP 1110 100 059

Dosen Pembimbing
Dr. M. Zainuri, M.Si

Jurusan Fisika
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2014



FINAL PROJECT - SF 091321

**THE EFFECT OF HOLDING TIME VARIATION
OF CALCINATION PROCESS ON LITHIUM
FERROPHOSPATE (LFP) CATHODE
MATERIAL PRECURSOR**

Dessy Putri Efhana
NRP 1110 100 059

Advisor
Dr. M. Zainuri, M.Si

Physics Departement
Faculty Matematics and Natural Science
Sepuluh Nopember Institute of Technology
Surabaya 2014

**Pengaruh Variasi Waktu Penahanan Proses Kalsinasi
Terhadap Prekursor
Bahan Katoda *Lithium Ferrophosphate* (LFP)**

Nama : Dessy Putri Efhana
NRP : 1110 100 059
Jurusan : Fisika FMIPA-ITS
Pembimbing : Dr. M. Zainuri, M.Si

Abstrak

Pada penelitian ini telah dibuat partikel bahan katoda Lithium Ferrophosphate (LFP) dengan variasi waktu penahanan 8, 10, 12 dan 15 jam pada proses kalsinasi 700 °C. Bahan dasar yang digunakan dalam penelitian ini adalah $FeCl_{3.6}H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$, dan Li_2CO_3 . Pembuatan bahan LFP ini dilakukan dengan menggunakan metode kopresipitasi dan solid state reaction. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan instrumen X-Ray Diffractometer (XRD), Particle Size Analyzer (PSA), Scanning Electron Microscopy (SEM), dan uji konduktivitas (two probe). Analisis hasil pengujian XRD menggunakan perangkat lunak High Score Plus (HSP). Hasil analisis menunjukkan bahwa pada variasi 10 jam terbentuk 2 fasa utama yaitu olivine ($LiFePO_4$) dan Nasicon ($Li_3Fe_2(PO_4)_3$) dengan masing-masing prosentase fasa sebesar 35% dan 56%. Ukuran partikel rata-rata untuk semua variasi berdimensi 1,16 μm dan geometri partikel berbentuk bunga karang silinder. Peningkatan lama waktu penahanan proses kalsinasi menyebabkan kenaikan konsentrasi fase konduktif dan kenaikan konduktivitas listrik dimana pada lama penahanan 12 jam menghasilkan konsentrasi fasa yang terbentuk 90% dengan nilai konduktivitas listrik tertinggi yaitu sebesar $8,69 \times 10^{-2}$ S/cm.

Kata Kunci: *Katoda, LFP, olivine, Nasicon, XRD, konduktivitas*

The Effect Of Holding Time Variation Of Calcination Process On *Lithium Ferrophosphate* (LFP) Cathode Material Precursor

Name : Dessy Putri Efhana
NRP : 1110 100 059
Department : Physics FMIPA-ITS
Advisor : Dr. M. Zainuri, M.Si

Abstract

In this research, Lithium Ferrophosphate (LFP) cathode materials particles with holding time variations 8, 10, 12 and 15 hours at 700°C calcination process has been made. The basic material used in this study is $\text{FeCl}_{3.6}\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, and Li_2CO_3 . The making of LFP material was conducted using the coprecipitation and solid state reaction method. The characterization was performed by using X-ray diffractometer instrument (XRD), Particle Size Analyzer (PSA), Scanning Electron Microscopy (SEM), and the conductivity test (two probes). XRD test results was analysed by High Score Plus software (HSP). The analysis showed that the 10-hour variation formed 2 main phases, they are olivine (LiFePO_4) and Nasicon ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$) with the percentage of each phase is 35% and 56%, respectively. The average particle size for all of the variations have dimension of 1.16 μm and have geometry of cylindrical sponge shaped. The increasing of the length of calcination process holding time causes an increase in the concentration of the conductive phase and an increase in electrical conductivity where in the holding time of 12 hours resulted 90% phase concentration with the highest electrical conductivity value that is equal to $8,69 \times 10^{-2}$ S/cm.

Keywords: *Cathode, LFP, olivine, Nasicon, XRD, conductivity*

**PENGARUH VARIASI WAKTU
PENAHANAN PROSES KALSINASI
TERHADAP PREKURSOR
BAHAN KATODA *LITHIUM
FERROPHOSPATE (LFP)***

TUGAS AKHIR

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

Oleh :
DESSY PUTRI EFHANA
NRP. 1110 100 059

Disetujui oleh Pembimbing Tugas Akhir :

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

(.....)

SURABAYA, JULI 2014



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

KATA PENGANTAR

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

Pengaruh Variasi Waktu Penahanan Proses Kalsinasi Terhadap Prekursor Bahan Katoda *Lithium Ferrophosphate* (LFP)

Penulis menyadari dengan 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 Bapak tercinta yang senantiasa memberikan dukungan moral dan spiritual terhadap keberhasilan penulis menyelesaikan Tugas Akhir.
2. Kakak satu-satunya Alifa Efhana dan keluarga lainnya yang turut memberikan dukungan dan motivasi.
3. Bapak M. Zainuri M.Si selaku dosen pembimbing Tugas Akhir yang senantiasa memberikan bimbingan, wawasan dan motivasi sehingga penulis dapat menyelesaikan Laporan Tugas Akhir
4. Dr.rer.nat Triwikantoro M.Si selaku dosen wali dan dosen penguji yang selalu memberikan saran, motivasi dan nasehat selama ini.
5. Dr. Mashuri, M.Si selaku dosen penguji atas kritik dan sarannya.
6. Bapak Dr. Yono Hadi P., M. Eng. Dan Dr. Melania Suweni M., M.T., selaku Ketua Jurusan dan Wakil Jurusan Fisika FMIPA ITS.
7. Seluruh Staf Pengajar di Jurusan Fisika ITS.

8. Segenap karyawan Laboratorium Fisika Material Jurusan Fisika ITS.
9. Tim penelitian *Baterai ion Litium*, Arum Puspitasari, Devi Eka Septiyani, dan Dita Viantias yang turut membantu dalam penelitian dan diskusi di laboratorium.
10. Yoga Pradana dan keluarga yang selalu memberikan masukan, doa, dan motivasi.
11. Sahabat-sahabat tersayang Dianita Wardani, Anggriz Bani, M.Nasrullah, Satya Hermansyah, Intan Andriani, Kurnia Amelinda, Esti Lutfikasari, Reza Satria, dan Risyad H.
12. Teman-teman seperjuangan COSMIC 2010 yang telah memberi semangat dan selalu menemani di kala suka dan duka selama masa kuliah.

Penulis menyadari atas keterbatasan ilmu pengetahuan dan kemampuan yang dimiliki, oleh karena itu penulis berharap akan menerima kritik dan saran yang bersifat membangun demi kesempurnaan penulis Tugas Akhir ini. Semoga Tugas Akhir ini bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan serta memberikan inspirasi bagi pembaca untuk perkembangan lebih lanjut.

Surabaya, Juli 2014

Penulis

DAFTAR ISI

Halaman Judul.....	i
Lembar Pengesahan.....	iii
Abstrak.....	iv
Kata Pengantar	vi
Daftar Isi	viii
Daftar Gambar	x
Daftar Tabel.....	xii
Daftar Lampiran.....	xiv

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian.....	3
1.6 Sistematika penulisan	4

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Konsep Dasar Baterai Litium.....	5
2.2 Katoda Baterai Li-ion	8
2.3 Partikel <i>Lithium Ferrophospate</i> (LFP)	10
2.3.1 <i>Nasicon</i> $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	11
2.3.2 <i>olivine</i> LiFePO_4	13
2.4 Metode Kopiesipitasi.....	14
2.5 Solid State.....	15
2.6 <i>Scanning Elecromagnetic Microscope</i> (SEM).....	15
2.7 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	17
2.8 Konduktivitas Listrik.....	19

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Peralatan dan Bahan	21
3.1.1 Bahan	21
3.1.2 Peralatan.....	21

3.2	Prosedur Penelitian.....	22
3.2.1	Sintesis prekursor FePO ₄	22
3.2.2	Sintesis LFP.....	22
3.3	Karakterisasi Bahan Uji.....	23
3.3.1	X-Ray Diffractometer (XRD).....	23
3.3.2	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM).....	23
3.3.3	Uji Konduktivitas Listrik.....	24
3.4	Skema Kerja Penelitian.....	25
3.4.1	Sintesis FePO ₄	25
3.4.2	Sintesis LFP.....	26

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1	Sintesis Mikropartikel LFP.....	27
4.2	Analisis Termal pada Prekursor LFP.....	30
4.3	Analisis Fasa Partikel LFP.....	33
4.3.1	Analisis Kualitatif Pola Difraksi Prekursor LFP berdasarkan Variasi Waktu Penahanan Kalsinasi.....	34
4.3.2	Analisis Kuantitatif Pola Difraksi LFP berdasarkan Variasi Waktu Penahanan Kalsinasi.....	37
4.4	Analisis Ukuran Partikel.....	38
4.5	Pengamatan Mikrostruktur Morfologi Bentuk Kristalin LFP.....	40
4.6	Hasil Pengukuran Konduktivitas.....	41
4.6.1	Keterkaitan antara Fasa LFP dan Konduktivitas....	46

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan.....	49
5.2	Saran.....	49

DAFTAR PUSTAKA.....	51
LAMPIRAN.....	53

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	
ABSTRAK.....	i
KATA PENGANTAR.....	iii
DAFTAR ISI.....	iv
DAFTAR GAMBAR.....	vi
DAFTAR TABEL.....	ix
BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Karakteristik <i>Zinc Oxide</i> (ZnO).....	5
2.2 Karakteristik Silika.....	5
2.3 Ultrasonikasi.....	6
2.4 Analisis Partikel.....	
2.4.1 Scanning Electromagnetic Microscope (SEM).....	9
2.4.2 X-Ray Diffraction (XRD).....	11
2.4.3 Fourier Transform Infra Red (FTIR).....	12
2.4.4 Spektrofourometer.....	12
2.5 Penelitian Terdahulu.....	13
BAB 3 METODOLOGI	
3.1 Tahap Persiapan.....	14
3.2 Tahap Pelaksanaan.....	14
3.2.1 Pembuatan Larutan ZnO Murni dengan Metode <i>Aqueous Chemical</i> <i>Growt(ACG)</i>	14
3.2.2 Pembuatan Sol Silika.....	15
3.2.3 Pembuatan ZnO-Silika.....	15
3.3 Tahap Analisa.....	17

BAB 4	HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	
4.1	Profil Temperatur Tiap Mode.....	20
4.2	Analisis Karakteristik Partikel ZnO Murni Mode Continous Pulse 2;1 dan Pulse 3;1 pada Waktu 1,5 jam ; 2 jam dan 2,5 jam.....	22
4.3	Pengaruh penambahan silika terhadap karakteristik partikel ZnO.....	31
4.3.1	Analisis Karakteristik Komposit ZnO- Silika 30;20 ml selama 1 dan 2 jam.....	31
4.3.2	Analisis Karakteristik ZnO-Silika 30;20 ml Mode Continous I dan 2,5 jam.....	33
4.3.3	Analisis Karakteristik ZnO-Silika Mode Continous selama 1 jam untuk 60;40 ml; 50;50 ml; 40;60 ml.....	35
4.3.4	Analisis Karakteristik ZnO-Silika Mode Puse 2;1 selama 2,5 jam untuk 60;40 ml; 50;50 ml; 40;60 ml.....	38
BAB 5	KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1	Kesimpulan.....	42
5.2	Saran.....	44
	DAFTAR PUSTAKA	
	DAFTAR NOTASI	
	APPENDIKS	

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema Prinsip Umum dari Baterai	5
Gambar 2.2	Skema Interkalasi Baterai Lithium	7
Gambar 2.3	Gravimetri kepadatan energi katoda teoritis dan praktis pada bahan yang berbeda-beda	9
Gambar 2.4	Struktur Kristal $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	12
Gambar 2.5	Struktur Kristal LiFePO_4	13
Gambar 2.6	Difraksi Sinar-X pada Bidang Kristal.....	18
Gambar 2.7	Pengukuran konduktivitas ionik	20
Gambar 3.1	Seperangkat peralatan XRD <i>Philips X'Pert MPD (Multi Purpose Diffractometer) system</i>	23
Gambar 3.2	Seperangkat peralatan SEM di laboratorium COE (<i>Center of Energy</i>) gedung robotika ITS Surabaya.....	24
Gambar 3.3	LCR meter HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER	24
Gambar 3.4	Skema kerja sintesis FePO_4	25
Gambar 3.5	Skema kerja sintesis LFP	26
Gambar 4.1	Prekursor FePO_4 hasil dari proses kopresipitasi... ..	28
Gambar 4.2	Prekursor LFP hasil dari proses ball milling	28
Gambar 4.3	Serbuk LFP hasil proses kalsinasi 700°C dengan variasi waktu penahanan a) 8 jam, b) 10 jam, c) 12 jam, dan d) 15 jam.....	29
Gambar 4.4	Serbuk komposit LFP/C/PVDF berbentuk pelet pada masing-masing variasi a) 8 jam, b) 10 jam, c) 12 jam, dan d) 15 jam	30
Gambar 4.5	Grafik TGA Prekursor LFP	31
Gambar 4.6	Grafik DSC/TGA serbuk prekursor LFP	32
Gambar 4.7	Pola difraksi prekursor FePO_4 dan LFP	34
Gambar 4.8	Referensi pola Difraksi sinar-X pada prekursor ..	34
Gambar 4.9	Pola difraksi LFP yang dikalsinasi pada suhu 700°C selama 8, 10, 12, dan 15 jam	35
Gambar 4.10	Grafik hubungan antara waktu penahanan kalsinasi dengan prosentase komposisi fasa	38

Gambar 4.11	Grafik hubungan antara variasi waktu penahanan kalsinasi dengan ukuran partikel hasil pengukuran dengan PSA	39
Gambar 4.12	Hasil Uji SEM perbesaran 30.000x pada masing-masing variasi a) 8 jam, b) 10 jam, c) 12 jam, d) 15 jam	40
Gambar 4.13	Grafik hubungan antara frekuensi dengan konduktivitas pada masing-masing variasi waktu penahanan proses kalsinasi	43
Gambar 4.14	Grafik hubungan antara konduktansi dengan konduktivitas pada waktu penahanan proses kalsinasi 700°c selama 10 jam	44
Gambar 4.15	Grafik hubungan antara konduktansi dengan konduktivitas pada waktu penahanan proses kalsinasi 700°c selama 8 jam	45
Gambar 4.16	Grafik hubungan antara konduktansi dengan konduktivitas pada waktu penahanan proses kalsinasi 700°c selama 12 jam	45
Gambar 4.17	Grafik hubungan antara konduktansi dengan konduktivitas pada waktu penahanan proses kalsinasi 700°c selama 10 jam	46
Gambar 4.18	Grafik hubungan prosentase fasa olivine terhadap konduktivitas listrik.....	47

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Hasil Analisis termal menggunakan Termogravimetri Prekursor LFP pada Temperatur 26,7°C-1200°C.....	31
Tabel 4.2	Hasil Analisis Prosentase Komposisi Fasa menggunakan <i>Software High Score Plus</i> (HSP).....	37
Tabel 4.3	Perbandingan Besar Ukuran Partikel Dengan Menggunakan SEM Dan PSA.....	41
Tabel 4.4	Konduktivitas LFP/C/PVDF Yang Disintesis Dengan Variasi Waktu Penahanan Proses Kalsinasinya.....	42

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sejumlah besar bahan bakar fosil yang digunakan setiap hari untuk menghasilkan listrik dan kekuatan pembakaran mesin menyebabkan keprihatinan global mengenai efisiensi energi, emisi gas rumah kaca, dan penipisan sumber daya alam. Akibatnya, upaya substansial telah dilakukan untuk mengembangkan teknologi energi terbarukan seperti panel surya, sel bahan bakar, dan kendaraan bertenaga listrik. Ini semua membutuhkan metode untuk penyimpanan energi listrik.

Baterai, sebagai perangkat untuk menyimpan energi kimia, memiliki keuntungan yaitu mobilitas yang tinggi, efisiensi konversi yang tinggi, berumur panjang, dan tidak menghasilkan polutan. Baterai merupakan sumber daya yang ideal untuk perangkat portabel, mobil, dan pasokan cadangan listrik. Oleh karena itu, mengembangkan teknologi baterai, terutama baterai isi ulang, telah menjadi isu utama bagi ilmu pengetahuan dan industri (Hongjin tan, 2012).

Di antara banyak jenis baterai isi ulang, baterai Li-ion memiliki volumetrik yang tinggi dan kerapatan energi galvametri yang tinggi pula, karena berat atomnya kecil sekitar 6,94 g/mol. Baterai Li-ion biasa digunakan sebagai sumber energi pada kendaraan listrik ataupun perangkat elektronik portabel. Baterai Li-ion juga memiliki beda potensial tinggi, densitas energi tinggi dan stabilitas cycling yang baik (Chew dkk, 2008).

Baterai Li - ion terdiri dari beberapa sel elektrokimia yang terhubung secara paralel atau seri sesuai dengan kapasitas atau tegangan yang direncanakan. Setiap sel elektrokimia memiliki dua elektroda, yaitu katoda dan anoda yang dipisahkan oleh elektrolit yang berifat mengisolasi sifat listrik tetapi konduktif terhadap ion Li^+ . Selama pemakaian, ketika baterai Li-ion bekerja sebagai sel galvanik dimana ion Li^+ mengalir dari internal elektroda negatif (anoda) ke elektroda positif (katoda),

sedangkan elektron bergerak eksternal dari elektroda negatif ke elektroda positif. Selama pengisian atau ketika bekerja sebagai sel elektrolit, ion Li^+ mengalir internal dari elektroda positif ke elektroda negatif, sedangkan elektron bergerak eksternal dari elektroda positif ke elektroda negatif untuk menjaga kesetimbangan muatan. (Hongjin tan, 2012)

Beberapa bahan lithium yang digunakan sebagai katoda baterai antara lain LiMn_2O_4 (Chew dkk, 2008), LiMnPO_4 (Doan dkk, 2010), LiMnCoO_4 (Strobel& Pratsinis, 2007) dan LiFePO_4 (Hamid dkk, 2012). LFP telah dianggap sebagai bahan katoda yang paling menjanjikan, terutama berpotensi besar untuk baterai lithium ion, sebab memiliki kapasitas spesifik yang tinggi ~ 170 mAh/g, stabilitas termal baik, aman, ramah lingkungan, dan murah. Akan tetapi, bahan ini juga memiliki kelemahan yaitu rendahnya konduktivitas listrik (elektronik dan ionik), difusivitas lithium rendah, serta kesulitan dalam membentuk fase tunggal karena Fe^{2+} mudah teroksidasi menjadi Fe^{3+} sehingga menyebabkan sifat elektrokimianya sangat tergantung pada suhu operasional yang dibuat. Oleh karena itu, banyak penelitian telah dilakukan untuk meningkatkan konduktivitas listrik dan konsentrasi fase konduktif pada struktur katoda olivine LiFePO_4 sebagai bahan katoda baterai ion litium dan mereduksi ukuran partikel sampai pada orde nano. Pada penelitian ini bertujuan merekayasa struktur LFP melalui mekanisme waktu penahanan pada proses kalsinasi untuk mencapai konsentrasi fasa konduktif yang optimum.

Berbagai metode sintesis seperti reaksi solid-state, aktivasi *mechanochemical*, *sol-gel rute*, reaksi hidrotermal, kopresipitasi telah berhasil digunakan untuk mensintesis fase tunggal LFP. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode kopresipitasi dan solid-state.

1.2 Perumusan Masalah

Perumusan permasalahan dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana membentuk fase partikel bahan katoda LFP dengan konsentrasi kemurnian yang tinggi?
2. Bagaimana mensintesis ukuran partikel-partikel bahan katoda LFP menjadi orde mikroskopis?
3. Bagaimana pengaruh fase partikel bahan katoda LFP terhadap konduktivitas listrik?

1.3 Batasan Masalah

LFP disintesis dari multikomponen prekursor yaitu dengan menggunakan campuran prekursor Li_2CO_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dengan perbandingan mol LFP sebesar 1:2. LFP ini disintesis menggunakan metode kopresipitasi dan *solid-state* dengan variasi waktu penahanan pada proses kalsinasi yaitu 8, 10, 12 dan 15 jam dan pada lingkungan nitrogen.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk :

1. Mensintesis fase tunggal partikel bahan katoda LFP dengan variasi waktu penahanan pada proses kalsinasi.
2. Membentuk partikel bahan katoda LFP dalam orde mikro.
3. Mengetahui pengaruh fase partikel bahan katoda LFP terhadap konduktivitas listrik.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat yang dapat diberikan melalui pembuatan tugas akhir ini yaitu memberikan informasi mengenai pembentukan fase tunggal partikel bahan katoda LFP dengan variasi waktu penahanan pada proses kalsinasi dan dalam orde mikro serta memberikan informasi mengenai pengaruh fase partikel bahan katoda LFP terhadap konduktivitas listrik.

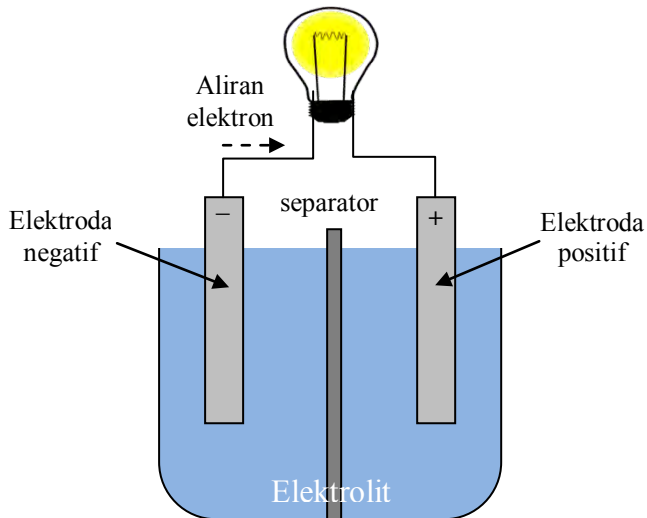
1.6 Sistematika Penulisan

Penulisan Tugas akhir 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.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Konsep Dasar Baterai Lithium

Baterai adalah sebuah sel listrik dimana di dalamnya berlangsung proses elektrokimia yang reversibel (dapat berbalikan) dengan efisiensinya yang tinggi. Yang dimaksud dengan proses elektrokimia reversibel, adalah di dalam baterai dapat berlangsung proses perubahan energi kimia menjadi energi listrik (proses pengosongan), dan sebaliknya dari energi listrik menjadi energi kimia, pengisian kembali dengan cara regenerasi dari elektroda-elektroda yang dipakai, yaitu dengan melewati arus listrik dalam arah (polaritas) yang berlawanan di dalam sel. Sebuah baterai terdiri dari sebuah cell atau lebih yang dihubungkan secara seri atau paralel. Reaksi yang terjadi pada sel adalah reaksi oksidasi reduksi. Baterai terdiri atas elektroda negatif (anoda), elektrolit, separator berpori, dan elektroda positif (katoda).



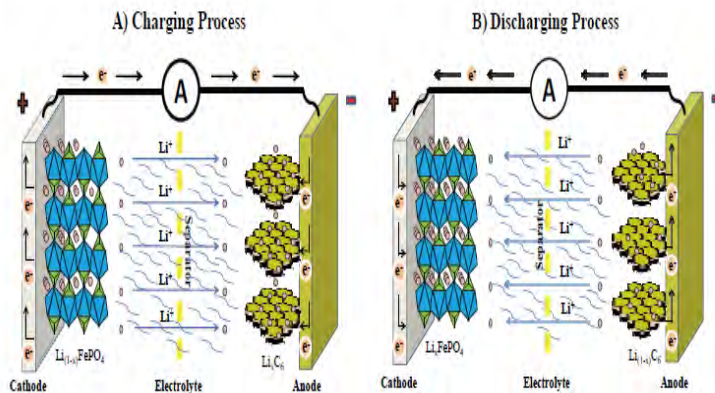
Gambar 2.1 Skema Prinsip Umum dari Baterai

Anoda merupakan komponen yang mengalami oksidasi (membuang elektron) ketika baterai sedang digunakan, sedangkan katoda merupakan komponen yang mengalami reduksi (mengonsumsi elektron). Jadi, ketika baterai digunakan, elektron mengalir dari anoda ke katoda karena elektron mengalir dari elektrode dgn potensial rendah (Anoda) menuju elektrode dgn potensial tinggi (katoda). Sedangkan Aliran arus listrik (i) berlawanan dengan arah aliran elektron. Arus listrik mengalir dari elektrode dengan potensial tinggi (katoda) menuju elektrode dgn potensial rendah (anoda). Arus listrik ini akan mengalir dari elektrode satu ke yang lain karena adanya beda potensial antar kedua elektrode.

Elektrolit berfungsi sebagai penghantar ion litium dari anoda ke katoda dan begitu pula sebaliknya. Elektrolit dapat berbentuk larutan, liquid, pasta atau solid. Separator adalah material berpori yang diletakkan diantara anoda dan katoda, yang dapat mencegah terjadinya gesekan antara kedua elektroda tersebut yang dapat menyebabkan arus pendek. Selain itu separator harus dapat dilewati oleh ion lithium dengan baik. Tidak hanya sebagai pembatas antar elektroda, separator memiliki peranan penting dalam proses penghasilan listrik, pengisian ulang, dan tentunya keamanan pada baterai litium ion sendiri. Ketika sebuah cell dihubungkan untuk menghasilkan listrik, elektroda negatif mensuplay elektron (arus) yang mengalir melalui elektrolit dan diterima oleh elektroda positif. (Stark, 2011).

Ada banyak perkembangan dari baterai. mulai dari “*Voltaic pile*” pada tahun 1800 yang terdiri dari lempengan tembaga dan seng dan diletakkan kain yang direndam dalam larutan garam, Daniel cell pada tahun 1836 oleh ilmuwan inggris bernama John Frederick Daniel yang terdiri atas elektrode seng yang dicelupkan dalam larutan H_2SO_4 . Keduanya kemudian dicelupkan kembali dari larutan $CuSO_4$ dengan tanah liat sebagai barrier. Pada 1881 C amille A. Faure mengembangkan baterai

timbal asam dari Plante dan menjadi cikal bakal aki mobil. Pada tahun 1887, Carl Gassner mematenkan “*cell zinc carbon*” yang diketahui sebagai *dry cell* pertama karena tidak menggunakan elektrolit bebas. Pada tahun 1899, ilmuwan Swedia Waldmar Junger menemukan baterai alkalin pertama. Elektrode dari nikel dan cadmium dan elektrolit dari larutan kalium hidrosida. Perkembangan terakhir dari baterai yang masih diteliti adalah pengembangan baterai lithium disebut juga baterai *intercalation*.



Gambar 2.2 Skema Intercalasi Baterai Lithium (Zhang,2010)

Mekanisme baterai litium adalah adanya proses interkalasi reversibel dari ion lithium. Ketika baterai diisi (charged), ion lithium meninggalkan kisi – kisi katode menuju anoda melalui elektrolit dan pada waktu yang bersamaan, elektron ditrasfer melalui eksternal sirkuit dari ion metal. Sebaliknya, ketika pemakaian (discharge) ion lithium berpindah dari anoda melalui elektrolit menuju katoda. Elektron berpindah dari melalui eksternal sirkuit atau beban menuju katoda yang selanjutnya mereduksi ion metal dari material aktif menjadi nilai oksidasi lebih kecil, misalkan $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ dari LiCoO_2 atau $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Fase kritis dalam proses charge dan discharge adalah pembentukan dari fase antara LiFePO_4 dan FePO_4 .(Stark, 2011)

Selama proses charge/discharge, elektron mengalir antara anoda dan katoda dimana terjadi konversi energi kimia dan juga penyimpanan energi elektrokimia dalam baterai. Oleh karena itu, kinerja baterai ion lithium sangat tergantung pada bahan aktif yang digunakan pada kedua anoda dan katoda untuk penyimpanan lithium.

2.2 Katoda Baterai Li-ion

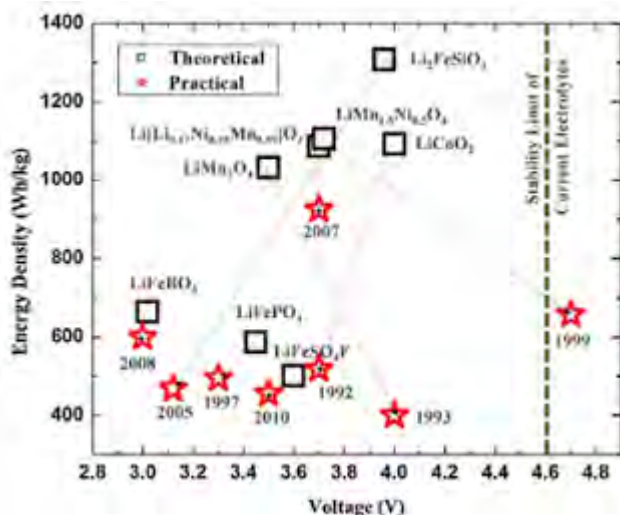
Diantara tiga komponen utama baterai yang berupa katoda, anoda, dan elektrolit. Bahan katoda merupakan bahan yang paling mahal dan salah satu komponen terberat dalam baterai, sehingga dibutuhkan penelitian intensif untuk fokus pada katoda. Dalam teknologi baterai ion lithium, tegangan sel dan kapasitasnya sangat ditentukan oleh bahan katoda yang juga merupakan faktor pembatas dalam laju migrasi Li.

Sejak tahun 1980 ketika LiCoO_2 menjadi katoda komersial untuk baterai lithium-ion, logam-logam transisi yang dapat menjadi interkalat merupakan subjek penelitian utama dalam studi katoda baterai lithium-ion. Struktur merupakan acuan untuk mengkategorisasikan katoda, bahan katoda konvensional mencakup senyawa lapisan oksida LiMO_2 (M adalah logam yang dapat berupa Co, Ni, Mn, dll), senyawa spinel LiM_2O_4 (M = Mn, dll), dan senyawa olivin LiMPO_4 (M = Fe, Mn, Ni, Co, dll). Sebagian besar penelitian yang dilakukan berkisar pada bahan-bahan dan turunannya.

Struktur interkalasi bahan baru seperti silikat, borat dan tavorit juga mendapatkan perhatian yang intensif dalam beberapa tahun terakhir. Dalam optimasi dan pengembangan baterai lithium-ion, terdapat beberapa kriteria yang harus dipertimbangkan yakni:

- (1) kepadatan energi,
- (2) tingkat kapasitas,
- (3) kinerja cycling,
- (4) keamanan,
- (5) biaya.

Kepadatan energi ditentukan dengan kapasitas reversibel material dan tegangan operasi, yang sebagian besar ditentukan oleh bahan kimia intrinsik seperti pasangan redoks efektif dan konsentrasi lithium maksimum bahan aktif. Untuk tingkat kapasitas dan stabilitas *cycling*, mobilitas elektronik dan ion adalah faktor penentu utama, meskipun morfologi partikel juga faktor penting karena sifat anisotropik dari struktur dan bahkan memainkan penting peran dalam beberapa kasus. Oleh karena itu, optimasi bahan biasanya terbuat dari dua aspek penting, yakni untuk mengubah intrinsik kimia dan memodifikasi morfologi (sifat permukaan, ukuran partikel, dll) dari bahan.



Gambar 2.3 Gravimetri kepadatan energi katoda teoritis dan praktis pada bahan yang berbeda-beda

Gambar 2.3 membandingkan gravimetri kepadatan energi katoda teoritis dan praktis pada bahan yang berbeda-beda yang saat ini di banyak diteliti. Sementara beberapa bahan seperti LiFeBO_3 dan LiFeSO_4F sudah mendekati kepadatan energi teoritisnya, sementara untuk bahan lain, termasuk lapisan oksida

konvensional dan senyawa spinel, perbedaan yang signifikan pada kepadatan energi masih ada antara teoritis dan praktis.

2.3 Partikel *Lithium Ferrophosphate* (LFP)

Lithium ion baterai sekunder telah banyak dimanfaatkan sebagai sumber energi pada perangkat elektronik seperti: komputer laptop, ponsel, telepon selular, perangkat nirkabel, *camcorder*, kamera digital dan kendaraan listrik [1-3]. Berbagai senyawa seperti $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$, $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ dan $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ telah digunakan sebagai bahan positif dari Li-ion baterai.

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

1. Tipe *Nasicon* memiliki konduktivitas ionik yang relatif baik dari gangguan ion lithium di dalam strukturnya daripada tipe LiFePO_4

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

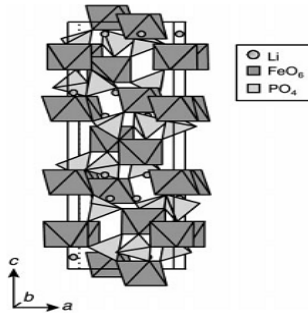
Di sisi lain, meski banyak penelitian dalam fabrikasi dan karakterisasi pada LiFePO_4 , bahan ini memiliki kelemahan sebagai bahan katoda komersial dalam baterai Li-ion karena:

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

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

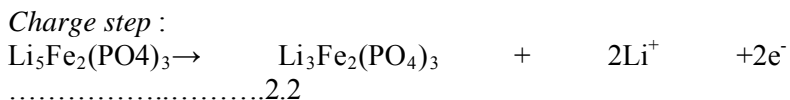
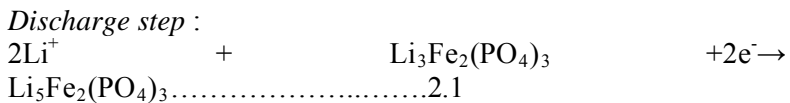
2.3.1 *Nasicon* $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

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



Gambar 2.4 Struktur Kristal $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (Andersson, 2000)

Tipe *Nasicon* $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ yang baru-baru ini mendapatkan banyak perhatian mempunyai daya penghantar yang tidak biasa dan merupakan material sebagai elektrolit padat untuk dimasukkan ke dalam perangkat elektrokimia. Pada tahun 2008, Nagamine et al. melaporkan bahwa kaca-keramik yang mengandung fase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ telah disusun dan dapat digunakan pada baterai lithium-ion elektrolit padat. Pada tahun 1998, pertama kalinya Masquelier et al. melaporkan interkalasi reversibel lithium ke $\text{Li}^{3+}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ sampai dengan dua atom per unit formula yang berhubungan dengan elektrokimia reduksi Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} . Oleh karena itu $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ mungkin juga digunakan sebagai bahan katoda dalam baterai lithium yang dapat diisi ulang. Reaksi charge/discharge untuk $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dalam baterai Li-ion adalah sebagai berikut :

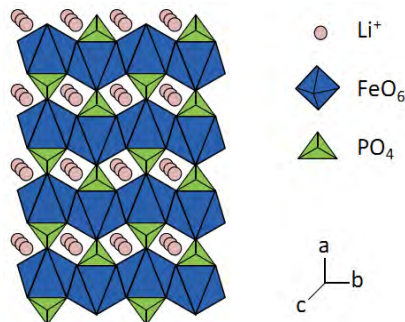


Selama proses charge / discharge, fase menengah $\text{Li}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ada di antara $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan fase $\text{Li}_5\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

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

2.3.2 olivine LiFePO_4

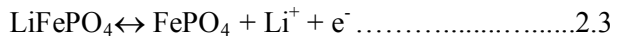
LiFePO_4 atau *lithium ferrophosphate* disebut juga *olivine* adalah salah satu bahan yang banyak digunakan dalam aplikasi baterai Li. Lithium memiliki elektron valensi +1, besi +2 dan phosphate -3. Atom besi berada ditengah dikelilingi dengan enam atom oksigen membentuk bentuk oktahedron FeO_6 . Atom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



Gambar 2.5 Struktur Kristal LiFePO₄ (Zhang,2010)

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

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



2.4 Metode Kopresipitasi

Metode kopresipitasi merupakan teknik yang digunakan untuk memisahkan analisis dari pengganggu-pengganggunya. Aturan umum menyatakan bahwa suatu partikel bulat haruslah berdiameter lebih besar dari 10⁻⁴ cm agar 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, misalnya asam. 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.

Senyawa-senyawa karbonat 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.

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).

2.5 Solid State

Metode *Solid-state reaction* merupakan pencampuran bahan-bahan dasar dalam keadaan padat tanpa menggunakan pelarut. Reaksi ini memungkinkan reaktan dapat mengalami reaksi kimia tanpa pelarut. Reaksi *solid-state* lebih ekonomis dan ramah lingkungan karena tidak menggunakan pelarut sehingga tidak menimbulkan limbah sisa pelarutan.

2.6 Scanning Elocromagnetic Microscope (SEM)

Mikroskop elektron scanning (SEM) adalah jenis mikroskop elektron yang dapat memperbesar gambar permukaan sampel dengan memindai dengan menggunakan energi tinggi dari

sinar elektron dalam pola raster scan. Mikroskop elektron scanning (SEM) menggunakan sinar terfokus electron berenergi tinggi untuk menghasilkan berbagai sinyal pada permukaan specimen padat. Sinyal yang berasal dari electron berinteraksi dengan sampel dan memberikan informasi tentang sampel termasuk morfologi eksternal (tekstur), komposisi kimia, dan struktur kristal serta orientasi dari bahan yang membentuk sampel. Pada kebanyakan aplikasi, data yang dikumpulkan dalam area yang dipilih dari permukaan sampel, dan gambar 2 dimensi yang dihasilkan menampilkan variasi spasial di property ini. SEM juga mampu melakukan analisis lokasi titik yang dipilih pada sampel.

Komponen penting pada SEM meliputi : elektron source, lensa elektron, detektor untuk semua sinyal, perangkat tampilan/data output, *power supply*, *vacum system*, sistem pendingin, *vibration-free floor*, ruangan bebas dari medan magnet dan listrik ambient. SEM selalu memiliki setidaknya satu detektor (biasanya detektor elektron sekunder) dan sebagian besar memiliki detektor tambahan.

Elektron dipercepat dalam SEM membawa sejumlah besar energy kinetic, dan energy ini hilang saat berbagai sinyal dihasilkan oleh interaksi electron-sampel. Sinyal ini meliputi electron sekunder (yang menghasilkan gambar SEM), *electron backscattered* (BSE), *electron backscattered difraction* (EBSD yang digunakan untuk menentukan struktur kristal dan orientasi mineral), foton (karakteristik sinar-X yang digunakan untuk analisis unsur dan kontinum X-ray), cahaya tampak (*cathodoluminescence-CL*), dan panas. Elektron sekunder dan *electron backscattered* biasanya digunakan untuk sampel pencitraan, elektron sekunder berfungsi untuk menunjukkan morfologi dan topografi pada sampel. *Electron backscattered* berfungsi untuk menggambarkan kontras dalam komposisi sampel multifasa. X-ray generasi diproduksi oleh tumbukan inelastic dari elektron dengan elektron dalam insiden orbitals diskrit (*shell*) dari atom dalam sampel. Analisa SEM dianggap non-destruktif yaitu sinar-X yang

dihasilkan oleh interaksi elektron tidak menyebabkan hilangnya volume sampel, sehingga memungkinkan untuk menganalisis bahan yang sama berulang kali. (www.serc.carleton.edu)

SEM memiliki resolusi yang lebih tinggi daripada mikroskop optik. Hal ini disebabkan oleh panjang gelombang de Broglie yang dimiliki elektron lebih pendek daripada gelombang optik. Makin kecil panjang gelombang yang digunakan maka makin tinggi resolusi mikroskop. (Abdullah, 2009)

2.7 X-Ray Diffraction (XRD)

Difraksi adalah efek interferensi yang menyebabkan terjadinya hamburan dari berkas kuat radiasi pada arah tertentu dan mengikuti hukum Bragg. Sinar-X merupakan gelombang elektromagnetik dan akan menunjukkan gejala difraksi bila sinar tersebut jatuh pada benda yang jarak antar atomnya kira-kira sama dengan panjang gelombang tersebut. Difraksi sinar-X digunakan untuk mengidentifikasi komposisi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel.

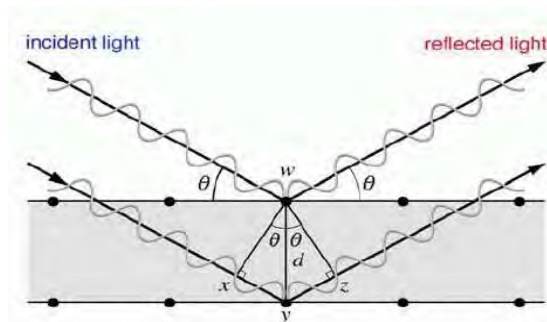
Difraksi sinar-X oleh sebuah material terjadi akibat dua fenomena: (1) hamburan oleh tiap atom dan (2) interferensi gelombang-gelombang yang dihamburkan oleh atom-atom tersebut (Pratapa, 2004). Hukum Bragg menyatakan bahwa jika berkas sinar-X ditembakkan pada permukaan kristal pada sudut θ , sebagian dihamburkan oleh lapisan atom-atom dipermukaan. Bagian yang tidak dihamburkan akan menembus menuju lapisan kedua atom-atom dan dihamburkan sebagian sehingga yang tidak terhambur selanjutnya akan lewat menuju lapisan ketiga dan seterusnya. Efek kumulatif dari hamburan yang berasal dari pusat kristal-pusat kristal yang berjarak teratur adalah terjadinya difraksi sinar (Callister, 2007).

Pola difraksi sinar-X yang didapatkan digunakan untuk mengetahui struktur material dengan mengukur besarnya intensitas yang dipancarkan. Perubahan lebar puncak atau posisi dapat digunakan menentukan ukuran kristal, kemurnian dan

susunan kristal. Sinar-X merupakan radiasi gelombang elektromagnetik transversal dengan daerah panjang gelombang 0,1–1000 Å yang terdiri dari partikel tidak bermuatan. Pada saat berkas sinar-X diradiasikan pada sebuah atom, maka berkas tersebut akan diserap atau dihamburkan oleh atom, peristiwa inilah yang pada akhirnya dapat menginformasikan fasa-fasa yang ada pada sebuah material. Difraksi sinar-X merupakan metode karakterisasi bahan dengan preparasi sampel yang relatif mudah dan proses pengujian yang cepat (Latif, 2013).

Setiap senyawa atau unsur yang berstruktur kristal tertentu akan memiliki pola difraksi tertentu juga, sehingga struktur suatu zat dapat diperkirakan berdasarkan pola difraksinya. Pola difraksi yang diperoleh memuat beberapa informasi di antaranya (Pratapa, 2004):

- Jumlah keadaan relatif dan prosentase fasa kristalin dalam sampel.
- Ukuran dan bentuk unit sel kristalin dari berbagai fasa. Simetri dalam susunan atomik dalam berbagai fasa (*space group*).
- Penempatan atom terutama dalam unit sel (termasuk substitusi parsial dalam larutan padat).
- Ketidaktersempurnaan kristal seperti ukuran partikel dan cacat kisi (dislokasi dan kesalahan umum).



Gambar 2.6 Difraksi Sinar-X pada Bidang Kristal

Gambar 2.6 diatas merepresentasikan model matematis syarat terjadinya difraksi yang diberikan oleh hukum Bragg yaitu:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots 2.4$$

dengan d_{hkl} adalah jarak antar-bidang (*interplanar spacing*) untuk sebuah kristal, θ_B adalah sudut Bragg dan λ adalah panjang gelombang radiasi.

2.8 Konduktivitas Listrik

Konduktivitas Listrik suatu bahan ditentukan oleh struktur kristalnya, misalnya bahan dengan konduktivitas tinggi mempunyai tipe struktur dengan tumpukan atom tidak padat, sehingga mempunyai jaringan untuk dilewati ion yang bergerak. Persamaan konduktivitas yaitu

$$J = \sigma \epsilon \dots \dots \dots 2.5$$

menghubungkan antara kerapatan arus, J dan medan listrik, ϵ , dimana σ adalah konduktivitas, kebalikan dari resistivitas ρ . Misalnya arus I pada sebuah sampel bahan ionik dengan penampang tetap A (m^2) dan panjang L (m) dan diberi tegangan V pada bahan yang diukur, ditunjukkan pada Gambar 3.1.

Kerapatan arus J adalah I/A (Ampere/ m^2), dan medan listrik ϵ adalah V/L (V/m) persamaan 3.3, direduksi menjadi:

$$\frac{I}{A} = \frac{1}{\rho} \times \frac{V}{L} \dots \dots \dots 2.6$$

Tahanan R dari bahan diberikan sebagai $R = V/I$ maka :

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{L}{A}$$

atau

$$\rho = R \frac{A}{L} \dots \dots \dots 2.7$$

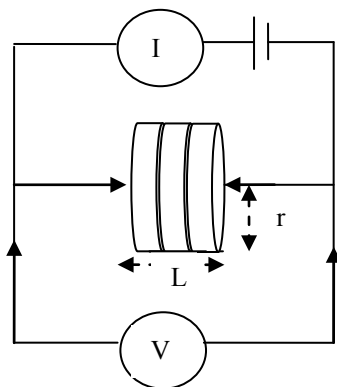
Konduktansi $G = 1/R$, resistivitas $\rho = 1/\sigma$ (Ωm), maka persamaan 2.7 ditulis :

$$\sigma = G \times \frac{L}{A} \dots \dots \dots 2.8$$

dengan :

σ = Konduktivitas sampel (S/cm atau $1/\Omega m$)

G = Konduktansi (S)
 r = Jari-jari permukaan sampel (cm)
 L = tebal sampel (cm)



Gambar 2.7 Pengukuran konduktivitas ionik

(Purwanto,2007)

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Peralatan dan Bahan

3.1.1 Bahan

Pada penelitian ini semua bahan baku prekursor untuk ion-ion mineral pembuat bahan katoda LFP menggunakan material yg proanalisis, antara lain:

1. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
3. Li_2CO_3
4. NH_4OH
5. Aquades
6. Alkohol

3.1.2 Peralatan

Sedangkan peralatan pendukung untuk pembuatan bahan katoda LFP ini antara lain:

- | | |
|--|--|
| 1. Gelas erlenmeyer 1000 mL, gelas kimia 500 ml, dan 100 ml (<i>pyrex</i>) | 14. Tisu |
| 2. Labu ukur | 15. Kertas saring whattman 42 |
| 3. Corong butchner | 16. Kertas label |
| 4. Spatula kaca dan besi | 17. Aluminium foil |
| 5. Mortar | 18. Timbangan digital (<i>digital balance</i>) |
| 6. Cawan keramik | 19. Kertas pH (<i>universal indicator</i>) |
| 7. Pengaduk magnet (<i>magnetic stirrer</i>) | 20. Lampu bolham 100 watt |
| 8. <i>magnetic bar</i> | 21. Termometer raksa (Pihrometer) |
| 9. Pipet | 22. oven |
| 10. Magnet permanen | 23. bola zirkonia |
| 11. Tabung ukur | 24. Gunting |
| 12. Furnace | 25. <i>Crucible</i> |
| 13. <i>Planetary Ball Mill</i> | 26. Plat tembaga |

Sedangkan karakterisasi yang digunakan menggunakan alat sebagai berikut: *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Particle Size Analyzer (PSA)*, *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, dan uji konduktivitas (*two probe*)

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Sintesis prekursor FePO₄

Langkah-langkah yang dilakukan dalam sintesis prekursor FePO₄ adalah:

1. Masing-masing FeCl₃.6H₂O dan (NH₄)₂HPO₄ dilarutkan dalam aquades sampai perbandingan mol nya 0,1: 0,1
2. FeCl₃.6H₂O (0,1 mol) dan (NH₄)₂HPO₄ (0,1 mol) dimasukkan bersamaan ke dalam gelas beker sedikit demi sedikit dengan distirer selama 1 jam dalam suhu 60°C. Agar pH larutannya 2-5 maka ditambahkan NH₄OH yang bersifat basa kuat hingga warnanya kuning pucat.
3. Setelah mendapatkan pH 2-5, larutan tersebut distirer kembali selama 30 menit tanpa pemanasan.
4. Larutan dicuci dengan aquades sampai pH=7 (netral) dan dikeringkan.
5. Prekursor FePO₄ yang sudah kering dimortar sampai menjadi serbuk halus.

3.2.2 Sintesis LFP

Langkah-langkah yang dilakukan dalam sintesis LFP adalah:

1. Prekursor FePO₄ dan Li₂CO₃ dicampurkan dengan menggunakan *Planetary Ball Mill* (300 rpm) selama 3 jam.
2. Kemudian dipanaskan ke dalam oven 110°C selama 12 jam.
3. Setelah semuanya homogen, campuran dikalsinasi 700°C dengan variasi *holding time* selama 8, 10, 12 dan 15 jam dalam aliran nitrogen.

3.3 Karakterisasi Bahan Uji

3.3.1 X-Ray Diffractometer (XRD)

Identifikasi fasa sampel hasil sintesis dilakukan dengan melakukan pengujian difraksi sinar-x Tipe *Philips X'Pert MPD (Multi Purpose Diffractometer)* di Laboratorium Difraksi Sinar-X *RC (Research Center)* LPPM ITS Surabaya, seperti ditunjukkan pada Gambar 3.2. Pengukuran ini akan dilakukan pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA dengan menggunakan target Cu ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).



Gambar 3.1 Seperangkat peralatan XRD *Philips X'Pert MPD (Multi Purpose Diffractometer) system*

Untuk mengetahui karakteristik material secara kuantitatif berdasarkan data difraksi sinar-X maka dilakukan analisis *Rietveld* (Rietveld, 1969). Material akan dikarakterisasi dengan menggunakan perangkat lunak *Rietica* yang berbasis pada penghalusan *Rietveld*. Metode *Rietveld* adalah metode penghalusan (*refinement*) yang menggunakan metode pencocokan pola difraksi terhitung atau teoritis (model) dan pola difraksi terukur (eksperimen) yang menggunakan metode kuadrat terkecil.

3.3.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) digunakan untuk mengetahui struktur mikro dari sample/specimen uji. Pengujian

SEM dilakukan di laboratorium COE (*Center of Energy*) pada gedung robotika ITS Surabaya. Seperangkat peralatan SEM ditunjukkan pada Gambar 3.4



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

3.3.3 Uji Konduktivitas Listrik

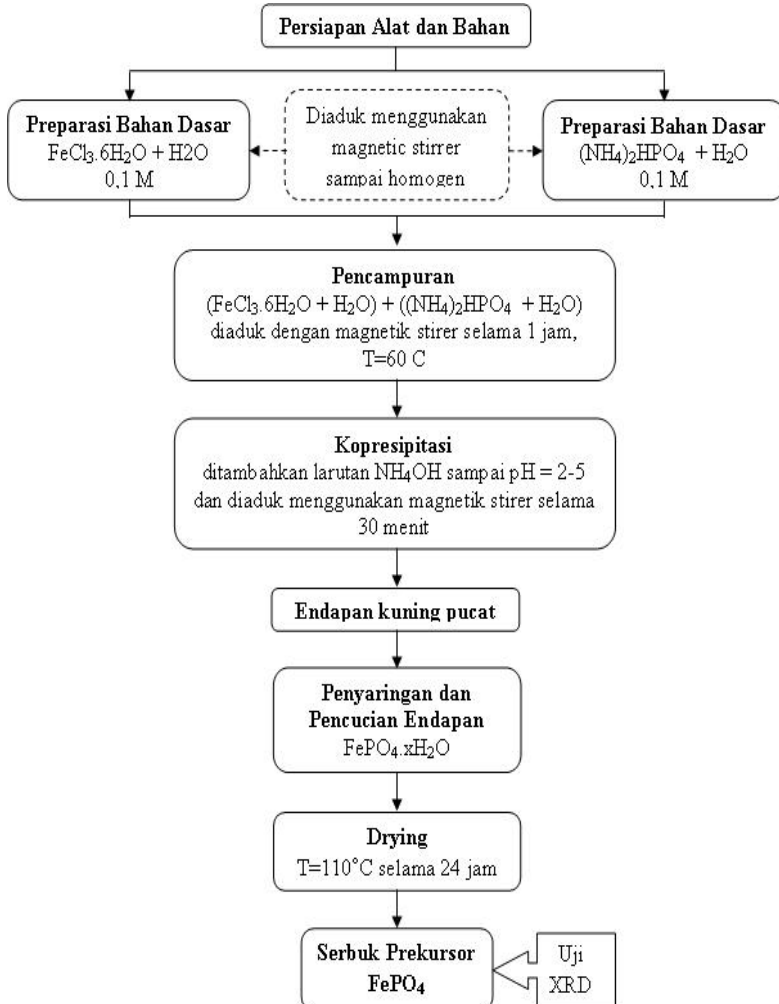
Pengujian Konduktivitas Listrik dilakukan di BATAN Serpong dengan menggunakan LCR meter HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER. LCR merupakan alat yang digunakan untuk mengukur tentang sifat bahan yang meliputi induktansi, kapasitansi dan konduktansi terhadap fungsi frekuensi. Frekuensi yang digunakan pada penelitian ini adalah 0,1 Hz sampai 100.000 Hz dengan tegangan 1 V.



Gambar 3.3 LCR meter HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER

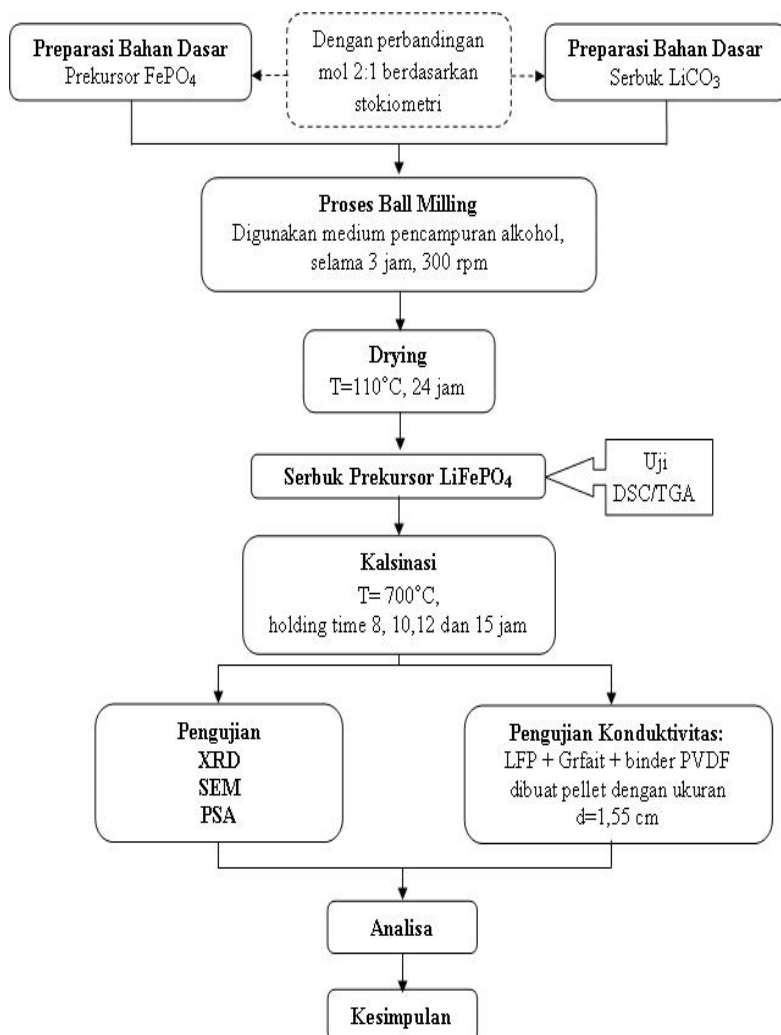
3.4 Skema Kerja Penelitian

3.4.1 Sintesis FePO_4



Gambar 3.4 Skema kerja sintesis FePO_4

3.4.2 Sintesis LFP



Gambar 3.5 Skema kerja sintesis LFP

BAB IV

ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Mikropartikel LFP

Pada pembuatan bahan LFP, bahan dasar yang digunakan adalah bahan-bahan proanalisis, antara lain Li_2CO_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Pembuatan bahan LFP ini dilakukan dengan menggunakan metode kopresipitasi dan *solid state reaction*. Metode kopresipitasi merupakan salah satu jenis teknik metode kimia yang memiliki keunggulan seperti tingkat kemurnian yang tinggi dan proses pengendapannya sangat sederhana, sehingga memudahkan dalam pemisahannya pada temperatur rendah. Waktu yang dibutuhkan dengan proses ini relatif cepat serta dengan peralatan sederhana dan membutuhkan biaya yang relatif murah. Dalam metode kopresipitasi menggunakan pelarut NH_4OH , hal tersebut dikarenakan bahan sisa NH_4OH yang tidak terlibat dalam proses pelarutan dapat dengan mudah dihilangkan pada saat proses pengeringan endapan hasil kopresipitasi. Proses pengendapan sendiri merupakan salah satu proses kimia basah (*wet chemistry*) yang banyak digunakan untuk mendapatkan ukuran partikel yang sangat halus. Eksperimen ini diawali dari proses preparasi material serbuk $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Selanjutnya dilakukan pencampuran dengan ditetesi NH_4OH sampai pH= 2-5. Kemudian sampel dibiarkan mengendap, setelah itu dicuci dengan aquades sampai pH=7 (netral) dan disaring dengan kertas saring sehingga bersih dari pengotornya. Proses ini merupakan proses hidrolisis untuk menghilangkan Cl. Material yang diperoleh dikeringkan pada temperatur 80°C selama 24 jam. Metode kopresipitasi ini dilakukan untuk memperoleh prekursor FePO_4 . Hasil proses kopresipitasi pembentukan prekursor FePO_4 dapat dilihat pada Gambar 4.1



Gambar 4.1 Prekursor FePO_4 hasil dari proses kopresipitasi

Pada sintesis pembuatan bahan LFP itu sendiri adalah dengan mencampurkan prekursor FePO_4 dan prekursor ion lithium dari bahan Li_2CO_3 yang proses sintesisnya dilakukan dengan menggunakan metode *solid state reaction* yaitu *wet ball milling* (penggilingan basah). Proses *milling* ini dilakukan dengan *planetary ball milling* berkecepatan konstan 300 rpm selama 3 jam dengan perbandingan bola *milling* dan serbuk 10:1. Pada penggilingan basah material selalu dalam media cair dan peluang terkontaminasi selama pemrosesan sangat rendah. Media cair yang digunakan dalam penelitian ini berupa alkohol. Penggilingan basah memiliki keuntungan yakni partikel yang dihasilkan lebih halus daripada penggilingan kering. Serbuk hasil *milling* ditunjukkan pada Gambar 4.2

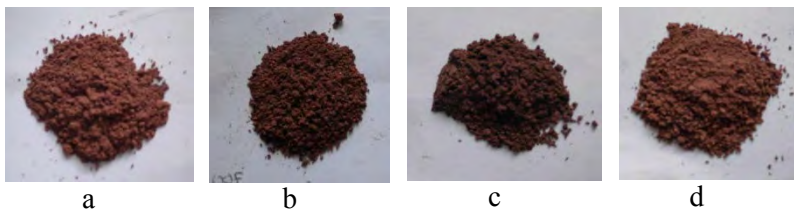


Gambar 4.2 Prekursor LFP hasil dari proses *ball milling*

Proses *milling* bertujuan untuk *refinement* atau mereduksi ukuran partikel dan meningkatkan *surface area* spesifiknya. Partikel besar harus mengalami *fracture* agar menjadi partikel yang lebih kecil. Untuk memulai *fracture*, harus ada gaya

eksternal yang diterapkan pada partikel. Umumnya, jumlah partikel yang tereduksi disebabkan oleh gaya eksternal yang bergantung pada jumlah energi yang diberikan pada partikel. *Planetary ball milling* yang digunakan dapat menyebabkan deformasi elastis pada bahan keramik FePO_4 dan Li_2CO_3 . Deformasi elastis ini terjadi ketika adanya beban dinamis yang mengenai material serbuk prekursor, kemudian material tersebut mengalami dislokasi secara terus menerus sehingga dislokasi tersebut dapat membuat material semakin elastis dan getas (*brittle*), selanjutnya material tersebut mengalami fracture sehingga ukuran menjadi kecil

Prekursor hasil proses milling ini kemudian dikalsinasi pada suhu 700°C dengan variasi waktu penahanan kalsinasi yaitu 8, 10, 12 dan 15 jam di dalam lingkungan aliran nitrogen. Penggunaan gas nitrogen sebagai gas inert dilakukan untuk mengendalikan jumlah gas oksigen agar tidak terjadi reaksi oksidasi yang berlebihan karena gas nitrogen merupakan gas yang stabil sehingga tidak mudah bereaksi terhadap sampel. Serbuk hasil kalsinasi dapat dilihat pada Gambar 4.3 berikut ini:

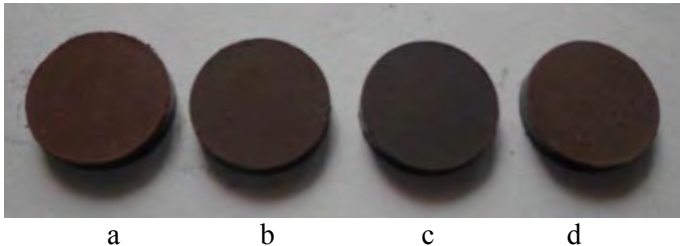


Gambar 4.3 Serbuk LFP hasil proses kalsinasi 700°C dengan variasi waktu penahanan a) 8 jam, b) 10 jam, c) 12 jam, dan d) 15 jam

Pada Gambar 4.3 terlihat adanya perubahan warna pada serbuk prekursor dari berbagai variasi waktu penahanan kalsinasi. Dimana terlihat warna yang dihasilkan semakin gelap pada peningkatan lamanya waktu penahanan proses kalsinasi terhadap

prekursor LFP. Hal ini mengindikasikan adanya perubahan fasa yang terjadi pada setiap lamanya waktu penahanan kalsinasi.

Serbuk ini kemudian dicampur dengan bahan polimer PVDF (*polyvinylidene difluoride*) sebagai binder antar partikel dan grafit sebagai sumber karbon aktif. Hal tersebut bertujuan untuk memampatkan interaksi antar partikel satu dengan yang lainnya sehingga memudahkan pengamatan identifikasi sifat konduktifitasnya. Pencampuran dilakukan secara manual dengan menggunakan mortar kemudian serbuk hasil pencampuran dibuat pelet seperti ditunjukkan pada gambar di bawah ini:



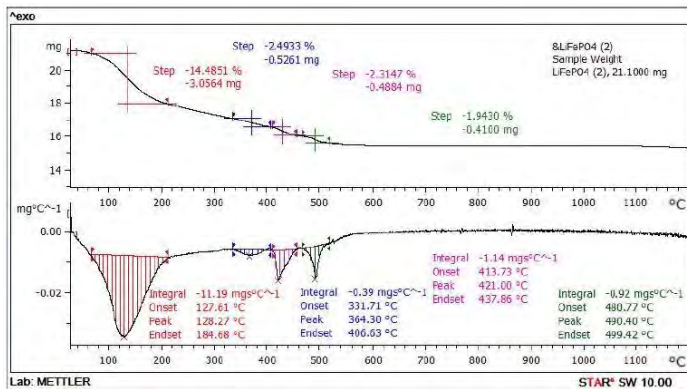
Gambar 4.4 Serbuk komposit LFP/C/PVDF berbentuk pelet pada masing-masing variasi a) 8 jam, b) 10 jam, c) 12 jam, dan d) 15 jam

4.2 Analisis Termal pada Prekursor LFP

Pembentukan partikel LFP dari bahan prekursor FePO_4 melalui proses kalsinasi sangat ditentukan oleh temperatur yang dikenakan pada bahan tersebut. Bahan LFP merupakan bahan polimorf dengan dua struktur turunan utama yaitu *olivine* dan *Nasicon*. Fasa yg dikehendaki pada penelitian ini adalah *olivine* karena mempunyai kerapatan ion Li paling tinggi daripada struktur lainnya sehingga spesifikasi sebagai bahan katoda baterai ion lithium dapat terpenuhi.

Untuk mengetahui ketepatan perlakuan pemanasan agar membentuk fasa yang diinginkan diperlukan identifikasi perilaku fasa yang terbentuk akibat perlakuan panas dengan menggunakan *Differential Scanning Calorimetry/Thermo-Gravimetric Analysis*

(DSC/TGA). Berdasarkan pengamatan hasil perilaku panas pada prekursor LFP dengan menggunakan DSC-TGA dapat dilihat pada gambar berikut ini:



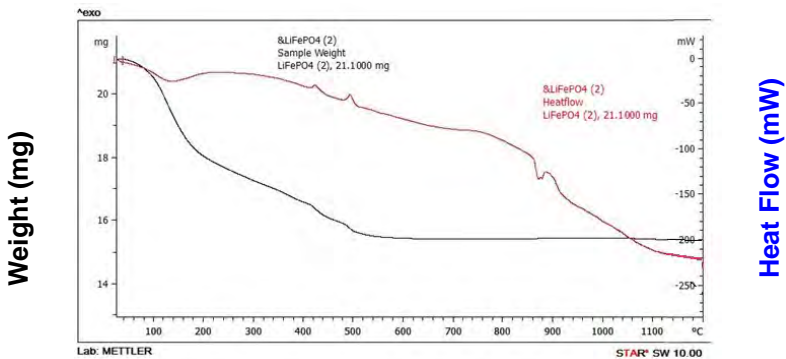
Gambar 4.5 Grafik TGA Prekursor LFP

Dari Gambar 4.5 dapat diketahui temperatur mulai terjadinya reaksi penguraian dinyatakan dengan *ONSET* temperatur dan temperatur berakhirnya reaksi penguraian dinyatakan dengan *ENDSET* temperatur. *ONSET* temperatur adalah suatu fenomena yang menunjukkan mulai terbentuknya puncak endotermik dan terjadinya reaksi penguraian, sedangkan *ENDSET* temperatur adalah fenomena yang menunjukkan berakhirnya reaksi penguraian (Nurchosiya, 2013). 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

Dari Gambar 4.5 juga dapat kita lihat terjadinya pengurangan massa yaitu pada suhu $52^{\circ}\text{-}205^{\circ}\text{C}$ sebesar 14 % dengan kecepatan pengurangan massa berdasarkan temperaturnya sebesar $11,19 \text{ mgs}^{\circ}\text{C}^{-1}$. Pengurangan massa ini disebabkan karena menguapnya molekul air yang secara alami terserap oleh serbuk prekursor LFP. Pada suhu $320^{\circ}\text{-}400^{\circ}\text{C}$ terjadi pengurangan massa sebesar 2,5% dengan kecepatan pengurangan massa $0,39 \text{ mgs}^{\circ}\text{C}^{-1}$. Pada suhu $400^{\circ}\text{-}460^{\circ}\text{C}$ terjadi pengurangan massa sebesar 2,3% dengan kecepatan pengurangan massa $1,14 \text{ mgs}^{\circ}\text{C}^{-1}$. Pada suhu $460^{\circ}\text{-}520^{\circ}\text{C}$ terjadi pengurangan massa sebesar 1,94% dengan kecepatan pengurangan massa $0,92 \text{ mgs}^{\circ}\text{C}^{-1}$. Tiga puncak tersebut didominasi karena hilangnya Cl dari proses reaksi reduksi oksidasi proses kopresipitasi seperti bahan metal klorida. Pada suhu di atas 500°C terlihat fasa mulai stabil karena tidak ada degradasi pengurangan massa dan terjadi penambahan peningkatan kecepatan perubahan massa. Hal ini dapat diidentifikasi timbulnya fasa oksida-oksida yang stabil seperti *olivine* atau *Nasicon*. Hal tersebut didukung pula dengan Gambar 4.6 yang menunjukkan dimana pada temperatur di atas 500°C terlihat grafik TG relatif datar dan grafik DTA juga tidak menunjukkan adanya puncak yang tajam lagi. Hal ini menunjukkan tidak adanya lagi transformasi/perubahan fasa.



Gambar 4.6 Grafik DSC/TGA serbuk prekursor LFP

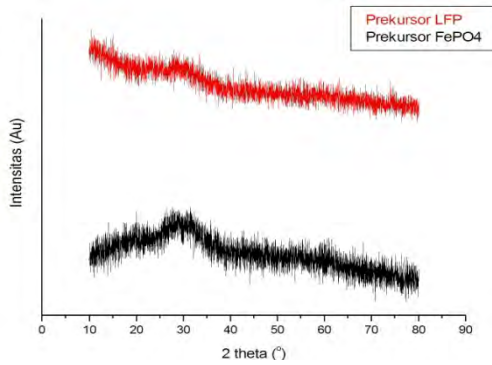
Dari grafik yang didapat, diperkirakan suhu kalsinasi untuk mendapatkan fasa LFP pada daerah temperatur 500°C dan tidak lebih dari 720°C karena titik leleh dari Li_2CO_3 yang merupakan bahan pembentuk prekursor LFP sebagai sumber ion litium adalah sebesar 720°C. Pada penelitian ini digunakan suhu kalsinasi 700°C karena pada suhu tersebut menghasilkan fasa *olivine* dan *Nasicon* paling banyak (Puspitasari, 2014).

4.3 Analisis Fasa Partikel LFP

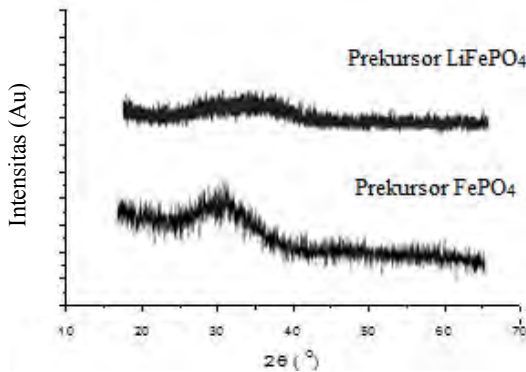
Berdasarkan analisa temperatur terhadap fenomena pengurangan massa pada bahan prekursor LFP, banyak aspek yang dapat dianalisa. Salah satunya adalah pembentukan fasa-fasa metal oksida yang sesuai dengan yang diinginkan. Untuk mengidentifikasi fasa tersebut digunakan alat *X-Ray Diffractometer* (XRD) untuk memperoleh puncak difraksinya agar dapat diidentifikasi secara kualitatif dan kuantitatif pada jangkau sudut antara 15° - 65° berdasarkan penelitian sebelumnya (Karami, Yongming Zhu) 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-fasa pada saat pembentukan prekursor bahan LFP. Berdasarkan data difraksi yang dilakukan saat pembentukan prekursor FePO_4 melalui mekanisme kopresipitasi dan prekursor LFP setelah melalui mekanisme ball milling, dapat ditunjukkan Gambar 4.7.

Pada Gambar 4.7 menunjukkan bentuk yang melebar dan tidak mempunyai puncak kristal sehingga dapat dikatakan kedua prekursor tersebut masih bersifat amorf. Prekursor FePO_4 masih amorf untuk memudahkan bereaksi dengan prekursor ion lithium dalam pembentukan prekursor LFP pada proses *ball milling*. Pola difraksi diatas memiliki pola difraksi yang hampir sama dengan referensi (Kong, 2012) dan (Wang, 2011). Pola difraksi dari referensi dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.7 Pola difraksi prekursor FePO_4 dan LFP



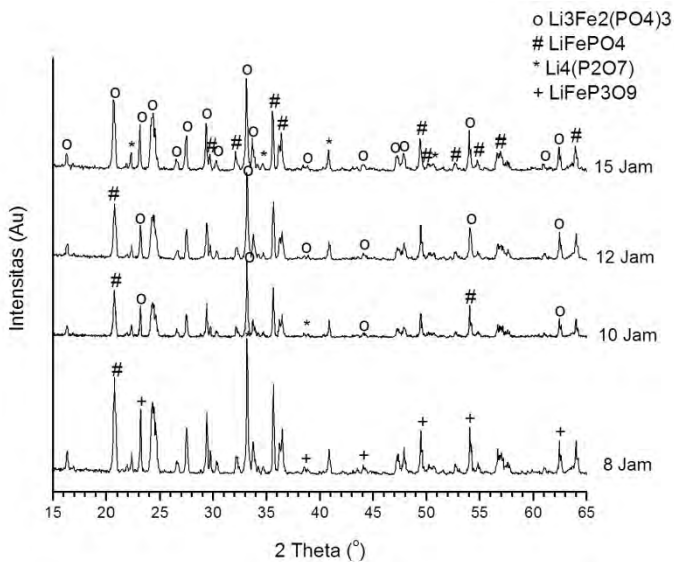
Gambar 4.8 Referensi pola Difraksi sinar-X pada prekursor

4.3.1 Analisis Kualitatif Pola Difraksi Prekursor LFP berdasarkan Variasi Waktu Penahanan Kalsinasi

Berdasarkan pengujian DSC/TGA dan penelitian sebelumnya (Puspitasari, 2014) menunjukkan pada temperatur 700°C terbentuk fasa *olivine* pada bahan struktur LFP. Secara kuantitatif peningkatan fasa *olivine* dapat ditingkatkan dengan cara memperpanjang waktu penahanan kalsinasinya. Dalam penelitian ini digunakan variasi waktu penahanan kalsinasi selama 8, 10, 12 dan 15 jam.

Dari data pola difraksi XRD untuk masing-masing sampel dengan perbedaan waktu penahanan proses kalsinasi diperoleh puncak dan sudut difraksi yang hampir sama. Perbedaan pada pola difraksi tersebut terletak pada masing-masing nilai intensitasnya, dimana posisi puncak pola difraksi tersebut dapat mengidentifikasi jenis fasa yang terbentuk.

Pada Gambar 4.9 memperlihatkan pola difraksi dari serbuk LFP pada variasi waktu penahanan pada proses kalsinasi 700°C. Hal tersebut ditunjukkan seperti gambar berikut ini:



Gambar 4.9 Pola difraksi LFP yang dikalsinasi pada suhu 700°C selama 8, 10, 12, dan 15 jam

Pola difraksi yang tertera dalam Gambar 4.9 terlihat bahwa posisi puncak-puncak dari serbuk yang dikalsinasi pada temperatur 700°C dengan variasi waktu penahanan proses kalsinasi selama 8, 10, 12, dan 15 jam. Berdasarkan analisa pola difraksi yg diperoleh, mengindikasikan puncak-puncak struktur fasa LiFePO_4 dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ berada pada posisi sudut difraksi

yg sama. Berdasarkan data PDF LiFePO_4 (PDF nomor: 01-081-1173) dimana fasa memiliki struktur *olivine* dengan sistem kristal orthorhombic dan *space group* Pnma , dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF nomor: 01-080-1517) dimana fasa ini memiliki struktur *Nasicon* dengan sistem kristal orthorhombic dan *space group* Pcan . Identifikasi fasa merupakan pencocokan data posisi-posisi puncak difraksi terukur dengan *database* fasa-fasa dalam bentuk PDF (*Powder Diffraction File*) (Pratapa, 2009).

Pada gambar pola difraksi XRD di atas mengindikasikan semua sampel mempunyai tingkat kristalinitas yang tinggi terlihat dengan adanya puncak yang tinggi dan tajam pada masing-masing pola difraksi. Dari proses kalsinasi dengan lama penahanan yang paling singkat (8 jam) sampai dengan yang paling lama (15 jam) menunjukkan pola difraksi mempunyai sudut difraksi yang sama hanya tinggi intensitasnya yg berbeda. Hal ini dikarenakan adanya pertumbuhan butir yang semakin meningkat sehingga intensitas semakin tinggi.

Pada $t=8$ jam menuju $t=10, 12$, dan 15 jam terjadi transformasi fasa dari fasa LiFeP_3O_9 menjadi fasa *Nasicon* pada sudut $62,4$. Pada $t=10$ jam menuju $t=12$ jam terjadi transformasi fasa dari fasa $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ menjadi fasa *Nasicon* pada sudut $38,66$. Pada $t=12$ jam menuju $t=15$ jam terjadi transformasi fasa dari fasa *olivine* menjadi fasa *Nasicon*. Fasa *Nasicon* memiliki kestabilan yang lebih tinggi daripada fasa *olivine*, sedangkan fasa $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dan LiFeP_3O_9 merupakan fasa metastabil karena memiliki kecenderungan bertransformasi fasa. Hal tersebut juga didukung oleh data pada Tabel 4.2.

Material katoda baterai ion LFP pada penelitian ini berdasarkan analisis menggunakan HSP mengindikasikan ada 3 fasa utama yang terbentuk yaitu fasa *olivine* (LiFePO_4), *Nasicon* ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$) dan *triclinic* ($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Untuk mengidentifikasi jumlah fasa yg terbentuk akan dianalisis pada sub analisis semikuantitatif pola difraksi lfp berdasarkan variasi waktu penahanan kalsinasi.

4.3.2 Analisis Kuantitatif Pola Difraksi LFP berdasarkan Variasi Waktu Penahanan Kalsinasi

Pola difraksi didapatkan dari sinar-x (target Cu, dari K-Alpha 1 = 1,54056 Å dan K-Alpha 2 = 1,54439 Å). Pola difraksi sinar-x yang diperoleh dianalisis secara kuantitatif menggunakan *software High Score Plus* (HSP). Gambar 4.9 di atas merupakan hasil analisa dengan menggunakan HSP dari pola difraksi sinar-X LFP. Dari data yang dianalisa tersebut, terdapat sekitar 32 puncak yang terbentuk dengan baik. Puncak tertinggi ditemukan pada sudut $33,1316^\circ$ dengan intensitas 548,65 *counts* milik $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Bentuk puncak yang terlihat pada pola difraksi cenderung tajam dan sempit, hal ini mengindikasikan bahwa sampel di dalam srtutur berbentuk kristalin.

Dari analisa data dengan HSP, dapat diketahui komposisi fasa secara kuantitatif. Pada serbuk yang dikalsinasi pada temperatur 700°C selama 8 jam terkandung 4 fasa antara lain LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dan LiFeP_3O_9 . Sedangkan pada serbuk yang dikalsinasi selama 10, 12, dan 15 jam hanya terkandung 3 fasa, yaitu LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Prosentase masing-masing fasa yang terkandung di dalam serbuk dapat dilihat pada Tabel 4.2:

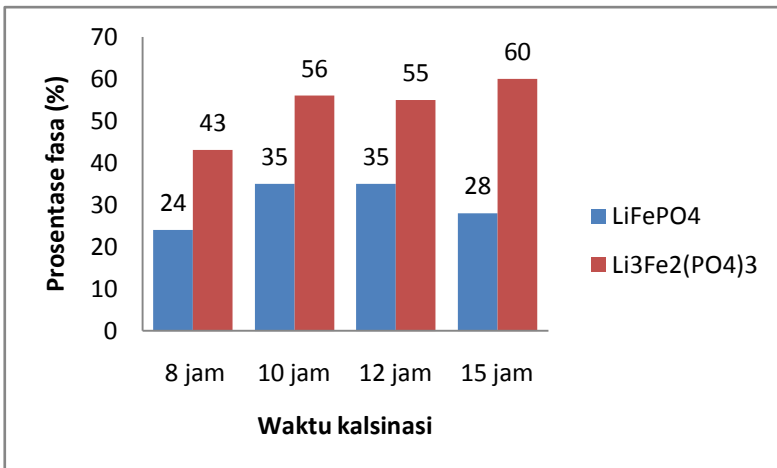
Tabel 4.2 Hasil analisis prosentase komposisi fasa menggunakan *software HSP (High Score Plus)*

No	t (jam)	Komposisi Fasa (%)			
		LiFePO_4	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	LiFeP_3O_9
1	8	24	43	8	12
2	10	35	56	9	-
3	12	35	55	10	-
4	15	28	60	11	-

Semakin lama waktu penahanan kalsinasi menyebabkan fasa yang terbentuk menjadi semakin sedikit dan semakin kristalin. Hal ini disebabkan karena semakin banyaknya energi

yang diserap oleh partikel untuk melakukan difusi sehingga terjadi perubahan struktur kristal menjadi lebih kristalin.

Berdasarkan pengamatan secara kuantitatif, fasa LiFePO_4 atau disebut fasa *olivine* dan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ atau disebut *Nasicon* paling banyak dihasilkan pada lama waktu tahan kalsinasi 10 jam yaitu dengan jumlah prosentase sebesar 91% dan fasa $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ sebagai fasa impuritas sebesar 9%.



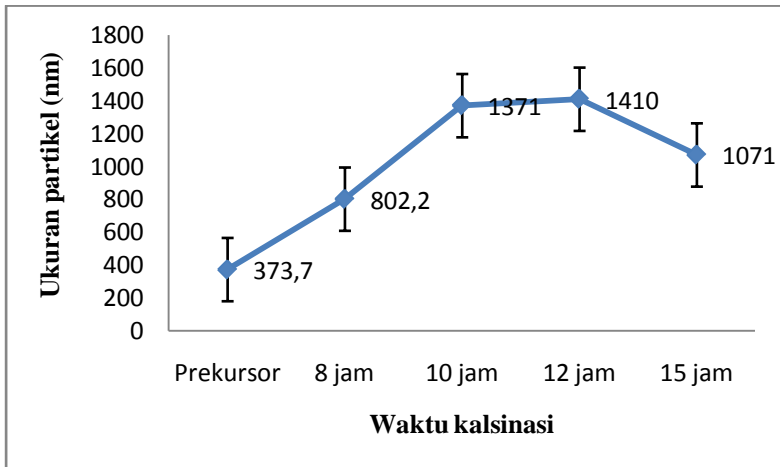
Gambar 4.10 Grafik hubungan antara waktu penahanan kalsinasi dengan prosentase komposisi fasa

4.4 Analisis Ukuran Partikel

Penahanan waktu kalsinasi pada temperatur yang tinggi dapat mengubah bentuk partikel kecil atau membentuk kumpulan partikel yang memiliki komposisi yang sama. Gaya penggerak makroskopis selama kalsinasi dapat mengurangi akses energi dengan permukaan.

Pada penelitian ini pemanasan LFP dengan variasi waktu penahanan kalsinasi yang ditentukan menyebabkan ukuran partikel bertambah. Pengukuran distribusi ukuran partikel serbuk LFP menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA). Dari hasil

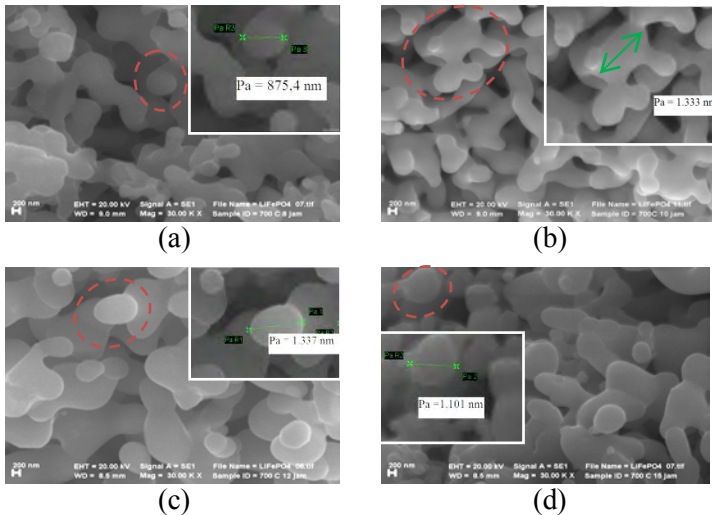
pengukuran menunjukkan bahwa ukuran partikel serbuk LFP sebelum dikalsinasi sebesar $0,3737 \mu\text{m}$. Setelah kalsinasi 700°C selama 8 jam, 10 jam, dan 12 jam secara berturut-turut ukuran partikel serbuk LFP meningkat menjadi $0,8022 \mu\text{m}$, $1,371 \mu\text{m}$, $1,41 \mu\text{m}$, dan pada kalsinasi selama 15 jam terjadi penurunan ukuran partikel dengan ukuran partikel $1,071 \mu\text{m}$. Peningkatan ukuran partikel ini dapat terjadi karena reduksi total permukaan area melalui bertambahnya rata-rata ukuran partikel terjadi peningkatan kekerasan, mengurangi ikatan antar permukaan, dan terjadi pertumbuhan butir serta reduksi porositas (Borsoum, 2003). Hal ini menunjukkan bahwa lama penahanan waktu kalsinasi yang diberikan mempengaruhi difusi antar partikel yang terjadi. Reduksi porositas dapat terjadi melalui transfer massa dari serbuk ke daerah porositas melalui difusi kisi. Porositas yang terisolasi dapat direduksi melalui difusi kisi partikel itu sendiri (Basu, 2011).



Gambar 4.11 Grafik hubungan antara variasi waktu penahanan kalsinasi dengan ukuran partikel hasil pengukuran dengan PSA

4.5 Pengamatan Mikrostruktur Morfologi Bentuk Kristalin LFP

Setelah dianalisis fasa yang terbentuk dan ukuran partikel dari serbuk LFP yang telah dikalsinasi selanjutnya dilakukan analisis mikrostruktur menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Analisis ini dilakukan untuk mengetahui gejala fisis yang terjadi pada serbuk LFP setelah dikalsinasi sesuai dengan variasi waktu penahanan yang diberikan. Pengujian SEM dilakukan pada serbuk LFP yang dikalsinasi pada temperatur 700°C dengan variasi waktu penahanan selama 8, 10, 12, dan 15 jam. Hasil SEM menunjukkan struktur kristal yang terbentuk pada serbuk LFP setelah dikalsinasi. Berikut Hasil pengamatan dari serbuk LFP dengan masing-masing waktu penahanan kalsinasi, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.7 :



Gambar 4.12 Hasil Uji SEM perbesaran 30.000x pada masing-masing variasi a) 8 jam, b) 10 jam, c) 12 jam, d) 15 jam

Pada Gambar 4.12 menunjukkan bahwa semua variasi waktu penahanan kalsinasi memberikan gambar struktur kristal yang sama yaitu bunga karang memanjang (silinder) yang disebabkan adanya perpanjangan pertumbuhan kristal menuju ke salah satu sumbu, maka bentuknya seperti silinder.

Berdasarkan pengamatan mikroskopis menggunakan SEM terlihat seiring dengan lamanya waktu penahanan kalsinasi terlihat dengan jelas *grain boundary* yang berbentuk butiran-butiran dengan ukuran yang relatif semakin besar tersebar homogen pada permukaan sampel. Hal ini mengindikasikan dekomposisi dan kristalisasi LFP seperti yang ditunjukkan pada hasil XRD (Gambar 4.9). Pertambahan ukuran butir ini juga didukung dengan pengamatan menggunakan PSA seperti pada sub bab sebelumnya. Jika kita lihat perbandingannya adalah sebagai berikut:

Tabel 4.3 Perbandingan besar ukuran partikel dengan menggunakan SEM dan PSA

Waktu (jam)	SEM (nm)	PSA (nm)
8	875,4	802,2
10	1333	1371
12	1337	1410
15	1101	1071

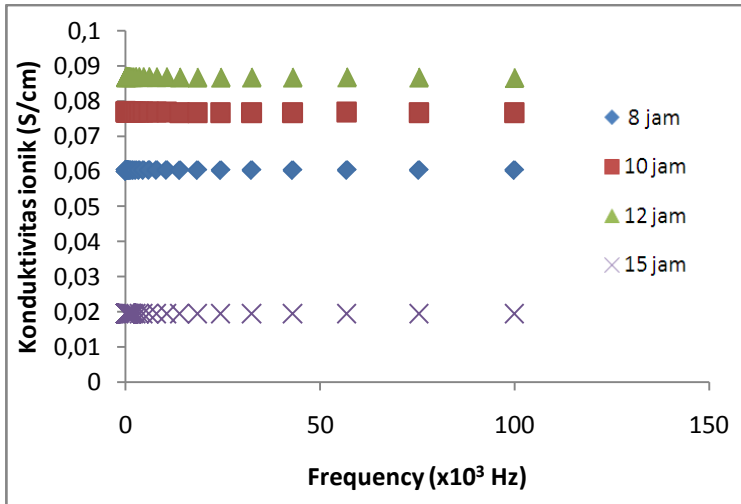
4.6 Hasil Pengukuran Konduktivitas

Sebagai material katoda, LFP harus mempunyai kemampuan menghantarkan listrik dengan baik dimana material tersebut memiliki kemampuan melepas elektron ataupun ion dengan mudah dan secara kuantitatif memiliki kerapatan muatan yang cukup besar. Lamanya waktu penahanan proses kalsinasi juga berpengaruh pada kemampuan LFP/C/PVDF menghantarkan listrik.

Nilai konduktivitas dari bahan material katoda LFP di dalam analisisnya dibuat dalam bentuk komposit dengan penambahan material grafit dan binder PVDF yg be rperan sebagai matriks pada bahan komposit LFP/C/PVDF. Pada pengukuran konduktivitas menggunakan metode *two probe* pada frekuensi 0,1 sampai 100.000 Hz dengan tegangan 1V dimana hasil pengukuran berdasarkan variabel waktu penahanan proses kalsinasi pada bahan LFP dapat ditunjukkan seperti pada Tabel 4.4 dan Gambar 4.14.

Tabel 4.4 Konduktifitas LFP/C/PVDF yang disintesis dengan variasi waktu penahanan proses kalsinasinya

Waktu (jam)	Tebal (cm)	Luas (cm ²)	Konduktivitas listrik rata-rata (S/cm)	Impedansi (Ω)
8	0,27	1,887	6×10^{-2}	2,37
10	0,265	1,887	$7,7 \times 10^{-2}$	1,82
12	0,265	1,887	$8,7 \times 10^{-2}$	1,61
15	0,26	1,887	$1,9 \times 10^{-2}$	7,05



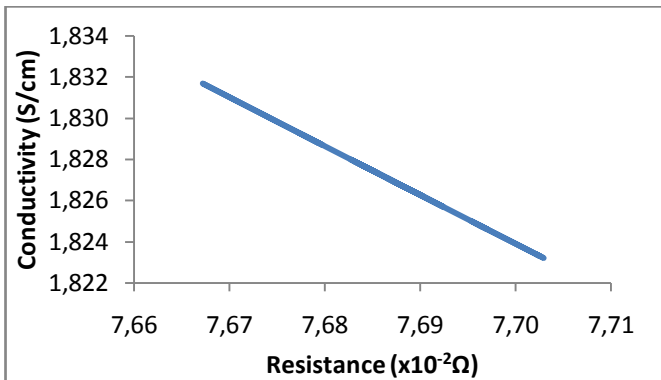
Gambar 4.13 Grafik hubungan antara frekuensi dengan konduktivitas pada masing-masing variasi waktu penahanan proses kalsinasi

Pada gambar di atas terlihat semakin lama waktu penahanan akan meningkatkan nilai konduktivitas dari bahan LFP. Hal tersebut ditunjukkan dengan peningkatan dari lama penahanan proses kalsinasi 12 jam sampai 15 jam. Peningkatan ini dikarenakan fasa-fasa konduktif seperti fasa *olivine* dan *Nasicon* juga meningkat, dan mengalami penurunan jumlah fasa konduktif anortic. Namun terjadi fenomena yang berbeda pada saat waktu penahanan proses kalsinasi selama 15 jam terjadi penurunan konduktivitas yang paling rendah. Hal tersebut dikarenakan terjadi peningkatan fasa anortic sebesar 11% dan penurunan fasa *olivine* menjadi sekitar 28%. Meskipun disertai peningkatan fase *Nasicon* sebesar 60% dari pemanasan sebelumnya 12 jam 55% sehingga terjadi peningkatan fasa *Nasicon* sebesar 9%. Sedangkan fasa *olivine* terjadi penurunan sebesar 20%. Untuk melihat semua fraksi fasa *olivine* dan *Nasicon* sehingga kita bisa melihat pengaruh waktu penahanan

prekursor LFP akibat variasi lamanya waktu penahanan proses kalsinasi.

Untuk penahanan 8 jam perbandingan fasa *olivine* dan *Nasicon* mempunyai nilai 0,56. Sedangkan perbandingan pada waktu penahanan 15 jam mempunyai nilai sebesar 0,47. Sehingga pada gambar tersebut bisa ditengarai penurunan nilai konduktivitas pada saat 15 jam akibat penurunan pengurangan fasa *olivine* yg bertransformasi menjadi fasa *Nasicon*.

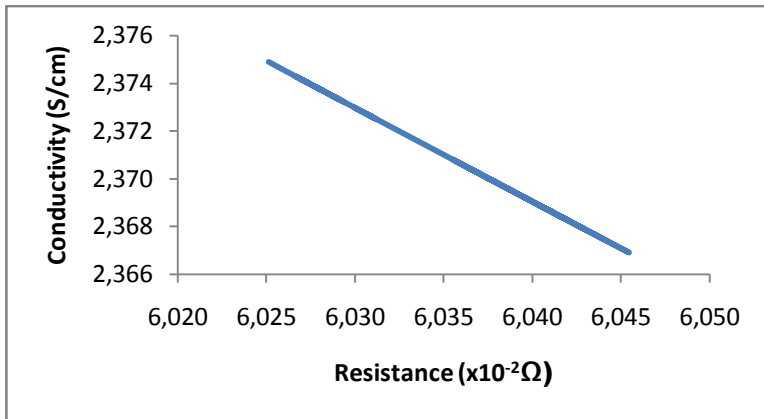
Untuk mendukung interpretasi konduktivitas pada bahan LFP dilakukan analisa berdasarkan pengujian dengan tegangan DC dimana keterkaitan antara nilai resistansi (R) terhadap nilai konduktivitas listriknya berkorelasi berbanding terbalik seperti ditunjukkan pada gambar berikut ini:



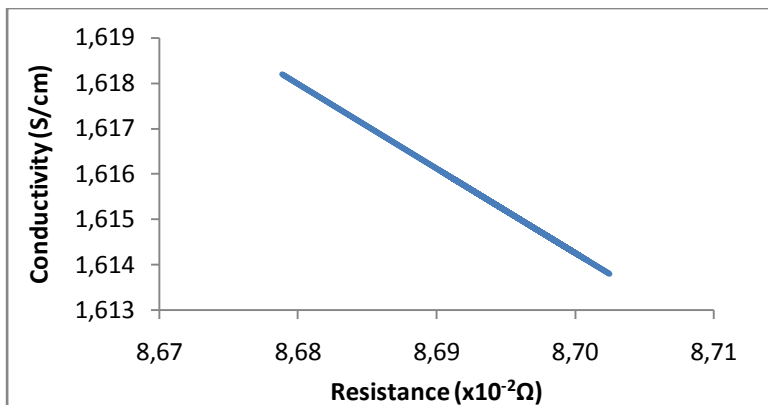
Gambar 4.14 Grafik hubungan antara resistansi dengan konduktivitas pada waktu p enahanan proses kalsinasi 700°C selama 10 jam.

Pada gambar di atas bila diinterpretasikan nilai resistansinya untuk konduktivitas listrik pada waktu penahanan selama 10 jam dengan pengujian menggunakan sumber DC cenderung terjadinya penurunan konduktivitas dengan peningkatan nilai resistansinya. Pada nilai konduktivitas $7,7 \times 10^{-2}$ S/cm ternyata mempunyai nilai resistansi sebesar $R = 1,82 \Omega$

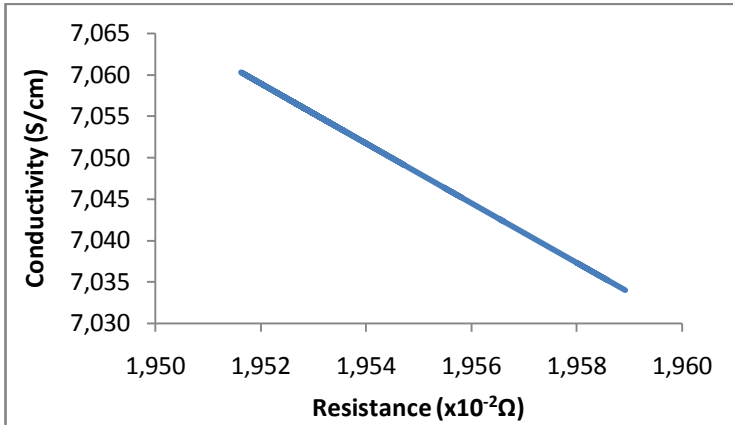
dimana nilai tersebut sama dengan nilai impedansi pada pengujian tegangan AC. Begitu juga dengan variasi penahanan waktu yang lainnya dapat ditunjukkan pada gambar berikut ini.



Gambar 4.15 Grafik hubungan antara resistansi dengan konduktivitas pada waktu penahanan proses kalsinasi 700°C selama 8 jam



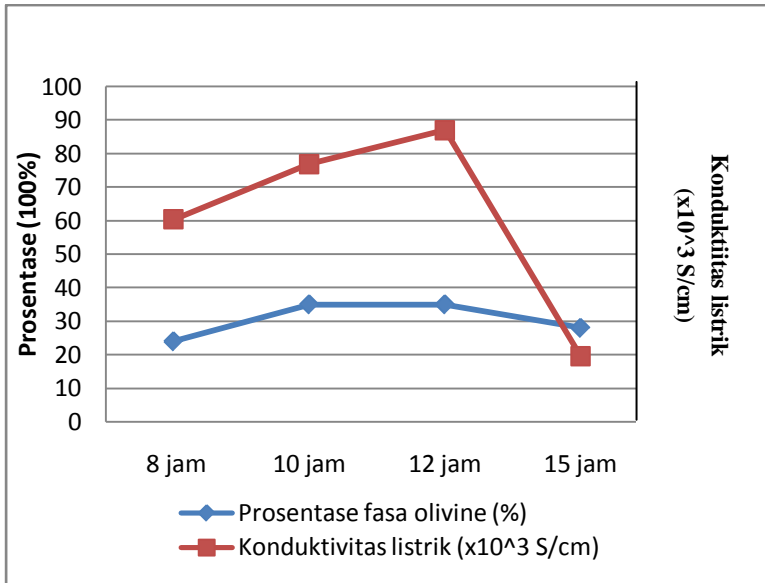
Gambar 4.16 Grafik hubungan antara resistansi dengan konduktivitas pada waktu penahanan proses kalsinasi 700°C selama 12 jam



Gambar 4.17 Grafik hubungan antara resistansi dengan konduktivitas pada waktu p enahanan proses kalsinasi 700°C selama 15 jam

4.6.1 Keterkaitan antara Fasa LFP dan Konduktivitas

Peningkatan konduktivitas dapat disebabkan dengan semakin banyaknya material katoda yang terbentuk. Berdasarkan Gambar 4.14 dapat diketahui bahwa semakin besar prosentase fasa *olivine* maka semakin besar nilai konduktivitas listriknya. Namun nilai konduktivitas listrik tidak berpengaruh pada fasa *Nasicon* padahal fasa ini memiliki prosentase lebih tinggi daripada fasa *olivine* (Tabel 4.2). Hal ini dikarenakan fasa *Nasicon* memiliki kestabilan yang lebih tinggi dibandingkan fasa *olivine* (Karami, 2011), sehingga ion litium pada fasa *Nasicon* sulit untuk lepas dari ikatan utamanya. Sedangkan ion litium pada fasa *olivine* mudah lepas sehingga fasa ini dapat berpengaruh pada nilai konduktivitas listrik.



Gambar 4.18 Grafik hubungan prosentase fasa *olivine* terhadap konduktivitas listrik

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dengan judul “Karakterisasi Partikel Bahan Katoda LFP (*Lithium Ferrophosphates*) akibat Variasi Waktu Penahanan pada Proses Kalsinasi” maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Telah berhasil disintesis lithium ferrophosphate sebagai katoda baterai Li-ion dengan 2 fasa utama yang terbentuk yaitu fasa tipe *olivine* LiFePO_4 dan tipe *Nasicon* $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan masing-masing prosentase fasa sebesar 35% dan 56% pada variasi waktu penahanan temperatur kalsinasi 700°C selama 10 jam.
2. Pada penelitian ini diperoleh ukuran partikel rata-rata untuk semua variasi waktu penahanan proses kalsinasi 700°C berdimensi $1,16 \mu\text{m}$ dan geometri partikel berbentuk bunga karang silinder.
3. Peningkatan lama waktu penahanan proses kalsinasi menyebabkan kenaikan konsentrasi fase konduktif. Hal tersebut terkait dengan kenaikan konduktivitas listrik dimana pada lama penahanan 12 jam menghasilkan konsentrasi fasa yang terbentuk 90% dengan nilai konduktivitas listrik tertinggi yaitu sebesar $8,69 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$.

5.2 Saran

Beberapa saran untuk penelitian selanjutnya :

1. Dilakukan pengamatan dimensi dan geometri partikel menggunakan TEM agar lebih presisi
2. Dilakukan pengamatan konduktivitas ion (ion conducting) dengan menggunakan EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) agar mengetahui perilaku ion konduktifnya.

3. Membentuk bahan komposit LiFePO_4 dengan cara melapiskan karbon aktif agar terjadi kenaikan nilai konduktivitasnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Andersson, A.S. and Thomas, J.O., 2001. **The source of firstcycle capacity loss in LiFePO₄**, Journal of Power Sources, No.9798, pp.498502.
- Balbuena, P. B. and Wang, Y., 2004. **Lithium Ion Batteries: Solid Electrolyte Interphase**. Imperial College Press, London, U.K.
- Cheruvally, G., 2008. **Lithium Iron Phosphate: A Promising CathodeActive Material for Lithium Secondary Batteries**. Trans Tech Publications Ltd, Stafa Zuerich, Switzerland.
- Doan, T. N. L., Bakenov Z., Taniguchi, I., 2010. **Preparation of Carbon Coated LiMnPO₄ Powders by a Combination of Spray Pyrolysis with Dry Ball-Milling Followed by Heat Treatment**. Advanced Powder Technology 21, 187–196.
- Herle, P. S., Ellis, B., Coombs, N. and Nazar, L. F., 2004. **Nanonetwork electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates**, Nature Materials. No.3, pp.7152.
- Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S. and Goodenough, J. B., 1997. **Hosphoolivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries**. Journal of Electrochemical Society, No.144, pp.11881194.
- Ravet, N. C. Y., Magnan, J. F., Besner, S., Gauthier, M. and Armand, M., 2001. **Electroactivity Of Natural And Synthetic Triphylite**. Journal of Power Sources, No.97(8), pp.503507.
- Ruffo, R., Huggins, R.A., Mari, C.M., Piana, M. and Weppner, W., 2005. **Phosphate Materials for Cathodes in Lithium Ion Secondary Batteries**. Ionics, No.11, pp.213219.
- Stark, Michael Andreas, (2011), **Synthesis of Nanosized, Electrochemically Active Lithium Transition Metal Phosphates**. Disertasi Doktor, Ulm University, Ulm.

- Song, M. S., Kang Y. M., Kim, J. H., Kim, H. S., Kim, D. Y., Kwon H. S., Lee, J. Y., 2007. **Simple and Fast Synthesis of LiFePO₄-C Composite for Lithium Rechargeable Batteries by Ball-Milling and Microwave Heating.** Journal of Power Sources 166, 260–265.
- Vincent, C. A., 2000. **Lithium batteries: A 50year perspective.** Solid State Ionics, No.134(12), 19592009, pp.314331.
- Wang, G. X., Bewlay, S., Needham, S. A., Liu, H. K., Liu, R. S., Drozd, V. A., Lee, J.F. and Chen, J. M., 2006. **Synthesis and Characterization of LiFePO₄ and LiTi_{0.01}Fe_{0.99}PO₄ Cathode Materials.** Journal of The Electrochemical Society, No.153(1), pp.A25A31.
- Widiyastuti, W., Purwanto, A., Wang, W., Iskandar, F., Okuyama, K., Setyawan, H., 2009. **Nanoparticle Formation Through Solid-Fed Flame Synthesis: Experiment and Modeling**“, AIChE Journal 55, 885-895.
- Yang, S., Song, Y., Ngala, K., Zavalij, P. Y. and Whittingham, M. S., 2003. **Performance of LiFePO₄ as lithium battery cathode and comparison with manganese and vanadium oxides.** Journal of Power Sources, No.119121, pp.239246.
- Yao, J., Konstantinov, K., Wang, G. X. and Liu, H. K., 2007. **Electrochemical and magnetic characterization of LiFePO₄ and Li_{0.95}Mg_{0.05}FePO₄ cathode materials,** Journal of Solid State Electrochemistry, No.11, pp.177185.
- Zhang, Y., Huo, Q., Du, P., Wang, L., Zhang, A., Song, Y., Lv, Y., Li, G., 2012. **Advances in New Cathode Material LiFePO₄ for Lithium Ion Batteries,** Synthetic Metals 162, 1315–1326.

BIODATA PENULIS



Penulis berasal dari kota Madiun dan dilahirkan di kota Brebes pada 24 Desember 1991 dari pasangan Fatchudin Maca dan Khanifah. Penulis merupakan anak kedua dari dua bersaudara dan telah menempuh pendidikan formal di SD Negeri 01 Manisrejo Madiun, SMP Negeri 11 Madiun dan SMA Negeri 2 Madiun. Penulis diterima di Jurusan Fisika FMIPA-ITS pada tahun 2010 melalui jalur SNMPTN dan terdaftar dengan NRP 1110100059. Selama masa perkuliahan, penulis aktif dalam UKM Paduan Suara Mahasiswa ITS (PSMITS) dan pernah mengikuti lomba paduan suara tingkat Internasional di Rimini, Vic, dan Torrevieha. Penulis juga aktif mengikuti kegiatan ilmiah seperti Program Kreativitas Mahasiswa (PKM) sebagai peserta PIMNAS XXIV dan PIMNAS XXVI. Waktu luang penulis sering diisi dengan traveling dan bermusik. Akhir kata bila ada kritik dan saran kirim ke: *dessyputriefhana@yahoo.com*.

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A	Refensi Data PDF.....	53
Lampiran B	Hasil Analisis dengan <i>Software X'Pert High Score Plus</i> (HSP).....	69
Lampiran C	Hasil Analisis Ukuran Partikel dengan <i>Software Particle Size Analyzer</i> (PSA).....	71
Lampiran D	Hasil Analisis Uji Konduktivitas.....	73

LAMPIRAN A
Refensi Data PDF

1. LiFe (PO₄)

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)*

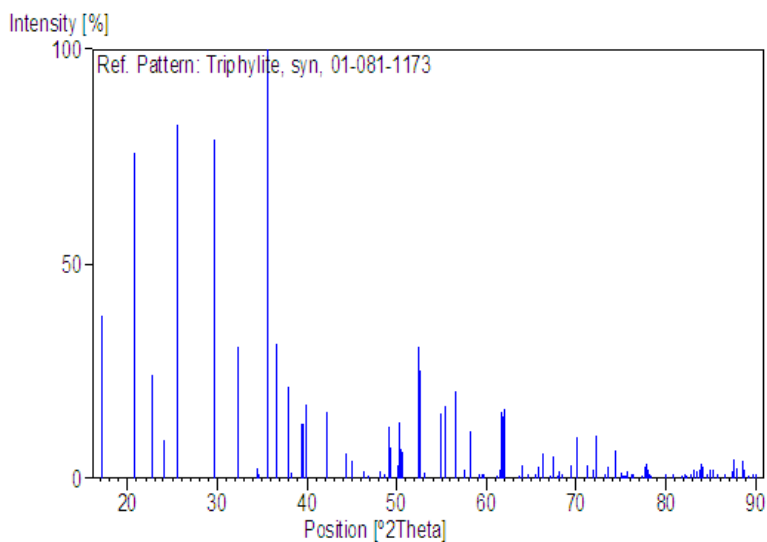
Peak list

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
50	1	4	1	1,41739	65,839	2,8
51	7	0	1	1,40798	66,336	5,8
52	3	3	2	1,39323	67,131	0,8
53	6	0	2	1,38818	67,408	2,2
54	3	1	3	1,38567	67,546	5,0
55	2	4	1	1,37800	67,973	0,7
56	5	3	1	1,37518	68,132	1,8
57	7	1	1	1,37086	68,376	1,2
58	6	1	2	1,35257	69,432	3,0

59	2	2	3	1,33987	70,186	9,6
60	3	4	1	1,32141	71,315	3,0
61	4	3	2	1,31222	71,892	2,3
62	4	1	3	1,30587	72,296	10,2
63	8	0	0	1,29150	73,230	0,2
64	3	2	3	1,28686	73,538	2,7
65	7	2	1	1,27497	74,338	6,7

Stick Pattern



2. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

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++, (1997)</i>
Structure:	Bykov, A.B., 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.,

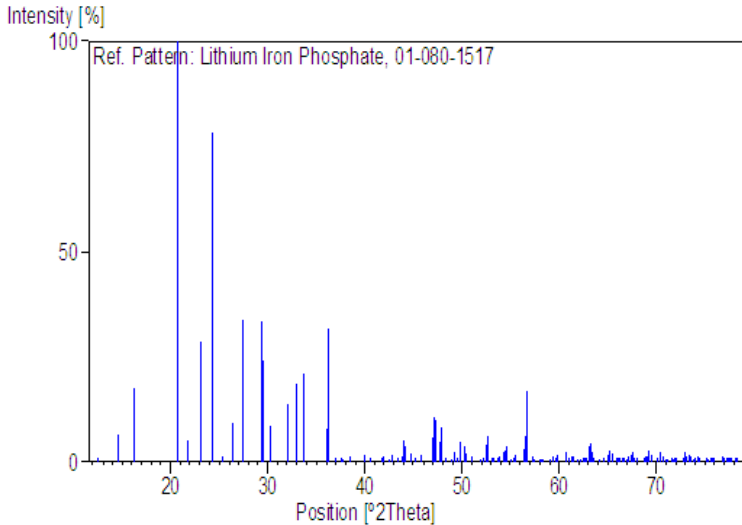
Simonov, V.I.,
Timofeeva, V.A., *Solid
State Ionics*, **38**, 31,
(1990)

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

Stick Pattern**3. LiFeP₃O₉****Name and formula**

Reference code:	01-072-2313
ICSD name:	Lithium Iron Phosphate
Empirical formula:	FeLiO ₉ P ₃
Chemical formula:	LiFeP ₃ O ₉

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	P212121
Space group number:	19
a (Å):	8,3620
b (Å):	8,5730
c (Å):	8,6900
Alpha (°):	90,0000

Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 3,19
Volume of cell (10⁶ pm³): 622,96
Z: 4,00
RIR: 1,12

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 020610

References

Primary reference: *Calculated from ICSD
using POWD-12++,
(1997)*

Structure: Genkina, E.A.,
Maksimov, B.A.,
Kabalov, Yu.K.,
Mel'nikov, O.K., *Dokl.
Akad. Nauk SSSR, 270,
1113, (1983)*

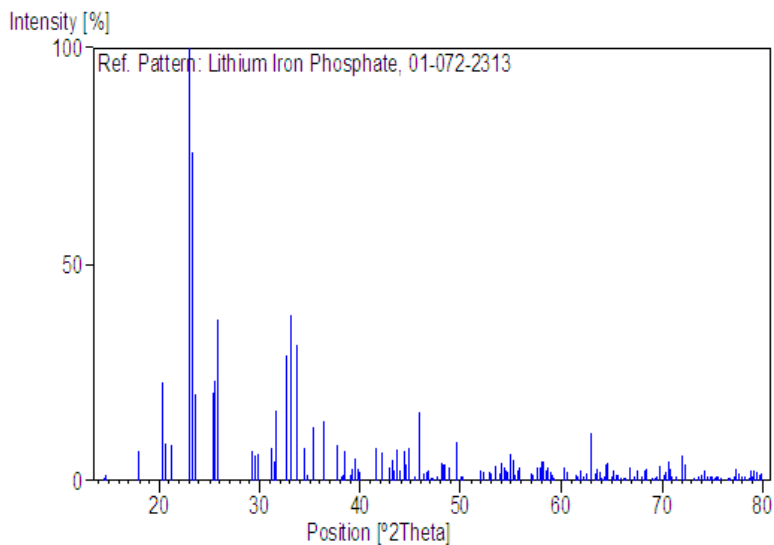
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	6,10297	14,502	1,0
2	1	0	1	6,02545	14,690	1,6
3	1	1	1	4,92965	17,980	7,0
4	0	0	2	4,34500	20,423	22,8
5	0	2	0	4,28650	20,705	8,8
6	2	0	0	4,18100	21,233	8,5
7	1	0	2	3,85557	23,049	100,0
8	1	2	0	3,81452	23,301	76,2

9	2	0	1	3,75792	23,657	20,0
10	1	1	2	3,51633	25,308	20,3
11	1	2	1	3,49283	25,481	23,3
12	2	1	1	3,44922	25,809	37,2
13	0	2	2	3,05149	29,243	6,8
14	2	0	2	3,01272	29,628	5,8
15	2	2	0	2,99302	29,828	6,4
16	1	2	2	2,86658	31,176	7,8
17	2	1	2	2,84232	31,449	4,3
18	2	2	1	2,82987	31,591	16,4
19	0	1	3	2,74425	32,603	28,9
20	1	0	3	2,73709	32,691	18,1
21	1	3	0	2,70412	33,101	38,3
22	3	0	1	2,65414	33,743	31,3
23	1	1	3	2,60743	34,366	7,6
24	1	3	1	2,58200	34,715	1,3
25	3	1	1	2,53542	35,374	12,4
26	2	2	2	2,46483	36,422	13,9
27	0	3	2	2,38757	37,644	6,5
28	2	0	3	2,38105	37,751	8,4
29	2	3	0	2,35925	38,113	0,3
30	3	0	2	2,34609	38,335	1,4
31	3	2	0	2,33675	38,495	6,9
32	1	2	3	2,30691	39,013	1,4
33	1	3	2	2,29582	39,209	2,7
34	2	3	1	2,27683	39,549	5,4
35	3	1	2	2,26288	39,803	2,8
36	3	2	1	2,25659	39,919	2,2
37	0	0	4	2,17250	41,534	7,5
38	0	4	0	2,14325	42,128	6,4
39	1	0	4	2,10269	42,980	3,1
40	4	0	0	2,09050	43,243	4,9
41	2	2	3	2,08148	43,440	2,6
42	1	4	0	2,07333	43,620	7,3
43	3	2	2	2,05800	43,962	2,5

44	1	1	4	2,04217	44,320	6,9
45	0	3	3	2,03432	44,500	4,0
46	1	4	1	2,01931	44,849	7,6
47	3	3	0	1,99534	45,418	0,6
48	4	1	1	1,97667	45,871	15,9
49	3	1	3	1,95553	46,396	1,8
50	3	3	1	1,94474	46,668	2,1
51	0	2	4	1,93782	46,845	2,2
52	2	0	4	1,92778	47,104	0,4
53	0	4	2	1,92213	47,251	0,4
54	2	4	0	1,90726	47,642	0,1
55	1	2	4	1,88780	48,164	4,2
56	4	0	2	1,88380	48,272	3,9
57	2	1	4	1,88082	48,354	3,6
58	2	4	1	1,86292	48,849	3,3
59	4	2	1	1,83652	49,598	8,9
60	3	2	3	1,81873	50,116	1,1
61	3	3	2	1,81328	50,277	0,7
62	2	2	4	1,75816	51,969	2,4
63	2	4	2	1,74642	52,345	2,0
64	0	3	4	1,72947	52,897	2,0
65	4	2	2	1,72461	53,058	1,5

Stick Pattern



4. $\text{Li}_4 (\text{P}_2\text{O}_7)$

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:	Anorthic
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/cm³): 2,35
 Volume of cell (10⁶ pm³): 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

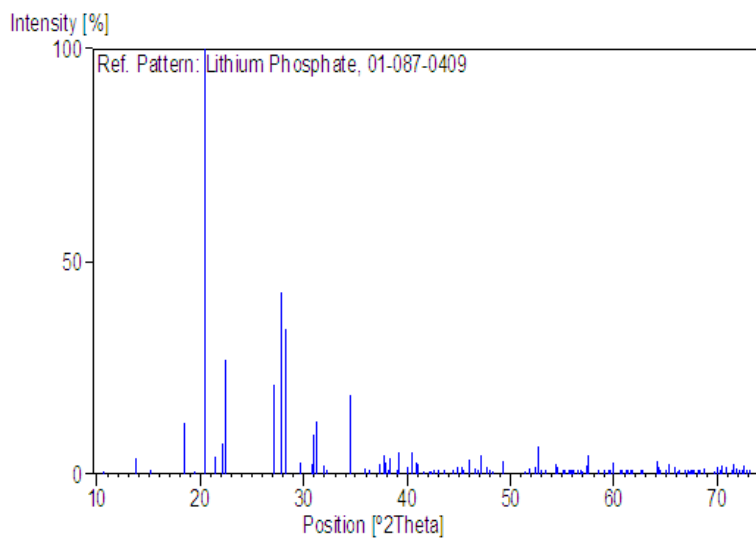
Primary reference: *Calculated from ICSD
 using POWD-12++*
 Structure: Daidouh, A., Veiga,
 M.L., Pico, C.,
 Martinez-Ripoll, M.,
*Acta Crystallogr., Sec.
 C., 53, 167, (1997)*

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

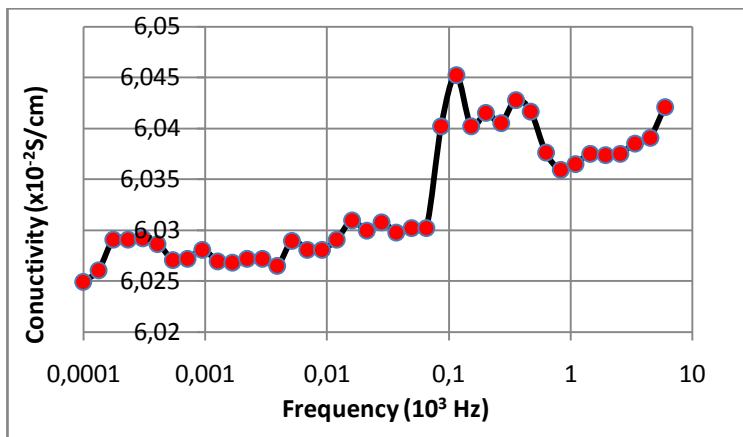
12	2	1	0	3,15494	28,264	34,2
13	-2	-1	1	3,01060	29,649	2,9
14	-2	2	0	2,90355	30,769	2,2
15	-1	-2	1	2,88642	30,956	9,5
16	2	-2	1	2,85663	31,287	12,4
17	-3	1	0	2,80140	31,920	2,1
18	1	2	0	2,77607	32,220	0,3
19	3	0	0	2,76839	32,311	0,3
20	0	-1	2	2,59255	34,569	18,6
21	3	-1	1	2,49959	35,898	1,4
22	1	-1	2	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

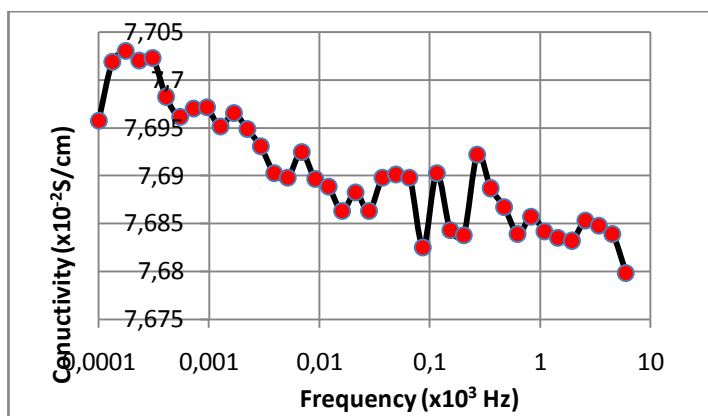
Stick Pattern

LAMPIRAN D

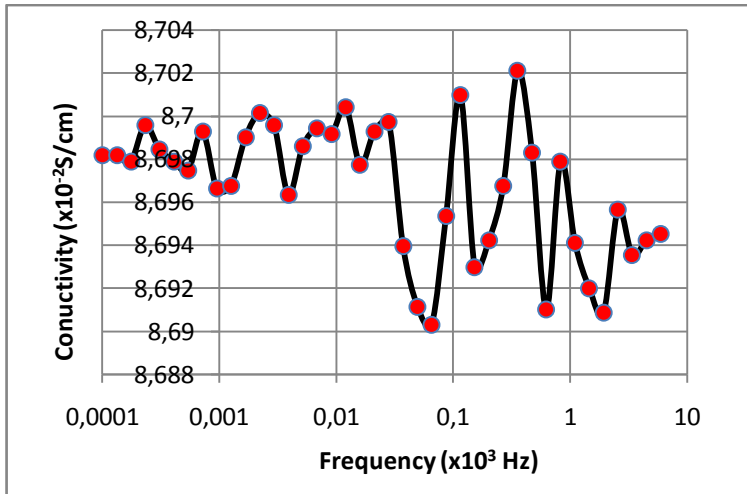
Hasil Analisis uji Konduktivitas



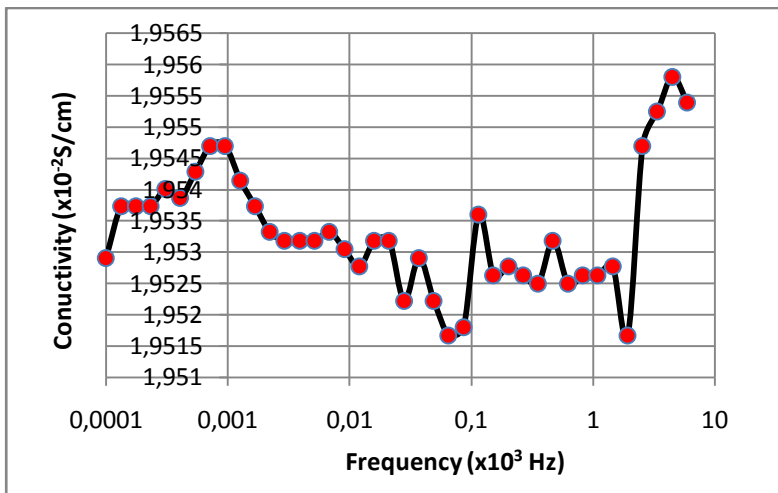
Gambar 1. Hasil konduktivitas lisrik LFP/C/PVDF pada waktu penahanan proses kalsinasi 700°C selama 8 jam



Gambar 2. Hasil konduktivitas lisrik LFP/C/PVDF pada waktu penahanan proses kalsinasi 700°C selama 10 jam



Gambar 3. Hasil konduktivitas lisrik LFP/C/PVDF pada waktu penahanan proses kalsinasi 700°C selama 12 jam

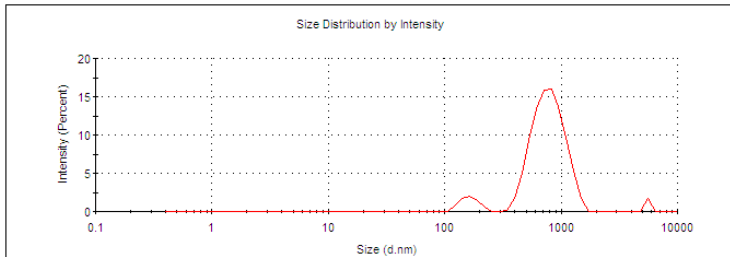


Gambar 4. Hasil konduktivitas lisrik LFP/C/PVDF pada waktu penahanan proses kalsinasi 700°C selama 15 jam

LAMPIRAN C

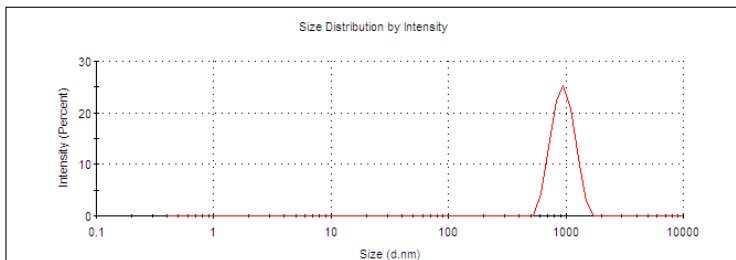
Hasil Analisis Ukuran Partikel dengan Software PSA (*Particle Size Analyzer*)

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 802,2	Peak 1: 803,5	91,9	242,1
PdI: 0,475	Peak 2: 163,1	6,4	27,47
Intercept: 0,802	Peak 3: 5560	1,7	8,632e-5
Result quality : Good			



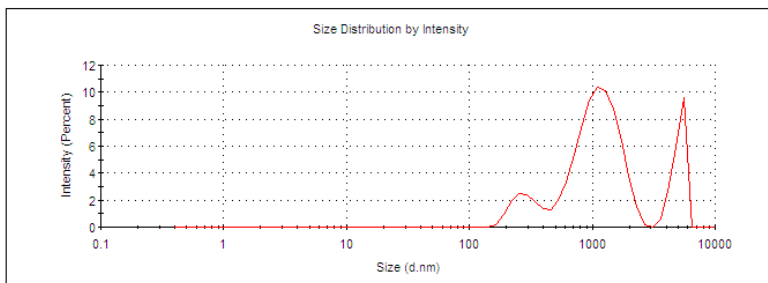
Gambar 1. Hasil analisa PSA LFP dengan variasi waktu penahanan 8jam

	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			



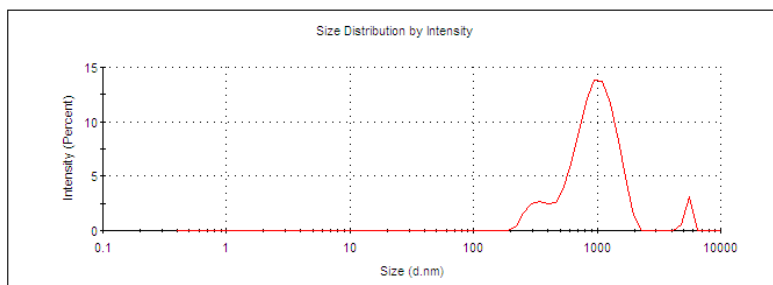
Gambar 2. Hasil analisa PSA LFP dengan variasi waktu penahanan 10 jam

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 1410	Peak 1: 1180	69,2	427,8
Pdl: 0,481	Peak 2: 5057	18,5	581,5
Intercept: 0,793	Peak 3: 300,7	12,2	80,32
Result quality : Good			



Gambar 3. Hasil analisa PSA LFP dengan variasi waktu penahanan 12 jam

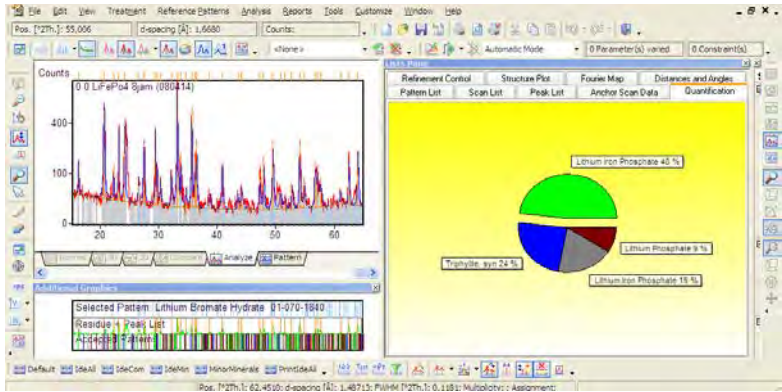
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 1071	Peak 1: 1010	87,1	352,3
Pdl: 0,500	Peak 2: 323,8	9,3	53,79
Intercept: 0,796	Peak 3: 5443	3,6	273,7
Result quality : Good			



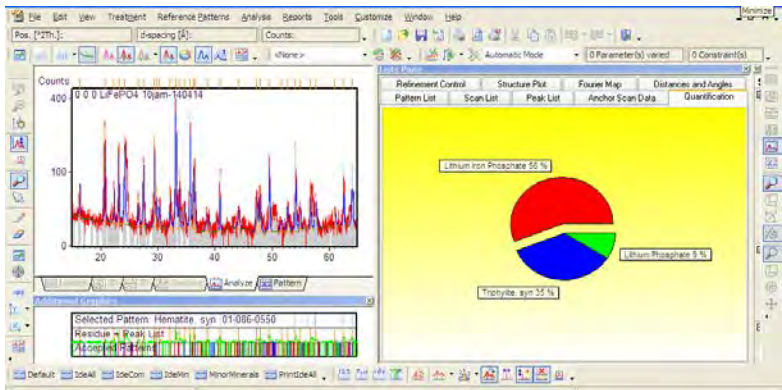
Gambar 4. Hasil analisa PSA LFP dengan variasi waktu penahanan 15 jam

LAMPIRAN B

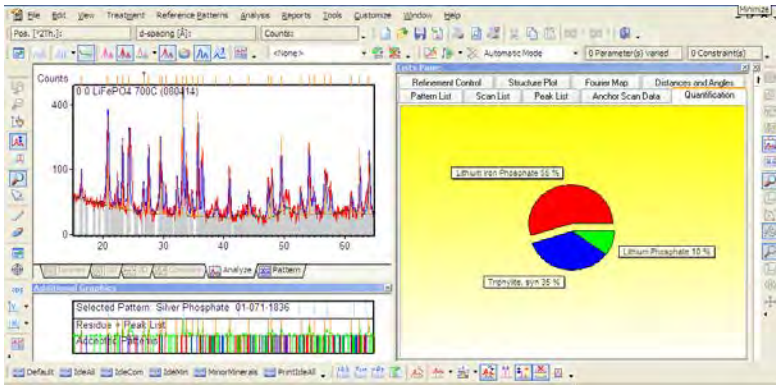
Hasil Analisis dengan Software X'Pert High Score Plus (HSP)



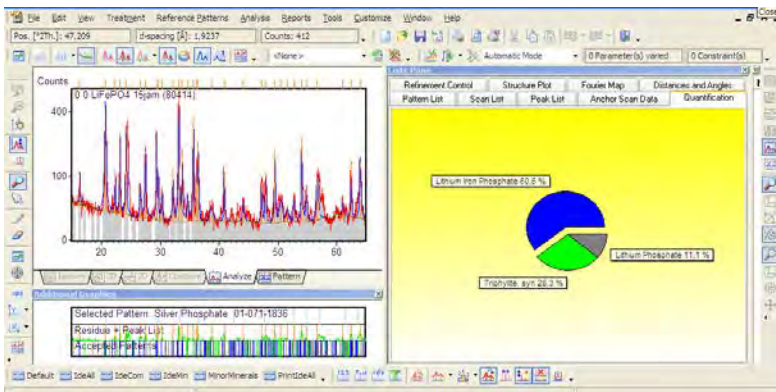
Gambar 1. Hasil analisa HSP LFP dengan variasi waktu penahanan 8jam



Gambar 2. Hasil analisa HSP LFP dengan variasi waktu penahanan 10 jam



Gambar 3. Hasil analisa HSP LFP dengan variasi waktu penahanan 12 jam



Gambar 4. Hasil analisa HSP LFP dengan variasi waktu penahanan 15 jam