



TUGAS AKHIR - SF 141501

**STRUKTUR DAN MIKROSTRUKTUR MATERIAL
KATODA LiFePO_4 AKIBAT PENGGILINGAN**

**Dina Mardiana
NRP 0111144000036**

**Dosen Pembimbing
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.
NIP. 196602241990021001**

**DEPARTEMEN FISIKA
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2018**

“ halaman ini sengaja dikosongkan “



TUGAS AKHIR - SF 141501

**STRUKTUR DAN MIKROSTRUKTUR MATERIAL
KATODA LiFePO_4 AKIBAT PENGGILINGAN**

**Dina Mardiana
NRP 01111440000036**

**Dosen Pembimbing
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.
NIP. 196602241990021001**

**DEPARTEMEN FISIKA
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2018**

“ halaman ini sengaja dikosongkan “



FINAL PROJECT - SF 141501

**STRUCTURE AND MICROSTRUCTURE OF
LiFePO₄ CATHODE MATERIAL DUE TO
MILLING**

**Dina Mardiana
NRP 01111440000036**

**Advisor
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.
NIP. 196602241990021001**

**Department of Physics
Faculty of Science
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2018**

“ halaman ini sengaja dikosongkan “

LEMBAR PENGESAHAN

**STRUKTUR KRISTAL DAN STRUKTUR MIKRO
MATERIAL KATODA LiFePO_4 AKIBAT
PENGGI LINGAN**

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh
Gel ar Sarjana Sains
pada
Bidang Studi Material
Program Studi S-1 Departemen Fisika
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh
DINA MARDIANA
0111144000036

Disetujui oleh Dosen Pembimbing Tugas Akhir:

Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

NIP. 19660224 19902.1.001

Surabaya, 25 Juni 2018



“ halaman ini sengaja dikosongkan “

Struktur dan Mikrostruktur Material Katoda LiFePO_4 akibat Penggilingan

Nama : Dina Mardiana
NRP : 01111440000036
Departemen : Fisika, FIA – ITS
Pembimbing : Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

Abstrak

Studi struktur yang meliputi struktur kristal dan struktur mikro telah dilakukan pada serbuk LiFePO_4 (LFP) akibat variasi waktu penggilingan. LFP merupakan material aktif untuk katoda baterai berbasis litium. Bahan dasar yang digunakan untuk sintesis LFP ini adalah batu besi Tanah Laut, serta bahan komersial Li_2CO_3 dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Sintesis dilakukan menggunakan metode hidrotermal tanpa *autoclave* pada pH 4 dan temperatur kalsinasi 700°C selama 10 jam. Serbuk LFP hasil sintesis digiling dengan variasi waktu penggilingan 0, 5, 10 dan 15 jam. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan instrumen *X-Ray Fluorescence* (XRF), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscope* (SEM), dan *Particle Size Analyzer* (PSA). Analisis hasil uji XRF menunjukkan bahwa terdapat unsur Fe sebesar 92,15% pada batu alam. Karakterisasi dengan XRD menunjukkan bahwa sampel-sampel sebelum dan sesudah penggilingan memiliki fasa tunggal LiFePO_4 . Ukuran kristal LFP dengan variasi waktu penggilingan 0, 5, 10, dan 15 jam adalah 196 nm, 183 nm, 79 nm dan 65 nm. Sebagai tambahan, pada penelitian juga dilakukan pengamatan menggunakan SEM-EDX dan PSA untuk mengetahui pengaruh variasi waktu milling terhadap struktur mikro dan distribusi partikelnya.

Kata kunci : LiFePO_4 , Penggilingan, Struktur Kristal, Struktur Mikro

“ halaman ini sengaja dikosongkan “

Structure and Microstructure of LiFePO_4 Cathode Material due to Milling

Name : Dina Mardiana
NRP : 01111440000036
Department : Physics, FIA – ITS
Supervisor : Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

Abstract

Structural studies which include crystal structure and microstructure have been performed on LiFePO_4 (LFP) powder due to variation of grinding time. LFP is an active material for lithium-based battery cathodes. The basic ingredients used for the synthesis of LFP are the Earth Rocks of iron, as well as commercial materials of Li_2CO_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. The synthesis was performed using a hydrothermal method without autoclave at pH 4 and a calcination temperature of 700°C for 10 hours. The synthesized LFP powder was milled with variations of grinding time of 0, 5, 10 and 15 hours. Characterization was performed using X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Particle Size Analyzer (PSA) instruments. Analysis of XRF test results showed that there are Fe element of 92.15% in natural stone. Characterization with XRD shows that samples before and after grinding have single phase LiFePO_4 . The size of LFP crystals with variations of grinding time of 0, 5, 10, and 15 hours were 196 nm, 183 nm, 79 nm and 65 nm. In addition, observations were made using SEM-EDX and PSA to investigate the effect of milling time variation on microstructure and particle distribution.

Keywords: LiFePO_4 , Milling, Crystal Structure, Micro Structure

“ halaman ini sengaja dikosongkan “

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah yang Maha Esa atas limpahan rahmat-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan Laporan Tugas Akhir sebagai syarat wajib untuk memperoleh gelar sarjana jurusan Fisika FMIPA ITS dengan judul:

Struktur dan Mikrostruktur Material Katoda LiFePO_4 akibat Penggilingan

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. Allah SWT. Pemberi pertolongan yang tak terkira, Sutradara terbaik dengan skenario terindah-Nya.
2. Dosen Pembimbing Tugas Akhir yang paling sabar, Bapak Prof. Suminar Pratapa, Ph.D. Terima kasih untuk bimbingan, bantuan, dan pencerahan saat tersendatnya proses Tugas Akhir ini.
3. Bapak Dr. Yono Hadi Pramono selaku Kepala Departemen atas segala bentuk dukungan untuk anak-anaknya di Departemen Fisika ITS.
4. Tim penelitian dan teman-teman satu dosen pembimbing Mbak Aini, Mbak Ofa, Mas Wahyu, Mas Roni, Bu Upik, Mas Aqor, Mas Alif, Mbak Nisa. Terima kasih untuk pencerahan dan kesabaran dalam menjawab pertanyaan-pertanyaan penulis.
5. Orang tua penulis, Ibu Mariatin, dan Bapak Edi Sugianto, sebagai pendukung utama langkah penulis dan tidak hentinya mendoakan penulis.
6. Teman seperjuangan Amalia Firdausi, Muthia D. N, Anita D.A, Azaria A., Daya, Sulthon, Fara Safira M., Sulistia N., Anny B.P., Anna Z., dkk. Terima kasih untuk motivasi saat berkeluh.

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

Surabaya, 25 Juni 2018

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
COVER	iii
LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK	vii
Abstrak	vii
Abstract	ix
KATA PENGANTAR.....	xi
DAFTAR ISI.....	xiii
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR TABEL	xvii
DAFTAR LAMPIRAN	xviii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	4
1.6 Sistematika Laporan	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Bijih Besi.....	7
2.2 Baterai Litium.....	8
2.3 Lithium Ferro Phosphate (LiFePO ₄).....	11
2.4 Bahan Pembentuk <i>Lithium Ferro Phosphate</i> (LFP).....	14
2.4.1 Besi Oksida.....	14
2.4.2 Lithium Carbonate (Li ₂ CO ₃).....	14
2.4.3 <i>Di-ammonium Hydrogen Phosphate</i> (NH ₄ H ₂ PO ₄) ...	14
2.5 Metode-Metode dalam pembuatan LFP.....	15
2.5.1 Metode Sol-Gel.....	15
2.5.2 Metode Hidrotermal	16
2.5.3 Metode Solid State Reaction	17
2.6 Sintesis Serbuk Nanomaterial dengan Menggunakan Metode Penggilingan.....	17

BAB III METODOLOGI	21
3.1 Peralatan dan Bahan	21
3.1.1 Bahan	21
3.1.2 Alat	21
3.2 Langkah Kerja	22
3.2.1 Preparasi Batu Besi	22
3.2.2 Proses Sintesis Sampel LiFePO_4	22
3.2.3 Proses Penggilingan Sampel LiFePO_4	23
3.3 Karakterisasi Sampel	24
3.3.1 <i>X-Ray Fluorescence</i> (XRF)	24
3.3.3 Uji XRD (<i>X-Ray Diffraction</i>)	25
3.3.4 Uji SEM-EDX	27
3.3.5 Uji PSA (<i>Particle Size Analyzer</i>)	28
3.4 Diagram Alir Penelitian	29
BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN	30
4.1 Hasil Karakterisasi XRF pada Batu Besi	31
4.2 Hasil Sintesis	33
4.3 Hasil XRD	40
4.4.1 Analisis Kualitatif	36
4.4.2 Analisis Kuantitatif	38
4.6 Hasil SEM-EDX	43
4.7 Hasil PSA	48
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	53
5.1 Kesimpulan	53
5.2 Saran	53
DAFTAR PUSTAKA	55

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Diagram total sumber daya bijih besi Sumatera,.....	8
Gambar 2.2 Skema prinsip kerja interkalasi baterai litium	10
Gambar 2.3 Struktur kristal LiFePO_4	13
Gambar 2.4 <i>Gelatin-based sol-gel procedure to synthesize LiFePO_4/C</i>	16
Gambar 2.5 Ilustrasi Penggilingan pada <i>Planetary Ball Mill</i>	19
Gambar 3.1 <i>Planetary ball mill</i>	21
Gambar 3.2 Alat XRF PANalytical Minipad 4	25
Gambar 3.3 <i>X-ray Diffractometer</i>	27
Gambar 3.4 <i>Scanning Microscope Electrone</i>	28
Gambar 3.5 <i>Particle Size Analyzer</i>	28
Gambar 3.6 Diagram Alir Penelitian.....	29
Gambar 4.1 Bahan Dasar Batu Besi untuk Sintesis	31
Gambar 4.2 Hasil Sintesis Batu Besi dengan HCL setelah Proses Penyaringan	33
Gambar 4.3 Hasil Pengendapan	33
Gambar 4.4 Serbuk Campuran Sebelum Kalsinasi	34
Gambar 4.5 Sampel yang telah dikalsinasi dan digiling	34
Gambar 4.6 Pola difraksi sinar (radiasi $\text{Cu-K}\alpha$) dari serbuk LiFePO_4 dengan Variasi Penggilingan.	37
Gambar 4.7 Contoh Pola Penghalusan dengan Perangkat Lunak Rietica untuk Sampel LFPM0.....	39
Gambar 4.8 Hasil SEM sampel LFP.	44
Gambar 4.9 (a) Gambar Hasil Uji EDX Sampel LFPM0 (b)Hasil Grafik <i>Line Analysis</i> menggunakan perangkat lunak <i>pixel profile</i> pada sampel LFPM0.....	46
Gambar 4.10 (a) Gambar Hasil Uji EDX Sampel LFPM5 (b)Hasil Grafik <i>Line Analysis</i> menggunakan perangkat lunak <i>pixel profile</i> pada sampel LFPM5.....	47
Gambar 4.11 Hasil Uji XRD pada sampel LFP sebelum uji PSA yang telah dilarutkan dalam akuades dan diultrasonik... ..	49
Gambar 4.12 Distribusi Ukuran Partikel LFPM0.....	51
Gambar 4.13 Distribusi Ukuran Partikel LFPM5.....	51

Gambar 4.14 Distribusi Ukuran Partikel LFPM10.....	51
Gambar 4.15 Distribusi Ukuran Partikel LFPM15.....	52

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Perbandingan antara berbagai jenis baterai	9
Tabel 2.2 Data struktur kristal LiFePO_4	12
Tabel 2.3 Ukuran Kristal Hasil Penggilingan.....	18
Tabel 4.1 Hasil Pengujian XRF Batu Besi Tanah Laut.....	32
Tabel 4.2 Massa (gr) Serbuk selama Proses Sintesis	35
Tabel 4.3 Massa (gr) Serbuk Sebelum dan Setelah Dikalsinasi ..	35
Tabel 4.4 Data Puncak Utama dari Analisis <i>Match!</i>	38
Tabel 4.5 Parameter Kecocokan Analisis Menggunakan Rietica	40
Tabel 4.6 Parameter Kisi dan Volume Cell LFP Variasi Waktu Penggilingan	40
Tabel 4.7 Besar Size sampel LiFePO_4 dengan Variasi Waktu Penggilingan	42
Tabel 4.8 Hasil spektrum komposisi unsur-unsur pada sampel LFPM0 dan LFPM5	45
Tabel 4.9 Hasil Perhitungan Indeks Dispersibilitas	47
Tabel 4.10 Data Hasil Uji PSA pada Sampel LFP	49

“ halaman ini sengaja dikosongkan “

DAFTAR LAMPIRAN

Hasil perhitungan stoikiometri	74
Hasil Analisis <i>Match!</i>	74
Hasil analisis <i>Rietveld</i> menggunakan aplikasi Rietica	75

“ halaman ini sengaja dikosongkan “

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pada era globalisasi seperti sekarang ini, penggunaan peralatan elektronik seperti telepon genggam, laptop dan gadget lainnya semakin meningkat. Hal ini menyebabkan perlunya peralatan penyimpan energi listrik seperti baterai yang efisien, bahan baku mudah diperoleh, ekonomis, ramah lingkungan dan berkapasitas tinggi. Salah satu jenis baterai yang efisien adalah baterai sekunder. Salah satu baterai sekunder yang saat ini menjadi fokus utama di bidang energi terbarukan adalah penggunaan baterai lithium.

Komponen baterai ion lithium ini sebagian telah dapat dibuat dengan kemampuan teknologi yang telah dikuasai di Indonesia. Secara umum, baterai ion lithium terdiri dari tiga komponen utama yaitu elektrolit, anoda dan katoda. Material elektrolit yang digunakan antara lain adalah lithium hexafluorophosphat (LiPF_6). Material elektrolit tersebut berfungsi sebagai media transfer ion. Sementara, untuk material anoda digunakan lithium metal. Komponen yang terakhir adalah katoda, harus memenuhi spesifikasi antara lain, memiliki kapasitas spesifik yang tinggi, bersifat konduktif ionik dan elektronik konduktif serta memiliki profil tegangan yang rata. Karena katoda berkaitan dengan peristiwa menerima dan melepas elektron pada proses elektrokimia, sehingga diperlukan material katoda dengan konduktivitas listrik yang tinggi.

Material katoda yang sedang banyak dikembangkan pada saat ini adalah LiFePO_4 , yang lebih ramah lingkungan, *sustainable* (berkelanjutan), tidak beracun, bahan dasar tersedia melimpah, dan biaya produksi rendah (Song dkk. 2007). Tetapi, LiFePO_4

mempunyai keterbatasan seperti konduktivitas rendah ($\sim 10^{-9}$ S/cm), memiliki impedansi tinggi dan laju kapabilitas pemuatan yang rendah (Yoon, Bloking, dan Ming 2002). Salah satu cara untuk meningkatkan konduktivitas material ini adalah dengan mereduksi ukuran atau melakukan doping kation *supervalent* (Y. Zhang dkk. 2012) atau melapisinya dengan karbon yang bersumber dari glukosa (Hamid dkk. 2012), polimer (Yang dkk. 2011), dan asam stearat (Huang dkk. 2009) sehingga dapat diperoleh material komposit LiFePO_4/C .

Metode yang biasa digunakan dalam sintesis LiFePO_4 di antaranya yaitu metode *solid state reaction* (Ding dkk. 2012), hidrotermal (Chen dan Whittingham 2006), sol-gel (Lee dkk. 2010a), kopresipitasi (Park dkk. 2004), solvotermal (Nan dkk. 2011), *microwave processing* (Guo, Zhan, dan Zhou 2009) dan karbotermal (A. F. Liu dkk. 2010). Pemilihan metode yang akan digunakan dapat dilihat berdasarkan biaya pembuatan, tingkat kesulitan dan keamanan, limbah yang dihasilkan dan karakteristik hasil yang didapatkan.

Di sisi lain, Indonesia memiliki cadangan bahan baku batu alam yang melimpah, terutama di daerah Tanah Laut. Namun demikian, penggunaan bahan baku batu alam hingga saat ini masih belum optimal dan masih terdapat potensi pasar yang terbuka lebar, sehingga perlu adanya solusi untuk memanfaatkan dan meningkatkan nilai ekonomis batu alam. Dalam kajian sebelumnya, batu alam memiliki kandungan besi yang cukup tinggi.

Nanomaterial merupakan material yang mempunyai ukuran dengan skala nanometer, yaitu berkisar antara 1-100 nm (Batdemberel dkk. 2013). Banyak orang yang tertarik dengan nanomaterial ini karena sifat material yang berukuran nanometrik. Pada sebagian aplikasi, lebih sangat menguntungkan dari pada

material berukuran mikron. Misalnya, kapasitas listrik material elektroda baterai dengan bahan dasar Fe_2O_3 akan meningkat ketika ukurannya dijadikan berorde nanometer (Gogotsi 2006)

LFP dengan ukuran nanometrik dapat meningkatkan performa dari katoda LiFePO_4 (Y. Zhang dkk. 2012). Upaya untuk membuat nano-LFP perlu dilakukan. Menurut kajian Lestari (2017), penggilingan dapat menurunkan ukuran kristal. Maka penelitian ini dimaksudkan untuk mensintesis batu besi Tanah Laut dengan bahan komersial Li_2CO_3 dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ agar menjadi serbuk LiFePO_4 menggunakan metode *hydrothermal*, yaitu metode yang dilakukan dengan proses kimia yang terjadi pada larutan dengan temperatur di atas temperature didih air. Metode *hydrothermal* biasanya menggunakan *autoclave*, namun pada penelitian ini tanpa menggunakan *autoclave*. Metode *hydrothermal* dipilih karena prosesnya yang sederhana dan dapat menghasilkan serbuk dengan keseragaman dan kemurnian yang tinggi. Dan dengan ukuran nanopartikel melalui penggilingan, mengkarakterisasi fasa yang terbentuk ketika serbuk diproses dengan pH 4 dan temperatur kalsinasi sebesar 700°C , mengetahui pengaruh dari variasi waktu penggilingan terhadap struktur kristal dan struktur mikro nanopartikel LiFePO_4 .

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut di atas, maka permasalahan yang akan dibahas dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana mengetahui efektifitas dari batu besi Tanah Laut Kalimantan Selatan sebagai sumber Fe dalam sintesis nanopartikel LiFePO_4 jika direaksikan dengan bahan komersial Li_2CO_3 dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dengan metode *hydrothermal* tanpa *autoclave*?
2. Bagaimana pengaruh variasi waktu penggilingan mekanik terhadap struktur kristal dan struktur mikro dari serbuk LiFePO_4

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan perumusan masalah di atas, maka tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mengetahui efektifitas dari batu besi Tanah Laut Kalimantan Selatan sebagai sumber Fe dalam sintesis nanopartikel LiFePO_4 jika direaksikan dengan bahan komersial Li_2CO_3 dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dengan metode *hydrothermal* tanpa menggunakan *autoclave*.
2. Mengetahui pengaruh variasi waktu penggilingan mekanik terhadap struktur kristal dan struktur mikro dari serbuk LiFePO_4 .

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini adalah sintesis pembentukan nanopartikel LiFePO_4 , analisis komposisi unsur kimia pada batu besi Tanah Laut, Kalimantan Selatan dengan data XRF. Analisis fasa dan ukuran kristal pada produk sintesis dengan data XRD, dan analisis pengaruh variasi waktu penggilingan terhadap, struktur mikro dari serbuk LiFePO_4 dengan data SEM-EDX dan untuk mengetahui ukuran partikel dari masing-masing variasi penggilingan menggunakan data PSA.

1.5 Manfaat Penelitian

Ada beberapa manfaat yang diharapkan dari penelitian ini, yaitu sebagai berikut:

1. Hasil penelitian dapat memberikan pemahaman tentang efektifitas dari batu besi Tanah Laut Kalimantan Selatan sebagai sumber Fe dalam sintesis nanopartikel LiFePO_4 jika direaksikan dengan bahan komersial Li_2CO_3 dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dengan metode *hydrothermal* tanpa *autoclave*.

2. Hasil penelitian ini dapat memberikan pemahaman tentang pengaruh variasi waktu penggilingan terhadap struktur kristal dan struktur mikro dari nanopartikel LiFePO_4 .
3. Hasil penelitian dapat membantu untuk mengoptimalkan kerja baterai ion lithium dengan berkurangnya ukuran partikel serbuk LiFePO_4 .

1.6 Sistematika Laporan

Sistematika penulisan laporan tugas akhir ini dapat diuraikan sebagai berikut:

1. Bab I – Pendahuluan, berisi uraian mengenai latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, manfaat penelitian, dan sistematika penulisan laporan penelitian.
2. Bab II – Tinjauan Pustaka, berisi uraian mengenai teori yang mendukung analisis.
3. Bab III – Metodologi Penelitian, uraian mengenai mengenai metode-metode dan tahapan-tahapan yang dilakukan selama penelitian
4. Bab IV – Analisa Data dan Pembahasan, berisi tentang data-data yang dihasilkan dan pembahasan yang sesuai dengan permasalahan yang mengacu pada penelitian.
5. Bab V – Kesimpulan dan Saran, berisi tentang kesimpulan yang menjawab dari semua rumusan masalah yang ditetapkan dalam penelitian dan saran yang sebaiknya dilakukan pada penelitian selanjutnya.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Bijih Besi

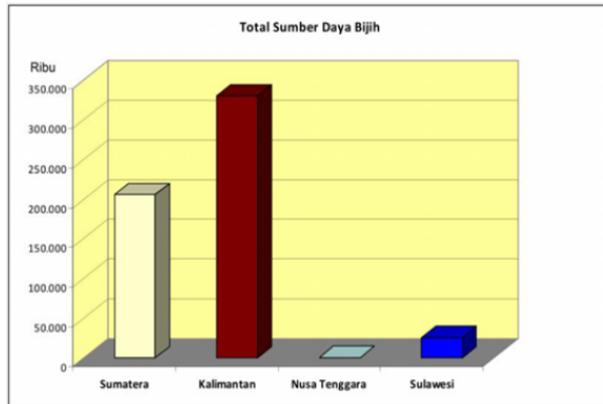
Bijih besi di alam terbentuk dalam mineral magnetit, hematit, limonit, pyrit dan Cromit. Pada mineral-mineral tersebut, kandungan besi bisa mencapai 70%. Bijih besi ini banyak digunakan dalam industri besi dan baja dan sering diekspor dari Indonesia ke China. Mineral bijih besi di Indonesia, banyak terdapat sebagai metasomatik kontak, berupa bolder besar yang terpendam dan tersingkap secara acak.

Besi adalah logam transisi yang paling banyak dipakai karena relatif melimpah di alam dan mudah diolah. Besi murni tidak begitu kuat, tetapi bila dicampur dengan logam lain dan karbon didapat baja yang sangat keras. Bijih besi biasanya mengandung hematit (Fe_2O_3) yang dikotori oleh pasir (SiO_2) sekitar 10 %, serta sedikit senyawa sulfur, posfor, aluminium dan mangan (Syukri S. 1999).

Tambang galian bijih besi banyak dijumpai di Indonesia. Daerah yang paling umum dijumpai sumber daya alam bijih besi antara lain di daerah Sumatera, Kalimantan, Nusa Tenggara dan Sulawesi. Diantara daerah tersebut, pulau Kalimantan yang memiliki potensi jumlah terbesar dalam penambangan bijih besi.

Biji besi terdiri atas oksigen dan atom besi yang berikatan bersama dalam molekul. Besi sendiri biasanya didapatkan dalam bentuk magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), goetit (FeO (OH)), limonit (FeO (OH) n (H_2O)) atau siderit (FeCO_3). Bijih besi biasanya kaya akan besi oksida dan beragam dalam hal warna, dari kelabu tua, kuning muda, ungu tua, hingga merah karat. Saat ini, cadangan bijih besi nampak banyak, namun seiring dengan bertambahnya penggunaan besi secara eksponensial

berkelanjutan, cadangan ini mulai berkurang, karena jumlahnya tetap.



Gambar 2.1 Diagram total sumberdaya bijih besi Sumatera, Kalimantan, Kepulauan Nusa Tenggara dan Pulau Sulawesi (PSDG, 2010)

2.2 Baterai Litium

Penelitian tentang baterai litium dimulai pada tahun 1980 dan baterai komersial pertama pada tahun 1991 dikeluarkan oleh Sony yang digunakan pada ponsel. Semenjak itu, baterai litium berkembang menjadi solusi bagi sumber energi untuk perangkat elektronik portabel seperti telepon seluler, laptop, *hybrid electric vehicles* (HEV), *plug-in hybrid* (PHEV) dan *electric vehicles* (EV)(Pistoia 2013). Hal itu dikarenakan baterai litium memiliki kapasitas yang besar, potensi elektrokimia yang tinggi, kepadatan energi yang besar, serta fleksibilitas dalam desain(Wu, Ren, dan Li 2011). Selain itu keunggulan baterai litium adalah ringan, ramah lingkungan, tahan lama, tidak memiliki *memory effect*, dapat diisi ulang (*rechargeable*), tegangannya tinggi (4V) dan penurunan *charge* baterai litium rendah sekitar 5% per bulan.

Namun baterai litium memiliki kekurangan di antaranya sangat sensitif terhadap suhu tinggi dan biayanya lebih tinggi dibandingkan dengan baterai yang sudah ada (Oswal, Paul, dan Zhao 2010). Semua kriteria yang luar biasa tersebut menjadikan baterai litium sebagai baterai sekunder konvensional yang menjanjikan dibandingkan baterai lainnya. Adapun perbedaan dari berbagai jenis baterai dapat dilihat pada Tabel 2.1

Tabel 2.1 Perbandingan antara berbagai jenis baterai

Katoda	Li-ion	Pb-Acid	Ni-Cd	Ni-MH
<i>Lifetime/cycle</i>	500~1000	200~500	500	500
<i>Working potensial/V</i>	3,6	1,0	1,2	1,2
<i>Specific energy/Wh kg⁻¹</i>	100	30	60	70
<i>Specific energy/Wh L⁻¹</i>	240	100	155	190

Sumber: (Wu, Li, dan Ren 2011)

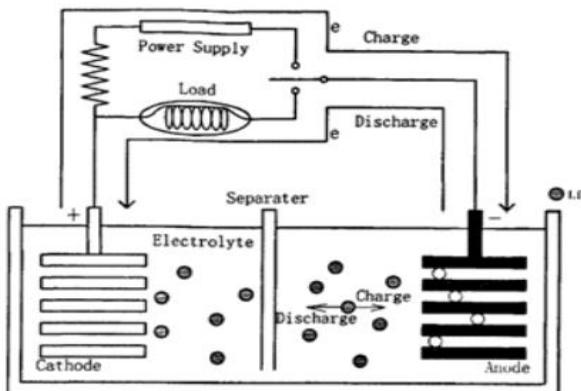
Komponen dasar suatu sel baterai tunggal terdiri dari 3 bagian yaitu anoda, elektrolit, dan katoda. Anoda adalah elektroda negatif yang berkaitan dengan reaksi oksidasi setengah sel yang melepaskan elektron ke dalam sirkuit eksternal. Sedangkan katoda adalah elektroda positif dimana terjadi reaksi setengah sel lainnya, yaitu reaksi reduksi yang menerima elektron dari sirkuit luar sehingga reaksi kimia reduksi terjadi pada elektroda ini. Komponen elektrolit berfungsi sebagai material yang mampu menjadi penghubung reaksi. Karakteristik yang perlu dimiliki elektrolit adalah konduktivitas ionik tinggi dan sekaligus konduktivitas elektronik yang rendah sehingga mampu menghantarkan ion selama proses reaksi redoks yang terjadi antara elektroda positif dan elektroda negatif tanpa terjadi kebocoran arus elektron (Linden dan Reddy 2001).

Prinsip kerja dari baterai litium dapat dilihat seperti Gambar 2.2. Ketika *charging* (pengisian), ion litium berpindah dari katoda ke anoda melewati elektrolit, dan elektron juga berpindah dari katoda ke anoda melalui sirkuit luar. Ketika *discharging* (pemakaian), ion-ion litium berpindah kembali dari anoda ke katoda melalui elektrolit dan elektron berpindah dari anoda ke katoda melalui sirkuit luar (Clark dkk. 2012). Adapun interkalasi ion litium pada saat proses *charge-discharge* LiFePO_4 dapat dilihat pada Persamaan (2.1) dan (2.2) (Wu, Li, dan Ren 2011). Dengan setiap putaran saat *charging* dan *discharging*, ion-ion litium bergerak bolak balik antara katoda dan anoda. Hal ini menjadi alasan bahwa baterai litium disebut juga sebagai *rocking chair battery* (Clark dkk. 2012).

Charge:



Discharge:



Gambar 2.2 Skema prinsip kerja interkalasi baterai litium

(Wu, Ren, and Li 2011)

2.3 Lithium Ferro Phosphate (LiFePO₄)

Lithium Ferro Phosphate (LiFePO₄) merupakan salah satu material katoda baterai litium yang murah, *aman* dan sangat menjanjikan untuk diaplikasikan pada motor listrik, *Hybrid Electric Vehicles* (HEV) dan alat-alat listrik dari berbagai aplikasi (Lee dkk. 2010). Kelebihan LiFePO₄ di antaranya murah, ramah lingkungan, memiliki kapasitas teoritis yang tinggi sekitar 170 mAh/g, tegangan charge/discharge sekitar 3,4 V vs Li, stabilitas termal yang baik, lifecycle yang panjang, densitas 3,6 g/cm³, energi spesifik 0,59 Wh/g dan stabil pada kondisi overcharge ((S. Liu dkk. 2014);(Padhi, Nanjundaswamy, dan Goodenough 1997);(Andersson dkk. 2000);(Wu, Ren, dan Li 2011)).

Material LiFePO₄ olivine memiliki susunan/kerangka yang mengandung LiO₆ oktahedra, FeO₆ oktahedra dan PO₄ tetrahedra. Ikatan kovalen P-O yang kuat pada polianion (PO₄)⁻³ mampu menstabilkan oksigen dan mencegah oksigen bebas ketika baterai dalam keadaan terisi penuh dan menjadikan LiFePO₄ stabil, aman dan sangat baik untuk material katoda baterai litium (Wang dan Sun 2012). Walaupun susunan polianion PO₄ sangat stabil secara termal, tetapi FeO₆ oktahedra dipisahkan oleh atom oksigen dari (PO₄)⁻³ dan tidak dapat membentuk rantai FeO₆ secara terus menerus sehingga menyebabkan konduktivitas elektronik LiFePO₄ kecil. Selain itu material LiFePO₄ olivine memiliki kriteria seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.2

Susunan kation LiFePO₄ berbeda dengan susunan berlapis LiCoO₂ dan spinel LiMn₂O₄. LiFePO₄ atau *lithium iron phosphate* disebut juga olivine adalah salah satu bahan yang banyak digunakan dalam aplikasi baterai Li. Litium memiliki elektron valensi +1, besi +2 dan fosfat -3. Atom besi berada di tengah dikelilingi dengan enam atom oksigen membentuk bentuk oktahedron FeO₆. Atom fosfor dari fosfat dengan empat atom

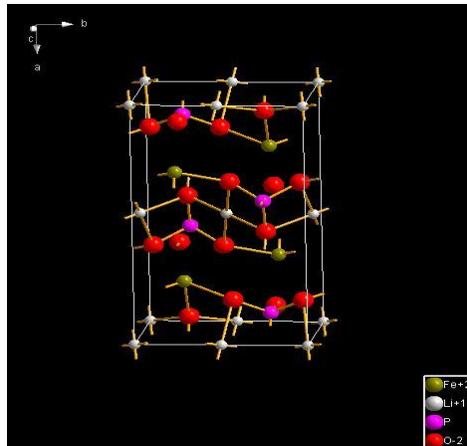
oksigen membentuk tetrahedron dengan fosfor di tengah. Kerangka zigzag dibentuk oleh oktahedral FeO_6 yang memakai bersama atom O di sisi pojok dengan tetrahedral PO_4 . Ion litium terletak dalam struktur zigzag oktahedral. Oktahedral FeO_6 dihubungkan melalui pemakaian bersama edge dari sisi bc. Grup LiO_6 membentuk rantai linier oktahedral paralel axis b. Oktahedral FeO_6 berbagi edge dengan dua oktahedral LiO_6 dan satu tetrahedron PO_4 .

Tabel 2.2 Data struktur kristal LiFePO_4

Nama material	LiFePO_4
Struktur	Olivine
Parameter kisi (nm)	$a=0,6008$; $b=1,0334$; $c=0,4693$
Sistem Kristal	Ortorombik
Grup ruang/ <i>space group</i>	$P n m b$

Sumber: (Hsu, Tsay, dan Hwang. 2004)

Dari struktur 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 konduktivitas elektronik intrinsik dan kecepatan difusi ion Li^+ yang rendah. Fosfat dari kristal LiFePO_4 menstabilkan keseluruhan kerangka, memberikan stabilitas thermal dan performa cycling yang baik. Berbeda dari dua material katode yang lama (LiMnO_4 dan LiCoO_2) ion litium dari LiFePO_4 bergerak dalam free volume satu dimensi dari kisi-kisi. Selama charge/discharge, ion litium masuk/keluar dalam LiFePO_4 sedangkan ion Fe direduksi/dioksidasi. Proses ini reversible (P. Zhang dkk. 2009).



Gambar 2.3 Struktur kristal LiFePO_4
(Toprakci dkk. 2010)

Lithium ferro phosphate (LFP) memiliki dua tipe utama yaitu tipe yang berstruktur $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON), $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ atau LiFeP_2O_7 dan tipe yang berstruktur *olivine* yaitu LiFePO_4 . Jika dibandingkan antara $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan LiFePO_4 sebagai material pembentuk katoda menunjukkan keduanya memenuhi kriteria sebagai material katoda pada baterai ion litium karena keduanya memiliki *reversibility* yang baik untuk pasangan redoks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Selain itu, kedua jenis tipe ini memiliki keunggulan yaitu biaya fabrikasi rendah, kestabilan termal yang baik, unsur-unsur pembentuk yang berlimpah di alam, ramah lingkungan, tidak beracun, serta memberikan densitas energi tinggi (Y. Zhang dkk. 2012)

2.4 Bahan Pembentuk *Lithium Ferro Phosphate (LFP)*

2.4.1 Besi Oksida

Besi merupakan unsur terbanyak keempat yang terkandung dalam kerak bumi. Besi oksida adalah senyawa kimia yang terdiri dari besi dan oksigen. Secara alamiah bahan-bahan tersebut ditemukan dalam bentuk mineral oksida besi berupa magnetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dan hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Perbedaan suhu kalsinasi akan menghasilkan berbagai bentuk fasa oksida besi, di mana Fe_3O_4 (suhu ruang), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (kalsinasi 200°C) dan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (kalsinasi 300°C - 600°C) (Sobhani dan Jahanshahi. 2013).

2.4.2 Lithium Carbonate (Li_2CO_3)

Karakteristik dari lithium carbonate diantaranya adalah serbuk berwarna putih, memiliki titik lebur pada 720°C , densitas sebesar $2,1 \text{ g/cm}^3$, massa molar $73,89 \text{ g/mol}$, terurai pada suhu 1200°C , dan indeks refraksi 1.428. Bersifat hygroscopic, mampu menyerap H_2O dari lingkungan, memiliki toksisitas rendah. Kegunaan dalam pembuatan keramik dan gelas, lithium karbonat digunakan sebagai katalis dan sebagai lapisan untuk menyatukan elektroda, sedangkan dalam medis sebagai anti depresan (Tian dkk. 2015).

2.4.3 Ammonium Dihydrogen Phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)

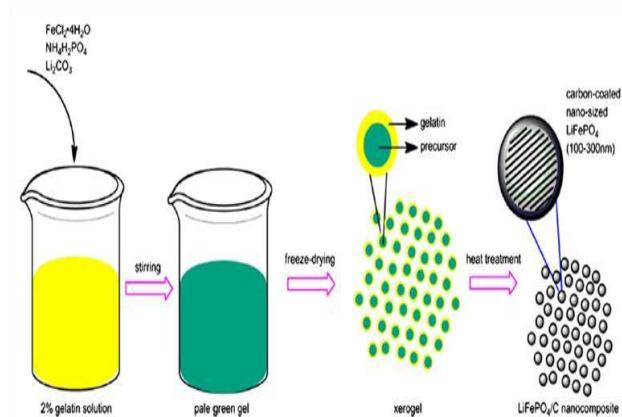
Sifat-sifat umum dari *ammonium dihydrogen phosphate* adalah sebagai berikut berbentuk kristal granular, memiliki berat molekul 132 g/gmol , densitas $1,619 \text{ g/ml}$, titik leleh 155°C , mudah larut dalam air, aseton dan alkohol. Selain itu, *di-ammonium hydrogen phosphate* memiliki kelarutan dalam air 690 g/l (20°C), *bulk density* sebesar $800\text{-}1000 \text{ kg/m}^3$, tidak berbau (Khan, Roux, dan James 1972).

2.5 Metode-Metode dalam pembuatan LFP

Metode yang biasa digunakan dalam sintesis LiFePO_4 di antaranya yaitu metode *solid state reaction* (Ding dkk. 2012), hidrotermal (Chen dan Whittingham 2006), sol-gel (Lee dkk. 2010), kopresipitasi (Park dkk. 2004), solvotermal (Nan dkk. 2011), *microwave processing* (Guo, Zhan, dan Zhou 2009) dan karbotermal (A. F. Liu dkk. 2010). Pemilihan metode yang akan digunakan dapat dilihat berdasarkan biaya pembuatan, tingkat kesulitan dan keamanan, limbah yang dihasilkan dan karakteristik hasil yang didapatkan.

2.5.1 Metode Sol-Gel

Metode sintesis berbasis larutan yaitu metode *sol-gel* menawarkan keuntungan menghasilkan ukuran partikel yang optimum dan menjaga kemurnian fasa (Franger dkk. 2003). Metode *sol-gel* yaitu metode sintesis menggunakan pelarut berupa akuades sehingga menghasilkan partikel dengan morfologi yang baik dan homogen (S. Kim dkk. 2016). Dalam metode berbasis larutan, nilai pH prekursor mempunyai peranan penting pada morfologi dan distribusi ukuran partikel yang terbentuk. Nilai pH mempunyai dampak yang besar pada morfologi dan ukuran partikel karena nilai pH dapat mempengaruhi daya larut prekursor dan rasio konfigurasi ion yang dapat larut dan mengendap. Faktor selanjutnya yang berperan dalam kemurnian fasa dan kristalinitas adalah temperatur dan waktu pemanasan (Y. Liu dkk. 2015).



Gambar 2.4 Gelatin-based sol-gel procedure to synthesize LiFePO_4/C Nanocomposite
(Gao dkk. 2014)

2.5.2 Metode Hidrotermal

Sintesis hidrotermal adalah proses kimia yang terjadi pada larutan dengan temperatur di atas temperatur didih air. Dalam sintesis hidrotermal, adalah mungkin untuk menghindari tahap kalsinasi dan mendapatkan serbuk LiFePO_4 murni langsung dari larutan panas. Namun, jika lapisan karbon diinginkan, perlu dilakukan langkah kalsinasi pada suhu yang lebih tinggi. Selama sintesis hidrotermal, air panas mempercepat difusi partikel dan pertumbuhan kristal relatif cepat. Sintesis hidrotermal biasanya dilakukan dalam sistem tertutup disebut autoclave. Oleh karena itu, sintesis hidrotermal adalah metode yang relatif mudah, dan bisa digunakan untuk menghasilkan serbuk dengan keseragaman dan kemurnian yang tinggi. Saat ini, sintesis hidrotermal banyak digunakan untuk sintesis oksida, silikat dan beberapa senyawa spesifik dengan karakteristik unik. Sintesis hidrotermal dimulai dengan pencampuran dari prekursor dengan rasio stoikiometri yang tepat dalam larutan (Satyavani, Srinivas Kumar, dan Subba Rao 2016).

2.5.3 Metode Solid State Reaction

Metode *solid state* merupakan metode sintesis dengan melakukan pencampuran bahan dalam keadaan padat (serbuk) tanpa menggunakan pelarut. Metode ini digunakan dalam sintesis LiFePO_4 karena lebih ekonomis dan merupakan metode yang dapat dilakukan dalam pembuatan skala industri. Selain itu metode *solid state* ini merupakan metode termudah untuk mendapatkan struktur kristal yang diinginkan. Namun, metode ini membutuhkan waktu sintesis yang lama dan juga memiliki potensi tumbuh fasa. Dalam mensintesis LFP dengan menggunakan metode *solid state* pada umumnya dilakukan penggilingan terlebih dahulu pada prekursornya, kemudian dilakukan perlakuan panas (kalsinasi). Biasanya dilakukan dua kali perlakuan, perlakuan pertama (pra-kalsinasi) dengan suhu antara $250\text{-}350^\circ\text{C}$, yang dilakukan untuk membuang gas. Dan perlakuan kedua dengan suhu $700\text{-}800^\circ\text{C}$ dilakukan untuk pembentukan struktur kristal, ukuran partikel dan kapasitas *discharge* LFP (Satyavani, Srinivas Kumar, dan Subba Rao 2016).

2.6 Sintesis Serbuk Nanomaterial dengan Menggunakan Metode Penggilingan

Metode penggilingan merupakan metode yang menggunakan energi tumbukan antara bola-bola penggilingan dan dinding wadahnya (jar milling). Sehingga untuk mendapatkan partikel yang ukurannya nano maka yang dilakukan adalah merubah putaran mill menjadi berlintasan planet (*planetary*) (Vilmin, Komarneni, dan Roy 1987). Metode penggilingan biasanya menggunakan media pencampur alkohol dimana ketika terjadi pencampuran elemen tersebut akan menghasilkan campuran partikel serbuk (Shi, Huang, dan Yan 1994).

Penggilingan berfungsi sebagai pereduksi ukuran dari suatu material. Biasanya material awal memiliki ukuran yang relative besar dengan ukuran skala mikron. Kemudian material tersebut

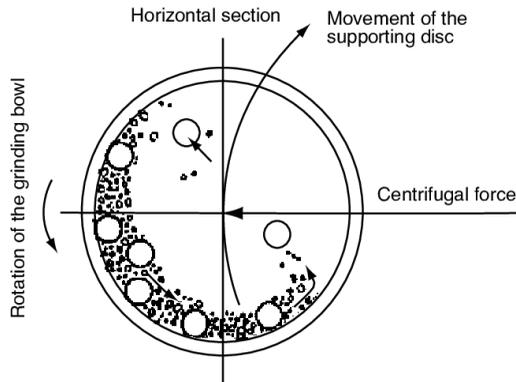
digiling agar ukuran dari material tersebut menjadi lebih kecil dan diharapkan ukuran dari material tersebut berskala nano, kecepatan penggilingan akan berpengaruh pada ukuran material tersebut, semakin cepat penggilingan dilakukan maka ukuran dari material juga akan semakin kecil (Shi, Huang, dan Yan 1994). Selain kecepatan penggilingan, waktu penggilingan juga berpengaruh pada ukuran suatu material. Di bawah ini merupakan beberapa penelitian yang mengkaji tentang pengaruh waktu penggilingan terhadap ukuran kristal dan regangan pada beberapa material.

Tabel 2.3 Ukuran Kristal Hasil Penggilingan

Referensi	Material	Kondisi Penggilingan			Hasil	
		Media	Kecepatan	Waktu	Ukuran Kristal	Regangan
(Pradhan and Sinha, 2005)	ZrO ₂	Etanol	350 rpm	5 menit	402 nm	-
(Pradhan and Sinha, 2005)	SiO ₂	Etanol	350 rpm	15 menit	312 nm	-
(Vilmin dkk, 1987)	Co _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	Aquades	-	17 menit	24.4 nm	-
(Shi dkk, 1994)	ZnO	-	200 rpm	20 menit	2.10 nm	-

Dari Tabel 2.3 menunjukkan bahwa semakin lama waktu penggilingan maka ukuran kristal suatu material akan semakin kecil.

Berikut ilustrasi pada saat proses penggilingan dengan menggunakan ball milling ditunjukkan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Ilustrasi Penggilingan pada *Planetary Ball Mill*
(Anisa dan Zainuri 2017)

Berdasarkan gambar 2.5 bola yang digunakan pada penggilingan bertujuan untuk memberikan beban berulang, pemberian beban secara berulang tersebut akan menyebabkan material mengalami deformasi plastis sehingga ukuran material tereduksi. Biasanya bola-bola yang digunakan pada saat proses penggilingan yaitu bola-bola zirkonia yang memiliki densitas tinggi yaitu $5,7 \text{ gr/cm}^3$. Proses *ball milling* terbagi menjadi dua yaitu dengan cara *dry milling* dan *wet milling*. *Dry milling* berarti pada saat proses pencampuran antar serbuk tidak digunakan pelarut apapun, sedangkan *wet milling* menggunakan medium pelarut biasanya berupa *alcohol*, *aceton*, *butanol* dan lain-lain bergantung pada bahan dasar yang digunakan (Anisa dan Zainuri 2017)

Proses penggilingan dipengaruhi oleh *ball to powder ratio* (BPR), jenis bola yang digunakan, dimana bola harus lebih keras

dari pada material yang mengalami penggilingan, jenis media cair yang digunakan pada *wet milling*, jenis media pada *dry milling*, dan kecepatan penggilingan. Penggilingan dilakukan menggunakan alat *ball milling* dengan kecepatan tertentu. Agar penggilingan terjadi secara efektif digunakan kecepatan kritis dimana kecepatan tersebut disesuaikan dengan diameter bowl. Jika kecepatan *ball milling* lebih kecil dari kecepatan kritis, beban bola yang menyebabkan penggilingan tidak akan maksimal. Kecepatan yang lebih besar dari kecepatan kritis menyebabkan bola berputar sesuai gaya sentrifugal. Sehingga hanya kecepatan kritis yang menyebabkan terjadinya gesekan dan tumbukan. *Ball to powder ratio* (BPR) yang ideal digunakan agar terjadi penggilingan yang efektif adalah 4:1 (Anisa dan Zainuri 2017).

BAB III METODOLOGI

3.1 Peralatan dan Bahan

3.1.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain adalah batu besi Tanah Laut Kalimantan Selatan, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Li_2CO_3 , HCL 37%, akuades, alkohol, gas nitrogen, dan NH_4OH .

3.1.2 Alat

Peralatan yang dibutuhkan dalam penelitian ini antara lain adalah timbangan digital (*digital balance*), gelas beker, spatula besi dan kaca, pipet, gelas ukur, indikator kertas pH, *long boat crucible*, *furnace*, mortar, kertas saring, *hot plate*, *magnetic stirrer*, *milling*, *ball milling*, *aluminium foil*, *plastik warp*. Sedangkan peralatan untuk karakterisasi sampel yang diperlukan yaitu *X-Ray Fluorescence (XRF)* untuk mengetahui komposisi unsur kimia, *X-Ray Diffractometer (XRD)* untuk mengidentifikasi fasa dan mengetahui ukuran kristal, *Scanning Electro Microscopy (SEM)* untuk mengidentifikasi morfologi sampel LFP, *Particle Size Analyzer (PSA)* untuk mengidentifikasi dan mengetahui ukuran partikel dan distribusinya.



Gambar 3.1 Planetary ball mill.

3.2 Langkah Kerja

3.2.1 Preparasi Batu Besi

Bahan utama yang digunakan dalam melakukan penelitian ini adalah batu besi. Batu besi yang awalnya berbentuk bongkahan besar dihancurkan menggunakan penumbuk besi menjadi bongkahan kecil. Bijih besi yang dalam bentuk bongkahan kecil ini kemudian dipoles agar didapatkan salah satu permukaan yang halus dan rata untuk dilakukan uji XRF. Pengujian XRF sebelum dilakukan sintesis bertujuan untuk mengetahui unsur apa saja yang terkandung dalam batu besi.

3.2.2 Proses Sintesis Sampel LiFePO_4

Batu besi yang telah ditumbuk tersebut ditimbang menggunakan *digital balance* sebanyak 8 gram. Batu besi yang telah ditimbang dilarutkan dalam 100 ml HCl 37%, distirer dengan kecepatan 525 rpm pada suhu 100°C selama 90 menit. Setelah batu besi larut kemudian disaring menggunakan kertas saring untuk memisahkan larutan dengan unsur-unsur non logam. Proses penyaringan ini dilakukan selama semalam. Larutan ini disebut sebagai larutan I. Selanjutnya Li_2CO_3 sebanyak 1,92 gram dilarutkan dengan 10 ml HCl 37%, distirer dengan kecepatan 350 rpm pada suhu 100°C selama 5 menit. Larutan ini disebut sebagai larutan II. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sebanyak 6 gram dilarutkan dalam 60 ml akuades, distirer dengan kecepatan 350 rpm selama 15 menit. Larutan ini disebut sebagai larutan III. Larutan I dicampur dengan larutan II, distirer dengan kecepatan 350 rpm selama 5 menit. Setelah 5 menit, ditambahkan larutan III dan distirer dengan kecepatan 350 rpm selama 5 menit. Campuran tiga Larutan ini disebut larutan IV. Larutan IV tersebut diencerkan dengan menggunakan akuades sampai 400 ml. Kemudian larutan IV tersebut ditetesi NH_4OH sedikit demi sedikit sampai pH larutan

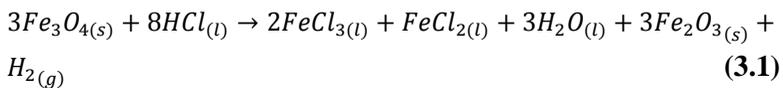
menjadi 4, pH larutan diukur menggunakan Indikator Kertas pH. Setelah pH larutan IV yang berupa sol menjadi 4, larutan diaduk menggunakan magnetic stirrer di atas hot plate pada temperatur 100°C selama 1 jam hingga kemudian terbentuk gel. Setelah 1 jam, Gel selanjutnya dikeringkan menggunakan hot plate pada temperatur 300°C agar menghilangkan kandungan air pada sampel. Kemudian sampel digerus dengan mortar dan pestle, didapatkan serbuk LiFePO₄ sebelum dikalsinasi sebanyak 36,546 gr. Serbuk tersebut dikalsinasi dengan furnace gas inert (Nitrogen) pada temperatur 700°C selama 10 jam. Lingkungan gas inert diberikan untuk menghindari peristiwa oksidasi Fe²⁺/Fe³⁺ yang tidak diinginkan. Kemudian didapatkan serbuk LiFePO₄ setelah kalsinasi sebanyak 7,309 gr. Serbuk LFP yang sudah dikalsinasi kemudian diambil sedikit untuk di uji XRD.

3.2.3 Proses Penggilingan Sampel LiFePO₄

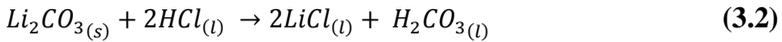
Kemudian serbuk yang telah dikalsinasi digiling selama 5 jam, dengan rasio perbandingan serbuk LFP sebanyak 4 gram, 8 ml alkohol, 8 *ball milling*. Sampel LFP yang telah digiling kemudian di *drying* dengan hot plate pada suhu 80°C. Sampel LFP yang telah di *drying*, diambil sedikit untuk diuji XRD. Langkah tersebut diulangi dengan variasi waktu milling selama 10 dan 15 jam. Dengan rasio perbandingan serbuk sampel, alkohol, *ball milling* sebesar 1:2:2. Serbuk LiFePO₄ dengan variasi waktu penggilingan 0, 5, 10, dan 15 jam di uji SEM dan PSA.

Berikut reaksi kimia yang terjadi dalam proses sintesis,

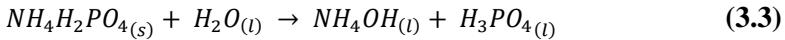
Pelarutan batu besi



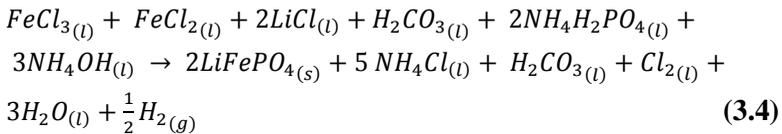
✚ Pelarutan Lithium Carbonat



✚ Pelarutan Amonium Dihidrogen Phospat



✚ Pencampuran , pengeringan dan kalsinasi



3.3 Karakterisasi Sampel

3.3.1 X-Ray Fluorescence (XRF)

X-Ray Fluorescence (XRF) merupakan sebuah analisis nondestruktif yang digunakan untuk menganalisa komposisi dan prosentase unsur-unsur kimia yang terkandung pada sampel dengan menggunakan metode spektrometri. Sampel dideteksi oleh sinar-X karakteristik yang dihasilkan dari radiasi sinar-X utama dengan energi tinggi. Sinar-X karakteristik dapat menganalisis dari panjang gelombang ataupun energi yang dihasilkan. Bahan dasar yang berupa batu besi Kalimantan Selatan, pada penelitian ini diuji dengan menggunakan XRF yang dilakukan di LPPM ITS Surabaya. Pengujian dilakukan sebelum dilakukan sintesis dengan tujuan untuk mengetahui unsur-unsur yang terkandung di dalam bahan dasar penelitian.

Prinsip kerja dari instrument XRF menggunakan sinar-X dari tabung pembangkit sinar-X untuk mengeluarkan elektron dari kulit bagian dalam untuk menghasilkan sinar-X baru dari sampel yang diuji. Selanjutnya, elektron dari kulit bagian dalam suatu

atom pada sampel uji menghasilkan sinar-X dengan panjang gelombang karakteristik dari setiap atom di dalam sampel. Sehingga, pengukuran intensitas sinar-X karakteristik dari setiap unsur dapat dibandingkan intensitasnya dengan suatu standar yang diketahui konsentrasinya, maka konsentrasi unsur dalam sampel dapat ditentukan.



Gambar 3.2 Alat XRF PANalytical Minipad 4

3.3.2 Uji XRD (X-Ray Diffraction)

Karakterisasi XRD dilakukan untuk menganalisis komposisi fasa bahan. Panjang gelombang yang digunakan adalah Cu K- α_1 dengan panjang gelombang $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$. Karakterisasi XRD untuk LFP digunakan sudut 10° - 70° . Pengujian XRD dilakukan dengan menggunakan alat *X-Ray Diffractometer Philips X'Pert MPD* (gambar 3.3). XRD ini berdasarkan pada hukum Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.5)$$

Kemudian dari hasil XRD ini dilakukan identifikasi fasa (kualitatif) dan kuantitatif. Analisis kualitatif dilakukan dengan Match! dan analisis kuantitatif dilakukan dengan Rietica berbasis metode Rietveld. Kemudian, parameter keluaran hasil refinement dimanfaatkan untuk menganalisis komposisi fasa dari sampel yang diuji.

Difraksi sinar-X dapat digunakan untuk menentukan ukuran kristal (*Crystallite Size*) dengan fasa tertentu. Penentuannya merujuk pada puncak-puncak utama pola difraktogram melalui pendekatan persamaan Debye Scherrer yang dirumuskan:

$$D = \frac{(K\lambda)}{(\beta \cos \theta)} \quad (3.6)$$

(Alexander dan Klug 1950)

Dalam analisis *Rietveld* ini, untuk estimasi ukuran Kristal menurut (Pratapa dkk. 2002), meskipun memerlukan penyempurnaan (Scardi, Leoni, dan Delhez 2004), mengikuti persamaan:

$$D = \frac{\lambda}{H_L - H_{L,S}} \quad (3.7)$$

Dimana:

λ = panjang gelombang sinar-x (1,5418 Å)

H_L = komponen pelebaran puncak Lorentzian (radian)

$H_{L,S}$ = komponen pelebaran puncak Lorentzian standar (radian)

Untuk perhitungan estimasi ukuran Kristal yang ada pada tabel 4.8 menggunakan persamaan:

$$\begin{aligned} D_s &= \frac{\lambda}{Size_s - Size_i} \\ &= \frac{0,15418 \text{ nm}}{(Size_s - Size_i) \times \frac{\pi}{180}} \\ &= \frac{(0,15418)(180)}{(Size_s - Size_i) \times \pi} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Dimana untuk nilai $\lambda = 1.5418 \text{ \AA} = 0,15418 \text{ nm}$. Untuk nilai $size_s$ didapatkan dari nilai Lorentzian pada view output hasil analisis *Rietveld*. Dan untuk nilai $Size_i$ bernilai $0,005^\circ$ yang merupakan faktor koreksi dari instrument (Indra 2015).



Gambar 3.3 *X-ray Diffractometer.*

3.3.4 Uji SEM-EDX

Pengujian SEM (*Scanning Electron Microscope*) dilakukan di Laboratorium COE (Center of Energy) LPPM ITS Surabaya. SEM adalah suatu alat yang digunakan untuk mengetahui morfologi atau struktur mikro permukaan dari zat padat. Prinsip kerja SEM adalah menembakkan berkas elektron berenergi tinggi pada permukaan benda. Permukaan benda dikenai berkas akan memantulkan kembali berkas tersebut atau menghasilkan elektron sekunder ke segala arah. Pantulan elektron-elektron sekunder, elektron-elektron terhambur dan radiasi sinar-X karakteristik akan memberikan informasi tentang keadaan sampel seperti bentuk permukaan (topografi) dan komposisi kimia yang terkandung dalam material apabila dihubungkan dengan alat EDX (*energy Dispersive X-Ray*).

Pengamatan SEM untuk sampel LFP dilakukan dengan perbesaran $5000\times$ supaya distribusi morfologi partikel LFP terlihat lebih jelas. Kemudian, dilakukan analisis dispersi elemen-elemen permukaan partikel menggunakan EDX untuk mengetahui distribusi dari unsur-usurnya. Komposisi penyusun LFP terdiri dari unsur Li, Fe, P, dan O. Namun unsur Li tidak dapat terdeteksi menggunakan SEM-EDX.



Gambar 3.4 *Scanning Microscope Electrone.*

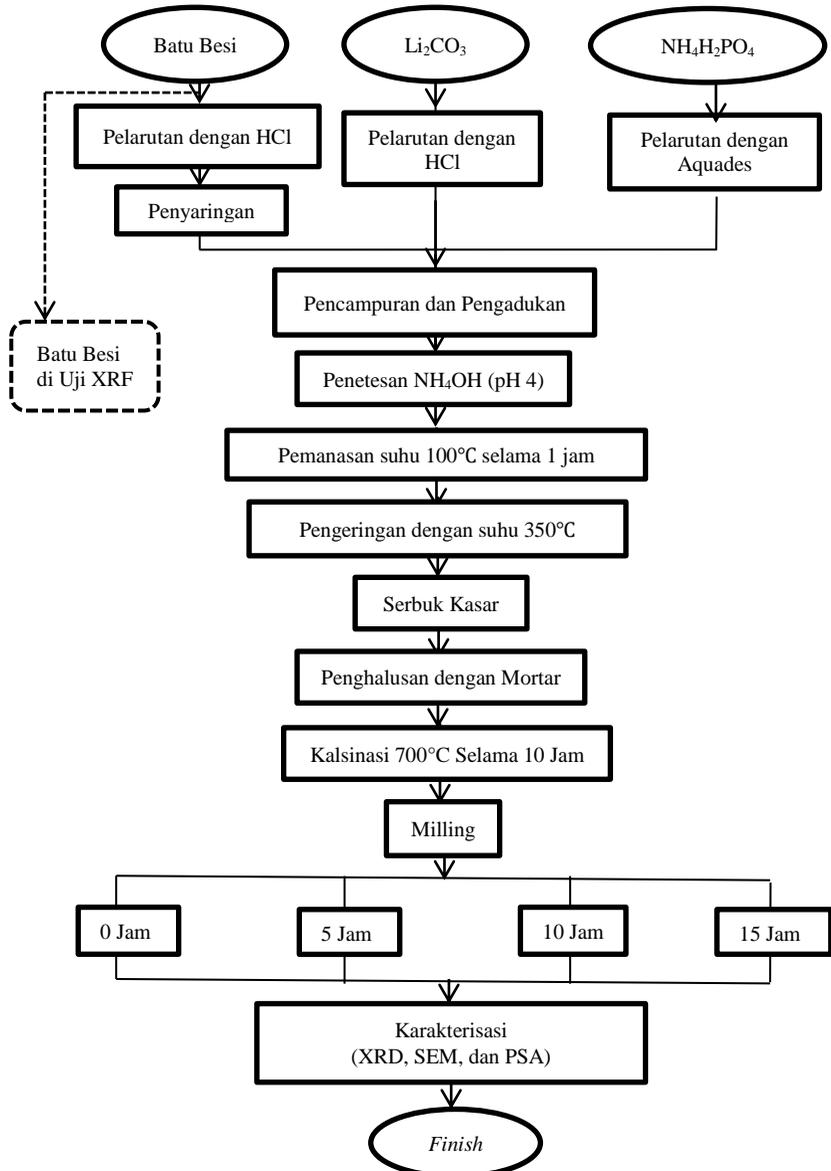
3.3.5 Uji PSA (*Particle Size Analyzer*)

Karakterisasi PSA dilakukan untuk mengetahui distribusi ukuran partikel LiFePO_4 . Pengujian dilakukan dengan menggunakan Zetasizer Nano ZS (gambar 3.5).



Gambar 3.5 *Particle Size Analyzer*

3.4 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.6 Diagram Alir Penelitian

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV

ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Karakterisasi XRF pada Batu Besi

Gambar 4.1 menunjukkan hasil dari penumbukan bongkahan besar batu besi Tanah Laut Kalimantan Selatan menjadi bongkahan kecil, yang selanjutnya dilakukan uji XRF pada bongkahan kecil batu besi. Pengujian XRF ini dilakukan menggunakan XRF PANalytical Minipad 4 di LPPM ITS. Tujuan dari pengujian XRF ini adalah untuk mengetahui kandungan-kandungan unsur yang terdapat pada batu besi Tanah Laut Kalimantan Selatan yang akan digunakan sebagai bahan dasar dalam sintesis serbuk LiFePO_4 . Tujuan dari penumbukan batu besi menjadi bongkahan kecil adalah untuk mereduksi ukurannya agar mudah untuk dilarutkan nantinya pada proses sintesis.



Gambar 4.1 Bahan Dasar Batu Besi untuk Sintesis

Dari hasil uji XRF, didapatkan kandungan unsur-unsur dari bongkahan kecil batu besi seperti ditunjukkan pada Tabel 4.1. Dari analisis tersebut didapatkan beberapa unsur yang dominan pada batu besi Tanah Laut Kalimantan Selatan yaitu besi (Fe), silikon (Si), kalsium (Ca), mangan (Mn), dan tembaga (Cu).

Tabel 4.1 Hasil Pengujian XRF Batu Besi Tanah Laut

Unsur	Persentas Berat (Wt%)
Si	3,4
P	0,24
Ca	2,8
V	0,035
Mn	0,4
Fe	92,15
Cu	0,7
Zn	0,14
Br	0,12
Rb	0,01

Dapat disimpulkan bahwa batu besi Tanah Laut Kalimantan Selatan yang telah di lakukan uji XRF dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam sintesis serbuk LiFePO_4 pada penelitian ini, karena memiliki kandungan unsur Fe yang cukup tinggi, yakni sekitar 92,15%.

4.2 Hasil Sintesis

Sintesis batu besi Tanah Laut dengan bahan komersial Li_2CO_3 dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ agar menjadi serbuk LiFePO_4 menggunakan metode *hydrothermal*, yaitu metode yang dilakukan dengan proses kimia yang terjadi pada larutan dengan temperatur di atas temperature didih air (Satyavani, Srinivas Kumar, dan Subba Rao 2016). Metode *hydrothermal* biasanya menggunakan *autoclave*, namun pada penelitian ini tanpa menggunakan *autoclave*. Metode *hydrothermal* dipilih karena prosesnya yang sederhana dan dapat menghasilkan serbuk dengan keseragaman dan kemurnian yang tinggi.

Hasil sintesis tiap tahap yang dilakukan pada Bab III diperlihatkan pada Gambar 4.2–4.5. Gambar 4.2 menunjukkan hasil ekstraksi batu besi dengan HCl setelah proses penyaringan, yang tujuannya adalah untuk memisahkan larutan dengan unsur-unsur non logam. Dimana besi memiliki sifat dapat larut pada asam kuat, sehingga material pengotor yang lain akan terseparasi pada kertas saring.

Gambar 4.3 menunjukkan hasil pengendapan dari sampel setelah proses pencampuran, yang dikeringkan pada temperatur 300°C. Gambar 4.4 merupakan gambar sampel serbuk campuran sebelum kalsinasi. Kemudian sampel tersebut dikalsinasi dengan menggunakan gas nitrogen, pada suhu 700°C selama 10 jam. Terdapat perbedaan warna pada sampel sebelum dan sesudah kalsinasi, yaitu dari coklat keabu-abuan menjadi hitam. Perubahan warna ini merupakan indikasi fisik visual bahwa LFP sudah terbentuk (Yurwendra dan Noerochim 2014). Namun, untuk memastikan fasa-fasa apa saja yang terbentuk di dalam material-material tersebut perlu dilakukan uji XRD.



Gambar 4.2 Hasil Sintesis Batu Besi dengan HCL setelah Proses Penyaringan



Gambar 4.3 Hasil Pengendapan



Gambar 4.4 Serbuk Campuran Sebelum Kalsinasi



(a)



(b)



(c)



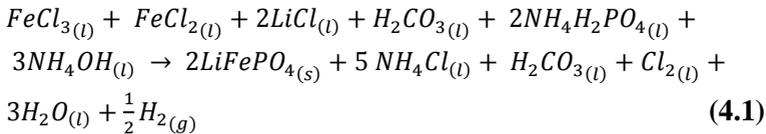
(d)

Gambar 4.5 Sampel yang telah dikalsinasi dan digiling
(a) 0 jam, (b) 5 jam, (c) 10 jam, (d) 15 jam

Pembentukan material LFP dilakukan dengan melarutkan batu besi ke dalam HCl sebagai sumber ion Fe, Li_2CO_3 dilarutkan ke dalam HCl sebagai sumber ion Li dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dilarutkan ke dalam akuades sebagai sumber PO_4 . Kemudian percobaan

dilakukan dengan mencampurkan ketiga prekursor tersebut berdasarkan stoikiometri.

Berikut merupakan reaksi kimia yang terdapat pada penelitian ini:



Tabel 4.2 Massa (gr) Serbuk selama Proses Sintesis

Material	Perhitungan Stoikiometri	Sebelum Dilarutkan	Setelah Dikeringkan
Fe ₃ O ₄	8,0000	8,0257	-
Li ₂ CO ₃	1,9200	1,9219	-
NH ₄ H ₂ PO ₄	6,0000	6,0083	-
LiFePO ₄	5,4504	-	7,309

Tabel 4.2 menyajikan data perbandingan massa antara perhitungan stoikiometri menggunakan aplikasi *thermobook.net* dengan massa yang digunakan selama proses sintesis. Tabel 4.3 menyajikan data massa serbuk sebelum dan setelah kalsinasi. Dari data tersebut didapatkan bahwa massa serbuk setelah dikalsinasi berkurang hingga 20% dari massa serbuk sebelum dikalsinasi. Pengurangan massa yang terjadi menggambarkan proses dekomposisi material awal mengikuti reaksi kimia 4.1

Tabel 4.3 Massa (gr) Serbuk Sebelum dan Setelah Dikalsinasi

Sebelum dikalsinasi	Setelah dikalsinasi
36,6776 gr	7,309 gr

Pengurangan massa disebabkan oleh kenaikan temperatur. Pengurangan yang signifikan disebabkan oleh pemberian temperatur kalsinasi sebesar 700°C. Saat kalsinasi hingga temperatur 700°C terjadi pembentukan fasa LiFePO_4 disertai penguapan NH_3 , CO_2 , dan H_2O . Penguapan molekul gas tersebut yang menyebabkan pengurangan massa pada serbuk LiFePO_4 .

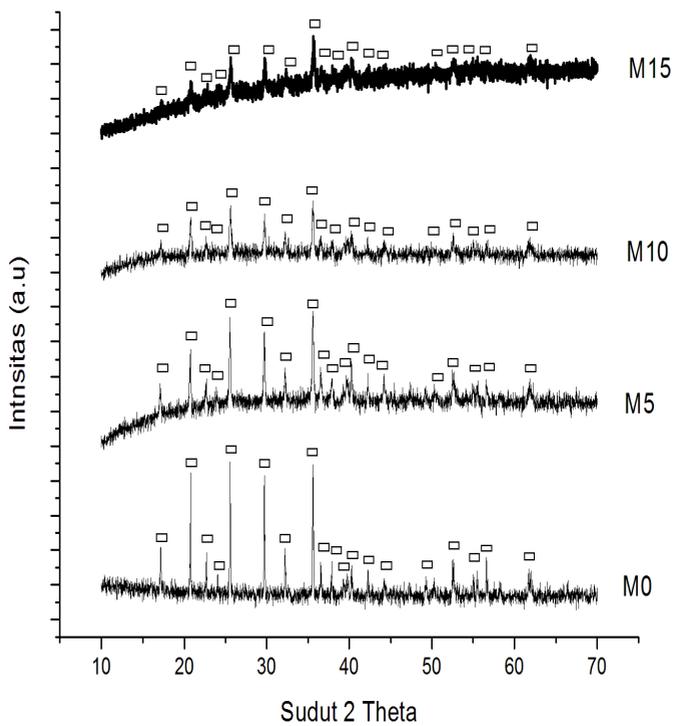
4.3 Hasil XRD

4.3.1 Analisis Kualitatif

Pola difraksi sinar-X sampel LiFePO_4 dengan variasi waktu penggilingan 0, 5, 10, dan 15 jam diperlihatkan pada Gambar 4.6. Berdasarkan analisis kualitatif, hasil pencocokan posisi puncak difraksi dengan menggunakan perangkat lunak *Match!*, semua sampel memiliki fasa tunggal LiFePO_4 yang mengacu pada [No. CIF 1101111] dengan puncak-puncak utama pada $2\theta = 17,14^\circ$; $20,76^\circ$; $25,56^\circ$; $29,72^\circ$; dan $35,58^\circ$.

Pola-pola XRD tersebut memiliki posisi-posisi puncak yang secara umum sama, namun intensitasnya cenderung turun seiring peningkatan waktu penggilingan.

Penggilingan dengan waktu 0, 5, 10 dan 15 jam memberikan efek pada lebar puncak XRD seperti diperlihatkan pada Gambar 4.6. Pelebaran puncak pada sebuah sampel yang digiling, disebabkan oleh dua hal, yaitu berubahnya ukuran kristal dan adanya regangan fasa. Semakin lebar puncak yang dihasilkan menunjukkan bahwa ukurannya semakin nanometrik atau regangan fasa meningkat (Lestari 2017).



Gambar 4.6 Pola difraksi sinar (radiasi $\text{Cu-K}\alpha$) dari serbuk LiFePO_4 dengan Variasi Penggilingan.

Tabel 4.4 Data Puncak Utama dari Analisis *Match!*

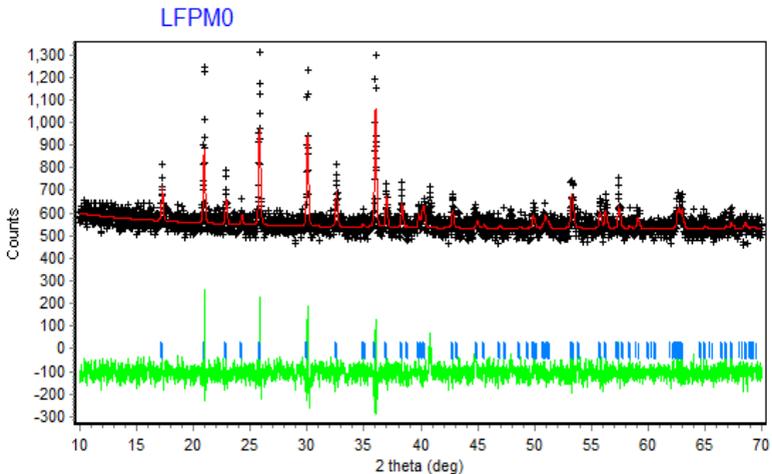
Sampel	2Theta	Intensity	FWHM
M0	17,14	138,6	0,6221
	20,76	133,9	0,2805
	25,56	135,5	0,2183
	29,72	379,9	0,2005
	35,58	152,2	0,2725
M5	17,15	181,2	0,3342
	20,79	438,2	0,0616
	25,60	426,5	0,4210
	29,74	272,7	0,2416
	35,61	327,2	0,2242
M10	17,17	114,6	0,7352
	20,78	126,1	0,3557
	25,57	163,1	0,3617
	29,68	117,5	0,3229
	35,62	156,5	0,3455
M15	17,20	129,1	0,9358
	20,81	189,1	0,3342
	25,66	257,6	0,3008
	29,80	284,6	1,2556
	35,67	192,4	0,4324

Tabel 4.4 menunjukkan nilai 2θ , Intensitas, dan FWHM dari 5 puncak tertinggi pada sampel LFP dengan variasi waktu penggilingan. Data tersebut diperoleh dari analisis kualitatif menggunakan perangkat lunak *Match!*.

4.3.2 Analisis Kuantitatif

Analisis kuantitatif dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak *Rietica* berbasis metode *Rietveld*. Dalam melakukan analisis dengan *Rietica* perlu dibuat model terlebih dahulu yang dalam penelitian didasarkan pada data CIF yang

diperoleh dari *Chrystallography* Open Database. Pemodelan tersebut akan digunakan sebagai pola difraksi terhitung. Model pola terhitung dari fasa LiFePO_4 . Gambar 4.7 adalah contoh plot penghalusan pada sampel LFPM0 yang diperoleh dari analisis *Rietica*. Puncak warna merah menunjukkan pola difraksi terhitung yang merupakan model berdasarkan data *Chrystallography*, puncak warna hitam adalah pola difraksi terukur yang berasal dari data XRD eksperimen, warna hijau adalah plot selisih antara data terhitung dan data terukur.



Gambar 4.7 Contoh Pola Penghalusan dengan Perangkat Lunak Rietica untuk Sampel LFPM0

Tabel 4.5 menunjukkan parameter kecocokan *Rietica* dari sampel LFP dengan variasi waktu penggilingan 0, 5, 10, dan 15 jam yang telah dianalisis. Nilai yang diperoleh memenuhi syarat keberhasilan analisis, sehingga data yang ditampilkan dari perangkat lunak *Rietica* dapat diterima. Jika analisis *Rietveld*

dapat diterima, maka informasi dari analisis tersebut dapat diekstrak dan menggambarkan karakteristik sampel LiFePO_4 .

Hasil *refinement* yang dilakukan tersebut dapat dinyatakan *acceptable* atau diterima apabila nilai-nilai kesesuaian parameter (*figure of merit*, FoM) yaitu Parameter kecocokan pengolahan software Rietica yang dapat diterima secara umum yaitu nilai GoF (*Goodness-of-fit*) kurang dari 4%, sedangkan parameter kecocokan yang lain seperti *R-profile* (R_p), *R-weighted profile* (R_{wp}), *R-expected* (R_{exp}) kurang dari 20% dan nilai R_{Bragg} kurang dari 10% yang sesuai dengan pernyataan Kisi (1994).

Tabel 4.5 Parameter Kecocokan Analisis Menggunakan Rietica

Sampel	GoF	R_p	R_{wp}	R_{exp}	R_{Bragg}
LFPM0	1,714	4,20	5,53	4,22	2,33
LFPM5	1,327	3,52	4,51	3,92	1,04
LFPM10	1,231	3,86	4,93	4,44	1,20
LFPM15	1,273	4,07	5,17	4,58	0,77

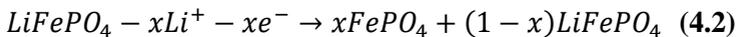
Tabel 4.6 Parameter Kisi dan Volume Cell LFP Variasi Waktu Penggilingan

Sampel	Luaran Rietica			Volume (\AA^3)	Densitas
	a	b	c		
LFPM0	10,177	5,918	4,623	278,492	3,761
LFPM5	10,173	5,915	4,624	278,290	3,764
LFPM10	10,176	5,921	4,627	278,733	3,758
LFPM15	10,183	5,925	4,629	279,314	3,750

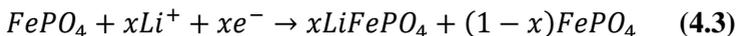
Pengaruh waktu penggilingan terhadap parameter kisi, volum sel, dan densitas ditunjukkan pada Tabel 4.6. Parameter kisi pada sampel akan semakin besar nilainya seiring dengan semakin lama waktu penggilingan. Hal ini menyebabkan volum sel dari kristal LiFePO_4 semakin bertambah besar. Nilai volum sel berbanding terbalik dengan densitas dari sel. Semakin besar nilai volum selnya, maka densitasnya akan semakin kecil. Pada sampel LFP sebelum digiling, nilai volum selnya $278,492 \text{ \AA}^3$ sedangkan pada sampel LFP digiling selama 15 jam, nilai volum selnya meningkat menjadi $279,314 \text{ \AA}^3$. Terjadi peningkatan sekitar $0,822 \text{ \AA}^3$. Peningkatan volum sel ini dapat meningkatkan performa LFP, yaitu dapat melepaskan ion Li pada proses *charge discharge*.

Volume sel yang besar, membuat rongga LFP juga semakin besar sehingga dapat mempercepat pergerakan ion Li. Hal inilah yang membuat performa LFP semakin meningkat. Peningkatan performa LFP sebagai bahan katoda dapat meningkatkan performa dari baterai ion lithium. Hal ini dapat membantu proses interkalasi, yaitu ion lithium melakukan migrasi dari katoda lewat elektrolit ke anoda atau sebaliknya tanpa terjadi perubahan struktur kristal dari bahan katoda dan anoda. Interkalasi ion lithium pada saat proses *charge* dan *discharge* dapat dilihat pada Persamaan 4.2 dan 4.3. Pada proses itu, setiap putaran saat *charging discharging*, ion-ion lithium bergerak bolak-balik antara katoda dan anoda.

Persamaan pada proses *charge* sebagai berikut:



Sedangkan proses *discharge* pada baterai ion Lithium adalah:



Karena peningkatan volum sel dapat memudahkan ion Li untuk lepas pada proses *charge discharge*, maka dapat diindikasikan

bahwa pengaruh waktu penggilingan pada penelitian ini efektif untuk meningkatkan performa LFP.

Tabel 4.7 Besar ukuran kristal dari sampel LiFePO_4 dengan Variasi Waktu Penggilingan

Sampel	Size (nm)
LFPM0	196
LFPM5	183
LFPM10	79
LFPM15	65

Untuk perhitungan estimasi ukuran kristal yang ada pada Tabel 4.7 menggunakan persamaan Scherrer sesuai dengan Persamaan 3.8. Tabel 4.7 menunjukkan hubungan antara waktu penggilingan terhadap ukuran kristal. Semakin lama waktu penggilingan menunjukkan bahwa ukuran kristal yang diperoleh semakin kecil. Hal ini terjadi karena adanya gesekan dari bola-bola penggilingan dan campuran serbuk yang digiling bergantian berputar terhadap dinding jar penggilingan. Semakin lama proses penggilingan, maka energi yang dihasilkan akan semakin besar dan energi yang dihasilkan akan membuat serbuk giling terdeformasi lalu menjadi hancur. Proses inilah yang membuat ukuran partikel serbuk menjadi berukuran nanometrik (Simanjuntak dan Purwaningsih 2012). Pada saat serbuk LFP sebelum digiling ukuran kristal yaitu 196 nm dan ketika serbuk LFP digiling selama 15 jam mendapatkan nilai ukuran kristal sebesar 65 nm. Dari penggilingan tersebut ternyata dapat mereduksi ukuran kristal sampai 35%. Hasil ini selaras dengan penelitian sebelumnya, yaitu bahwa penggilingan mereduksi ukuran serbuk CaCO_3 dari

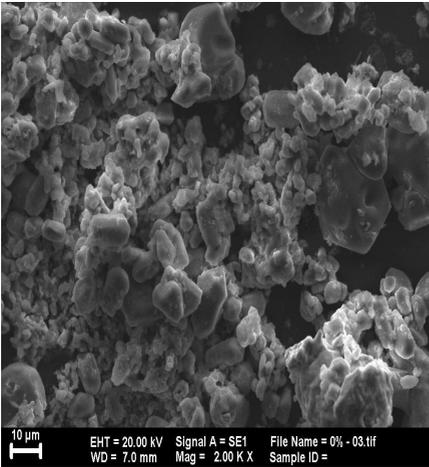
9000 nm menjadi 600 nm dengan lama penggilingan 18 jam (Gunawan dkk. 2011). Sehingga dapat disimpulkan bahwa LFP nanometrik dapat dibuat dengan cara penggilingan. Secara teori ukuran partikel serbuk LiFePO_4 yang semakin kecil jika diaplikasikan sebagai material katoda akan meningkatkan konduktivitas material ini. Hal ini disebabkan reduksi ukuran butiran akan mereduksi jarak difusi Li^+ dan luas permukaan yang tinggi akan mempercepat ekstraksi dan penyisipan Li^+ selama proses redoks berlangsung.

4.4 Hasil SEM-EDX

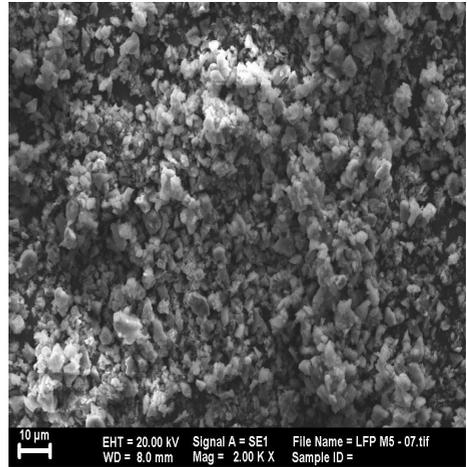
Analisis mikrostruktur dari hasil SEM sampel LFP dengan variasi waktu penggilingan 0, 5, 10, dan 15 jam diperlihatkan pada Gambar 4.8. Hasil gambar SEM menunjukkan bahwa setelah sampel digiling selama 5 jam, partikel memiliki bentuk yang relatif kecil dengan distribusi ukuran partikel letaknya hampir merata di seluruh permukaan walaupun masih ada beberapa ukuran partikel yang besar. Hal ini menunjukkan bahwa proses penggilingan dapat mereduksi ukuran partikel.

Ketika digiling selama 15 jam ukuran partikel yang dihasilkan sudah mulai mengecil. Semakin lama waktu penggilingan, maka ukuran partikel yang dihasilkan semakin kecil. Berikutnya, serbuk LFP setelah penggilingan berbentuk pipih karena terjadi regangan.

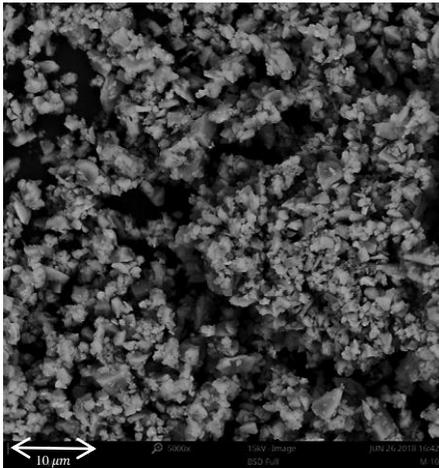
Hasil analisis EDX menunjukkan komposisi dan persentase dari unsur-unsur kimia yang terkandung di dalam sampel LFP sebelum penggilingan dan sampel yang telah digiling selama 5 jam. Hasil ditunjukkan pada Gambar 4.9(a) dan 4.10(a). Pemetaan unsur dilakukan dengan menggunakan warna berbeda, yaitu Fe warna merah, P warna hijau, O warna biru, Cl berwarna biru muda. Morfologi agak bulat heksahedron yang mengindikasikan fasa LFP juga teramati pada sistem yang sejenis (Li dkk. 2013).



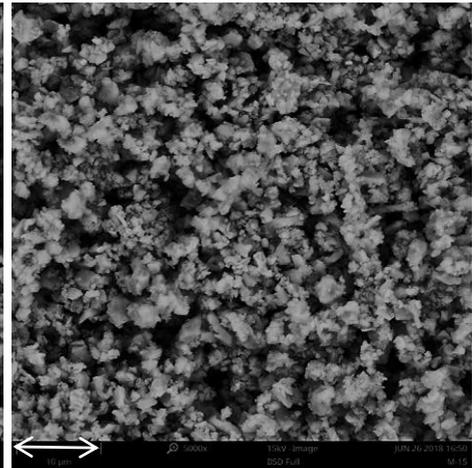
(a)



(b)



(b)



(d)

Gambar 4.8 Hasil SEM sampel LFP (a) Sebelum Penggilingan; (b) Penggilingan 5 jam; (c) Penggilingan 10 jam; dan (d) Penggilingan 15 jam.

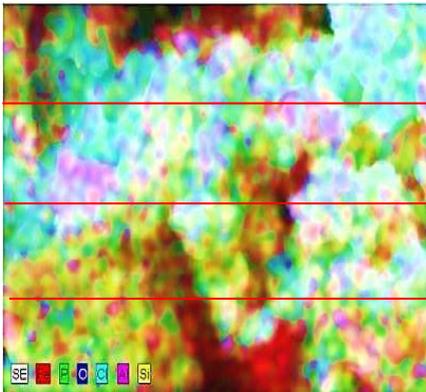
Perbandingan jumlah komposisi elemen unsur yang mendetail pada masing-masing sampel yang telah diuji EDX ditunjukkan pada Tabel 4.8. Dari data EDX tidak terdapat unsur Li, dimana

unsur Li tidak dapat dideteksi oleh detektor SEM-EDX karena memiliki nomor atom yang kecil. Ketika sampel ditembak electron, maka elektron pada kulit terdalam akan tereksitasi keluar dari orbitalnya. Kemudian elektron yang berada dikulit terluarnya mengisi kekosongan pada kulit terdalam disertai dengan melepaskan sinar-X karena terdapat perbedaan energi antara tingkat energi tertinggi dengan tingkat energi terendah. Semakin besar perbedaan energi yang dihasilkan, maka akan semakin besar pancaran sinar-X yang dihasilkan. Apabila suatu unsur memiliki nomor atom yang besar, maka intensitas sinar-X yang dipancarkan juga akan semakin besar sehingga lebih mudah untuk dideteksi oleh detektor, begitupun sebaliknya.

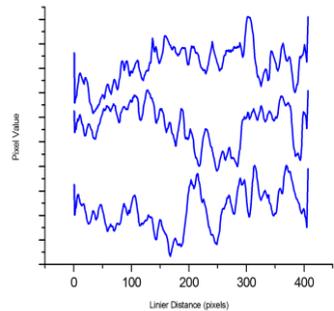
Tabel 4.8 Hasil spektrum komposisi unsur-unsur pada sampel LFPM0 dan LFPM5

Sampel	Unsur	Komposisi (at. 100%)
M0	Fe	40,08
	O	30,24
	P	13,54
	Cl	15,86
M5	Fe	45,03
	O	35,90
	P	16,50
	Cl	3,37
M10	Fe	48,50
	O	32,10
	P	16,30
	Cl	3,10
M15	Fe	43,90
	O	38,90
	P	15,20
	Cl	2,00

Data hasil EDX dapat digunakan untuk mengetahui homogenitas dari sampel. Analisis kuantitatif yang digunakan yaitu menggunakan perangkat lunak *pixel profile* berbasis *line analysis*, dimana prinsip dasarnya adalah dengan menarik garis sebanyak 3 garis, sehingga hasil gambar EDX akan terbagi menjadi 4 bagian. Pada setiap garis yang diambil dari gambar EDX diolah pada aplikasi *pixel profile*, akan memunculkan 3 intensitas warna dasar, yaitu (RGB) warna merah, hijau dan biru. Dimana warna merah mewakili atom Fe, hijau mewakili atom P, dan warna biru mewakili atom O. Pada analisis ini, digunakan untuk mengetahui persebaran Fe (warna merah). Data intensitas dari warna merah yang mewakili atom Fe kemudian di olah menggunakan Ms.Exel. Selanjutya didapatkan nilai intensitas rata-rata dan standard deviasi, kemudian diperoleh nilai indeks dispersi yang dihitung menggunakan Persamaan (4.4). Lalu dibuat grafik seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.9(b), dan 4.10(b).

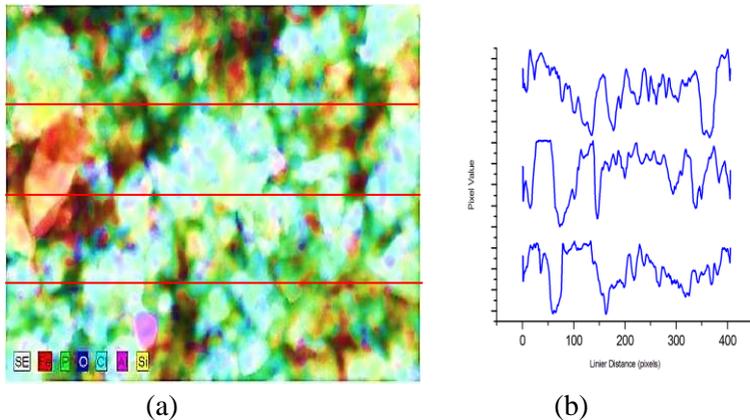


(a)



(b)

Gambar 4.9 (a) Gambar Hasil Uji EDX Sampel LFPM0 (b) Hasil Grafik *Line Analysis* menggunakan perangkat lunak *pixel profile* pada sampel LFPM0



Gambar 4.10 (a) Gambar Hasil Uji EDX Sampel LFP M5 (b) Hasil Grafik *Line Analysis* menggunakan perangkat lunak *pixel profile* pada sampel LFP M5

$$\text{Indeks dispersibilitas} = \frac{\text{Standard deviasi}}{\text{Intensitas rata-rata}} \quad (4.4)$$

Tabel 4.9 Hasil Perhitungan Indeks Dispersibilitas

Nama Sampel	I Dispersibilitas
LFP M0	0,238
LFP M5	0,302

Nilai indeks dispersi atau penyebaran berbanding terbalik dengan homogenitas. Semakin tinggi nilai indeks dispersi maka homogenitas dari sampel tersebut semakin kecil, sehingga ketika homogenitas dari sampel tersebut kecil, maka terdapat kemungkinan bahwa partikel dari sampel tersebut teraglomerasi (J. Kim dkk. 2017).

Hasil perhitungan indeks dispersibilitas ditunjukkan pada Tabel 4.10. Indeks dispersibilitas atau penyebaran berhubungan dengan homogenitas suatu sampel, yaitu nilai indeks dispersibilitas berbanding terbalik dengan homogenitas. Semakin besar nilai indeks dispersibilitas suatu sampel, maka homogenitas

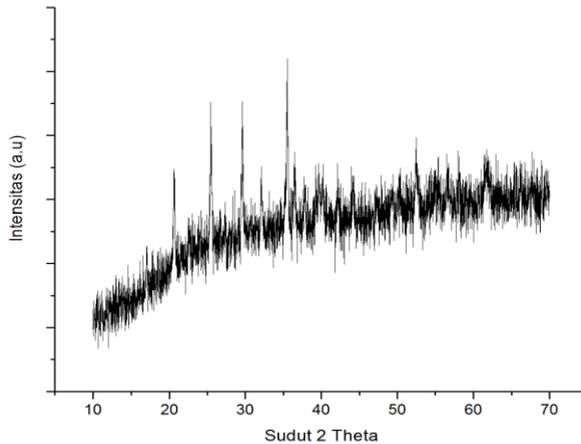
dari sampel tersebut akan semakin kecil. Maka nilai indeks disperse yang lebih kecil menunjukkan distribusi unsur yang lebih homogen. Berdasarkan Tabel 4.9, nilai indeks dispersibilitas dari sampel LFP yang digiling selama 5 jam lebih besar dari pada sampel LFP tanpa penggilingan. Hal ini menunjukkan bahwa distribusi unsur yang lebih homogen adalah sampel LFP tanpa penggilingan. Sampel LFP dengan penggilingan 5 jam homogenitasnya cenderung lebih rendah, sehingga unsur pada sampel ini memiliki kecenderungan untuk mengalami aglomerasi. Dimana aglomerasi ini dapat menurunkan konduktivitas listrik karena dapat memperlebar jarak difusi sehingga mempengaruhi pergerakan ion Li saat transfer muatan pada proses *charging-discharging* (Mauliana 2015).

Hasil pengamatan homogenitas dapat dikonfirmasi pula dengan grafik intensitas warna *mearh (pixel value)* terhadap panjang garis (*linier distance*), pada Gambar 4.9(b) dan 4.10(b), fluktuasi intensitas warna biru yang mewakili atom Fe cenderung lebih seragam sehingga dapat menyatakan homogenitas yang tinggi. Sampel yang memiliki homogenitas yang tinggi tidak membentuk puncak dengan intensitas yang lebar, dan intensitas warnanya cenderung konstan.

4.5 Hasil PSA

Sampel LFP setelah dilakukan variasi penggilingan dilarutkan dalam akuades sebagai prekursor dan digetarkan dalam ultrasonik, lalu diambil sedikit larutannya untuk diuji PSA. Sisa sampel LFP yang telah diultrasonik tersebut dikeringkan menggunakan *Hot Plate* dan dilakukan uji XRD kemudian dianalisis kualitatif menggunakan aplikasi *Match!*, dari hasil analisis kualitatif menunjukkan bahwa fasa LiFePO_4 pada sampel

tidak berubah meskipun telah dilarutkan dalam prekursor akuades dan diultrasonik Gambar 4.11



Gambar 4.11 Hasil Uji XRD pada sampel LFP sebelum uji PSA yang telah dilarutkan dalam akuades dan diultrasonik

Tabel 4.10 Data Hasil Uji PSA pada Sampel LFP

Sampel	Z-average(nm)	St. Deviasi
M0	179	105
M5	203	112
M10	174	89
M15	159	62

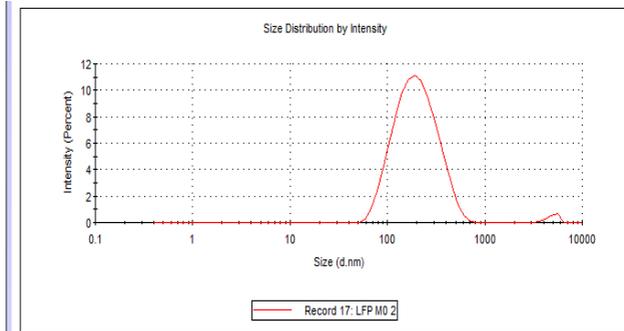
Hasil pengujian ukuran partikel sampel LFP variasi waktu penggilingan ditunjukkan pada Tabel 4.10. Secara umum terlihat terjadi penurunan ukuran partikel akibat lama waktu penggilingan. Pada sampel LFP tanpa digiling besar ukuran partikelnya adalah 179 nm dan pada sampel LFP yang digiling

selama 15 jam ukuran partikelnya semakin mengecil, yaitu 159 nm. Perlu dicatat bahwa pada umumnya ukuran partikel beberapa kali ukuran kristal, dengan kelipatannya diasumsikan sebagai jumlah kristal yang beraglomerasi menjadi partikel. Membandingkan dengan hasil TEM, partikel yang digiling 15 jam merupakan aglomerasi dari $\frac{159}{63}$ atau antara 2–3 kristal. Uji PSA ini membuktikan bahwa proses penggilingan dapat menyebabkan ukuran partikel pada sampel LFP mengecil, tetapi dengan aglomerasi yang semakin banyak.

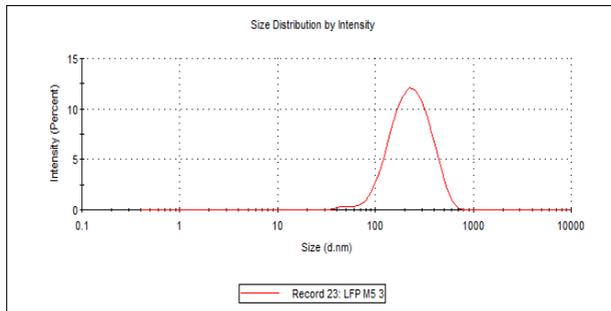
Hal lain yang menarik untuk diperhatikan adalah nilai standar deviasi yang memiliki korelasi dengan distribusi kehomogenan ukuran partikel. Secara umum, makin besar standar deviasi makin heterogen ukuran partikel, begitu pula sebaliknya (Anisa dan Zainuri 2015). Sehingga sampel LFPM5 memiliki tingkat kehomogenan partikel yang rendah yang dapat membuat terjadinya aglomerasi atau penggumpalan. Sampel LFPM15 memiliki kehomogenan yang paling tinggi yang ditunjukkan oleh standar deviasi yang paling kecil yakni 62.

Gambar 4.12–4.15 menunjukkan grafik distribusi ukuran partikel hasil uji PSA pada sampel LFPM0, LFPM5, LFPM10, dan LFPM15. Semakin lama proses penggilingan pada sampel LFP, menyebabkan nilai dispersibilitasnya semakin besar, sehingga tingkat homogenitas dari partikel tersebut semakin kecil dan aglomerasi partikelnya semakin besar.

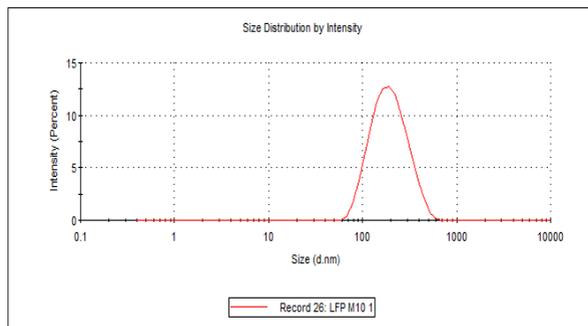
Kehomogenan yang tinggi ini disebabkan oleh ukuran partikel yang seragam. Kehomogenan dan ukuran partikel ini mempengaruhi aspek porositas yang terkait dengan struktur pembentukan pelapisan material katode LFP.



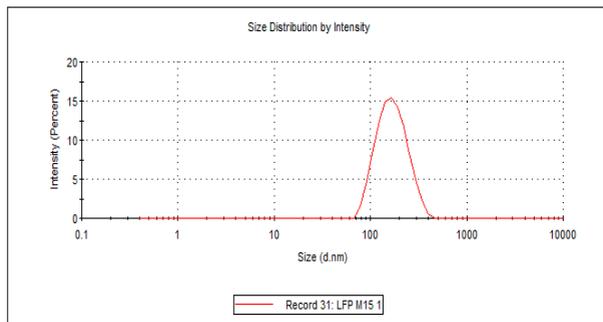
Gambar 4.12 Distribusi Ukuran Partikel LFPM0



Gambar 4.13 Distribusi Ukuran Partikel LFPM5



Gambar 4.14 Distribusi Ukuran Partikel LFPM10



Gambar 4.15 Distribusi Ukuran Partikel LFP M15

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Batu besi Tanah Laut Kalimantan Selatan dapat digunakan sebagai sumber Fe dalam sintesis fasa tunggal nanopartikel LiFePO_4 jika direaksikan dengan bahan komersial Li_2CO_3 dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dengan metode hidrotermal tanpa *autoclave*.
2. Penggilingan efektif untuk menurunkan ukuran kristal LFP. Ukuran kristal XRD semakin mengecil seiring dengan semakin lama waktu penggilingan, yaitu 196, 183, 79, dan 65 nm setelah penggilingan selama 0, 5, 10, dan 15 jam.
3. Namun, sampel LFP yang telah digiling selama 5 jam memiliki tingkat homogenitas yang lebih rendah dari pada sampel LFP sebelum digiling.
4. Ukuran partikel menurut PSA adalah 179, 203, 174, dan 159 nm untuk sampel-sampel LFP dengan variasi penggilingan 0, 5, 10, dan 15 jam dengan dispersibilitas partikelnya yang makin besar, sehingga partikelnya akan cenderung mengalami aglomerasi.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penulisan tugas akhir ini, terdapat beberapa saran untuk penelitian selanjutnya, yaitu:

1. Diperlukan pengujian TEM untuk mengetahui ukuran kristal dari serbuk LiFePO_4 dengan variasi waktu penggilingan.
2. Penelitian selanjutnya diharapkan untuk melakukan uji performa lanjut dari sampel LiFePO_4 seperti konduktivitas

listrik, *Cyclic Voltametry (CV)*, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*, dan *Charge-Discharge (CD)*.

DAFTAR PUSTAKA

- Alexander, Leroy, dan Harold P. Klug. 1950. "Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer." *Journal of Applied Physics* 21 (2): 137–42.
- Andersson, Anna S, Beata Kalska, Lennart Häggström, dan John O Thomas. 2000. "Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study." *Solid State Ionics* 130 (1): 41–52.
- Anisa, Zuffa, dan Mochammad Zainuri. 2015. "Variation Calcination Temperature Characterization on Phase Transformation of Lithium Iron Phosphate Carbon Composite (LFP/C) Using Solid State Method."
- Anisa dan Zainuri. 2017. "Variation Calcination Temperature Characterization on Phase Transformation of Lithium Iron Phosphate Carbon Composite (LFP/C) Using Solid State Method," 4.
- Batdemberel, G., T. Battumur, G. Oyungerel, S. Chadraabal, G. Tsermaa, P. Munkhbaatar, dan D. Sangaa. 2013. "Nanocrystalline ZnO powder prepared by high energy ball mill." Dalam *Ifost*, 1:2–5.
- Chen, Jiajun, dan M. Stanley Whittingham. 2006. "Hydrothermal Synthesis of Lithium Iron Phosphate." *Electrochemistry Communications* 8 (5): 855–58.
- Clark, James H., George A. Kraus, Saim Ozkar, Kattesh Katti, Shenqiang Ren, Dionysios D. Dionysiou, Jesus Santamaria, dkk. 2012. *Sustainable Preparation of Metal Nanoparticles: Methods and Applications*. Disunting oleh Rafael Luque dan Rajender S. Varma. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Ding, Keqiang, Wenjuan Li, Qingfei Wang, Suying Wei, dan Zhanhu Guo. 2012. "Modified Solid-State Reaction Synthesized Cathode Lithium Iron Phosphate (LiFePO₄) from Different Phosphate Sources." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (5): 3812–20.
- Franger, Sylvain, Frédéric Le Cras, Carole Bourbon, dan Hélène Rouault. 2003. "Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties." *Journal of Power Sources - J Power Sources* 119 (Juni): 252–57.

- Gao, Mengyao, Naiqiang Liu, Zhongbo Li, Weikun Wang, Chengming Li, Hao Zhang, Yilei Chen, Zhongbao Yu, dan Yaqin Huang. 2014. "A gelatin-based sol-gel procedure to synthesize the LiFePO₄/C nanocomposite for lithium ion batteries." *Solid State Ionics* 258 (Mei): 8–12.
- Gogotsi, U. G. 2006. *Nanomaterials Handbook*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis.
- Gunawan, Indra, Saeful Yusuf, Sudirman Sudirman, dan Wiwik Pudjiastuti. 2011. "Efek Waktu Milling Terhadap Karakterisasi Partikel Kapur Alam Dengan Menggunakan X-Ray Diffraction."
- Guo, Xiang-Feng, Hui Zhan, dan Yun-Hong Zhou. 2009. "Rapid synthesis of LiFePO₄/C composite by microwave method." *Solid State Ionics* 180 (4–5): 386–91.
- Hamid, N. A., S. Wennig, S. Hardt, A. Heinzl, C. Schulz, dan H. Wiggers. 2012. "High-capacity cathodes for lithium-ion batteries from nanostructured LiFePO₄ synthesized by highly-flexible and scalable flame spray pyrolysis." *Journal of Power Sources* 216 (Oktober): 76–83.
- Hsu, Kuei-Feng, Sun-Yuan Tsay, dan Bing-Joe Hwang. 2004. "Synthesis and Characterization of Nano-Sized LiFePO₄ Cathode Materials Prepared by a Citric Acid-Based Sol-Gel Route" 14 (17): 2690–95.
- Huang, Yanghui, Haibo Ren, Zhenghe Peng, dan Yunhong Zhou. 2009. "Synthesis of LiFePO₄/carbon composite from nano-FePO₄ by a novel stearic acid assisted rheological phase method." *Electrochimica Acta* 55 (1): 311–15.
- Indra, A. 2015. "Karakterisasi Koreksi Pelebaran Puncak Dan 2θ Pada Analisis Difraksi Sinar-X."
- Khan, A. A., J. P. Roux, dan W. J. James. 1972. "The crystal structure of diammonium hydrogen phosphate, (NH₄)₂HPO₄." *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 28 (7): 2065–69.
- Kim, Jongwon, Jinwoo Oh, Kyung Yeol Lee, Inhwa Jung, dan Min Park. 2017. "Dispersion of graphene-based nanocarbon fillers in polyamide 66 by dry processing and its effect on mechanical properties." *Composites Part B: Engineering* 114 (April): 445–56.

- Kim, Sungjin, Vinod Mathew, Jungwon Kang, Jihyeon Gim, Jinju Song, Jeonggeun Jo, dan Jaekook Kim. 2016. "High rate capability of LiFePO₄ cathodes doped with a high amount of Ti." *Ceramics International* 42 (6): 7230–36.
- Lee, S. B., I. C. Jang, H. H. Lim, V. Aravindan, H. S. Kim, dan Y. S. Lee. 2010a. "Preparation and electrochemical characterization of LiFePO₄ nanoparticles with high rate capability by a sol–gel method." *Journal of Alloys and Compounds* 491 (1–2): 668–72.
- Lee, S. B., I. C. Jang, H. H. Lim, 2010b. "Preparation and electrochemical characterization of LiFePO₄ nanoparticles with high rate capability by a sol–gel method." *Journal of Alloys and Compounds* 491 (1): 668–72.
- Lestari, Novia Dwi. 2017. "Sintesis Serbuk Nano-Zirkon dengan Metode Penggilingan dan Anil."
- Li, Jing, Qunting Qu, Longfei Zhang, Li Zhang, dan Honghe Zheng. 2013. "A monodispersed nano-hexahedral LiFePO₄ with improved power capability by carbon-coatings." *Journal of Alloys and Compounds* 579 (Desember): 377–83.
- Linden, David, dan Thomas B. Reddy. 2001. *Handbook Of Batteries*. 3 edition. New York: McGraw-Hill Professional.
- Liu, Ai Fang, Zhong Hua Hu, Zhu Biao Wen, Lei Lei, dan Jing An. 2010. "LiFePO₄/C with High Capacity Synthesized by Carbothermal Reduction Method." *Ionics* 16 (4): 311–16.
- Liu, Shuxin, Haibin Wang, Hengbo Yin, Hong Wang, dan Jichuan He. 2014. "Effect of Carbon Source on the Morphology and Electrochemical Performances of LiFePO₄/C Nanocomposites." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 14 (3): 2408–13.
- Liu, Yang, Min Zhang, Ying Li, Yemin Hu, Mingyuan Zhu, Hongming Jin, dan Wenxian Li. 2015. "Nano-sized LiFePO₄/C composite with core-shell structure as cathode material for lithium ion battery." *Electrochimica Acta* 176 (September): 689–93.
- Mauliana, M. I. 2015. "Karakterisasi Pembentukan Komposit Katoda LFP/C Menggunakan Metode Solid-State Reaction dengan Variasi Temperatur Kalsinasi pada Kondisi Gas Inert." ITS.
- Nan, Caiyun, Jun Lu, Chen Chen, Qing Peng, dan Yadong Li. 2011. "Solvothermal Synthesis of Lithium Iron Phosphate Nanoplates" 21 (27): 9994–96.

- Oswal, Mehul, Jason Paul, dan Runhua Zhao. 2010. "A comparative study of Lithium-Ion Batteries." *USA: University of Southern California*.
- Padhi, A. K., K. S. Nanjundaswamy, dan J. B. Goodenough. 1997. "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries." *Journal of The Electrochemical Society* 144 (4): 1188–94.
- Park, K. S., K. T. Kang, S. B. Lee, G. Y. Kim, Y. J. Park, dan H. G. Kim. 2004. "Synthesis of LiFePO₄ with fine particle by co-precipitation method." *Materials Research Bulletin* 39 (12): 1803–10.
- Pistoia, Gianfranco. 2013. *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*. Newnes.
- Pratapa, Suminar, Brian O Connor, Brett Hunter, dan B Australian. 2002. "A comparative study of single-line and Rietveld strain-size evaluation procedures using MgO ceramics." *Appl. Cryst* 35 (April).
- Satyavani, T. V. S. L., A. Srinivas Kumar, dan P. S. V. Subba Rao. 2016a. "Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review." *Engineering Science and Technology, an International Journal* 19 (1): 178–88.
- Scardi, P., M. Leoni. 2016b. "Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review." *Engineering Science and Technology, an International Journal* 19 (1): 178–88.
- Scardi, P., M. Leoni, dan R. Delhez. 2004. "Line Broadening Analysis Using Integral Breadth Methods: A Critical Review." *Journal of Applied Crystallography* 37 (3): 381–90.
- Shi, Ying, Xiao Xian Huang, dan DongSheng Yan. 1994. "Preparation and characterization of highly pure fine zircon powder." *Journal of the European Ceramic Society* 13 (2): 113–19.
- Simanjuntak, Budi Amin, dan Hariyati Purwaningsih. 2012. "Pengaruh Kecepatan Milling Terhadap Perubahan Struktur Mikro Komposit Mg/Al₃Ti." *Jurnal Teknik ITS* 1 (September).
- Sobhani, Sara, dan Roya Jahanshahi. 2013. "Nano N-Propylsulfonated γ -Fe₂O₃ (NPS- γ -Fe₂O₃) as a Magnetically Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Efficient Synthesis of 2-

- Indolyl-1-Nitroalkanes and Bis(Indolyl)Methanes.” *New Journal of Chemistry* 37 (4): 1009.
- Song, Min-Sang, Yong-Mook Kang, Jin-Ho Kim, Hyun-Seok Kim, Dong-Yung Kim, Hyuk-Sang Kwon, dan Jai-Young Lee. 2007. “Simple and fast synthesis of LiFePO₄-C composite for lithium rechargeable batteries by ball-milling and microwave heating.” *Journal of Power Sources* 166 (1): 260–65.
- Syukri S. 1999. “Kimia dasar jilid 3 / Syukri S., Kimia dasar jilid 3 / Syukri S.” 1. *Elektrokimia*
2. *Kimia Unsur*
3. *Organik*
4. *Biokimia, Kimia Dasar Jilid 3 / Syukri S., Kimia dasar jilid 3 / Syukri S.* 1999 (1999): 1–99.
- Tian, Na, Chunxiu Hua, Zhaoxiang Wang, dan Liqian Chen. 2015. “Reversible Reduction of Li₂CO₃.” *Journal of Materials Chemistry A* 3 (27): 14173–77.
- Toprakci, Ozan, Hatice A.K Toprakci, Liwen Ji, dan Xiangwu Zhang. 2010. “Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Powders for Lithium-ion Batteries.” *Kona Powder and Particle Journal* 28.
- Vilmin, Gabriel, Sridhar Komarneni, dan Rustum Roy. 1987. “Lowering Crystallization Temperature of Zircon by Nanoheterogeneous Sol-Gel Processing.” *Journal of Materials Science* 22 (10): 3556–60.
- Wang, Jiajun, dan Xueliang Sun. 2012. “Understanding and Recent Development of Carbon Coating on LiFePO₄ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries” 5 (1): 5163–85.
- Wu, Borong, Ning Li, dan Yonghuan Ren. 2011. *LiFePO₄ cathode material*. INTECH Open Access Publisher.
- Wu, Borong, Yonghuan Ren, dan Ning Li. 2011. “LiFePO₄ Cathode Material.” *Electric Vehicles - The Benefits and Barriers*.
- Yang, Kerun, Ziji Lin, Xuebu Hu, Zhenghua Deng, dan Jishuan Suo. 2011. “Preparation and electrochemical properties of a LiFePO₄/C composite cathode material by a polymer-pyrolysis–reduction method.” *Electrochimica Acta* 56 (7): 2941–46.
- Yoon, Sung, Jason Bloking, dan Yet Ming. 2002. “Electronically Conductive Phospho-Olivines as Lithium Storage Electrodes.” *Nature materials* 1 (November): 123–28.
- Yurwendra, Ade Okta, dan Lukman Noerochim. 2014. “Pengaruh Konsentrasi Karbon terhadap Performa Elektrokimia Katoda

- Lifepo₄ untuk Aplikasi Baterai Lithium Ion Tipe Aqueous Electrolyte.” 2014.
- Zhang, Peixin, Xinyang Li, Zhongkuan Luo, Xiaoqian Huang, Jianhong Liu, Qiming Xu, Xiangzhong Ren, dan Xun Liang. 2009. “Kinetics of synthesis olivine LiFePO₄ by using a precipitated-sintering method.” *Journal of Alloys and Compounds* 467 (1–2): 390–96.
- Zhang, Yong, Qing-Yuan Huo, Pei-pei Du, Li-Zhen Wang, Ai-Qin Zhang, Yan-hua Song, Yan Lv, dan Guan- yin Li. 2012a. “Advances in New Cathode Material LiFePO₄ for Lithium-Ion Batteries.” *Synthetic Metals* 162 (13–14): 1315–26.
- Zhang, Yong, Qing-yuan Huo, Pei-pei Du, Li-zhen Wang, Ai-qin Zhang, Yan-hua Song, Yan Lv, dan Guang-yin Li. 2012b. “Advances in new cathode material LiFePO₄ for lithium-ion batteries.” *Synthetic Metals* 162 (13): 1315–26.

DAFTAR LAMPIRAN

- Hasil perhitungan stoikiometri menggunakan website www.thermobook.net

Reaction Stoichiometry Calculation Results



Initial Amount of Reactants:

Reactants	Initial Amount		Notes
	mole	gram	
Fe ₃ O ₄	0.03455	8	
HCl	1.2	43.7496	0.1 L@12 M

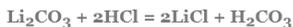
Unreacted Amount of Reactants

Reactants	Final Amount	
	mole	gram
Fe ₃ O ₄	0	0
HCl	1.10787	40.39072

Amount of Products Produced

Products	Final Amount	
	mole	gram
FeCl ₃	0.02303	3.73536
FeCl ₂	0.01152	1.4601
H ₂ O	0.03455	0.62242
Fe ₂ O ₃	0.03455	5.5172
H ₂	0.01152	0.02322

Reaction Stoichiometry Calculation Results



Initial Amount of Reactants:

Reactants	Initial Amount		Notes
	mole	gram	
Li ₂ CO ₃	0.02599	1.92	
HCl	0.12	4.37496	0.01 L@12 M

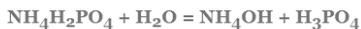
Unreacted Amount of Reactants

Reactants	Final Amount	
	mole	gram
Li ₂ CO ₃	0	0
HCl	0.06802	2.47987

Amount of Products Produced

Products	Final Amount	
	mole	gram
LiCl	0.05198	2.20343
H ₂ CO ₃	0.02599	1.612

Reaction Stoichiometry Calculation Results



Initial Amount of Reactants:

Reactants	Initial Amount		Notes
	mole	gram	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.05216	6	
H_2O	0.06	1.0809	

Unreacted Amount of Reactants

Reactants	Final Amount	
	mole	gram
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0	0
H_2O	0.00784	0.14124

Amount of Products Produced

Products	Final Amount	
	mole	gram
NH_4OH	0.05216	1.828
H_3PO_4	0.05216	5.11135

Reaction Stoichiometry Calculation Results



Initial Amount of Reactants:

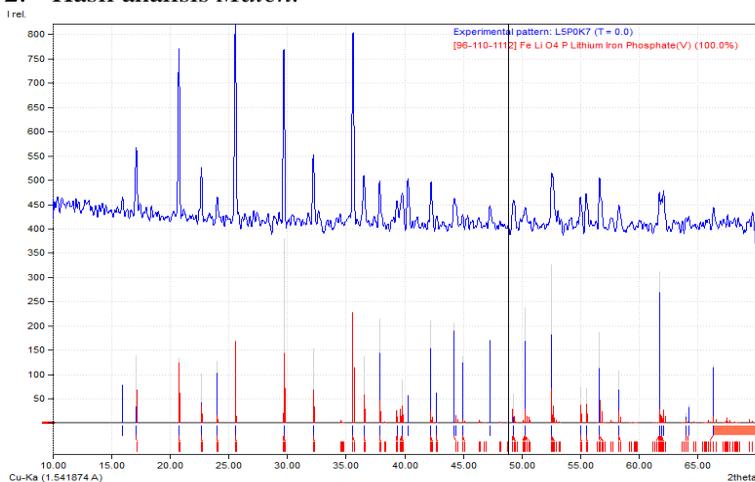
Reactants	Initial Amount		Notes
	mole	gram	
FeCl_3	0.02303	3.73536	
FeCl_2	0.01152	1.4601	
LiCl	0.05198	2.20343	
H_2CO_3	0.02599	1.612	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.05216	6	
NH_4OH	0.05216	1.828	

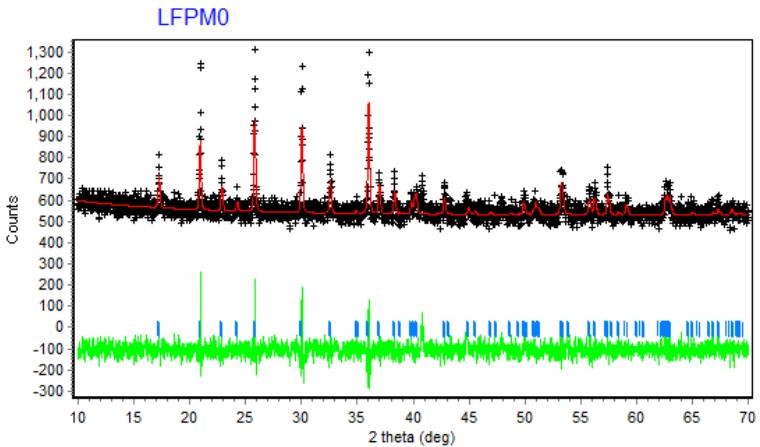
Unreacted Amount of Reactants

Reactants	Final Amount	
	mole	gram
FeCl_3	0	0
FeCl_2	1.0E-5	0.00127
LiCl	0.01744	0.73928
H_2CO_3	0.01448	0.89811
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.01762	2.02674
NH_4OH	0.02913	1.02089

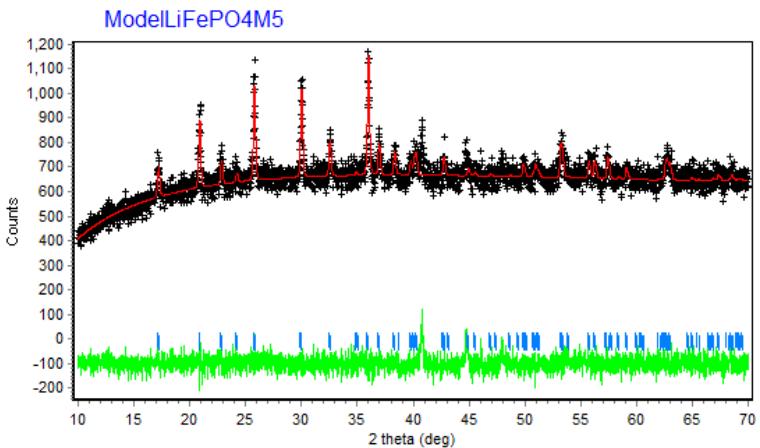
Amount of Products Produced

Products	Final Amount	
	mole	gram
LiFePO_4	0.03455	5.45043
NH_4Cl	0.05758	3.0799
H_2CO_3	0.01152	0.71452
Cl_2	0.03455	2.4496
H_2O	0.02303	0.41489
H_2	0.02303	0.04643

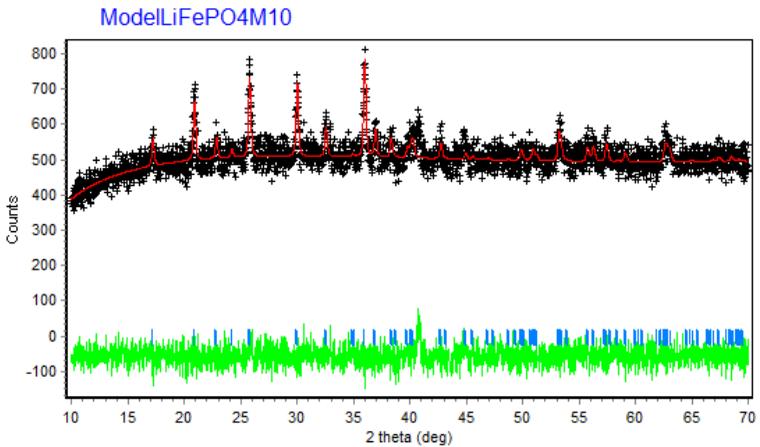
Component Formula Weight 2. Hasil analisis *Match!*3. Hasil analisis *Rietveld* menggunakan aplikasi Rietica pada sampel LFP sebelum digiling



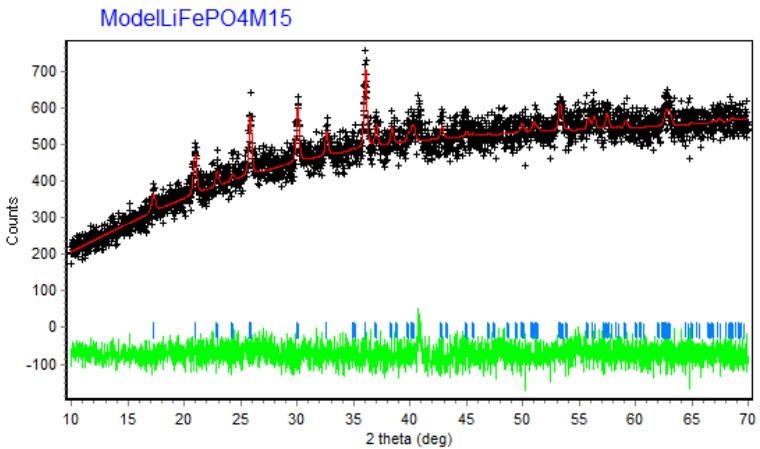
4. Hasil analisis *Rietveld* menggunakan aplikasi Rietica pada sampel LFP digiling selama 5 jam



5. Hasil analisis *Rietveld* menggunakan aplikasi Rietica pada sampel LFP digiling selama 10 jam



6. Hasil analisis *Rietveld* menggunakan aplikasi Rietica pada sampel LFP digiling selama 15 jam



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis dikenal dengan nama “Dina Mardiana” merupakan anak pertama dari dua bersaudara yang dilahirkan di Nganjuk, 24 Maret 1996. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK Dharma Wanita Keboan Anom, SDN Keboan Anom, SMP Negeri 1 Gedangan, SMA Negeri 1 waru, dan pada tahun 2014 menempuh perkuliahan di Departemen Fisika FIA ITS. Selama perkuliahan, penulis aktif menjadi Asisten Laboratorium Fisika Dasar 1 dan 2, serta Asisten Laboratorium Material Fisika. Penulis berpartisipasi dalam kegiatan Great Event of FMIPA ITS, Gerigi ITS, dan ITS Goes Beyond di Thailand. Dan aktif dalam organisasi Himpunan Mahasiswa Fisika ITS (HIMASIKA), BEM FMIPA ITS. Harapan besar penulis adalah karya ini bias bermanfaat bagi orang lain. Kritik dan saran dapat dikirim melalui email: dinamardiana2411@gmail.com