TESIS SF 185401

STRUKTUR KRISTAL DAN STRUKTUR LOKAL SERBUK $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ DAN SERBUK $LiFePO_4$ VARIASI WAKTU PENGGILINGAN

Anisa Fitri Muyasaroh
01111750010008

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL
DEPARTEMEN FISIKA
FAKULTAS SAINS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019

TESIS SF 185401

STRUKTUR KRISTAL DAN STRUKTUR LOKAL SERBUK $LiFe_{1-X}Cu_XPO_4$ DAN SERBUK $LiFePO_4$ VARIASI WAKTU PENGGILINGAN

Anisa Fitri Muyasaroh
NRP 01111750010008

Dosen Pembimbing
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL
DEPARTEMEN FISIKA
FAKULTAS SAINS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019

THESIS SF 185401

CRYSTAL AND LOCAL STRUCTURES OF $LiFe_{1-X}Cu_XPO_4$ AND BALL-MILLED $LiFePO_4$ POWDERS

Anisa Fitri Muyasaroh
NRP 01111750010008

Supervisor
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

MAGISTER PROGRAMME
MATERIAL PHYSICS
DEPARTEMENT OF PHYSICS
FACULTY OF SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Magister Sains (M.Si)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Anisa Fitri Muyasaroh

NRP: 01111750010008

Tanggal Ujian : 11 Januari 2019
Periode Wisuda : Maret 2019

Disetujui oleh :

1. **Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.** (Pembimbing I)
   NIP. 19660224 199002.1.001

2. **Dr. M. Zainuri, M.Si.** (Penguji)
   NIP. 19640130 199002.1.001

3. **Dr. Malik Anjelh Baqiya, M.Si.** (Penguji)
   NIP. 19821020 200812.1.003

Dekan Fakultas Sains
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Prof. Dr. rer.nat. Agus Rubiyanto, M.Eng., Sc.
NIP. 19650619 198903 1 001

STRUKTUR KRISTAL DAN STRUKTUR LOKAL SERBUK $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ dan SERBUK $LiFePO_4$ VARIASI WAKTU PENGGILINGAN

Nama Mahasiswa : Anisa Fitri Muyasaroh

NRP : 01111750010008

Pembimbing : Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

ABSTRAK

Sintesis serbuk $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ (x = 0,03; 0,04; dan 0,05) dan $LiFePO_4$ (LFP) variasi waktu giling (tanpa giling, giling 5, dan 15 jam) telah dilakukan menggunakan metode pelarutan (*dissolution method*). Pada masing-masing sampel diberi 1 perlakuan (doping Cu atau penggilingan) dan terdapat 1 sampel pembanding (tanpa perlakuan doping Cu maupun penggilingan). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui efek doping dan penggilingan terhadap struktur kristal, mikrostruktur, dan struktur lokal $LiFePO_4$ yang banyak dimanfaatkan sebagai material katoda pada baterai. Pada penelitian ini, prekursor Fe yang digunakan berasal dari bahan alam batu besi Kalimatan Selatan, Indonesia. Pola XRD menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk adalah $LiFePO_4$ olivine. Dari hasil analisis menggunakan perangkat lunak *MAUD*, diperoleh ukuran kristal untuk sampel pembanding sebesar 167 nm, untuk LFCP dengan x = 0,03; 0,04; dan 0,05 sebesar 188; 193; dan 205 secara berturut-turut, serta untuk sampel LFP giling 5 dan 15 jam sebesar 132 dan 62 nm secara berturut-turut. Karakterisasi menggunakan SEM menunjukkan bahwa morfologi permukaan LFP variasi doping berbentuk bulat (*spherical*) dan batang (*rod*) dan untuk variasi giling berbentuk seperti serpihan dan ukurannya semakin mengecil dengan bertambahnya waktu penggilingan. Analisis struktur lokal dengan XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) menggunakan Fe K-*edge* memberikan informasi *oxidation state* pada semua sampel, yaitu Fe^{2+}, hasil data XANES tersebut mendukung data XRD, bahwa sampel yang telah terbentuk adalah sampel LFP dengan fasa olivine. Analisis struktur lokal dengan menggunakan EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) menunjukkan bahwa atom tetangga terdekat dari *absorber* Fe^{2+}, yaitu atom O (oktahedral). Pengaruh penggilingan terlihat pada jarak antar atom Fe-O3.1, yaitu semakin lama penggilingan semakin kecil jarak antar atomnya.

Kata Kunci: $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$, penggilingan, struktur kristal, struktur lokal.

CRYSTAL AND LOCAL STRUCTURES OF $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ AND BALL-MILLED $LiFePO_4$ POWDERS

Name	: Anisa Fitri Muyasaroh
Student Identity Number	: 01111750010008
Supervisor	: Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

ABSTRACT

Syntheses of $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ (x = 0,03; 0,04; and 0,05) and ball-milled $LiFePO_4$ powders (5 and 15 hours) have been carried out using the dissolution method. A control sample, i.e., without either Cu doping or milling was also prepared. This study aims to determine the effect of Cu doping in or milling of $LiFePO_4$ powder on crystal structure, microstructure, and local structure. In this work, Fe precursors were derived from natural ironstone of South Kalimantan, Indonesia. The selected calcination temperature was 700 °C. XRD data analysis showed that $LiFePO_4$ olivine completely formed in all samples. Further analysis using MAUD *software* showed that the crystallite size of the control sample was 185 nm, while those for LFCP samples with x = 0,03; 0,04; and 0,05 were 188; 193; and 205 nm, respectively. Meanwhile, milling for 5 and 15 hours gave a reduction of crystallite size up to 157 and 69 nm. Microstructural characterization using SEM showed that the surface morphology for LFP doped Cu was spherical and rod shape, and those for milling was flake-like and size decrease with milling time. Analysis of local structures with XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy) using Fe-edge provided the oxidation state of all samples, namely Fe^{2+}. This supported the XRD data that all samples exibited olivine phase. Analysis of local structure using EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) showed that the O atom (octahedral) was closest to the Fe^{2+} absorber. The effect of milling on the Fe-O3.1 atomic distance was that the longer the milling the smaller the distance.

Kata Kunci: $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$, milling, crystal structure, local structure.

KATA PENGANTAR

Bismillahirrahmanirrahim, puji syukur Alhamdulillahirobbil'alamin, senantiasa penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, atas segala limpahan rahmat, taufik dan hidayah-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan tulisan ini. Tidak lupa pula sholawat dan salam selalu tercurahkan kepada Nabi Besar Muhammad SAW. Atas segala berkah dan izin-Nya penulis dapat menyelesaikan tesis sebagai syarat wajib untuk memperoleh gelar Magister Sains (M.Si) di Departemen Fisika Fakultas Sains ITS Surabaya dengan judul: **STRUKTUR KRISTAL DAN STRUKTUR LOKAL SERBUK $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ DAN SERBUK $LiFePO_4$ VARIASI WAKTU.**

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

1. Bapak Supingi (Alm) dan Ibu Masti'anah, S.Pd.I. tercinta yang selalu mendoakan, memberikan semangat dan motivasi, sekaligus sebagai sumber inspirasi dan semangat bagi penulis.
2. Prof. Suminar Pratapa, Ph.D., selaku dosen wali sekaligus pembimbing tesis yang senantiasa memberikan bantuan, bimbingan, wawasan, dan motivasi sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini.
3. Dr. M. Zainuri, M.Si., dan Dr. Malik Anjelh Baqiya, M.Si., selaku dosen penguji yang telah memberikan saran, kritik, masukan dan arahannya sehingga memperluas wawasan penulis.
4. Dr. Yono Hadi Pramono, M. Eng., selaku Ketua Departemen Fisika Fakultas Sains ITS dan selaku Kaprodi Pascasarjana Departemen Fisika FMIPA ITS yang telah memberikan kemudahan sarana kepada penulis selama kuliah sampai terselesaikannya Tesis ini.
5. Chaironi latif sebagai ketua dari tim LFP yang telah membantu Penulis dalam menyelesaikan tesis, serta anggota tim LFP Amalia Firdausi, Dina Mardiana, dan Nihlatunnur.
6. Kak Umi Nuraini, Kak Nuraini Fauziah, Pak Husain, dan Kak Budi. Terimakasih telah meluangkan waktu kepada penulis untuk diskusi dalam penyelesaian tesis ini.

7. Kak Musyarofah, mas Han, teman-teman Tim DMA, Tim Zirkon, dan Tim FTO, terimakasih atas kebersamaan dan motivasinya.
8. Seluruh Staf pengajar dan laboran di Departemen Fisika FMIPA ITS, terima kasih atas pendidikan, ilmu pengetahuan, bantuan dan motivasi yang telah diberikan.
9. Demikian juga kepada kakak Ahmad Doni Ahdiyan, kakak Ahmad Fauzi Sulton serta keluarga yang lainnya yang selalu mendo'akan, mendukung, memotivasi dan memberi semangat kepada penulis.
10. Teman-teman S2 angkatan 2017. Terima kasih atas dukungan dan kebersamaannya selama 2 tahun ini.
11. Teman-teman Lab Karakterisasi, Departemen Fisika, ITS.
12. Segenap pihak yang berkontribusi dalam penyelesaian tesis ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

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

Surabaya,

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL ..... **i**
LEMBAR PENGESAHAN ..... **iv**
ABSTRAK ..... **v**
ABSTRACK ..... **vi**
KATA PENGANTAR ..... **vii**
DAFTAR ISI ..... **ix**
DAFTAR GAMBAR ..... **xi**
DAFTAR TABEL ..... **xiii**
BAB I PENDAHULUAN **1**
1.1 Latar Belakang 1
1.2 Rumusan Masalah 4
1.3 Tujuan Penelitian 4
1.4 Batasan Masalah 4
1.5 Manfaat Hasil Penelitian 4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA **5**
2.1 Baterai Litium 5
2.2 *Lithium Ferro Phospate* (LFP) 6
2.3 Pengaruh *Doping* Cu pada Material $LiFePO_4$ 8
2.4 Pengaruh Penggilingan pada Material 10
2.5 *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS) 11
BAB III METODOLOGI PENELITIAN **15**
3.1 Prosedur Penelitian 15
3.1.1 Sintesis $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ 15
3.1.2 Sintesis $LiFePO_4$ dengan variasi waktu penggilingan 16
3.2 Karakterisasi Material 16
3.2.1 Uji XRD (*X-Ray Diffractometer*) 16
3.2.2 Uji SEM (*Scanning Electron Microscopy*) 17
3.2.3 Uji XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*) 17
3.3 Diagram Alir Penelitian 19
3.3.1 Sintesis $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ 19

3.3.2 Sintesis $LiFePO_4$ dengan variasi waktu penggilingan 20
BAB IV PEMBAHASAN 21
4.1 Analisis Fasa 21
4.1.1 Analisis Fasa Sampel $LiFePO_4$ Variasi *Doping* 21
4.1.2 Analisis Fasa Sampel $LiFePO_4$ Variasi Giling 23
4.2 Analisis XAS 26
4.2.1 Analisis XANES 26
4.2.1.1 Analisis XANES $LiFePO_4$ Variasi *Doping* 26
4.2.1.2 Analisis XANES $LiFePO_4$ Variasi Giling 29
4.2.2 Analisis EXAFS 26
4.2.2.1 Analisis EXAFS $LiFePO_4$ Variasi *Doping* 33
4.2.2.2 Analisis EXAFS $LiFePO_4$ Variasi Giling 39
4.3 Analisis Mikrostruktur SEM 42
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN 45
5.1 Kesimpulan 45
5.2 Saran 45
DAFTAR PUSTAKA 47
LAMPIRAN A 53
LAMPIRAN B 54

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Skema ilustrasi proses pengisian (*charging*) dan pemakaian (*discharging*) baterai litium 6
Gambar 2.2 Struktur kristal $LiFePO_4$ (*Olivine*)..... 7
Gambar 2.3 (a) Karakterisasi SEM LFP 9
Gambar 2.3 (b) Karakterisasi SEM LFCP..... 9
Gambar 2.4 Skema proses penggilingan 10
Gambar 2.5 Skema pengukuran XAS dalam mode transmisi 12
Gambar 2.6 Skema koefisien penyerapan sinar-X sebagai fungsi energi foton 12
Gambar 2.7 Daerah spektrum pada XAS 13
Gambar 3.3.1 Diagram alir sintesis LFCP menggunakan bahan alam..... 19
Gambar 3.3.2 Diagram alir sintesis LFP variasi penggilingan menggunakan bahan alam 20
Gambar 4.1 Pola difraksi XRD $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$..... 22
Gambar 4.2 Pola difraksi XRD $LiFePO_4$ variasi penggilingan..... 24
Gambar 4.3 Pelebaran puncak difraksi XRD $LiFePO_4$ variasi penggilingan 25
Gambar 4.4 Daerah *pre-edge* penyerapan Fe K-*edge* pada sampel LFCP... 26
Gambar 4.5 Struktur geometri Fe (a) Oktahedral (b) Tetrahedral 27
Gambar 4.6 Ilustrasi fotoelektron pada absorber Fe^{2+} K-*edge*..... 28
Gambar 4.7 Perbandingan daerah *pre-edge* penyerapan Fe K-*edge* antara LFCP (3, 4, dan 5%) dan besi oksida standar..... 28
Gambar 4.8 Penentuan nilai edge (E_0) pada sampel LFCP (3, 4, dan 5%) .. 29
Gambar 4.9 Daerah *pre-edge* penyerapan Fe K-*edge* pada sampel LFP variasi waktu penggilingan..... 30
Gambar 4.10 Perbandingan daerah *pre-edge* penyerapan Fe K-*edge* antara LFP giling dan besi oksida standar..... 31
Gambar 4.11 Penentuan nilai *edge* (E_0) pada sampel LFP giling 31
Gambar 4.12 Perbandingan intensitas spektrum XANES Fe K-*edge* pada sampel LFP dan LFCP..... 33

Gambar 4.13 Normalisasi EXAFS Fe K-*edge* pada sampel LFCP 34
Gambar 4.14 Skema sederhana hamburan EXAFS 35
Gambar 4.15 Simulasi struktur kristal LFP referensi menggunakan perangkat lunak *Diamond* 36
Gambar 4.16 Posisi atom Fe-O dan Fe-P berdasarkan analisis EXAFS pada ruang R (*R-space*) menggunakan perangkat lunak *Artermis* 36
Gambar 4.17 Spektrum EXAFS k^3-*weighted* Fe K-*edge* dari sampel $LiFePO_4$ variasi doping 38
Gambar 4.18 Hasil *fitting* analisis EXAFS dari sampel $LiFePO_4$ variasi *doping* 5% 38
Gambar 4.19 Normalisasi EXAFS Fe K-*edge* pada sampel LFP variasi penggilingan 40
Gambar 4.20 Spektrum EXAFS k^3-*weighted* Fe K-*edge* dari sampel $LiFePO_4$ variasi giling 41
Gambar 4.21 Hasil *fitting* analisis EXAFS dari sampel $LiFePO_4$ variasi giling 5 jam 41
Gambar 4.22 Hasil SEM untuk material a) LFP, b) LFCP 3%, c) LFCP 4%, d) LFCP 5%, e) LFP penggilingan 5 jam, dan f) LFP 15 jam .. 41

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Parameter-parameter kecocokan pada analisis perangkat lunak *Rietica* dan *MAUD* dari sampel-sampel $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ (x = 0, 3, 4, dan 5 *at*.%) 23

Tabel 4.2 Analisis parameter-parameter kisi dan volume sel menggunakan perangkat lunak *Rietica* dan ukuran kristal menggunakan perangkat lunak *MAUD* dari sampel-sampel $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ (x = 0, 3, 4, 5%), angka dalam kurung menunjukkan nilai *error* 23

Tabel 4.3 Parameter-parameter kecocokan pada analisis perangkat lunak *Rietica* dan *MAUD* dari sampel $LiFePO_4$ tanpa giling, giling 5, dan 15 jam 25

Tabel 4.4 Analisis parameter-parameter kisi dan volume sel menggunakan perangkat lunak *Rietica* dan ukuran kristal menggunakan perangkat lunak *MAUD* dari sampel-sampel $LiFePO_4$ tanpa giling, giling 5, dan 15 jam, angka dalam kurung menunjukkan nilai *error* 25

Tabel 4.5 Nilai $E_{0\ pre\text{-}edge}$ dan E_0 untuk sampel LFCP 27

Tabel 4.6 Nilai $E_{0\ pre\text{-}edge}$ dan E_0 untuk sampel LFP variasi waktu giling 30

Tabel 4.7 Hasil *fitting* kurva EXAFS Fe K-*edge* sampel $LiFePO_4$ variasi *doping* 39

Tabel 4.8 Hasil *fitting* kurva EXAFS Fe K-edge sampel $LiFePO_4$ variasi waktu giling 42

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A Data COD Analisis Data Difraksi 52

Lampiran B Hasil *Fitting* EXAFS 53

BAB I
PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Baterai litium merupakan sumber energi alternatif sebagai media penyimpan energi untuk peralatan elektronik, kendaraan listrik dan kendaraan listrik hibrida (Feng dkk., 2017). Komponen utama dalam baterai litium, yaitu elektroda negatif (anoda), elektroda positif (katoda), elektrolit, dan separator. Terdapat beberapa penelitian mengenai katoda berbasis baterai litium yang telah dikembangkan. Katoda merupakan elektroda positif yang menjadi tempat pengumpulan ion lithium (Subhan, 2011). Beberapa jenis penyusun katoda baterai litium, yaitu *lithium cobalt oxide (LCO), nickel cobalt aluminium (NCA), nickel manganese cobalt (NMC), lithium mannganese oxide (LMO),* dan *lithium iron phosphate (LFP)* (Heelan dkk., 2016).

$LiFePO_4$ (LFP) merupakan material yang dapat digunakan sebagai material elektroda positif (katoda) pada baterai litium (Padhi dkk., 1997). Hal tersebut dikarenakan material $LiFePO_4$ memiliki karakteristik, kapasitas spesifik yang tinggi, yaitu sekitar 169 mAh/g, memiliki *lifetime* yang panjang mencapai 1200 *cycles* (Wu dkk., 2011), dan stabilitas termal yang baik selama pengisian ataupun pemakaian baterai (Nitta dkk., 2015).

Dalam konteks sumber Fe, sintesis serbuk $LiFePO_4$ dapat dilakukan melalui metode hidrotermal dengan menggunakan prekursor $FeCl_2$ 1 M (Kanagaraj dkk., 2018), metode sol-gel dengan prekursor $FeC_2.H_2O$ (Zhang dkk., 2018), metode *solid-state reaction* dengan prekursor $FeC_2.2H_2O$ (99%, Aldrich) (Rosaiah dkk., 2017), metode kopresipitasi dengan prekursor $FeSO_4.7H_2O$ (Wu dkk., 2018), metode *microwave* dengan precursor $Fe(CH_3COO)_2$ (95%, Aldrich,) atau $Fe(CH_3\text{-}CHOHCOO)_2.2H_2O$ (98%, Soekawa) (Higuchi dkk., 2003) yang semuanya menggunakan prekursor Fe komersial. Sementara itu, Peraturan Pemerintah (PP) Nomor 1 tahun 2014 dan Peraturan Menteri (Permen) ESDM Nomor 1 tahun 2014 bertujuan untuk meningkatkan nilai tambah mineral bahan alam di Indonesia. Oleh karena itu, dalam penelitian ini, prekursor Fe untuk sintesis $LiFePO_4$ diupayakan dari

bahan alam yang tersedia cukup banyak di Indonesia. Batu besi banyak ditemukan di Kalimantan Selatan, Aceh, Sulawesi Tengah, Sulawesi Selatan.

Material $LiFePO_4$ memiliki kekurangan, yaitu konduktivitas listrik yang rendah dan difusi ion litium yang rendah (Yang dkk., 2015). Namun kekurangan tersebut dapat diatasi dengan penambahan dopan logam pada sintesis material katoda untuk meningkatkan konduktivitas listrik (Yuniarti, Triwibowo, dan Suharyadi 2015). Sementara itu, untuk mengatasi difusi ion litium yang rendah, ukuran partikel $LiFePO_4$ direduksi sehingga dapat memperpendek panjang difusi dan meningkatkan pergerakan interkalasi ion litium (Chen, 2018). Dengan alasan itu diperoleh hipotesis bahwa penambahan doping logam dan penggilingan dapat meningkatkan performa LFP sebagai material fungsional. Berdasarkan kedua fakta tersebut, pada penelitian ini akan diterapkan 2 perlakuan, yaitu (a) penambahan doping logam Cu dan (b) penggilingan material LFP. Keduanya akan dilakukan secara terpisah. Tujuannya adalah untuk lebih memfokuskan kajian penelitian mengenai dampak dari masing-masing perlakuan yang diterapkan terhadap struktur kristal, mikrostruktur dan lokal pada material $LiFePO_4$.

Sifat fisis suatu material fungsional berhubungan dengan struktur kristal (Pileni, 2017). Struktur kristal merupakan susunan atom yang berada pada setiap titik kisi yang tersusun secara teratur dan periodik dalam ruang atau dapat didefinisikan sebagai unit sel yang berulang. Dalam penelitian ini, karakterisasi struktur kristal dilakukan menggunakan *X-ray Diffraction* (XRD) kemudian dianalisis dengan metode penghalusan *Rietveld* menggunakan perangkat lunak *Rietica* dan *MAUD*. Paramater-parameter struktur kristal terdiri atas parameter kisi, sel volume yang dapat ditentukan dengan perangkat lunak *Rietica* dan ukuran kristal dapat ditentukan dengan perangkat lunak *MAUD*. Doping adalah penambah unsur baru yang dapat menimbulkan perubahan struktur, karena substitusi unsur doping yang ukuran jari-jarinya berbeda (Hariyanto dkk., 2012). Penelitian ini menggunakan dopan Cu yang diharapkan menggantikan Fe, dengan jari-jari Cu^{2+} sebesar 0,077 nm dan Fe^{2+} sebesar 0,070 nm. Diketahui bahwa Cu memiliki konduktivitas listrik yang tinggi (Lu, 2004), yaitu sebesar $5{,}96\times10^{7}$ S/m atau $167{,}79\times10^{4}$ Ω.m (Matula, 1979). Efek doping pada struktur akan mengakibatkan perubahan pada parameter kisi dan sel volume (Hariyanto dkk., 2012). Dalam kasus doping Fe dengan Cu, substitusi atom Cu dengan jari-jari yang lebih besar daripada atom Fe mengakibatkan parameter kisi dan sel volume membesar.

Selain itu, mikrostruktur kristal dapat terdampak secara signifikan oleh penggilingan, yaitu mereduksinya ukuran material (Chen dkk., 2005), serta dapat menyeragamkan ukuran partikel (homogen) (Biyik and Aydin, 2015). Pada penelitian yang telah dilakukan oleh Biyik dan Aydin tahun 2015, material komposit $Cu_{25}W$ (25 % tembaga dan tungsten) dengan ukuran partikel 26,045 μm menyusut menjadi 0,726 μm dengan perlakuan penggilingan kecepatan 300 rpm selama 25 jam. Bentuk morfologi yang dikarakterisasi menggunakan SEM diperoleh awalnya bentuknya tidak beraturan dengan ukuran yang tidak seragam, setelah diberi perlakuan penggilingan 25 jam diperoleh bentuk yang seragam, yaitu bentuk equiaksial. Selain itu, material ZVI (Zero Valent Iron) memiliki ukuran partikel sebesar 1-5 mikron dalam bentuk bola (*spherical*) tanpa penggilingan, sedangan dengan perlakuan penggilingan 8 jam diperoleh ukuran partikel sebesar 10-50 nm dengan ukuran distribusinya kecil, yang berarti homogen (ukurannya cukup seragam) (Li dkk., 2009). Sementara itu, riset tentang efek penggilingan pada serbuk LFP belum ada di literatur.

Oleh sebab itu, dalam penelitian ini akan dikaji pengaruh penggilingan dan doping Cu pada material LFP. Yang akan dilakukan pada riset ini adalah memfokuskan kajian mengenai pengaruh masing-masing perlakuan terhadap struktur kristal. Selain itu, analisis mikrostruktur mengenai morfologi permukaan, dan ukuran partikel akan didasarkan pada data dan mikrograf *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

Selanjutnya, informasi terkait yang menarik dan penting dari sebuah material yang mendapat perilaku doping dan penggilingan adalah struktur. Spekstroskopi *X-ray Absorption Fine Structure* (XAFS) atau *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS) merupakan perangkat yang unik untuk mempelajari struktur material pada skala atom dan molekuler (Gaur, Shrivastava, dan Nigam 2013), terutama untuk mengetahui informasi berupa valensi, jenis ikatan, muatan ionik, koordinasi stoikiometri dan sebagainya (Shrivastava, 2012). Spektrum XAS terbagi menjadi 2 daerah, yaitu *X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy* (XANES) dan *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS). Teknik pengukuran menggunakan XAS dapat menambah informasi secara mendalam mengenai pengaruh penambahan doping Cu dan penggilingan pada $LiFePO_4$, sehingga diusulkan dalam proposal ini.

1.2. Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, permasalahan pada penelitian ini adalah apa pengaruh dopan Cu dan waktu penggilingan terhadap struktur kristal, mikrostruktur, dan struktur lokal pada serbuk $LiFePO_4$.

1.3. Tujuan Penelitian

Berdasarkan permasalahan tersebut, maka tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh dopan Cu dan waktu penggilingan terhadap struktur kristal, mikrostruktur, dan struktur lokal pada serbuk $LiFePO_4$.

1.4. Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Prekursor Fe yang digunakan pada penelitian ini adalah bahan alam batu besi dari Kalimantan Selatan, Indonesia.
2. Bahan dasar komersial yang digunakan adalah Li_2CO_3, Cu, dan $NH_4H_2PO_4$.
3. Komposisi dopan Cu sebesar 3, 4, dan 5 *at*.%.
4. Variasi waktu penggilingan yang digunakan adalah 0, 5, dan 15 jam.
5. Karakterisasi $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ (x = 3, 4, dan 5 *at*.%) dan $LiFePO_4$ variasi penggilingan dilakukan dengan XRD, SEM, dan XAS.

1.5. Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah:

1. Memberikan informasi mengenai pengaruh dopan Cu pada $LiFePO_4$ terhadap struktur kristal, mikrostruktur, dan struktur lokal.
2. Memberikan informasi mengenai pengaruh waktu penggilingan serbuk $LiFePO_4$ terhadap struktur kristal, mikrostruktur dan struktur lokal.

BAB 2
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Baterai Litium

Baterai litium merupakan salah satu jenis baterai yang menjadi kandidat unggul dalam hal penyimpanan energi (Palomares dkk., 2012). Keunggulan dari baterai litium ini, yaitu elektroda memiliki kapasitas muatan yang lebih tinggi, sedangkan katoda memiliki tegangan cukup tinggi yang dapat meningkatkan kerapatan energi dari baterai litium (Nitta dkk., 2015). Terdapat beberapa jenis penyusun baterai litium, yaitu *lithium cobalt oxide (LCO), nickel cobalt aluminium (NCA), nickel manganese cobalt (NMC), lithium mannganese oxide (LMO), lithium iron phosphate (LFP)* (Heelan dkk., 2016).

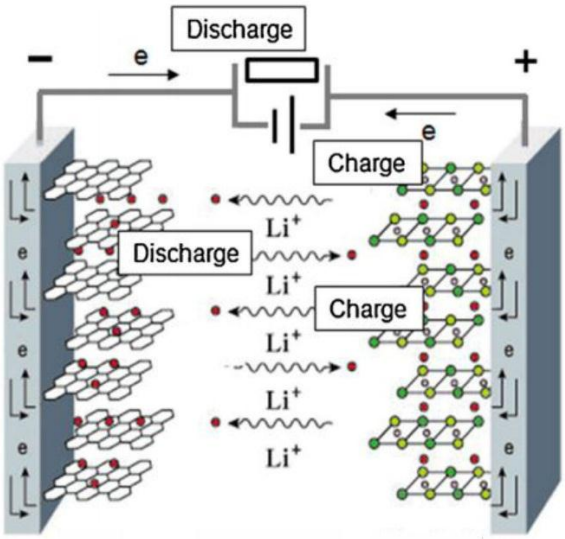
Komponen utama dalam baterai litium, yaitu elektroda negatif (anoda), elektroda positif (katoda), elektrolit, dan separator. Anoda merupakan elektroda negatif yang menjadi tempat terjadinya reaksi oksidasi setengah sel, yaitu melepaskan elektron ke dalam sirkuit eksternal. Pada umumnya, bahan anoda pada baterai litium menggunakan karbon aktif, hal ini bertujuan untuk memperluas permukaan material dengan munculnya pori-pori pada material dan dapat meningkatkan sifat penyerapannya (Aflahannisa and Astuti, 2016). Katoda merupakan elektroda positif yang menjadi tempat pengumpulan ion lithium (Subhan, 2011). Elektrolit merupakan material sebagai media penghantar ionik yang berfungsi menghantarkan ion litium antara katoda dan anoda (Marfuatun, 2011). Separator merupakan sebagai media pemisah antara elektroda positif dan negatif untuk menjamin tidak terjadinya hubungan pendek yang dapat menyebabkan kegagalan dalam baterai (Subhan, 2011).

Pada baterai ion litium terjadi proses elektrokimia, yaitu proses elektrolisis ketika pengisian baterai (*charging*) dan proses sel galvani ketika pengosongan baterai (*discharging*) (Marfuatun, 2011). Proses kinerja baterai ion litium berdasarkan fenomena interkalasi, yang diilustrasikan pada Gambar 2.1 Pada proses *charging*, material katoda akan terionisasi sehingga menghasilkan ion litium yang bermuatan positif yang bergerak menuju anoda melewati elektrolit, sementara elektron yang

diberikan akan dilepaskan menuju anoda melalui rangkaian luar. Pada proses discharging terjadi migrasi ion dan elektron sama seperti proses charging tetapi dari anoda menuju katoda (Subhan, 2011). proses migrasi ion lithium ketika pengisian (*charging*) dan pengosongan (*discharging*) merupakan mekanisme interkalasi. Proses migrasi ion litium tersebut tidak menyebabkan perubahan struktur kristal dari bahan katoda maupun anoda (Prihandoko dkk., 2014). Untuk reaksi proses pengisisan (*charging*) dan pengosongan (*discharging*) pada persamaan 2.1 dan 2.2 (Wu dkk., 2011).

Charge: $$LiFePO_4 - xLi^+ - xe^- \rightarrow xFePO_4 + (1-x)LiFePO_4 \quad (2.1)$$

Discharge: $$FePO_4 + xLi^+ + xe^- \rightarrow xLiFePO_4 + (1-x)FePO_4 \quad (2.2)$$



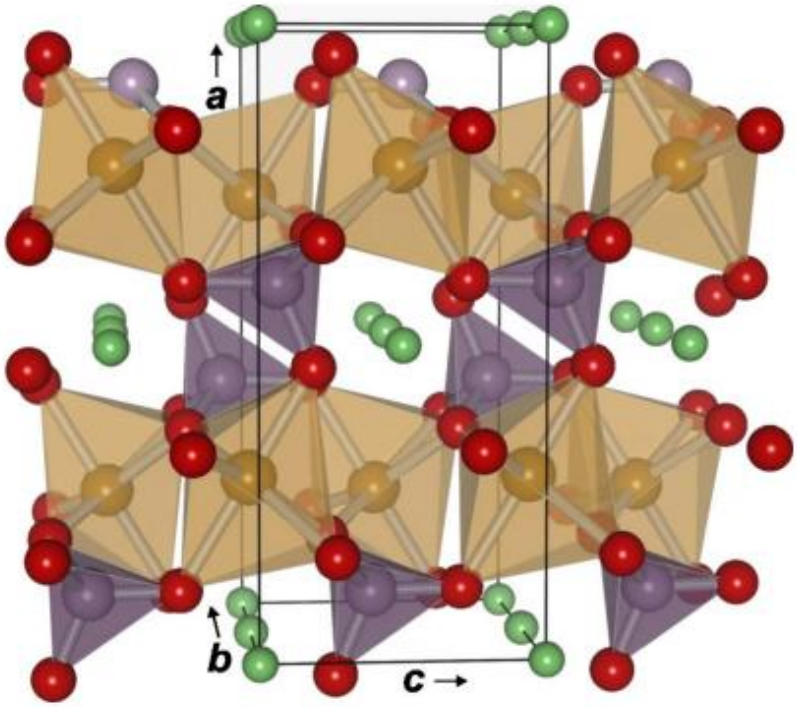
Gambar 2.1 Skema ilustrasi proses pengisisan (*charging*) dan pemakaian (*discharging*) baterai litium (Hausbrand dkk., 2015)

2.2 *Lithium Ferro Phospate* (LFP)

Lithium ferro phosphate (LFP) merupakan material katoda yang sangat menjanjikan untuk baterai ion litium. LFP memilki 2 jenis fasa, yaitu olivine ($LiFePO_4$) yang memiliki simetri ortorombik disebut tripilit dan nasicon ($Li_3Fe_2(PO_4)_3$ dan $Li_2FeTi(PO_4)_3$) yang memiliki simetri ortorombik atau rombohedral (Padhi dkk., 1997). Material $LiFePO_4$ memiliki banyak keunggulan antara lain, yaitu kapasitas yang tinggi (Wu dkk., 2011), tahan lama, kepadatan energi yang besar (Heelan dkk.,

2016), stabilitas termal yang baik selama pengisian ataupun pemakaian baterai (Nitta dkk., 2015).

Pada susunan kation $LiFePO_4$ terdapat LiO_6 oktahedra, FeO_6 oktahedra dan PO_4 oktahedra. Ion Li dan Fe terletak di situs oktahedra dan P di situs tetrahedra dengan terdistorsi pada kerangka tertutup heksagonal yang tertutup (Salah dkk., 2006). Bentuk zig-zag pada struktur $LiFePO_4$ dikarenakan molekul FeO_6 oktehedral dan PO_4 tetrahedron di tengah oktahedral. Kondisi FeO_6 dan PO_4 yang dipisahkan oleh atom oksigen, hal ini menyebabkan tidak terbentuk rantai FeO_6 secara berturut-turut sehingga mengakibatkan konduktifitas elektronik yang rendah. $LiFePO_4$ memiliki stabilitas termal yang baik ketika baterai terisi penuh disebabkan oleh ikatan kovalen P-O yang kuat pada polianion $(PO_4)^{-3}$ yang dapat menstabilkan oksigen dan mencegah oksigen terlepas (Wang and Sun, 2012). Dalam struktur tersebut terdapat ion Li yang terletak di kanal atau terowongan dimana ion Li^+ bergerak dalam kanal tersebut (Okada dkk., 2001) seperti pada Gambar 2.2.



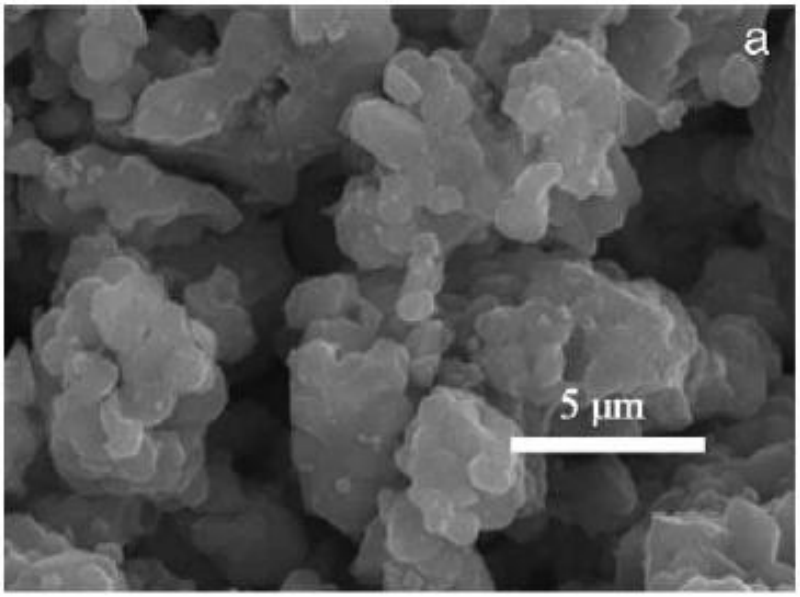
Gambar 2.2 Struktur kristal $LiFePO_4$ (*olivine*), Fe oktahedra ditunjukkan oleh warna kuning gelap, P tetrahedra ditunjukkan oleh warna ungu, atom Li berwarna hijau, dan atom O berwarna merah (Maxisch and Ceder, 2006).

2.3 Pengaruh *Doping* Cu pada Material $LiFePO_4$

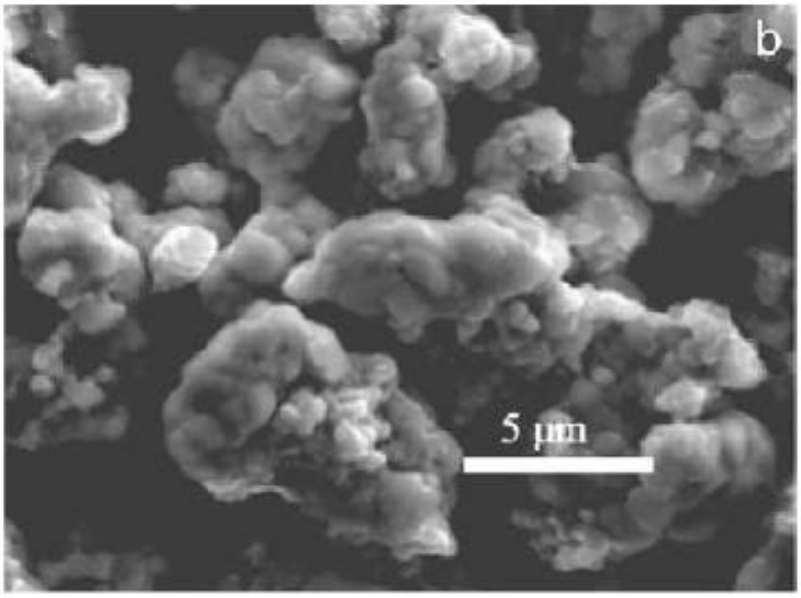
Tembaga merupakan bahan logam yang memiliki sifat penghantar listrik yang baik. Warna dari tembaga murni ini adalah jingga kemerahan dengan stuktur kristal FFC (*Face Centered Cubic*) atau kubik berpusat muka (Singhal dkk., 2012). Tembaga memiliki nomor atom 29, massa atom relatif dari 63,546, dan merupakan elemen pertama dalam subkelompok IB dari tabel periodik (Matula, 1979), logam ini juga memiliki konduktivitas listrik yang tinggi (Lu, 2004), yaitu sebesar 5,96 x 10^7 S/m atau sebesar 167,79 x 10^4 Ω.m (Matula, 1979) dan memiliki nilai resistivitas yang rendah, yaitu 1,67 x 10-6 Ω cm (Singhal dkk., 2012).

Istilah doping merupakan suatu proses penambahan/substitusi dopan dalam jumlah tertentu pada suatu material dengan tujuan merekayasa sifat suatu material agar mendapatkan sifat yang diinginkan. Doping dapat menimbulkan perubahan struktur, karena substitusi partikel doping yang ukuran jari-jarinya berbeda (Hariyanto dkk., 2012). Dalam kasus doping Fe^{2+} dengan Cu^{2+}, Cu^{2+} memiliki jari-jari sebesar 0,077 nm dan Fe^{2+} sebesar 0,070 nm sehingga dapat mengakibatkan perubahan pada parameter kisi dan sel volume, yaitu semakin besar..

Pengaruh *doping* tembaga pada $LiFePO_4$ (LFCP) telah dilaporkan oleh (Ni dkk., 2005) dengan menggunakan metode kopresipitasi. Hasil karakterisasi LFP dengan *doping* ataupun tanpa tembaga menggunakan SEM diperoleh bahwa partikel-partikel saling bergerombol dan ukuran partikelnya besar, yaitu 5μm. Untuk morfologi LFCP, partikelnya memiliki bentuk *spherical* (bola/bulat) seperti pada Gambar 2.3.. Penambahan *doping* Cu pada LFP dapat menaikkan kapasitas spesifik, untuk LFP sebesar 123 mA h/g dan LFCP sebesar 141 mA h/g.



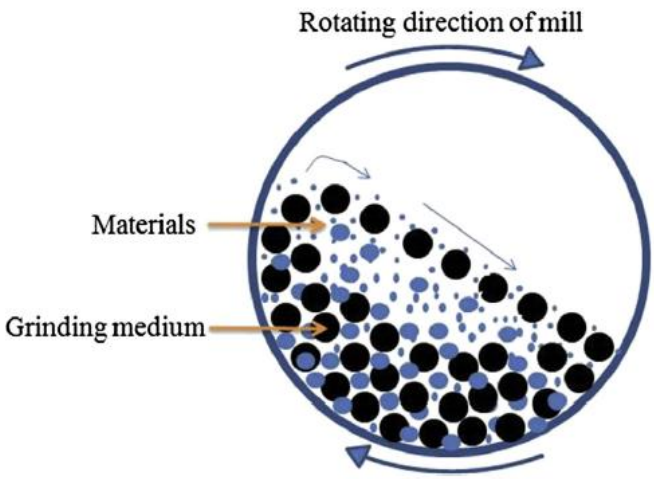
Gambar 2.3 (a) Karakterisasi SEM dari LFP (Ni dkk., 2005)



Gambar 2.3 (b) Karakterisasi SEM dari LFCP (Ni dkk., 2005)

2.4 Pengaruh Penggilingan pada Material Serbuk

Ball-mill adalah salah perangkat yang dapat digunakan untuk mendapatkan material berukuran nano. Prinsip kerja dari *ball-mill*, yaitu material yang akan dibuat dalam ukuran nano dimasukkan dalam tabung bersama bola-bola penghancur. *Ball-mill* digerakkan secara rotasi dengang frekuensi dan waktu yang disesuaikan. Bola penghancur dan dinding tabung akan saling bertumbukan menyebabkan mereduksinya ukuran material (Chen dkk., 2005), serta dapat menyeragamkan ukuran partikel (homogen) (Biyik and Aydin, 2015). Skema proses penggilingan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Skema proses penggilingan (Khadka dkk., 2014).

Beberapa faktor yang dapat mempengarui hasil penggilingan, yaitu waktu, kecepatan *mill*, tipe, ukuran dan distribusi ukuran *grinding*. Kecepatan penggilingan merupakan variabel yang sangat penting, harus dioptimalkan untuk memperoleh energi tumbukan maksimum. Adanya energi yang diterima serbuk yang disebabkan oleh bola penggiling bergantung pada seberapa cepat gilingan tersebut berputar. Hal yang perlu ditekankan, yaitu kecepatan rotasi maksimum sangat penting pada proses reuksi ukuran partikel dan morfologi serbuk yang diberikan perlakuan penggilingan. Dalam hal ini, kecepatan penggilingan lebih rendah atau lebih tinggi dari nilai optimal memiliki beberapa kekurangan. Misalnya, kecepatan rotasi yang sangat rendah dapat menyebabkan waktu penggilingan yang sangat panjang dan tidak homogen dikarenakan energi kinetik yang diterima serbuk tidak cukup (Biyik and Aydin, 2015).

2.5 *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS)

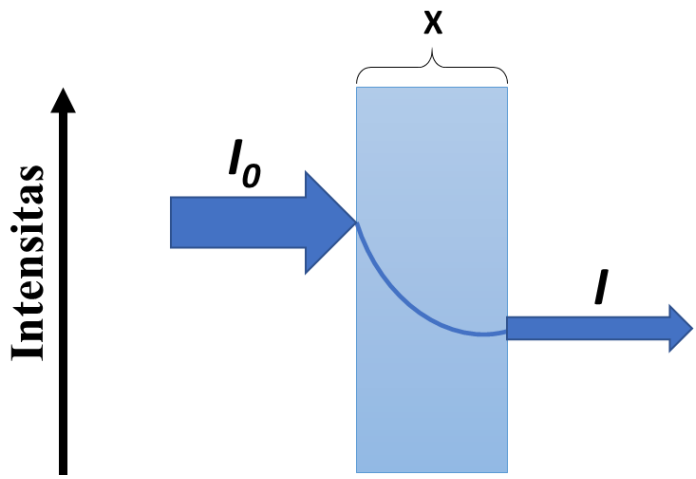
Xray Absorption Spectroscopy (XAS) merupakan teknik untuk mempelajari struktur material pada skala atom dan molekuler (Gaur, Shrivastava, dan Nigam 2013), dengan skala lokal mencapai 4-5 Å di sekitar atom penyerap (Giorgetti and Stievano, 2017). XAS mengukur penyerapan sinar X sebagai fungsi dari energi sinar-X ($E = \hbar\omega$). Untuk koefisien penyerapan sinar-X ($\mu(E) = -d \ln I/dx$) ditentukan dari peluruhan intensitas sinar-X (I) dengan jarak *x* (Rehr and Albers, 2000). Skema dari pengukuran XAS dalam mode transmisi pada Gambar 2.5, yang mengilustrasikan fenomena mekanika-kuantum dari penyerapan sinar-X oleh atom, merupakan penjelasan menurut aturan Fermi. Adanya kenaikan tajam pada energi tertentu disebut *edge*. Diatas *edge,* serangkaian lekukan atau struktur osilasi yang memodulasi penyerapan, biasanya disebabkan oleh beberapa persen dari keseluruan penyerapan *cross section*. (Rehr and Albers, 2000). Skema koefisien penyerapan sinar-X sebagai fungsi energi foton ditunjukkan pada Gambar 2.6.

Ketika sinar-x menumbuk sampel, osilasi medan listrik dari radiasi elektromagnetik berinteraksi dengan elektron yang terikat dalam atom. Radiasi tersebut akan tersebar oleh elektron-elektron, atau diserap dan mengeksitasi elektron. Sinar-X monokromatik yang datang secara paralel dengan intensitas datang I_0 melewati sampel dengan ketebalan *x* akan terjadi pengurangan intensitas *I* sesuai dengan persamaan 2.3 dan 2.4 yang merupakan Hukum Beer-Lambert

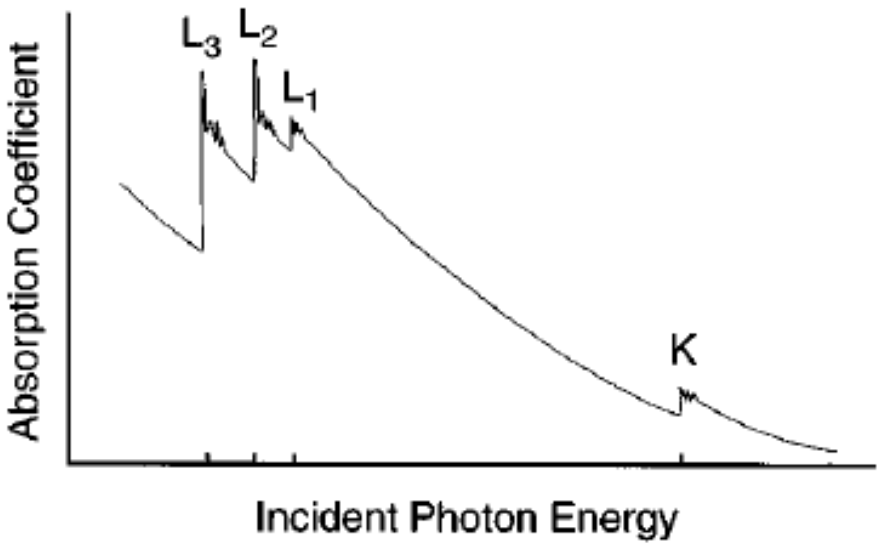
$$I = I_0 e^{-\mu t} \tag{2.3}$$

$$\mu x = ln(I_0/I) \tag{2.4}$$

dimana I_0 merupakan intensitas fotoelektron pada sampel yang diuji, *I* merupakan intensitas yang ditransmisikan melewati sampel, *x* merupakan ketebalan sampel, μ merupakan koefisien penyerapan linier, yang bergantung pada jenis atom dan kepadatan material (ρ).



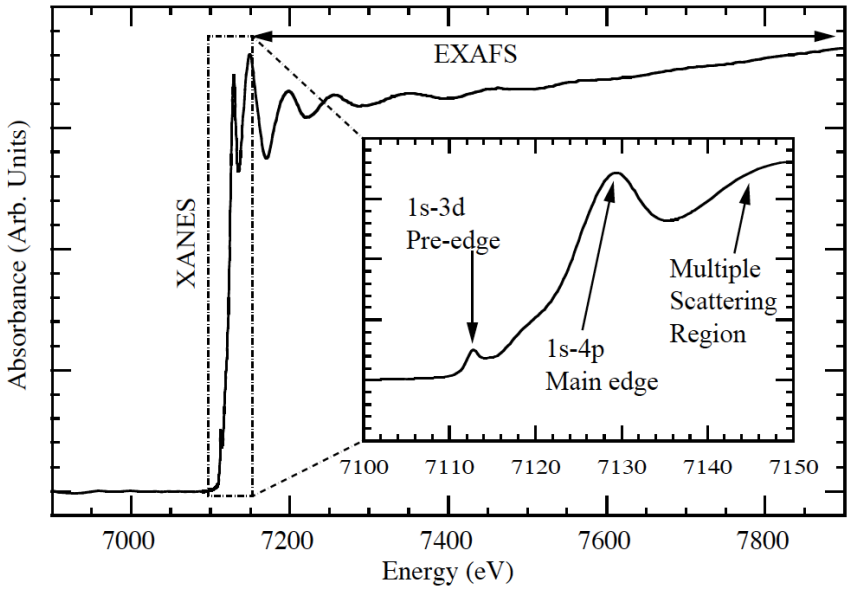
Gambar 2.5 Skema pengukuran XAS dalam mode transmisi (Giorgetti and Stievano, 2017)



Gambar 2.6 Skema koefisien penyerapan sinar-X sebagai fungsi energi foton (Rehr and Albers, 2000)

Gambar 2.6 menunjukkan daerah spektrum XAS, dimana terdapat 2 daerah, yaitu daerah *X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy* (XANES) yang terdapat pada sekitar 80 eV diatas edge dan daerah *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) terdapat pada daerah sekitar 1000 eV diatas *absorption edge*. Daerah XANES terdiri *pre-edge* dan *absorption edge,* yang sangat sensitif terhadap *oxidation state* dan koordinasi kimia. Daerah EXAFS memiliki fungsi yang lebih luas untuk memperoleh informasi struktur kuantitatif sepert jarak kulit pertama pada logam dan

coordination number. XAS dapat diaplikasikan untuk semua keadaan material, baik kristalin maupun amorf (Giorgetti and Stievano, 2017). Pada daerah XANES memperhitungkan pengaruh hamburan tunggal (*single scattering*), sedangkan daerah EXAFS memperhitungkan pengaruh hamburan ganda (*multiple scattering*).



Gambar 2.7 Daerah Spektrum pada XAS

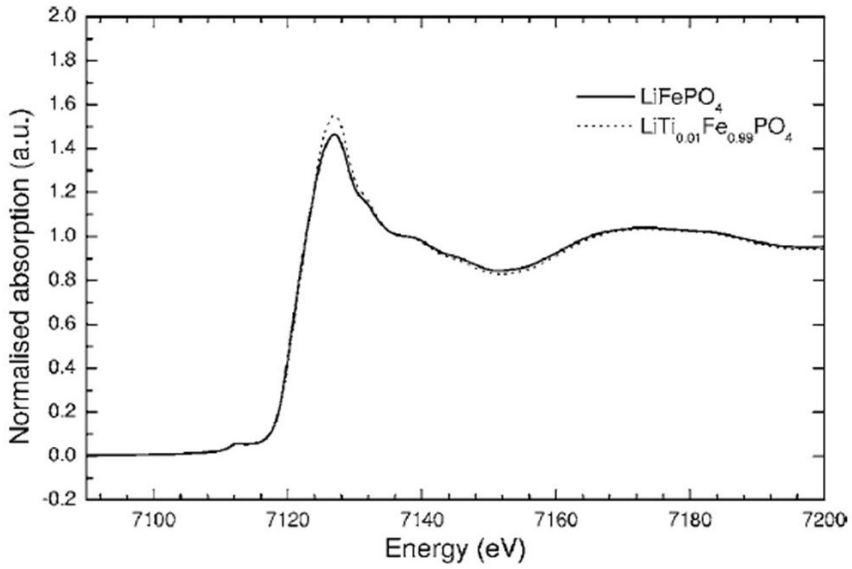
Spektrum EXAFS muncul dari osilasi fotolistrik *cross section* karena hamburan fotoelektron yang dikeluarkan oleh atom yang mengelilingi atom penyerap. Teori tersebut menjelaskan mengenai susunan atom-atom tetangga dalam sistem hamburan. Fungsi gelombang fotoelektron total, termasuk hamburan, dihitung dari teori hamburan dan digunakan untuk menghitung elemen matriks transisi dipol di mana $\chi(k)$ merupakan bagian osilasi yang ditetapkan. Persamaan untuk EXAFS ditulis pada persamaan 2.5.

$$\chi(k) = -kf(k)\sum_j \left[N_j e^{-\frac{\gamma r_j}{r_j^2}}\right] e^{-\frac{\sigma^2 k^2}{2}} \sin[2kr_j + 2\eta(k)] \tag{2.5}$$

di mana $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ adalah vektor gelombang fotoelektron, $f(k)$ adalah faktor hamburan elektron (transformasi Fourier dari potensi hamburan), r_j adalah jarak dari atom penyerap ke koordinasi kulit j, N_j adalah sejumlah atom pada r_j, $exp(-\gamma r_j)$ merupakan rentang hamburan fotoelektron, dan $\eta(k)$ adalah pergeseran fasa dari fotoelektron yang disebabkan potensial dari atom penyerap. Dalam persamaan tersebut juga

terdapat faktor temperatur $e^{\left(-\sigma_j^2 k^2/2\right)}$ adalah bentuk umum Debye, dengan σ_j^2 merupakan rata-rata amplitudo kuadrat dari pergeseran relatif atom-atom pada kulit ke-*j* dari atom penyerap yang meliputi konstribusi termal dan ketidakaturan. Persamaan ini sangat realistis dan fleksibel untuk perhitungan EXAFS dalam lingkungan atomik apapun (Sayers dkk., 1971).

Untuk pengaruh doping pada XANES telah dilakukan oleh Wang dkk.(2006), material yang digunakan adalah $LiFe_{0,99}Ti_{0,01}PO_4$. Gambar 2.8 menunjukkan bahwa terdapat perbedaan intensitas pada spektrum XANES Fe K-*edge* antara $LiFePO_4$ dan $LiFe_{0,99}Ti_{0,01}PO_4$. Peningkatan intensitas tersebut menunjukkan terjadi peningkatan *unoccupied* (kekosongan) pada keadaan *d* dari ion Fe. Orbital 3*d* dan 4*s* semuanya kosong pada ion Ti^{4+} sedangkan pada Fe^{2+} terdapat 4 elektron valensi. Ketika Ti^{4+} disubstitusi ke Fe^{2+}, ion Ti^{4+} akan menarik elektron 3*d* dari Fe^{2+} maka menghasilkan *hole* positif pada keadaan 3*d* dari ion Fe^{2+}.



Gambar 2.8 Perbandingan intensitas pada spektrum XANES Fe K-*edge* antara $LiFePO_4$ dan $LiFe_{0,99}Ti_{0,01}PO_4$

BAB 3
METODE PENELITIAN

3.1 Prosedur Penelitian

3.1.1 Sintesis $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$

Batu besi alam dari Kalimantan Selatan digunakan sebagai sumber Fe pada sintesis $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$. 8 gram batu besi yang berukuran kecil dilarutkan dalam 100 ml HCl 37% dan diaduk selama 90 menit pada suhu 100 ˚C. Kemudian larutan tersebut disaring dengan tujuan memisahkan larutan dengan pengotor. Dari perlakuan tersebut, diperoleh larutan $FeCl_2$+$FeCl_3$. Untuk doping dengan Cu, *x* gram Cu (sesuai persentase dopan) dilarutkan dalam HCl dan asam peroksida sehingga diperoleh larutan $CuCl_2$. Kemudian, larutan $FeCl_2$+$FeCl_3$ ditetesi dengan larutan $CuCl_2$, disebut dengan larutan A. 1,92 gram litium karbonat dilarutkan dalam 10 ml HCl pada suhu 100˚C, larutan ini disebut Larutan B. 6 gram $NH_4H_2PO_4$ dilarutkan dalam 60 ml aquades pada suhu ruang, disebut larutan C. Selanjutnya, Larutan A dan B dicampur sampai homogen, kemudian ditambahkan larutan C sampai homogen. Dari perlakuan ini, diperoleh larutan D. Larutan D dititrasi dengan NH_4OH sampai diperoleh pH 4, setelah dicapai pH 4 dipanaskan pada suhu 100˚C selama 1 jam untuk membentuk gel, kemudian larutan tersebut dipanaskan pada suhu 350˚C untuk pengeringan. Serbuk yang diperoleh dari perlakuan pengeringan dikalsinasi dikalsinasi pada suhu 700˚C selama 10 jam dalam lingkungan gas nitrogen. Diperoleh persamaan reaksi secara keseluruhan pada Persamaan 3.1

$$3\ Li_2CO_{3(s)} + 2\ (1\text{-}x)\ Fe_3O_{4(s)} + 6x\ CuCl_{2(l)} + 6\ H_3PO_{4(l)} + p\ NH_4OH_{(l)} + q\ HCl_{(l)} \rightarrow$$
$$6\ LiFe_{1-x}Cu_xPO_{4(s)} + 3\ CO_{2(g)} + p\ NH_4Cl_{(l)} + r\ H_2O_{(l)} \qquad (3.1)$$

Dalam penelitian ini, sintesis $LiFePO_4$ dilakukan pada pH 4 yang mempengaruhi nilai *p*, *q*, *r* pada Persamaan 3.1, yaitu jumlahnya sangat besar dan nilai *x* adalah konsentrasi atomik Cu (dopan), yaitu sebesar 3, 4, dan 5%.

3.1.2 Sintesis $LiFePO_4$ variasi waktu penggilingan

Serbuk $LiFePO_4$ (tanpa penambahan dopan) yang telah dikalsinasi pada 700 ˚C di lingkungan nitrogen diberikan perlakuan penggilingan. 4 gram serbuk LFP dilarutkan dalam 8 ml alkohol dengan menggunakan 8 *milling ball*. Variasi waktu penggilingan selama 0, 5, 15 jam. Dari hasil penggilingan, sampel LFP dalam kondisi terlarut dalam alkohol sehingga diperlukan pengeringan untuk menguapkan alkohol pada suhu 80 ˚C. Diperoleh persamaan reaksi secara keseluruhan pada Persamaan 3.2. Dalam penelitian ini, sintesis $LiFePO_4$ dilakukan pada pH 4 yang mempengaruhi nilai *p, q, r* pada Persamaan 3.2, yaitu jumlahnya sangat besar.

$$3\ Li_2CO_{3(s)} + 2\ Fe_3O_{4(s)} + 6\ H_3PO_{4(l)} + p\ NH_4OH_{(l)} + q\ HCl_{(l)} \rightarrow$$
$$6\ LiFe_{1-x}Cu_xPO_{4(s)} + 3\ CO_{2(g)} + p\ NH_4Cl_{(l)} + r\ H_2O_{(l)} \qquad (3.2)$$

3.2 Karakterisasi Material

Dalam penelitian ini, beberapa karakterisasi akan dilakukan dan selanjutnya hasil karakterisasi yang diperoleh akan dianalisis. Karakterisasi tersebut adalah:

3.2.1 Uji XRD (*X-Ray Diffractometer*)

Karakterisasi XRD dilakukan untuk mengetahui fasa-fasa kristalin dan struktur kristal yang terkandung dalam sampel. Karakterisasi XRD dilakukan di Teknik Material dan Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Tipe XRD yang digunakan adalah perangkat XRD Tipe *Philips X'Pert MPD*. Pengukuran ini akan dilakukan pada sudut 10 - 70° dan *step size* 0,02° pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA, dengan menggunakan target Cu $K_{\alpha 1}$ (1,540598 Å) dan Cu $K_{\alpha 2}$ (1,544426 Å).

Analisis hasil XRD dilakukan secara semikuantitatif. Analisis kualitatif dilakukan untuk mengetahui fasa yang terbentuk dari sampel serbuk $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ dan $LiFePO_4$ variasi waktu penggilingan. Hal ini dilakukan dengan cara pencocokan (*matching*) antara pola XRD terukur dan model, mengindikasikan bahwa sampel yang ditembak dengan difraksi sinar-X tersebut memiliki struktur yang sama dengan yang dimiliki model, demikian juga dengan fasanya. Selanjutnya, analisis kuantitatif dengan perangkat lunak *Rietica* dengan metode *Rietveld Refinement* untuk mengetahui parameter kisi dan perangkat lunak MAUD untuk mengetahui ukuran kristal sampel.

3.2.2 Uji SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

SEM (*Scanning Electron Microscopy*) merupakan perangkat karakterisasi yang digunakan untuk mengetahui morfologi atau struktur mikro permukaan dari zat padat. Perangkat SEM dilengkapi dengan detektor dispersi energi (*Energy Dispersive X-ray*) yang berguna untuk mengetahui komposisi elemen-elemen pada sampel yang dianalisis (Kosasih dan Zainuri, 2012). Adapun tujuan karakterisasi SEM dalam penelitian ini adalah untuk mengetahui morfologi permukaan, ukuran, bentuk partikel dan komposisi unsur dalam material LFCP (untuk mengetahui keberhasilan *doping* Cu pada material LFP. Prinsip kerja SEM, sebuah pistol elektron (*electron gun*) memproduksi sinar elektron, yang difokuskan oleh lensa magnetik ke arah sampel yang dikarakteisasi. Ketika interaksi antara elektron dan sampel yang dikarakterisasi, sejumlah energi dari elektron menghilang sehingga terjadi emisi dan pemantulan elektron yang akan diterima oleh detektor yang dapat memvisualisasikan menjadi morfologi permukaan dari sampel.

3.2.3 Uji XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy)*

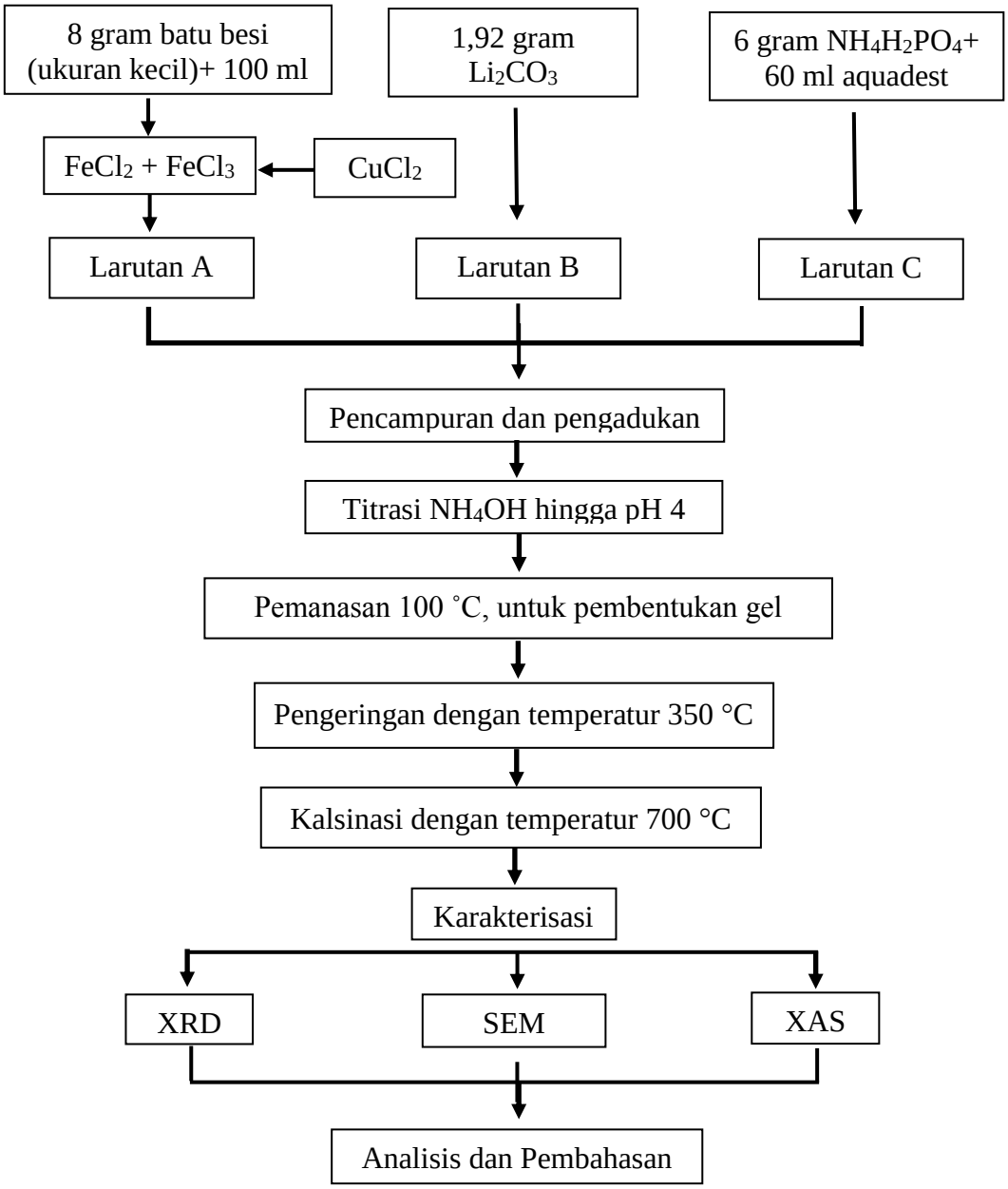
Karakterisasi *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS) menggunakan radiasi sinkrotron yang didapatkan dari *Synchrotron Light Research Institute* (SLRI) pada *beamline* BL 8, Nakhon Ratchasima, Thailand. Pengukuran yang dilakukan menggunakan mode transmisi. Beam line 8 memiliki rentang energi sebesar 1,25-10 keV.

Untuk preparasi sampel sebelum diuji menggunakan XAS, sampel yang berupa serbuk diletakkan di mika yang terdapat perekatnya. Selanjutnya, sampel yang sudah dipreparasi diletakkan di *sampel holder* untuk dilakukan pengukuran XAS. Pengukuran XAS terdiri dari XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) dan EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Spektrum XANES yang diperoleh dianalisis menggunakan Athena untuk memperoleh nilai *pre-edge* dan *edge* (E_0). Untuk spektrum EXAFS, dinormalisasikan terlebih dahulu menggunakan Athena, selanjutnya dianalisis menggunakan Athermis. Perangkat lunak ATHENA dan ATERMIS berdasarkan perhtungan standar teoritis berbasis program FEFF (Ravel and Newville, 2005). Program yang dapat diaplikasikan untuk data XANES dan EXAFS adalah program FEFF8, dengan input file dalam bentuk "*feff.inp*".

Untuk analisis data EXAFS, terlebih dahulu data EXAFS dinormalisasi dengan menggunakan perangkat lunak *ATHENA*, selanjutnya disimpan dalam bentuk "*feff.inp*". Untuk material kritalin, program *Stand Alone Atom* dapat membaca data kristalografi dengan ekstensi "*cif*", kemudian diterjemahkan dalam bentuk "*feff.inp*" (Muchlis, 2017). Selanjutnya, data tersebut di*fitting* menggunakan perangkat lunak *ATERMIS.* Dari hasil fitting terdapat syarat diterimanya analisis data EXAFS, yaitu nilai *R-factor* kurang dari 2%.

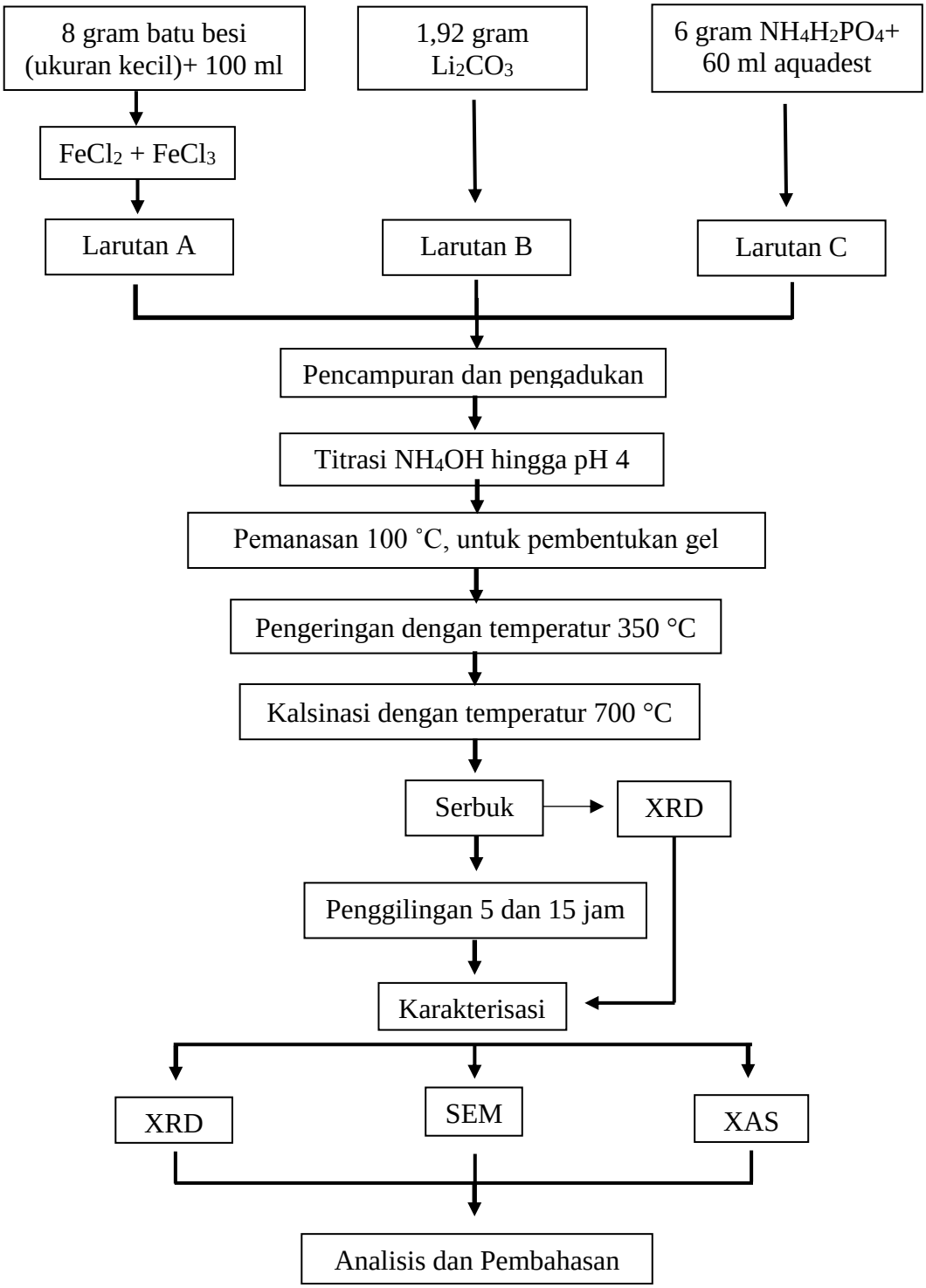
3.3 Diagram Alir Penelitian

3.3.1 Sintesis $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$



Gambar 3.3.1 Diagram alir sintesis LFCP menggunakan bahan alam

3.3.2 Sintesis $LiFePO_4$ variasi waktu penggilingan



Gambar 3.3.2 Diagram alir sintesis LFP variasi penggilingan menggunakan bahan alam

BAB 4
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisis Fasa

4.1.1 Analisis Fasa Sampel $LiFePO_4$ Variasi Doping

Pola-pola XRD sampel-sampel $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$(LFCP) ditunjukkan Gambar 4.1 dan mengkonfirmasi terbentuknya $LiFePO_4$ fasa olivine sesuai dengan PDF No. 083-2092 dan dengan literatur (Guo dkk., 2013). Pola difraksi tersebut menunjukkan tidak ada fasa lain, namun terdapat 1 puncak impuritas yang tidak teridentifikasi yang mana bukan puncak dari Cu atau senyawanya. Dengan demikian, metode sintesis pelarutan kimia (*dissolution method*) dengan bahan dasar batu besi (Kalimantan Selatan, Indonesia), Li_2CO_3, dan $NH_4H_2PO_4$, serta larutan $CuCl_2$ sebagai pendoping menghasilkan fasa olivine yang sangat dominan.

Selanjutnya akan dilakukan analisis keberhasilan doping, yaitu dengan analisis *Rietveld* menggunakan *Rietica* melalui verifikasi volume sel olivine. Gambar 4.1 juga menunjukkan adanya pergeseran puncak θ. Berdasarkan hukum Bragg yang menyatakan bahwa:

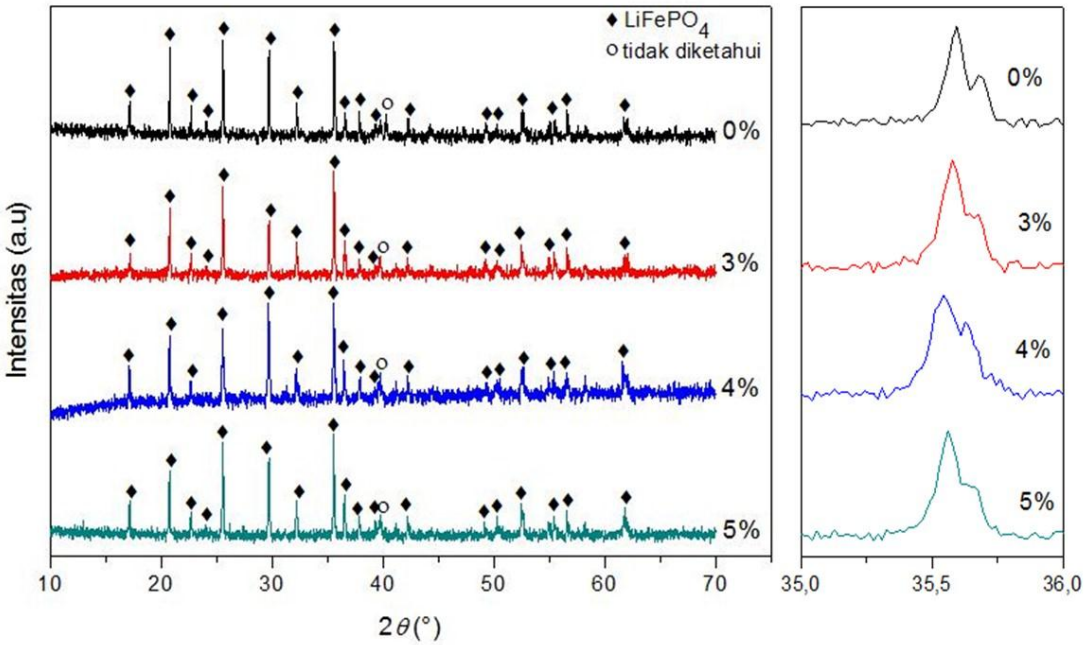
$$sin\theta_{hkl} = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \tag{4.1}$$

$$d_{hkl} = \left(\frac{a^2}{h^2} + \frac{b^2}{k^2} + \frac{c^2}{l}\right)^{1/2} \tag{4.2}$$

Persamaan 4.1 dan 4.2 menjelaskan bahwa parameter kisi dan θ berbanding terbalik sehingga substitusi atom yang lebih besar menyebabkan parameter kisi menjadi lebih besar yang mengakibatkan pergeseran θ yang semakin kecil (ke arah kanan) (Hariyanto dkk., 2012).

Sementara itu, hasil analisis kuantitaif ditunjukkan pada Tabel 4.1. Berdasarkan hasil penghalusan diperoleh kesesuaian data terhitung dan data terukur dapat diterima karena syarat diterimanya hasil penghalusan menurut Kisi, E. H (1994) bahwa nilai GoF < 4% dan R_{wp} < 20%. Tabel 4.2 menunjukkan bahwa semakin besar persentase dopan, semakin besar parameter kisi dan volume sel. Hal ini disebabkan karena jari-jari dopan (atom Cu) lebih besar daripada besi, yaitu 73 Å dan 70 Å.

Pola XRD pada Gambar 4.1 menunjukkan bahwa sampel-sampel tersebut memiliki jumlah dan posisi puncak-puncak yang sama, namun terlihat ada perbedaan pada posisi dan lebarnya (inset). Oleh sebab itu, diperlukan analisis lebih lanjut untuk mengetahui ukuran kristal menggunakan perangkat lunak *MAUD* (database COD 1101111), yang ditunjukkan pada Tabel 4.2. Berdasarkan hasil penghalusan diperoleh kesesuaian antara data terukur dengan data terhitung yang ditunjukkan dengan nilai GoF (*Goodnes of fit*) sebesar < 2% (diterima), parameter-parameter kecocokan penghalusan menggunakan perangkat lunak *Rietica* ditunjukkan pada Tabel 4.1. Ukuran kristal sampel LFCP pembanding (0% Cu), LFCP (3% Cu), LFCP (4% Cu), dan LFCP (5% Cu) sebesar 167, 188, 193, dan 205 nm secara berturut-turut. Hal tersebut mengindikasikan bahwa penambahan doping Cu menyebabkan ukuran kristal LFCP bertambah besar.



Gambar 4.1 Pola XRD (radiasi Cu Kα) serbuk-serbuk $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ (x = 0, 3, 4, dan 5 % *at*.)

Tabel 4.1 Parameter-parameter kecocokan pada analisis perangkat lunak *Rietica* dan *MAUD* dari sampel-sampel $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ (x = 0, 3, 4, 5 *at*.%)

x **(% *at*.)**	***Rietica***					***MAUD***
	GoF	R_p	R_{wp}	R_{exp}	*Bragg R-factor*	GoF
0	1,518	4,06	5,21	4,22	3,14	1,40
3	1,518	4,10	5,39	4,20	3,77	1,79
4	1,335	4,39	5,56	4,81	2,74	1,62
5	1,566	4,10	5,30	4,16	2,49	1,79

Tabel 4.2 Analisis parameter-parameter kisi dan volume sel menggunakan perangkat lunak *Rietica* dan ukuran kristal menggunakan perangkat lunak *MAUD* dari sampel-sampel serbuk $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ (x = 0, 3, 4, dan 5 *at*.%), angka dalam kurung menunjukkan nilai *error*.

x (% at.)	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)	Ukuran (*nm*)
0	10,1772(0)	10,1728(0)	4,6227(0)	278,43(4)	167(4)
3	10,1826(0)	5,9196(0)	4,6279(0)	278,96(9)	188(4)
4	10,1865(0)	5,9231(0)	4,6260(0)	279,12(7)	193(13)
5	10,2026(0)	5,9303(0)	4,6363(0)	280,52(11)	205(3)

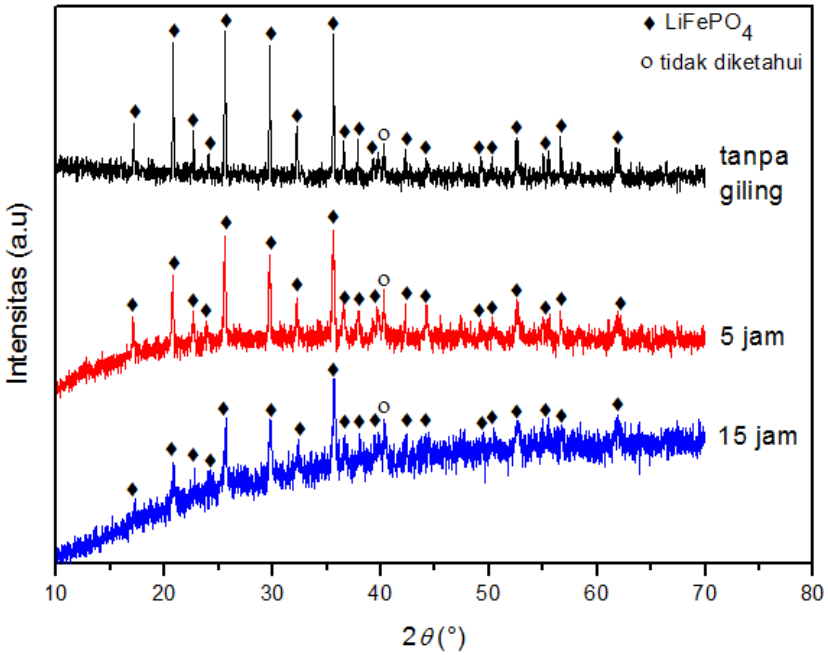
4.1.2 Analisis Fasa Sampel $LiFePO_4$ Variasi Giling

Gambar 4.2 menunjukkan pola XRD dari sampel dengan perlakuan penggilingan. Pola difraksi mengkonfirmasi $LiFePO_4$ fasa olivine sesuai dengan PDF No. 083-2092. Seperti halnya pada Gambar 4.1., bahwa Gambar 4.2 menunjukkan Pola difraksi yang tidak ada fasa lain, namun terdapat 1 puncak impuritas yang tidak teridentifikasi. Dengan demikian, penggilingan dengan metode *top down* tidak mengubah fasa pada sampel, yaitu tetap fasa $LiFePO_4$ olivine.

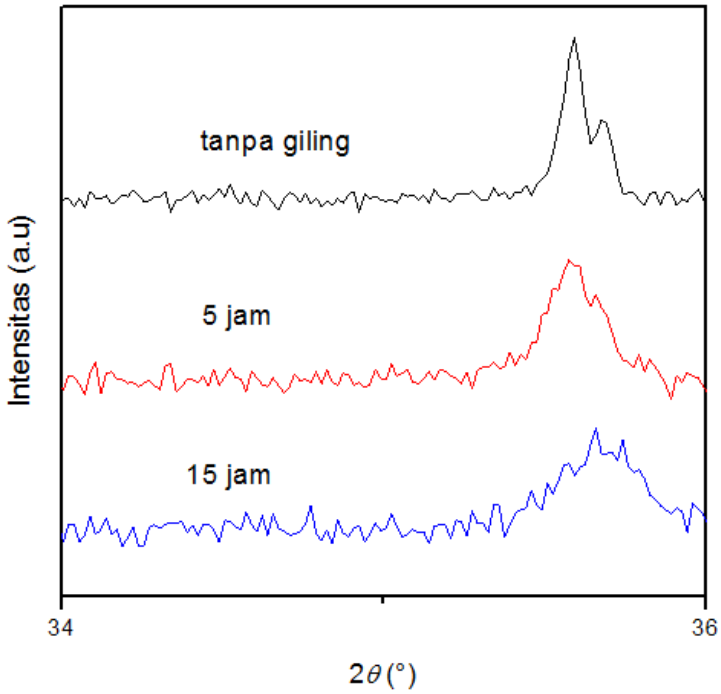
Secara kualitatif, puncak pada pola difaksi tersebut menunjukkan bahwa semakin lama penggilingan, puncak semakin lebar dengan disertai intensitas yang menurun. Pelebaran puncak tersebut terjadi diduga disebabkan oleh perubahan ukuran kristal dan regangan fasa (Musyarofah dkk., 2018).

Selanjutnya dilakukan analisis keberhasilan efek dari perlakuan penggilingan dengan analisis *Rietveld* menggunakan *Rietica* untuk memverifikasi parameter-parameter kisi dan volume sel, *MAUD* untuk memverifikasi ukuran kistal. Hasil analisis kuantitatif ditunjukkan pada Tabel 4.3. Berdasarkan hasil penghalusan diperoleh kesesuaian data terhitung dan data terukur dapat diterima karena syarat diterimanya hasil penghalusan menurut Kisi, E. H (1994) bahwa nilai GoF < 4% dan

R_{wp} < 20%. Tabel 4.4 menunjukkan bahwa nilai parameter-parameter kisi dari semua sampel $LiFePO_4$ variasi waktu penggilingan semakin lama penggilingan, semakin menurun parameter-parameter kisi, volume sel, dan ukuran kristalnya. Hal tersebut disebabkan karena efek dari beban yang diberikan oleh bola-bola penggiling dan gesekan antara bola-bola penggiling, dinding tabung, dan serbuk $LiFePO_4$ menyebabkan serbuk berubah bentuk dan akhirnya partikel terdeformasi. Sehingga ukuran partikel menjadi mengecil hingga skala nanometer (Sarimai dkk., 2018).



Gambar 4.2 Pola difraksi XRD (radiasi Cu Kα) $LiFePO_4$ variasi penggilingan



Gambar 4.3 Pelebaran puncak difraksi XRD (radiasi Cu Kα) pada sampel-sampel $LiFePO_4$ variasi penggilingan.

Tabel 4.3 Parameter-parameter kecocokan pada analisis perangkat lunak *Rietica* dan *MAUD* dari sampel-sampel $LiFePO_4$ tanpa giling, giling 5 dan 15 jam.

Sampel LFP giling dengan *t* (jam)	***Rietica***					***MAUD***
	GoF	R_p	R_{wp}	R_{exp}	*Bragg R-factor*	GoF
tanpa giling	1,518	4,06	5,21	4,22	3,14	1,40
5	1,342	3,53	4,54	3,92	1,34	1,22
15	1,480	4,39	5,57	4,58	2,16	1,20

Tabel 4.4 Parameter-parameter kecocokan pada analisis perangkat lunak *Rietica* dan *MAUD* dari sampel-sampel $LiFePO_4$ tanpa giling, giling 5 dan 15 jam, angka dalam kurung menunjukkan *error*.

***t* (jam)**	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)	Ukuran (*nm*)
tanpa giling	10,1772(0)	5,9181(0)	4,6227(0)	278,43(4)	167(4)
5	10,1728(0)	5,9154(0)	4,6241(0)	278,27(12)	132(17)
15	10,1459(0)	5,9071(0)	4,6187(0)	276,81(34)	62(19)

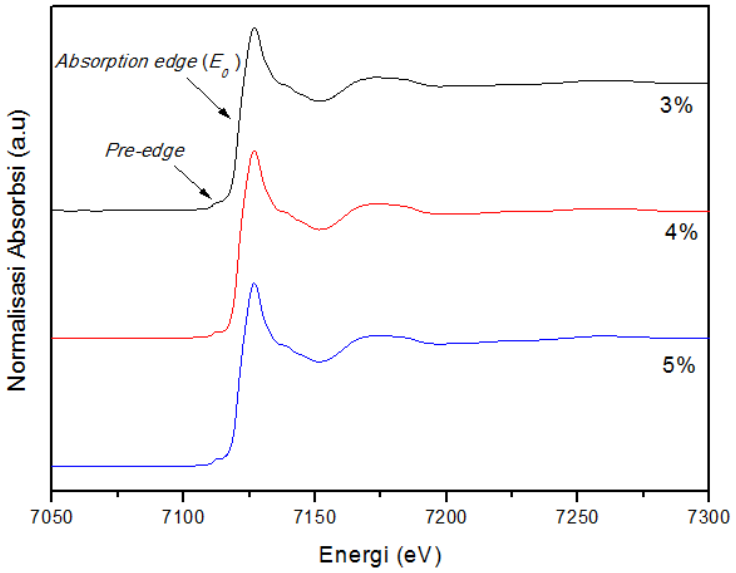
4.2 Analisis *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS)

4.2.1 Analisis XANES

4.2.1.1. Analisis XANES $LiFePO_4$ variasi *Doping* Cu

Gambar 4.4 menunjukkan spektrum-spektrum XANES yang telah dinormalisasi pada daerah Fe K-edge untuk sampel-sampel $LiFe_{1-x}Cu_xPO_4$ (LFCP). Spektrum-spektrum tersebut memiliki pola yang mirip. Secara kualitatif, hal ini mengindikasikan bahwa semua sampel LFCP tersebut memiliki fasa yang sama. Untuk *absorber* Fe, data XANES terdiri atas daerah *pre-edge* dan daerah *edge*. Puncak dari *pre-edge* menunjukkan transisi dari keadaan 1s menuju keadaan 3d (Deb dkk., 2004).

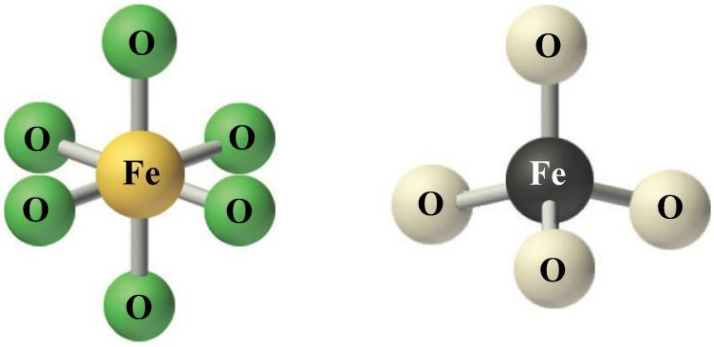
Nilai *pre-edge* dan E_0 ditunjukkan pada Tabel 4.5. Nilai-nilai *pre-edge* sebesar ~7112 eV yang sesuai dengan literatur (Prince dkk., 2004). Posisi *pre-edge* tersebut menunjukkan bahwa intensitas puncak *pre-edge* yang rendah, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.4, menyatakan bahwa atom-atom Fe berkoordinasi secara oktahedral oleh atom-atom oksigen. Intensitas yang rendah menunjukkan koordinasi oktahedral oleh atom oksigen karena pencampuran Fe (orbital 3*d*) dan O (orbital 4*p*), sedangkan intensitas yang tinggi menunjukkan koordinasi tetrahedral (Deb dkk., 2004). Contoh untuk intensitas yang tinggi dimiliki oleh $FePO_4$ dengan posisi *pre-edge* sebesar 7114,2 eV (Berlier dkk., 2002). Adapun ilustrasi struktur geometrinya pada Gambar 4.5.



Gambar 4.4 Daerah *pre-edge* penyerapan Fe K-*edge* pada sampel LFCP

Tabel 4.5 Nilai $E_{0\ pre\text{-}edge}$ dan E_0 untuk sampel LFCP

Sampel (% Cu)	$E_{0\ Pre\text{-}edge}$ (eV)	E_0 (eV)
3	7112,34	7121,56
4	7112,54	7121,71
5	7112,97	7121,75



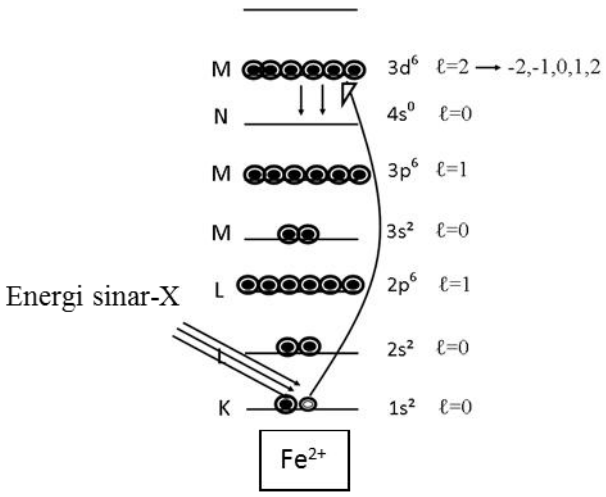
(a) (b)

Gambar 4.5 Struktur geometri Fe (a) Oktahedral (b) Tetrahedral

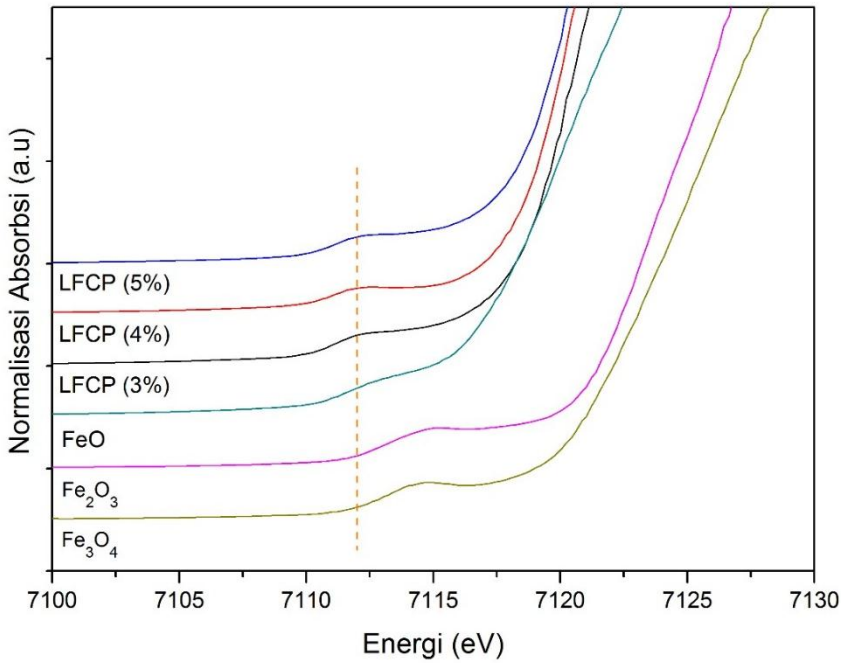
Pada Gambar 4.7, Perbandingan spektrum Fe K-*edge* (*pre-edge*) XANES dari sampel LFCP (3, 4, dan 5%) dan oksida besi standar (FeO, Fe_2O_3, dan Fe_3O_4) ditunjukkan dengan tujuan untuk mengklarifikasi keadaan oksidasi dari Fe. Dari perbandingan puncak *pre-edge* LFCP dan besi standar, terlihat bahwa nilai puncak *pre-edge* dari LFCP dan FeO adalah setara/ekivalen (~7112 eV). Puncak dari *pre-edge* Fe^{3+} sebesar ~7114 eV sedangkan Fe^{2+} sebesar ~7112 eV (Prince dkk., 2004). Hal tersebut menunjukkan bahwa keadaan oksidasi dari LFCP (3, 4, dan 5%) adalah 2+, yang mendukung data XRD bahwa sampel LFP variasi doping memiliki fasa $LiFePO_4$ olivine.

"*Edge*" (E_0) dideskripsikan sebagai puncak derivatif pertama sehingga nilai *edge* (E_0) dari sampel LFCP (3, 4, dan 5%) dapat ditentukan dari puncak *first derrivative* daerah XANES, yang ditunjukkan pada Gambar 4.8. Nilai-nilai dari semua sampel ditunjukkan pada Tabel 4.5. Nilai penyerapan *edge* dari semua sampel pada rentang 7121 eV. Ketika terjadi kenaikan tajam atau disebut *absorption edge* (E_0), hal tersebut berkaitan dengan energi yang dibutuhkan untuk eksitasi elektron inti menuju ke keadaan elektron tereksitasi atau ke kontinum sehingga menghasilkan fotoelektron.

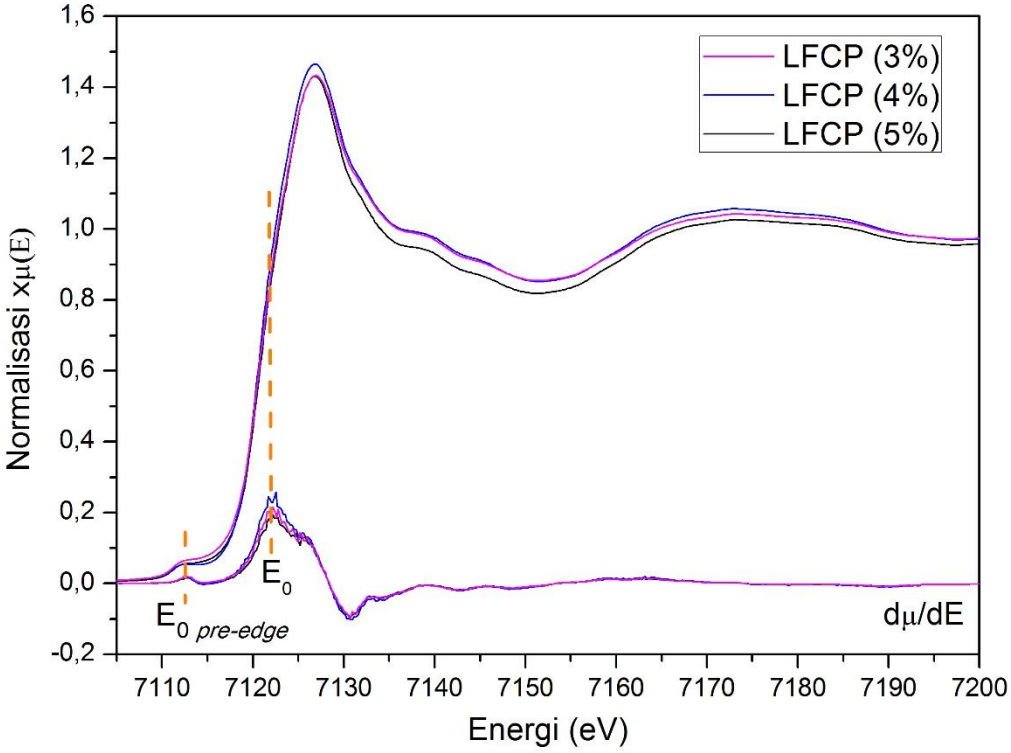
Nilai *pre-edge* dan *absorption edge* bergantung pada energi yang digunakan. Pada penelitian ini atom penyerap (*absorber*) yang digunakan adalah Fe dengan tingkat energi K-*edge*. Sehingga jika energi yang digunakan adalah K-*edge* maka fotoelektron berasal dari keadaan 1*s* (Yano and Yachandra, 2009). Gambar 4.6 menunjukkan ilustrasi eksitasi fotoelektron pada *absorber* Fe^{2+}.



Gambar 4.6 Ilustrasi fotoelektron pada *absorber* Fe^{2+} K-*edge* (Negara, 2017)



Gambar 4.7 Perbandingan daerah *pre-edge* Fe K-*edge* antara LFCP (3, 4, dan 5 %) dan besi oksida standar. Garis vertikal menunjukkan posisi *pre-edge* dari sampel LFCP dan FeO standar terletak pada daerah energi yang sama.

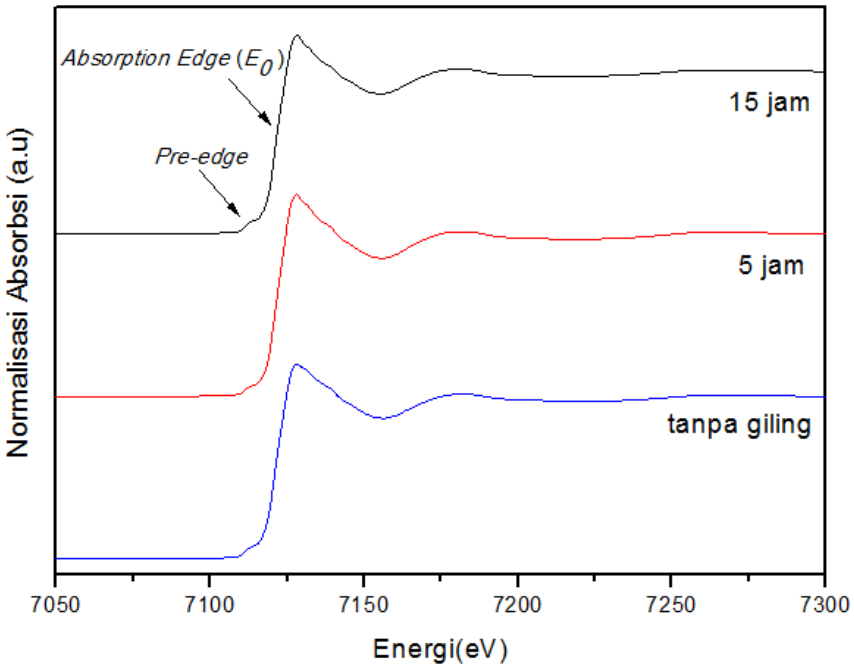


Gambar 4.8 Penentuan nilai *edge* (E_0) pada sampel LFCP (3, 4, dan 5 %). Garis-garis vertikal menunjukkan posisi *pre-edge* dan penentuan posisi edge (E_0) yang ditentukan pada spektrum *first derrivative* XANES

4.2.1.2 Analisis XANES $LiFePO_4$ Variasi Giling

Gambar 4.9 menunjukkan hasil normalisasi absorbsi pada daerah *pre-edge* Fe K-*edge* untuk sampel $LiFePO_4$ variasi giling (tanpa giling, 5, dan 15 jam) bahwa memiliki pola spektrum XANES yang mirip. Secara kualitatif, hal ini mengindikasikan bahwa sampel LFP variasi giling memiliki fasa yang sama. Nilai *pre-edge* dan E_0 ditunjukkan pada Tabel 4.6. Nilai-nilai pre-edge sebesar ~7112 eV yang sesuai dengan literatur (Prince dkk., 2004). Pada Gambar 4.10, Perbandingan spektrum Fe K-*edge* (*pre-edge*) XANES dari sampel LFP (tanpa giling, giling 5, dan 15 jam) dan oksida besi standar (FeO, Fe_2O_3, dan Fe_3O_4) ditunjukkan dengan tujuan untuk mengetahui keadaan oksidasi dari sampel $LiFePO_4$ variasi giling. Dari perbandingan puncak *pre-edge* dari LFP giling dan besi standar, hal tersebut menunjukkan bahwa nilai puncak *pre-edge* dari LFP giling dan FeO adalah setara/ekivalen (~7112 eV). Hal tersebut berarti keadaan oksidasi dari LFP giling adalah 2+, yang mendukung data XRD bahwa sampel LFP variasi giling memiliki fasa $LiFePO_4$ olivine. Daerah selanjutnya yang dianalisa adalah daerah "*edge*", yang dapat ditentukan melalui puncak *first derrivative*

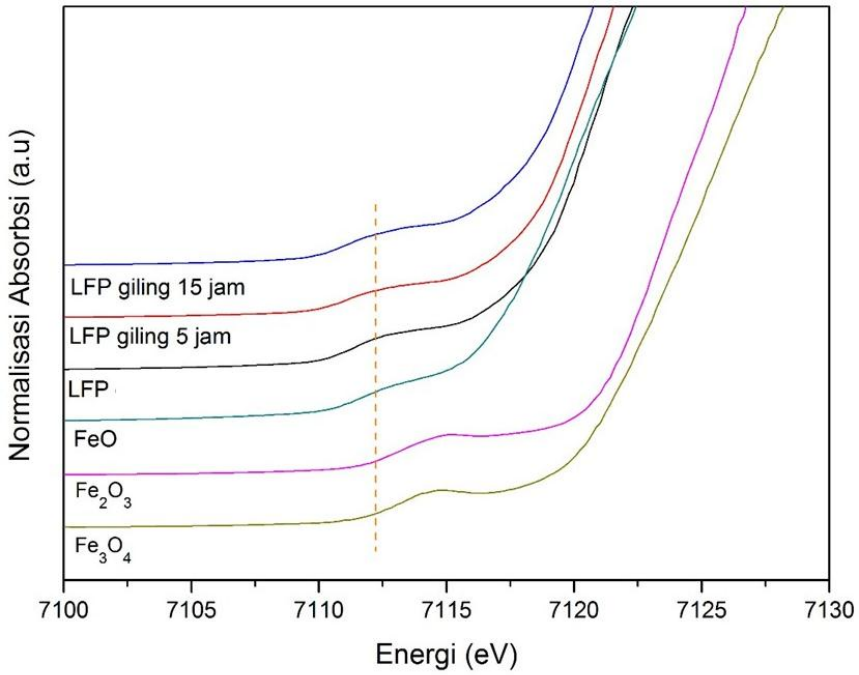
daerah XANES, yang ditunjukkan pada Gambar 4.11. Nilai-nilai dari sampel LFP variasi giling ditunjukkan pada Tabel 4.6. Nilai penyerapan *edge* dari semua sampel pada rentang 7120 eV.



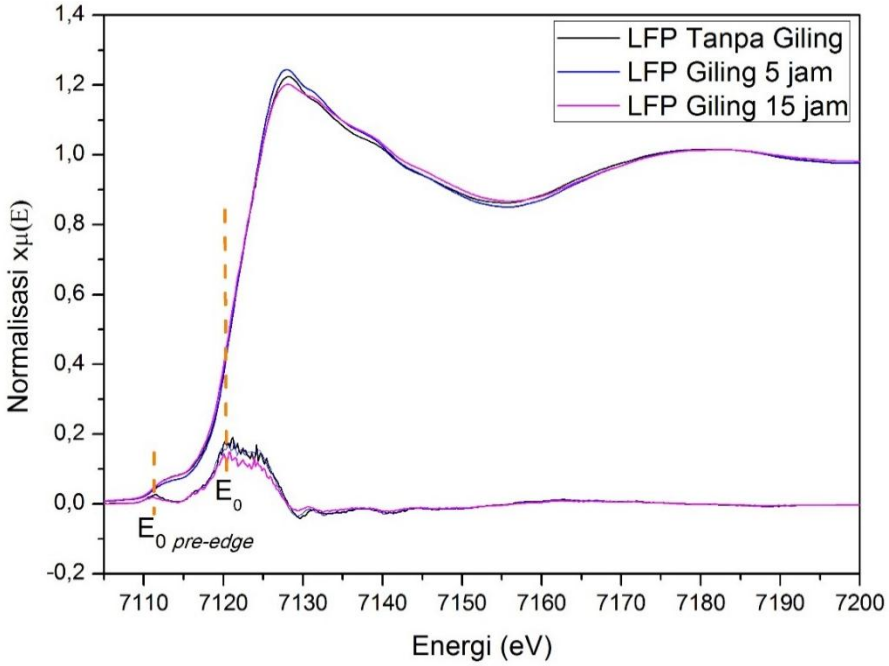
Gambar 4.9 Daerah *pre-edge* penyerapan Fe K-*edge* pada sampel LFP variasi waktu penggilingan.

Tabel 4.6 Nilai $E_{0\ pre\text{-}edge}$ dan E_0 untuk sampel LFP variasi waktu giling

Sampel LFP (Waktu Giling, jam)	$E_{0\ Pre\text{-}edge}$ **(eV)**	E_0 **(eV)**
Tanpa giling	7111,57	7120,18
5	7111,11	7120,79
15	7111,26	7120,84



Gambar 4.10 Perbandingan daerah *pre-edge* penyerapan Fe K-*edge* antara LFP variasi giling dan besi oksida standar. Garis vertikal menunjukkan posisi *pre-edge* dari sampel LFP variasi waktu giling dan FeO standar terletak pada daerah energi yang sama.



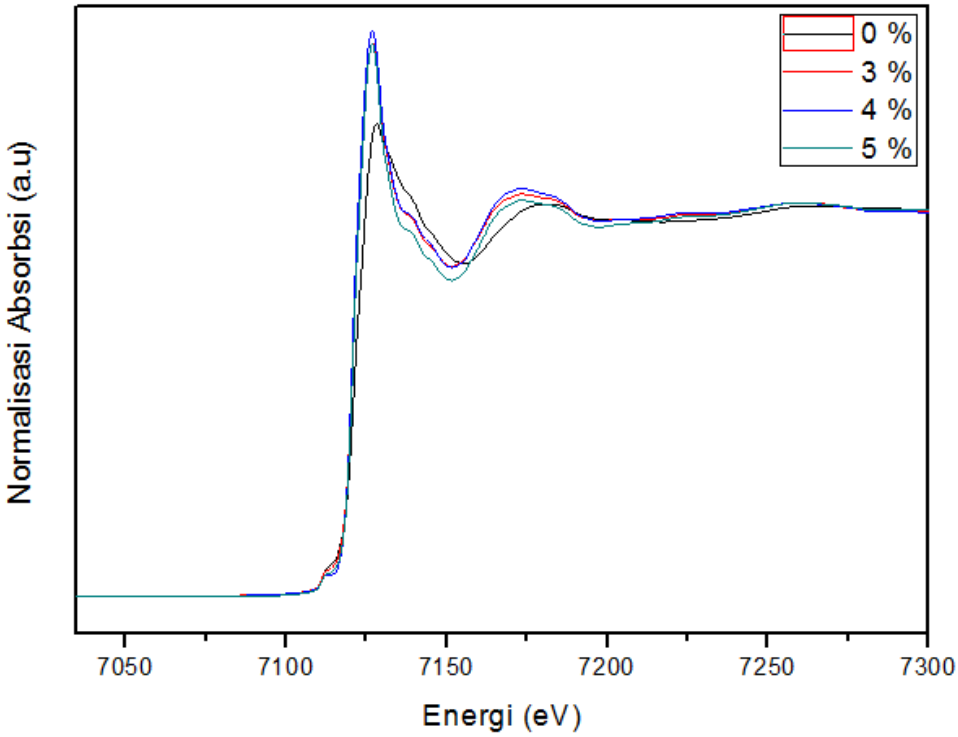
Gambar 4.11 Penentuan nilai *edge* (E_0) pada sampel LFP (tanpa giling, giling 5, dan 15 jam). Garis-garis vertikal menunjukkan posisi *pre-edge* dan penentuan posisi edge (E_0) yang ditentukan pada spektrum *first derrivative* XANES.

Perbandingan intensitas spektrum XANES pada sampel LFP dan LFCP ditunjukkan pada Gambar 4.12. Pola spektrum XANES antara sampel LFP variasi doping dan giling terlihat bahwa intensitas absorbsi pada pola spektrum LFCP sedikit lebih tinggi dibanding dengan pola spektrum LFP giling. Sampel LFCP menunjukkan peningkatan intensitas (E_0 = ~7121 eV) dibanding LFP tanpa doping (E_0 = ~7120 eV). Fenomena perbedaan intensitas tersebut juga terjadi pada $LiFe_{1-x}Ti_xPO_4$ yang ditunjukkan pada Gambar 2.8. Perbedaan intensitas tersebut disebabkan oleh orbital pada 3*d* dan 4*s* dari ion Ti^{4+} semuanya kosong sehingga ketika Ti^{4+} disubstitusikan ke Fe^{2+}, ion Ti^{4+} menarik elektron-elektron dari Fe^{2+}, membentuk *hole* positif pada 3d dalam ion-ion Fe^{2+} (Wang dkk., 2006). Berdasarkan fenomena perbedaan intensitas oleh Wang dkk (2006), diindikasikan bahwa pada penelitian ini juga terjadi penambahan kekosongan elektron pada 3*d* ion-ion Fe dari partikel $LiFePO_4$. Orbital 3*d* dan 4*s* dari ion Cu terdapat kekosongan sehingga ketika Cu disubstitusikan ke Fe, ion Cu akan dapat menarik elektron-elektron dari Fe, membentuk *hole* positif pada 3*d* dalam ion-ion Fe. Namun, pada penelitian ini belum bisa dipastikan bilangan oksidasi dari Cu karena Cu merupakan multivalen, yang dapat berubah bilangan oksidasinya karena proses sintesis. Perubahan bilangan oksidasi dari ion Cu akan mempengaruhi struktur defek dalam material $LiFePO_4$. Kemungkinan struktur defek yang akan terjadi diperlihatkan melalui persamaan 4.1, 4.2, dan 4.3 untuk Cu^{+}, Cu^{2+}, dan Cu^{3+} secara berturut-turut. Namun untuk mengkonfirmasi kebenaran argumentasi ini perlu dibuktikan dengan XAS menggunakan *absorber* Cu supaya mengetahui bilangan oksidasi dari Cu secara tepat.

$$2Cu^{+} \xrightarrow{LiFePO_4} 2Cu'_{Fe} + V_O^{\cdot\cdot} \tag{4.1}$$

$$Cu^{2+} \xrightarrow{LiFePO_4} Cu^{x}_{Fe} \tag{4.2}$$

$$2Cu^{3+} \xrightarrow{LiFePO_4} 2Cu^{*}_{Fe} + V_{Fe}^{''} \tag{4.3}$$

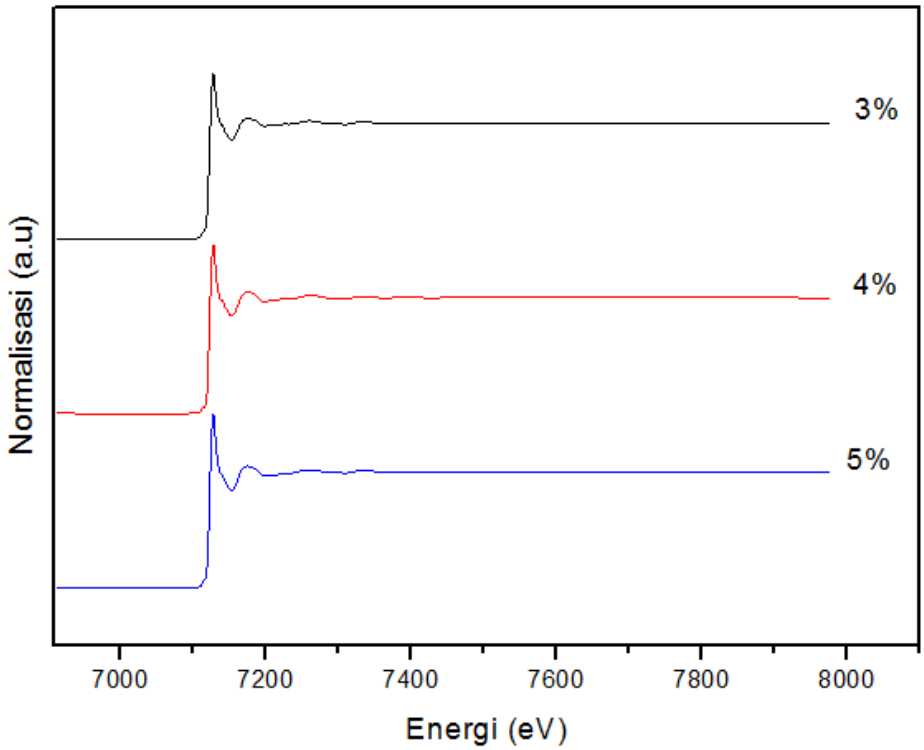


Gambar 4.12. Perbandingan intensitas spektrum XANES Fe K-edge pada sampel LFP dan LFCP.

4.2.2 Analisis EXAFS

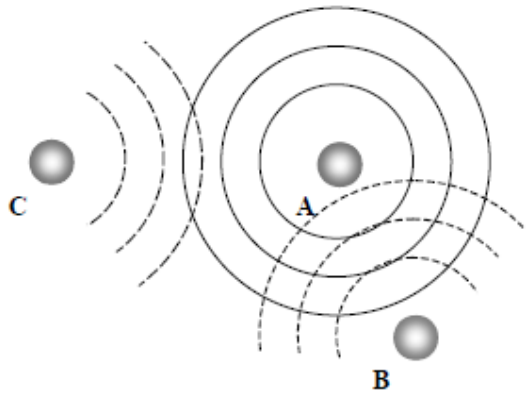
4.2.2.1 Analisis EXAFS $LiFePO_4$ variasi *doping*

Analisis spektrum data EXAFS dilakukan dengan perangkat lunak *Athena* yang berfungsi untuk menormalisasi spektrum data osilasi EXAFS, selanjutnya dilakukan *fitting* dengan menggunakan perangkat lunak *Athermis* yang berbasis program FEFF. Analisis tersebut dilakukan dengan Transformasi Fourier untuk permodelan struktur. Adapun hasil normalisasi data osilasi EXAFS dari sampel $LiFePO_4$ variasi doping Cu ditunjukkan pada Gambar 4.13.



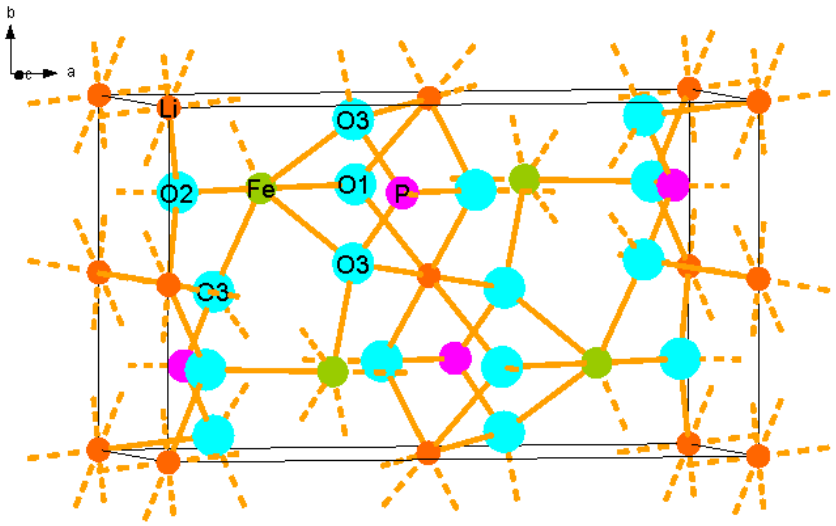
Gambar 4.13 Normalisasi EXAFS Fe K-edge sampel-sampel LFCP.

Osilasi EXAFS tersebut sebagai efek interferensi di antara gelombang fotoelektron yang keluar dan gelombang hamburan balik (*backscattered*) pada waktu yang bersamaan oleh atom penyerap (*absorber*) dan atom tetangga terdekatnya. Skema sederhana yang menunjukkan proses hamburan ditunjukkan pada Gambar 4.14. Atom B dan C merupakan atom-atom penghambur (*backscatterer*) yang memiliki koordinasi yang berbeda. Gelombang fotoelektron spheris (yang dipancarkan oleh *absorber* A, ditunjukkan oleh garis melingkar) menyebar menuju sekitar atom. Gelombang hamburan balik *(backscatter),* yang ditunjukkan oleh garis melingkar putus-putus, menuju atom penyerap (*absorber*). Spektrum EXAFS berasal dari interferensi di antara gelombang yang keluar dari A dan gelombang hamburan balik dari B dan C (Nalwa, 2004).

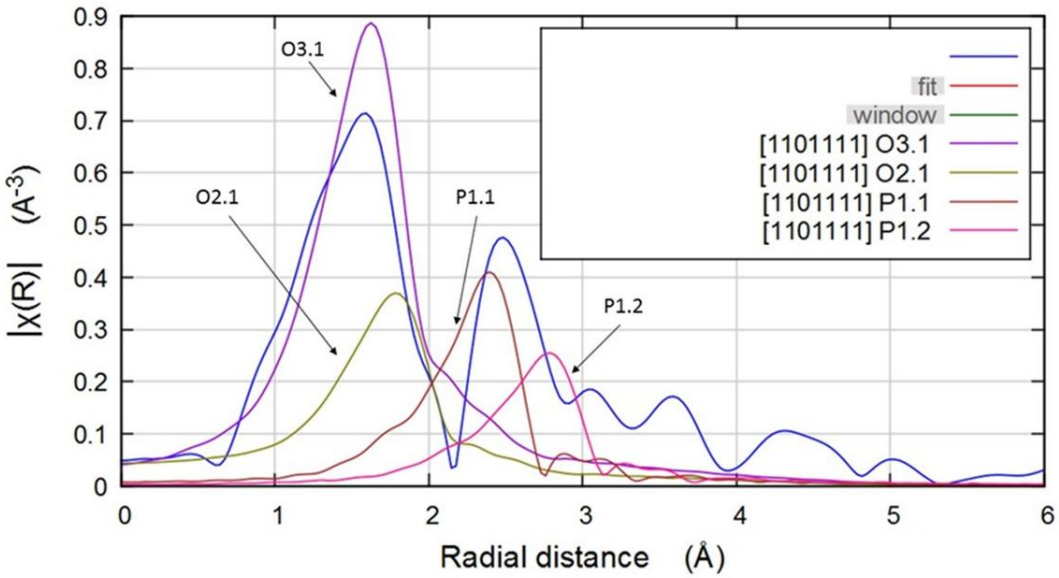


Gambar 4.14. Skema sederhana hamburan EXAFS (A adalah atom penyerap, B dan C adalah atom-atom penghambur, garis melingkar menunjukkan gelombang fotoelektron, dan garis melingkar putus-putus adalah gelombang hamburan balik).

Sebelum analisis EXAFS lebih lanjut, diperlukan mengamati struktur kristal referensi LFP pada Gambar 4.15 sehingga diketahui bahwa tetangga terdekat dari atom Fe adalah atom O dengan atom Fe dikelilingi oleh 6 atom O (oktahedral), sesuai dengan literatur (Minicucci dkk., 2017). Berdasarkan data COD 1101111, jarak atom tetangga Fe-O3.1, Fe-O2.1, Fe-P1.1, dan Fe-P1.2 sebesar 2,08572 Å; 2,13026 Å; 2,85565 Å; dan 3,23263 Å secara berturut-turut dan bilangan koordinasinya (*CN*, *coordination number*) adalah 2, 1, 1, dan 1. Untuk menganalisis EXAFS, data CIF dikonversi dalam bentuk "*feff.inp*" menggunakan perangkat lunak *Artermis* (Ravel and Newville, 2005). Untuk mengkonfirmasi kemungkinan keberadaan posisi atom tetangga terdekat dapat dilakukan berdasarkan spektrum *R-space*, yang ditunjukkan pada Gambar 4.16. Berdasarkan Gambar tersebut, atom O merupakan tetangga pertama dari atom penyerap dengan puncak-puncak Fe-O3.1 dan Fe.O2.1 berada posisi yang berimpit yang menandakan bahwa atom-atom tersebut memiliki jarak yang hampir sama. Atom tetangga kedua adalah atom P dengan Fe-P1.1 dan Fe-P1.2 berada pada puncak yang sama, namun posisi Fe-P1.1 berada pada tepi kiri sedangan posisi Fe-P1.2 berada pada tepi kanan dari puncak kedua. Hasil ini menunjukkan bahwa jaraknya sedikit berbeda. Dalam analisis LFP variasi doping, *CN* dianalisis dengan asumsi Fe^{2+} dan Cu^{2+} sehingga *CN* tetap.



Gambar 4.15 Simulasi struktur kristal LFP referensi menggunakan perangkat lunak *Diamond.*



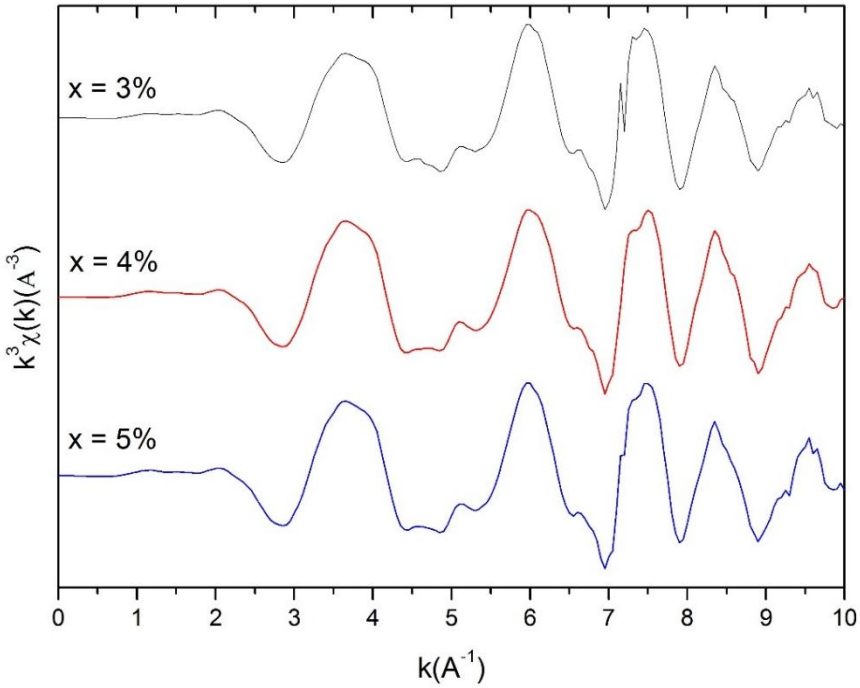
Gambar 4.16 Posisi atom Fe-O dan Fe-P berdasarkan *database* EXAFS pada ruang R (*R-space*) menggunakan perangkat lunak *Artermis* pada sampel $LiFePO_4$.

Gambar 4.17 menunjukkan hasil Transformasi Fourier *background-substract* k^3*-weighted* [$k^3\chi(k)$] yang dapat digunakan untuk menentukan fungsi struktur radial (Deb dkk., 2004). Penghalusan sangat akurat pada data EXAFS diperoleh atom-atom hingga *shell* tetangga ke tiga (*third-neighbor shell*), yaitu sebesar ~4 Å. Namun, hasil analisis yang telah dilaporkan oleh (Minicucci dkk., 2017) bahwa kontribusi tetangga ketiga relatif lemah sehingga hanya menganalisa tetangga kedua dengan jarak ~ 3,5 Å. Berdasarkan Gambar 4.17, diketahui bahwa atom tetangga pertama dan kedua adalah oksigen dan fosfor. *Shell* tetangga pertama disusun oleh 6 atom oksigen dalam

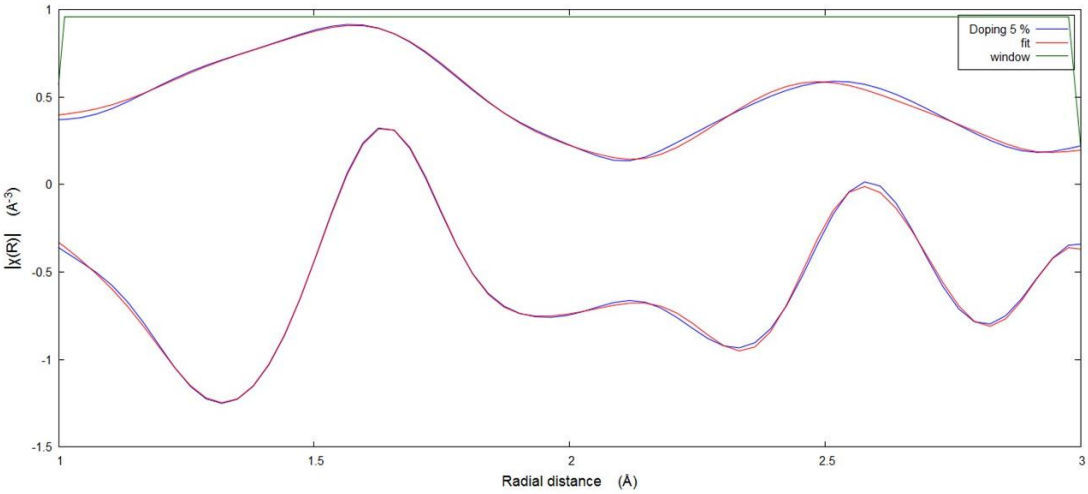
konfigurasi oktahedral, dan *shell* tetangga kedua disusun oleh 5 atom P (Minicucci dkk., 2017).

Gambar 4.18 menunjukkan grafik hasil *fitting* EXAFS Fe K-*edge* untuk sampel $LiFe_{0,95}Cu_{0,05}PO_4$. Garis berwarna merah merupakan data *fitting* dari teori dan berwarna biru merupakan data eksperimen. Pada Gambar 4.18 menunjukkan bahwa data teori dan eksperimen telah sesuai. Parameter-parameter kualitas kecocokan EXAFS, yaitu nilai *R-factor* kurang dari 2%, ΔR (Å) kurang dari 0,5; σ^2 kurang dari 0,02; SO^2 pada rentang 0,7-1,1 dan nilai ΔE_0 dalam rentang ± 10 eV. Dari hasil analisis tersebut, diperoleh bahwa nilai *R-factor* kurang dari 2%, σ^2 kurang dari 0,02; ΔR (Å) kurang dari 0,5; ΔE_0 sebesar 0,852 eV sehingga dengan nilai-nilai parameter tersebut *fitting* data EXAFS yang telah dilakukan dapat dikatakan baik. Dari analisis tersebut dihasilkan nilai jarak antar atom (*R*), dan *Debye-Waller factor* (σ^2) ditunjukkan pada Tabel 4.7, yang juga menunjukkan bahwa akibat penambahan doping menyebabkan adanya distorsi lebih memanjang, baik pada tetangga pertama (Fe-O) pada situs oktahedral maupun tetangga kedua (Fe-P). Di antara keduanya, efek distorsi oleh Fe-O lebih mendominasi jika dibandingkan Fe-P yang juga dibuktikan oleh (Minicucci dkk., 2017), melalui pendopingan Ni pada material $LiFePO_4$. Selain itu, Tabassam dkk., (2012) melaporkan efek doping Ni pada $LiFePO_4$ (substitusi Ni pada Fe), yang mana Ni memiliki jari-jari atomik lebih kecil dibandingkan Fe, menyebabkan situs Fe-O oktahedral mengalami distorsi lebih memendek. Jarak antar atomik antara Fe-O menurun seiiring dengan penambahan dopan Ni, yaitu dari 2,14 Å menjadi 2,11 Å. Sementara itu, pada penelitian ini menggunakan doping Cu yang memiliki jari-jari atomik lebih besar dibanding Fe sehingga diperoleh efek distorsi, yaitu nilai *R* relatif semakin memanjang seiring diberi penambahan doping. Jarak antar atom antara Fe-O2.1 memanjang seiiring dengan penambahan dopan 3, 4, dan 5% at. Cu, yaitu dari 2,24646; 2,28497; dan 2,29778 Å, secara berturut-turut, dan jarak antar atom Fe-O3.1 memanjang seiring dengan penambahan dopan sebesar 2,08961; 2,09035; dan 2,10618 Å, secara berturut-turut. Pemanjangan jarak antar atom tersebut disebabkan karena substitusi ion Cu pada material $LiFePO_4$ akan menurunkan interaksi dalam ikatan Cu-O dibandingkan ikatan Fe-O. Hal ini disebabkan ion doping, Cu, memiliki jari-jari yang lebih besar dibandingkan ion Fe. Hal ini juga selaras dengan yang disampaikan oleh Suasmoro (2012) yang melaporkan bahwa dopan ion Sr (jari-jarinya sebesar 1,16

nm) yang disubstitusikan ke ion Ba (jari-jarinya sebesar 1,36 nm) pada material $BaTiO_3$ menyebabkan penyusutan parameter kisi dan jarak antar atomik sehingga interaksinya lebih kuat dalam ikatan Sr-O. Hanya saja yang terjadi pada penelitian ini adalah kebalikannya, yaitu dopan berjari-jari lebih besar daripada ion asalnya.



Gambar 4.17 Spektrum EXAFS k^3-*weighted* Fe K-*edge* dari sampel $LiFePO_4$ variasi doping.



Gambar 4.18 Hasil *fitting* analisis EXAFS dari sampel $LiFePO_4$ variasi doping 5%.

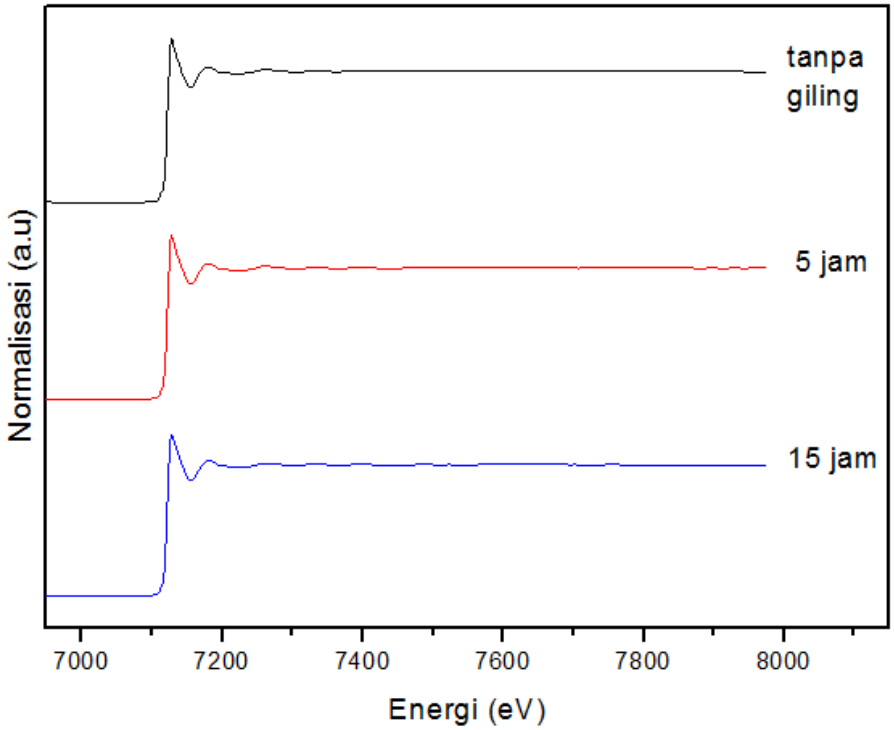
Tabel 4.7 Hasil *fitting* kurva EXAFS Fe K-edge sampel $LiFePO_4$ variasi doping

Z_a-Z_b	*CN*	R(Å)	σ^2 (Å^2)	*R-factor*
		LFCP 3%		
Fe-O3.1	2	2,08961	0,00849	
Fe-O2.1	1	2,24646	0,00941	0.0060
Fe-P1.1	1	2,83963	0,00722	
Fe-P1.2	1	3,26212	0,00390	
		LFCP 4%		
Fe-O3.1	2	2.09035	0.00898	
Fe-O2.1	1	2.28497	0.00706	0.0074
Fe-P1.1	1	2.83549	0.01001	
Fe-P1.2	1	3.25918	0.00360	
		LFCP 5%		
Fe-O3.1	2	2,10618	0,00772	
Fe-O2.1	1	2,29778	0,00712	0,0038
Fe-P1.1	1	2,83833	0,00847	
Fe-P1.2	1	3,26453	0,00381	

4.2.2.2 Analisis EXAFS $LiFePO_4$ variasi giling

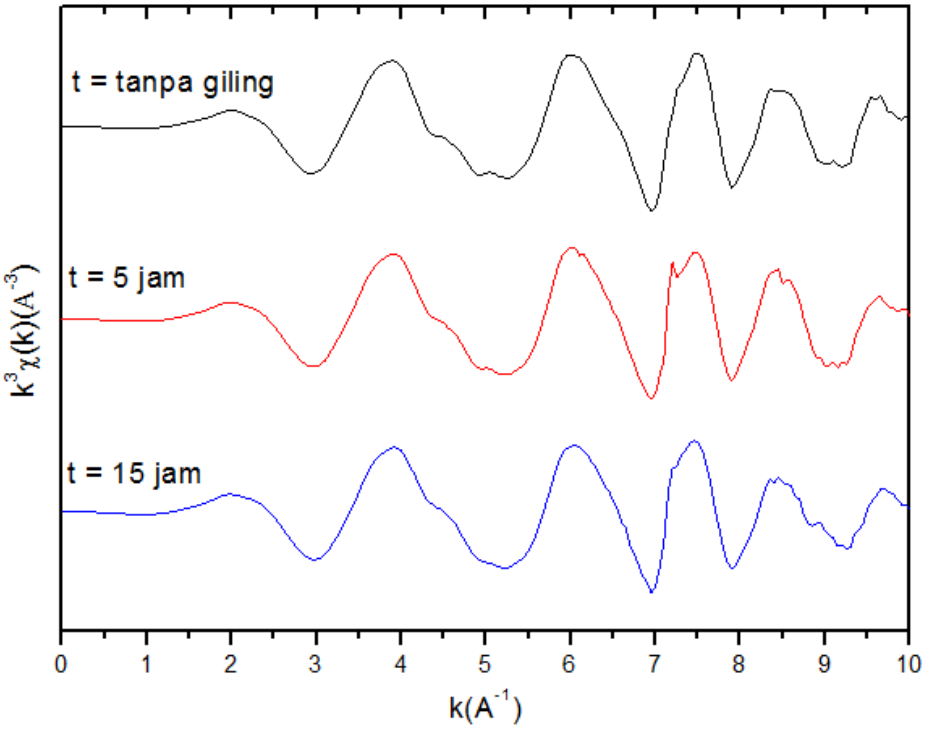
Gambar 4.18 menunjukkan hasil normalisasi data osilasi EXAFS dari sampel $LiFePO_4$ variasi giling. Selanjutnya, hasil Transformasi Fourier *background-substract* k^3*-weighted* [$k^3\chi(k)$] ditunjukkan pada Gambar 4.19.

Gambar 4.18 menunjukkan grafik hasil *fitting* EXAFS Fe K-*edge* untuk sampel $LiFePO_4$. Garis berwarna merah merupakan data *fitting* dari teori dan berwarna biru merupakan data eksperimen. Pada Gambar 4.18 menunjukkan bahwa data teori dan eksperimen telah sesuai. Parameter-parameter kualitas kecocokan EXAFS, yaitu nilai *R-factor* kurang dari 2%, ΔR (Å) kurang dari 0,5; σ^2 kurang dari 0,02; SO^2 pada rentang 0,7-1,1 dan nilai ΔE_0 dalam rentang ± 10 eV. Dari hasil analisis tersebut, diperoleh bahwa nilai *R-factor* kurang dari 2% ; ΔR (Å) kurang dari 0,5; ΔE_0 sebesar 0,852 eV, dan SO^2 sebesar 1,056 sehingga dengan nilai-nilai parameter tersebut *fitting* data EXAFS yang telah dilakukan dapat dikatakan baik. Dari analisis tersebut dihasilkan nilai jarak antar atom (*R*), dan *Debye-Waller factor* (σ^2) ditunjukkan pada Tabel 4.7.

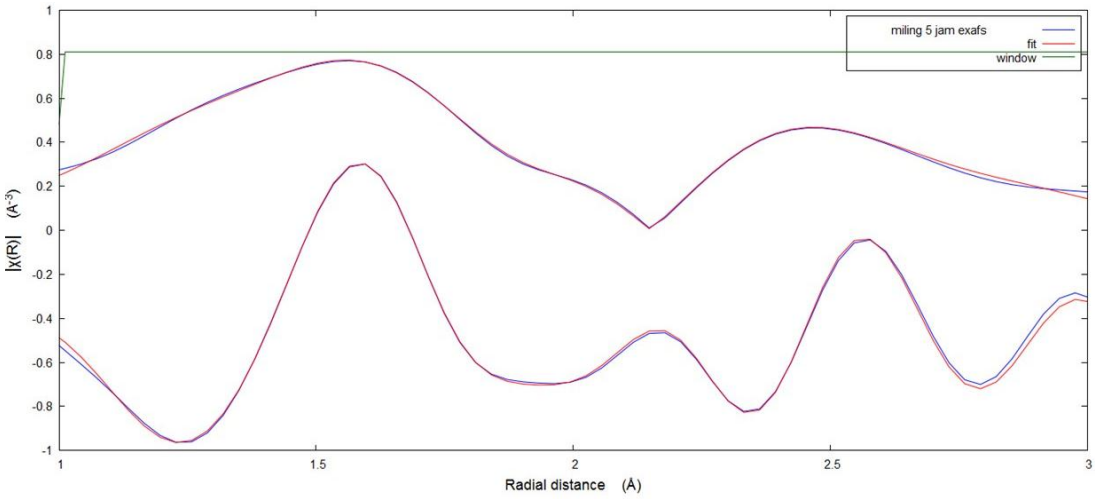


Gambar 4.19 Normalisasi EXAFS Fe K-edge LFP variasi penggilingan.

Hasil *Fitting* data EXAFS seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.19 menghasilkan beberapa informasi seperti yang terdapat pada Tabel 4.8. berdasarkan analisis sebelumnya menggunakan XANES bahwa yang menjadi atom *absorber* (penyerap) adalah Fe^{2+}. Pada struktur $LiFePO_4$ ortorombik, atom Fe^{2+} berada pada situs oktahedral seperti yang terlihat pada Gambar 4.13. Berdasarkan analisis EXAFS terdapat pengaruh penggiliingan, yaitu jarak Fe-O3.1 semakin lama penggilingan semakin mengecil. Pengaruh giling yang sangat signifikan terlihat pada Fe-O3.1, yaitu dari 1,99472 Å setelah penggilingan menjadi 1,59849 Å. Berdasarkan hasil penghalusan menggunakan perangkat lunak *Rietica* mengindikasikan bahwa terjadi penyusutan panjang pada parameter kisi b sehingga dimungkinkan perubahan yang sangat signifikan hanya pada arah jarak antar atomik Fe-O3.1.



Gambar 4.20 Spektrum EXAFS *k*^{3}*-weighted* Fe K-*edge* dari sampel $LiFePO_4$ variasi giling.



Gambar 4.21 Hasil *fitting* analisis EXAFS dari sampel $LiFePO_4$ variasi giling 5 jam.

Tabel 4.8 Hasil *fitting* kurva EXAFS Fe K-edge sampel LFP, LFP penggilingan, dan LFCP

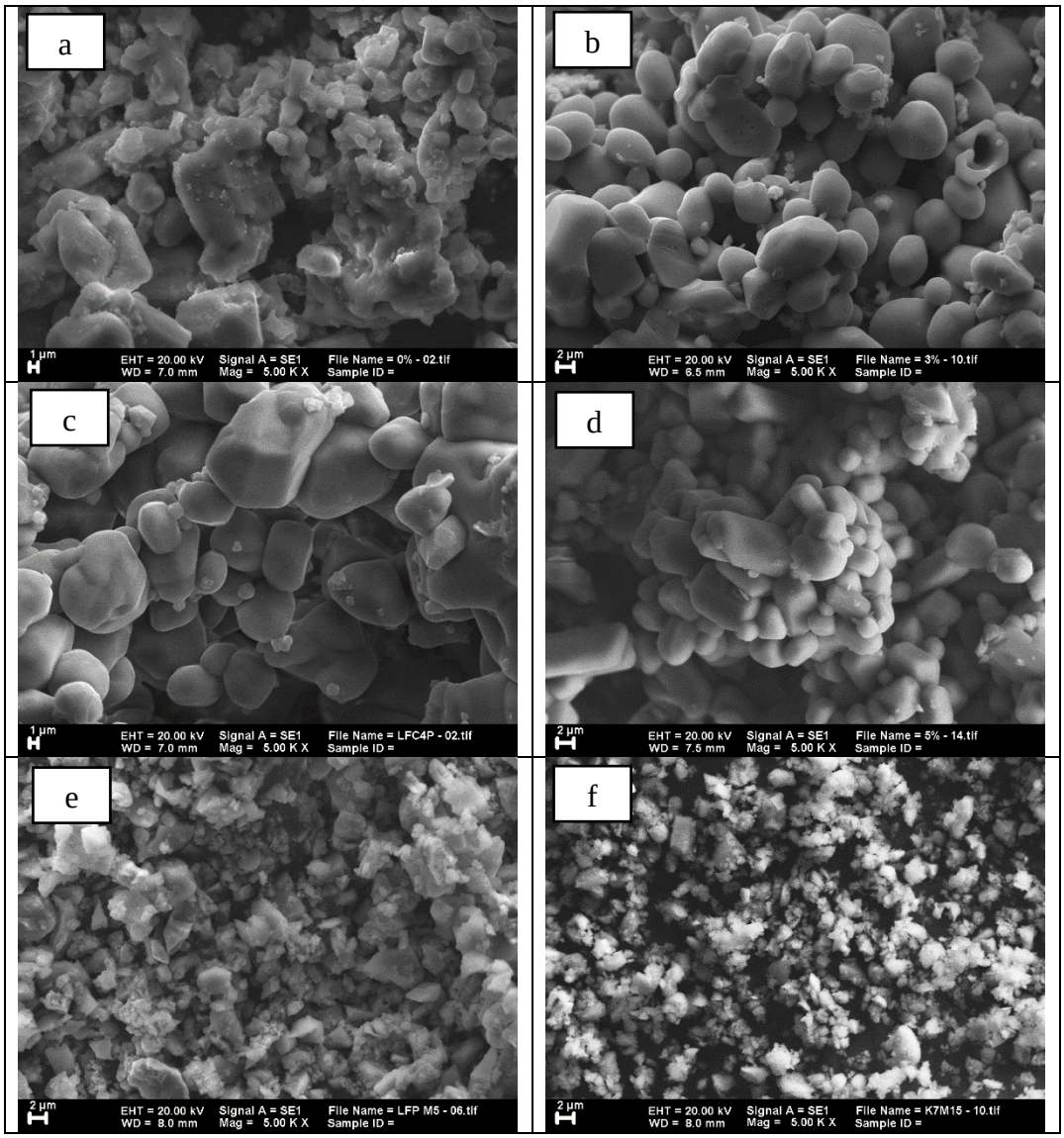
Z_a-Z_b	*CN*	*r*(Å)	σ^2 (Å²)	*R-factor*
LFP tanpa giling				
Fe-O3.1	2	1,99472	0,00897	
Fe-O2.1	1	2,08250	0,00116	0,0183
Fe-P1.1	1	2,83135	0,00362	
Fe-P1.2	1	3,25810	0,00180	
LFP Giling 5 jam				
Fe-O3.1	2	1,62025	0,04432	
Fe-O2.1	1	2,06111	0,00093	
Fe-P1.1	1	2,85450	0,00217	0,0134
Fe-P1.2	1	3,28745	0,00171	
LFP Giling 15 jam				
Fe-O3.1	2	1,59849	0,04546	
Fe-O2.1	1	2,05517	0,00427	0,0153
Fe-P1.1	1	2,85300	0,00212	
Fe-P1.2	1	3,28633	0,00357	

4.3.2 Analisis SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

Morfologi LFP dengan variasi doping dan penggilingan dikarakterisasi menggunakan SEM dengan perbesaran 5.000× seperti terlihat pada Gambar 4.21. Dari morfologi permukaan untuk LFP tanpa perlakuan doping maupun penggilingan (a) terlihat butir-butir tidak homogen, beraglomerasi dengan satu sama lainnya, dan tidak terlihat jelas batas butir (*grain*) antara satu dan yang lainnya. Bentuk dan ukuran butir untuk variasi doping 3% dan 4% (b dan c) terlihat bulat besar-besar, tidak homogen, beraglomerasi dan terlihat jelas batas butirnya antara satu dan yang lainnya. Sedangkan untuk variasi doping 5% (d), ukuran butir untuk sampel doping 5% lebih kecil dibandingkan doping 3 dan 4% dengan bentuk bervariasi antara bulat kecil dan memanjang. Hasil pengamatan morfologi ini bersesuaian dengan literatur (Muruganantham dkk., 2017), yaitu bahwa untuk sampel doping, bentuk butirnya adalah bulat (*spherical*) dan batang (*rod*). Pada variasi penggilingan 5 dan 10 jam (e dan f) terlihat bahwa ukuran butir lebih seragam, berukuran kecil seperti serpihan (*flake-like*).

Dari Gambar 4.20 (e) dan (f) dapat disimpulkan bahwa semakin lama waktu penggilingan, ukuran butir serbuk LFP cenderung semakin mengecil. Ukuran butir

LFP akibat penggilingan sangat jelas berbeda dibandingkan dengan partikel LFP tanpa perlakuan penggilingan. Hasil pengamatan mikrostruktur dengan SEM ini bersesuaian dengan hasil analisis ukuran kristal dengan XRD.



Gambar 4.22 Hasil SEM untuk material a). LFP, b) LFCP 3%, c) LFCP 4%, d) LFCP 5%, e) LFP penggilingan 5 jam, dan f) LFP 15 jam

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

BAB 5
KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, didapatkan beberapa kesimpulan yang menjadi tujuan dari penelitian ini, yaitu:

1. Sintesis LFP dengan *dissolution method* menghasilkan fasa dominan $LiFePO_4$ olivine baik diberi dopan ataupun digiling,
2. Penggilingan menyebabkan ukuran kristal menurut XRD mengecil (sebelum penggilingan sebesar 167 nm dan setelah penggilingan 15 jam sebesar 62 nm),
3. Penambahan dopan Cu (3, 4, dan 5 %) menyebabkan semakin besar volume selnya.
4. Analisis data XANES menunjukkan bahwa pengaruh dopan Cu dan penggilingan tidak mengubah *oxidation state* (Fe^{2+}) pada sistem LFP.
5. Analisis data EXAFS menunjukkan bahwa penambahan dopan menyebabkan distorsi memanjang pada Fe oktahedron, dan penggilingan menyebabkan penyusutan jarak antar atom (*R*) pada Fe-O3.1 sebesar ±19%.

5.2 Saran

Peneliti menyadari bahwa diperlukan pengujian XAS dengan menggunakan *absorber* Cu untuk mengetahui bilangan oksidasi dari Cu karena Cu merupakan unsur multivalen. Penelitian ini masih belum cukup untuk menjelaskan pengaruh dopan Cu dan penggilingan terhadap hasil analisis yang mendalam terkait data EXAFS untuk dapat menjelaskan hubungan hasil parameter-parameter EXAFS terhadap sifat fisisnya, yaitu sifat listrik $LiFePO_4$. Bahan LFP merupakan bahan katoda pada baterai sehingga sangat diperlukan untuk mengetahui hasil uji CV, CD, dan EIS.

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

DAFTAR PUSTAKA

Aflahannisa, A., Astuti, A., 2016. Sintesis Nanokomposit Karbon-TiO_2 sebagai Anoda Baterai Lithium. J. Fis. Unand 5, 357–363.

Berlier, G., Spoto, G., Fisicaro, P., Bordiga, S., Zecchina, A., Giamello, E., Lamberti, C., 2002. Co-ordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-silicalite upon template removal, activation and interaction with N_2O: an in situ X-ray absorption study. Microchem. J. 71, 101–116. https://doi.org/10.1016/S0026-265X(02)00003-6

Biyik, S., Aydin, M., 2015. The Effect of Milling Speed on Particle Size and Morphology of $Cu_{25}W$ Composite Powder. Acta Phys. Pol. A 127, 1255–1260. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.1255

Chen, L., 2018. Study on Highly Compacted $LiFePO_4$/C Cathode Materials for High-performance 18650 Li-ion Batteries. Int. J. Electrochem. Sci. 5413–5424. https://doi.org/10.20964/2018.06.21

Chen, W., Schoenitz, M., Ward, T., Dave, R.N., Dreizin, E.L., 2005. Numerical simulation of mechanical alloying in a shaker mill by discrete element method. KONA Powder Part. J. 23, 152–162.

Deb, A., Bergmann, U., Cairns, E.J., Cramer, S.P., 2004. Structural Investigations of $LiFePO_4$ Electrodes by Fe X-ray Absorption Spectroscopy. J. Phys. Chem. B 108, 7046–7051. https://doi.org/10.1021/jp036361t

Feng, W., Cao, Y., Zhao, X., Gang, J., Su, W., 2017. Effect of Carbon Nanotubes on the Electrochemical Performance of $LiFePO_4$ Particles in Lithium Ion Batteries. Int J Electrochem Sci 12, 5200.

Gaur, A., Shrivastava, B.D., Nigam, H.L., 2013. X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectroscopy–A Review. Proc. Indian Natl. Sci. Acad. 79, 921–966.

Giorgetti, M., Stievano, L., 2017. X-Ray Absorption Spectroscopy Study of Battery Materials, in: Khodaei, M., Petaccia, L. (Eds.), X-Ray Characterization of Nanostructured Energy Materials by Synchrotron Radiation. InTech.

Guo, B., Ruan, H., Zheng, C., Fei, H., Wei, M., 2013. Hierarchical $LiFePO_4$ with a controllable growth of the (010) facet for lithium-ion batteries. Sci. Rep. 3. https://doi.org/10.1038/srep02788

Hariyanto, H., Baqiya, M.A., Darminto, D., 2012. Efek Doping Ni dalam Sintesis Material Multiferroik $BiFeO_3$ Berbasis Pasir Besi Dengan Metode Kopresipitasi. J. Sains Dan Seni ITS 1, B87–B90.

Hausbrand, R., Cherkashinin, G., Ehrenberg, H., Gröting, M., Albe, K., Hess, C., Jaegermann, W., 2015. Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches. Mater. Sci. Eng. B 192, 3–25. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.014

Heelan, J., Gratz, E., Zheng, Z., Wang, Q., Chen, M., Apelian, D., Wang, Y., 2016. Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes. JOM 68, 2632–2638. https://doi.org/10.1007/s11837-016-1994-y

Higuchi, M., Katayama, K., Azuma, Y., Yukawa, M., Suhara, M., 2003. Synthesis of $LiFePO_4$ cathode material by microwave processing. J. Power Sources 119–121, 258–261. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00243-X

Kanagaraj, A.B., Al Shibli, H., Alkindi, T.S., Susantyoko, R.A., An, B.H., AlMheiri, S., AlDahmani, S., Fadaq, H., Choi, D.S., 2018. Hydrothermal synthesis of $LiFePO_4$ micro-particles for fabrication of cathode materials based on $LiFePO_4$/carbon nanotubes nanocomposites for Li-ion batteries. Ionics. https://doi.org/10.1007/s11581-018-2662-8

Kisi, E. H, 1994. Rietveld Analysis of Powder Pattern. Materials Forum.

Kosasih, A.N., Zainuri, M., 2012. Sintesis dan Karakterisasi Sifat Magnetik Serbuk Barium M-Heksaferrit dengan Doping Ion Zn pada Variasi Temperatur Rendah. J. Sains Dan Seni ITS 1, B52–B54.

Li, S., Yan, W., Zhang, W., 2009. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. Green Chem. 11, 1618. https://doi.org/10.1039/b913056j

Lu, L., 2004. Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper. Science 304, 422–426. https://doi.org/10.1126/science.1092905

Marfuatun, 2011. Membran Elektrolit untuk Aplikasi Baterai Ion Lithium. Pros. Semin. Nas. Penelit. Pendidik. dan Penerapan MIPA Fak. MIPA Univ. Negeri Yogyak. K183–K188.

Matula, R.A., 1979. Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver. J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 1147–1298.

Maxisch, T., Ceder, G., 2006. Elastic properties of olivine $LiFePO_4$ from first principles. Phys. Rev. B 73. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.174112

Minicucci, M., Tabassam, L., Natali, R., Mancini, G., Rezvani, S.J., Di Cicco, A., 2017. Double-edge X-ray absorption study of $LiFe_{1-x}Ni_xPO_4$ cathode materials. J. Mater. Sci. 52, 4886–4893. https://doi.org/10.1007/s10853-016-0723-9

Muchlis, K., 2017. Analisis Struktur Kristal Dan Struktur Lokal Menggunakan Data Wide Angle X-Ray Scattering (WAXS) Dan X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) Sinkrotron. Surabaya Inst. Teknol. Sepuluh Nop.

Muruganantham, R., Sivakumar, M., Subadevi, R., Liu, W.-R., 2017. Studies on Chemical and Physical Properties of LiFeMPO4 (M= Cu, La) by Polyol Route. World 2, 7–12.

Musyarofah, Lestari, N.D., Nurlaila, R., Muwwaqor, N.F., Triwikantoro, Pratapa, S., 2018. Synthesis of high-purity zircon, zirconia, and silica nanopowders from local zircon sand. Ceram. Int. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.152

Nalwa, H.S. (Ed.), 2004. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. v. 1-10. American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, Calif.

Negara, V.S.I., 2017. Struktur Kristal dan Struktur Lokal Serbuk $LiFePO_4$ Hasil Sintesis Metode Sol Gel. Inst. Teknol. Sepuluh Nop. Surabaya.

Ni, J.F., Zhou, H.H., Chen, J.T., Zhang, X.X., 2005. $LiFePO_4$ doped with ions prepared by co-precipitation method. Mater. Lett. 59, 2361–2365. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.080

Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T., Yushin, G., 2015. Li-ion battery materials: present and future. Mater. Today 18, 252–264.

Okada, Shigeto, Shoichiro Sawa, Minato Egashira, Jun-ichi Yamaki, Mitsuharu Tabuchi, Hiroyuki Kageyama, Tokuzo Konishi, Akira Yoshino, 2001. Cathode Properties of Phospho-Olivine $LiMPO_4$ for Lithium Secondary Batteries. J. Power Sources Proc. 10th Int. Meet. Lithium Batter. 97–98, 430–432. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00631-0

Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Goodenough, J.B., 1997. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. J. Electrochem. Soc. 144, 1188–1194.

Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K.B., Carretero-González, J., Rojo, T., 2012. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. Energy Environ. Sci. 5, 5884. https://doi.org/10.1039/c2ee02781j

Pileni, M.-P., 2017. Impact of the Metallic Crystalline Structure on the Properties of Nanocrystals and Their Mesoscopic Assemblies. Acc. Chem. Res. 50, 1946–1955. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00093

Prihandoko, B., Sardjono, P., Zulfia, A., Waskitoaji, W., 2014. The Phase Transformation on LTAP Composite Development on Sodium Lime Silica Glass Matrices with Sintering Above Glass Transition, in: Proceeding of the 6 Th National Seminar on Neutron and X-Ray Scattering.

Prince, A.A.M., Mylswamy, S., Chan, T.S., Liu, R.S., Hannoyer, B., Jean, M., Shen, C.H., Huang, S.M., Lee, J.F., Wang, G.X., 2004. Investigation of Fe valence in $LiFePO_4$ by Mössbauer and XANES spectroscopic techniques. Solid State Commun. 132, 455–458. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.08.027

Ravel, B., Newville, M., 2005. *ATHENA* , *ARTEMIS* , *HEPHAESTUS* : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. J. Synchrotron Radiat. 12, 537–541. https://doi.org/10.1107/S0909049505012719

Rehr, J.J., Albers, R.C., 2000. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. Rev. Mod. Phys. 72, 621.

Rosaiah, P., Hussain, O.M., Zhu, J., Qiu, Y., 2017. Spectroscopic and Electrochemical Properties of Lithium-Rich LiFePO4 Cathode Synthesized by Solid-State Reaction. J. Electron. Mater. 46, 4865–4874. https://doi.org/10.1007/s11664-017-5474-0

Salah, A.A., Mauger, A., Julien, C.M., Gendron, F., 2006. Nano-sized impurity phases in relation to the mode of preparation of $LiFePO_4$. Mater. Sci. Eng. B 129, 232–244. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.01.022

Sarimai, S., Ratnawulan, R., Ramli, R., Fauzi, A., 2018. Effect Of Milling Time on Particle Size of Forsterite (Mg_2SiO_4) from South *Solok* District. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 335, 12004. https://doi.org/10.1088/1757-899X/335/1/012004

Sayers, D.E., Stern, E.A., Lytle, F.W., 1971. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray—absorption fine structure. Phys. Rev. Lett. 27, 1204.

Shrivastava, B.D., 2012. X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy using synchrotron radiation. J. Phys. Conf. Ser. 365, 12002. https://doi.org/10.1088/1742-6596/365/1/012002

Singhal, S., Kaur, J., Namgyal, T., Sharma, R., 2012. Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties. Phys. B Condens. Matter 407, 1223–1226. https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.01.103

Suasmoro, 2012. Feroelektrik Barium Stronsium Titanat ($Ba_{1-x}SrTiO_3$) Struktur, Synthesis, Karakteristik Elektrik. ITS Press, Surabaya.

Subhan, A., 2011. Fabrikasi dan Karakterisasi $Li_4Ti_5O_{12}$ untuk Bahan Anoda Baterai Lithium Keramik. Tugas Akhir Fak. Tek. Dep. Tek. Metal. dan Mater. Program Studi Magister Ilmu Bahan.

Tabassam, L., Giuli, G., Moretti, A., Nobili, F., Marassi, R., Minicucci, M., Gunnella, R., Olivi, L., Di Cicco, A., 2012. Structural study of $LiFePO_4$–$LiNiPO_4$ solid solutions. J. Power Sources 213, 287–295. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.036

Wang, G.X., Bewlay, S., Needham, S.A., Liu, H.K., Liu, R.S., Drozd, V.A., Lee, J.-F., Chen, J.M., 2006. Synthesis and Characterization of $LiFePO_4$ and $LiTi_{0.01}Fe_{0.99}PO_4$ Cathode Materials. J. Electrochem. Soc. 153, A25. https://doi.org/10.1149/1.2128766

Wang, J., Sun, X., 2012. Understanding and recent development of carbon coating on $LiFePO_4$ cathode materials for lithium-ion batteries. Energy Env. Sci 5, 5163–5185. https://doi.org/10.1039/C1EE01263K

Wu, B., Ren, Y., Li, N., 2011. $LiFePO_4$ cathode material, in: Electric Vehicles-The Benefits and Barriers. InTech.

Wu, Y.-J., Gu, Y.-J., Chen, Y.-B., Liu, H.-Q., Liu, C.-Q., 2018. Effect of lithium phosphate on the structural and electrochemical performance of nanocrystalline $LiFePO_4$ cathode material with iron defects. Int. J. Hydrog. Energy 43, 2050–2056. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.061

Yang, W., Zhuang, Z., Chen, X., Zou, M., Zhao, G., Feng, Q., Li, J., Lin, Y., Huang, Z., 2015. A simple and novel Si surface modification on $LiFePO_4$@C electrode and its suppression of degradation of lithium ion batteries. Appl. Surf. Sci. 359, 875–882. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.224

Yano, J., Yachandra, V.K., 2009. X-ray absorption spectroscopy. Photosynth. Res. 102, 241–254. https://doi.org/10.1007/s11120-009-9473-8

Yuniarti, E., Triwibowo, J., Suharyadi, E., 2015. Pengaruh pH, Suhu dan Waktu pada Sintesis $LiFePO_4$/C dengan Metode Sol-Gel Sebagai Material Katoda untuk Baterai Sekunder Lithium. Berk. Ilm. MIPA 23.

Zhang, Y., Xin, P., Yao, Q., 2018. Electrochemical performance of $LiFePO_4$/C synthesized by sol-gel method as cathode for aqueous lithium ion batteries. J. Alloys Compd. 741, 404–408. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.083

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

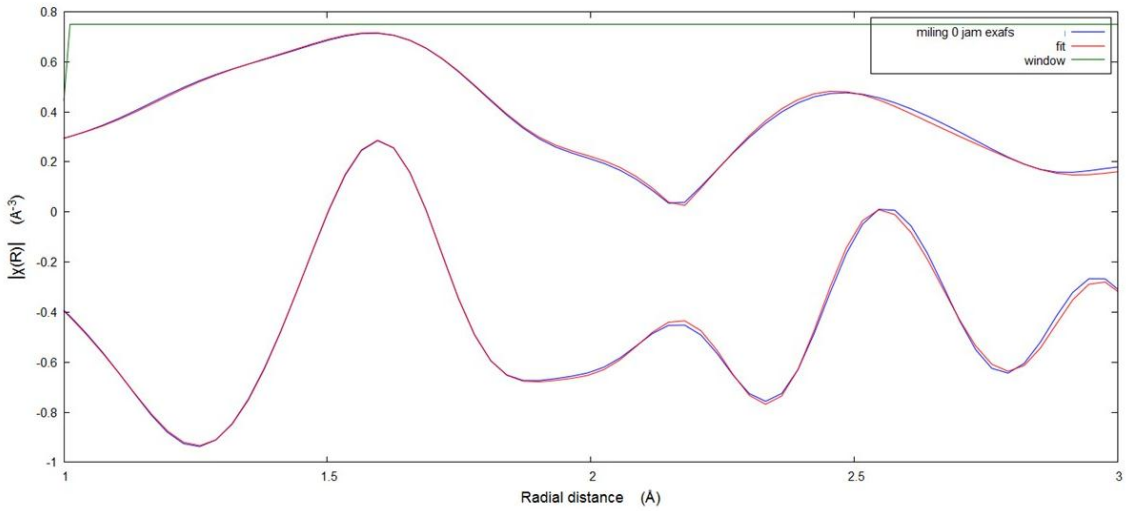
LAMPIRAN A

1. Data COD untuk fasa $LiFePO_4$ olivine

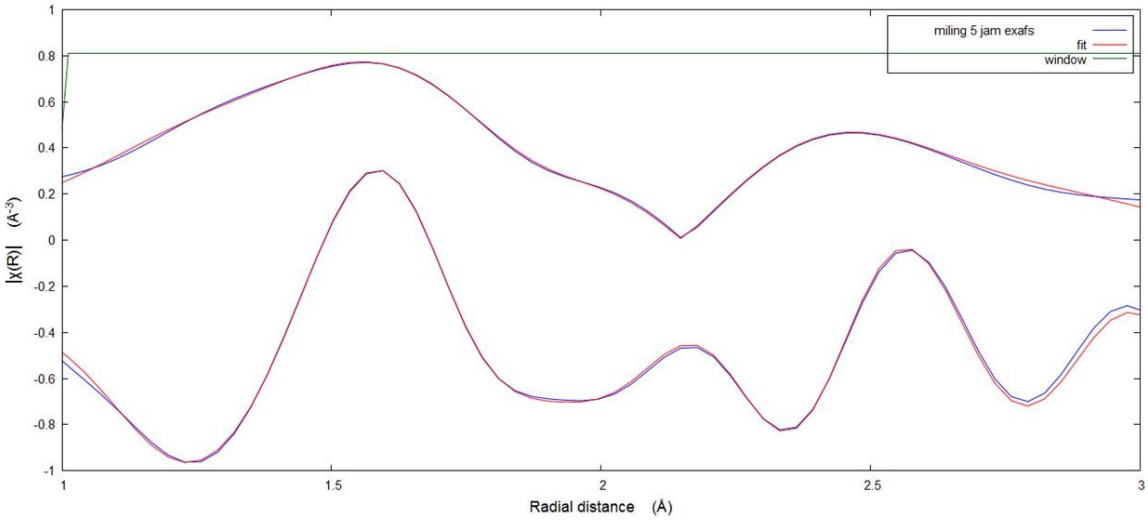
```
data_1101111
_audit_creation_method  'Created with CONVERT.DLL (www.crystalimpact.com)'
_audit_creation_date        2017-07-05
_audit_update_record        2017-07-05
_publ_author_name           'MAUD, software'
_chemical_formula_sum  'Fe Li O4 P'
_chemical_name_common;
Lithium Iron Phosphate(V)
;
_cell_length_a    10.3328(3)
_cell_length_b     6.0043(2)
_cell_length_c     4.6977(2)
_cell_angle_alpha           90.000
_cell_angle_beta90.000
_cell_angle_gamma           90.000
_cell_volume      291.5(0)
_cell_formula_units_Z     4
_symmetry_int_tables_number     62
_symmetry_space_group_name_H-M        'P n m a'
_symmetry_space_group_name_Hall         '-P_2ac_2n'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_attached_hydrogens
_atom_site_calc_flag
_atom_site_thermal_displace_type
_atom_site_u_iso_or_equiv
Fe1 Fe+0  0.2816(2)  0.2500  0.975(7)  1.000 4 c ? d ? ?
Li1 Li+0  0.0000  0.0000  0.0000  1.000 4 a ? d ? ?
P1 P  0.0948(5)  0.2500  0.423(1)  1.000 4 c ? d ? ?
O1 O+0  0.094(1)  0.2500  0.741(2)  1.000 4 c ? d ? ?
O2 O+0  0.453(1)  0.2500  0.227(2)  1.000 4 c ? d ? ?
O3 O+0  0.1613(8)  0.047(1)  0.282(1)  1.000 8 d ? d ? ?
```

LAMPIRAN B

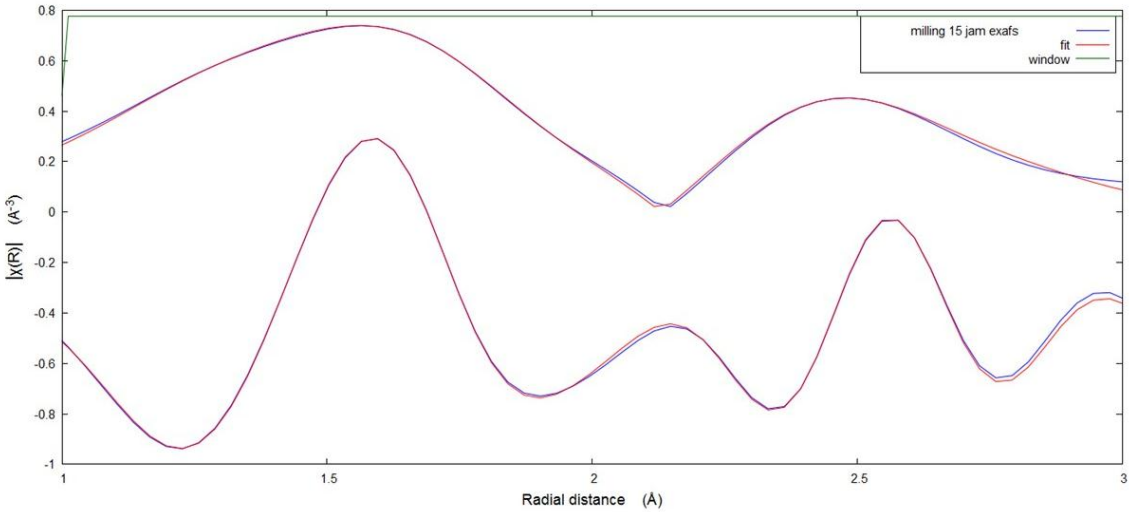
1. Fitting EXAFS sampel pembanding (tanpa doping dan tanpa giling)



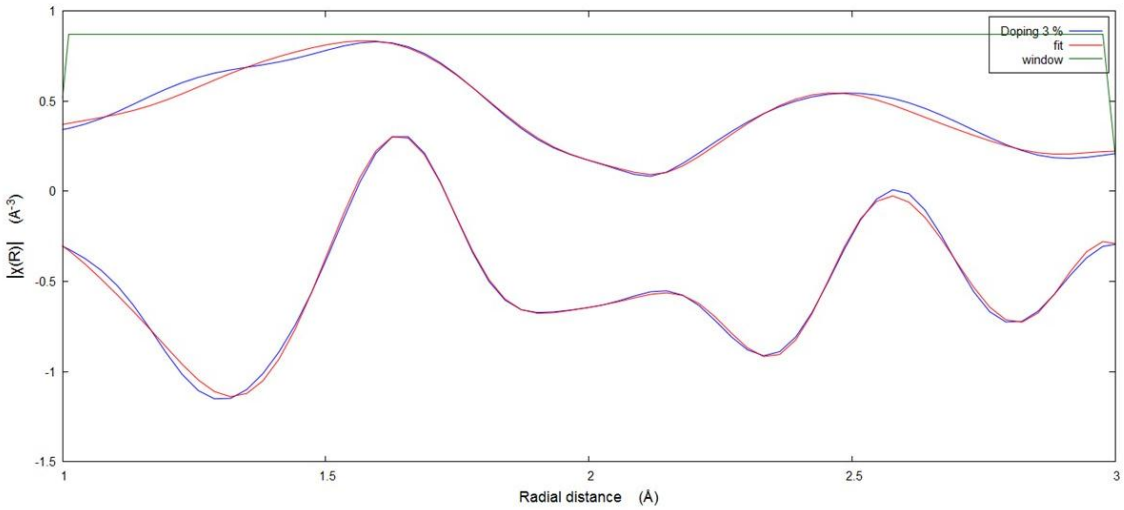
2. Fitting EXAFS sampel giling 5 jam



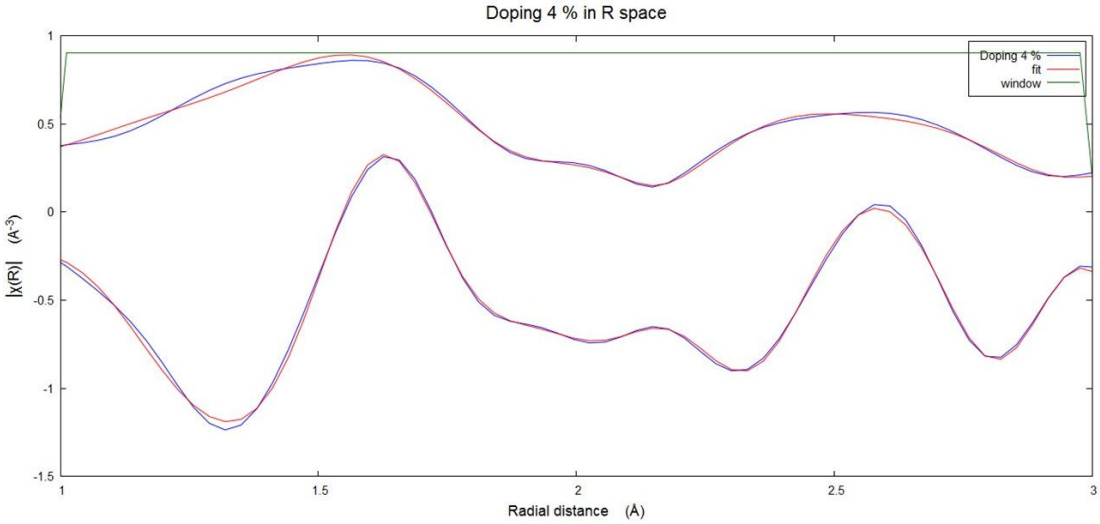
3. Fitting EXAFS sampel giling 15 jam



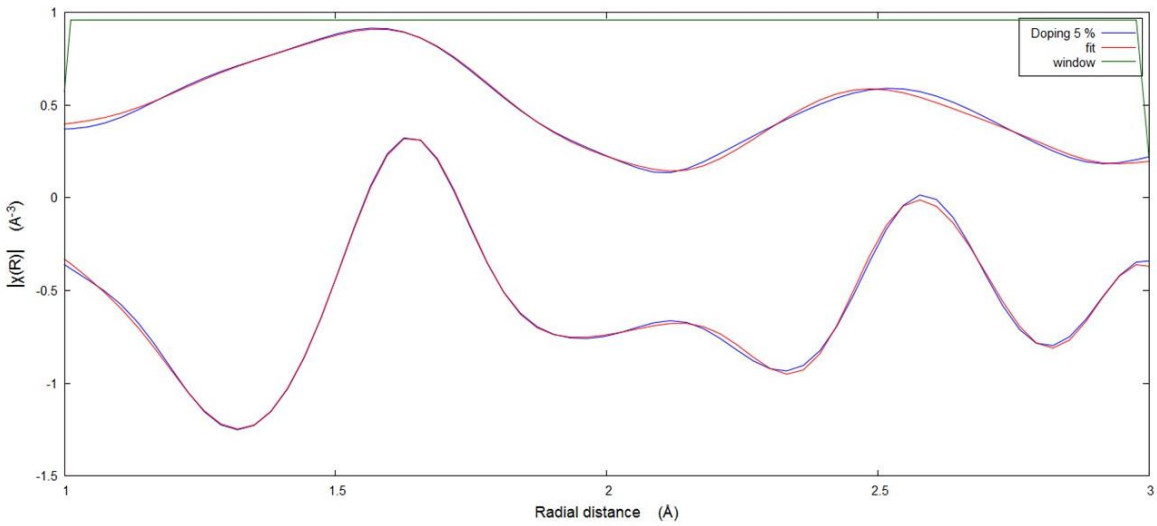
4. Fitting EXAFS sampel LFCP 3%



5. Fitting EXAFS sampel LFCP 4%



6. Fitting EXAFS sampel LFCP 5%



BIOGRAFI PENULIS

Anisa Fitri Muyasaroh, lahir di Kediri pada tanggal 6 April 1994, anak ketiga dari Bapak Supingi (Alm.) dan Ibu Masti'anah, S.Pd.I. Riwayat pendidikan dasar ditempuh di SDN Grogol I lulus tahun 2006, dan melanjutkan sekolah tingkat pertama di SMP Negeri I Grogol lulus tahun 2009. Pendidikan tingkat atas diselesaikan di MA Negeri 3 Kediri (sekarang menjadi MAN 2 Kediri) lulus tahun 2012. Pada tahun 2012, penulis melanjutkan pendidikan perguruan tinggi di Universitas Negeri Malang mengambil program studi S1 Fisika konsentrasi bidang keahlian material dengan topik penelitian *nanomagnetic*.

Selama menjadi mahasiswa, penulis pernah mengikuti organisasi diantaranya: Anggota UKM Pramuka 04271-04272 Universitas Negeri Malang (2013-2014), anggota UKM ASC (Al-Qur'an Study Club) UM (2013-2014), Dewan Racana LITBANGTAKA UKM Pramuka UM (2014-2015), anggota Tim Soal Fisika UM (2014-2015), dan Material Science Club (MSC) Fisika UM. Selain itu penulis juga pernah menjadi Asisten Dosen praktikum Fisika Dasar 2 (2013), dan praktikum Fisika Dasar 3 (2014). Penulis juga pernah menerima dana hibah dari Dirjen Dikti pada tahun 2016 sebagai Ketua Program Kreativitas Mahasiswa Penelitian (PKM-PE) dengan judul "Fabrikasi *High Efficiency New Generation Solar Cell* Berbasis Heterostruktur *Methylammonium Lead Iodide* pada Substrat TiO_2/ITO" dan pada tahun yang sama penulis menjadi anggota PKM-PE dengan judul "Sintesis Film Hibrida Perovskite Au/$CH_3NH_3PbI_3$/ZnO/ITO sebagai Solar Sel yang murah dan Berkinerja Tinggi". Selain itu, penulis juga pernah menjadi pemakalah dalam Seminar Nasional "*Indonesian Student Conference on Science and Mathematics 2015*" di Universitas Brawijaya.

Pada tahun 2017, penulis melanjutkan studi di program Magister Fisika Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS). Di Departemen fisika ini penulis mengambil bidang minat fisika material. Selama penulis menjadi mahasiswa S2 Fisika ITS, penulis berkesempatan mengikuti "*ASEAN Workshop on X-ray Absorption Spectroscopy (AWX 2018)*" yang diadakan oleh *Synchrotron Light Research Institute* (SLRI) di Nakhon Ratchasima, Thailand, dan berkesempatan melakukan penelitian di Beam Line 8 (XAS) SLRI, Thailand pada bulan Mei 2018. Penulis juga berkesempatan mempresentasikan sebagian hasil penelitian pada "*International Conference on Condensed Matters and Advance Materials* (IC2MAM) 2018".

Akhir kata apabila ada kritik dan saran, dapat dikirimkan ke: anisa.fitri.afm@gmail.com