



SKRIPSI

**PENGGUNAAN LIMBAH PASTA BATERAI SEL
KERING SEBAGAI MATERIAL KATODA
BATERAI ION LITHIUM**

**DIAJENG AULINA SAVITRI
NRP.0121154000016**

**Dosen Pembimbing :
Suprpto, M.Si., Ph.D.
Yatim Lailun Ni'mah, M.Si., Ph.D.**

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019**

SCRIPT

**THE APPLICATION OF DRY CELL BATTERY
WASTE AS LITHIUM ION BATTERY CATHODE
MATERIAL**

**DIAJENG AULINA SAVITRI
NRP.0121154000016**

**Supervisor:
Suprpto, M.Si., Ph.D.
Yatim Lailun Ni'mah, M.Si., Ph.D.**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019**

**PENGGUNAAN LIMBAH PASTA BATERAI SEL KERING
SEBAGAI MATERIAL KATODA BATERAI ION
LITHIUM**

SKRIPSI

Disusun Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh
Gelar Sarjana Program Studi S-1
Departemen Kimia
Fakultas Sains
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Disusun Oleh:

**DIAJENG AULINA SAVITRI
NRP.0121154000016**

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019**

HALAMAN PENGESAHAN

**PENGUNAAN LIMBAH PASTA BATERAI SEL
KERING SEBAGAI MATERIAL KATODA BATERAI
ION LITHIUM**

SKRIPSI

Oleh:

DIAJENG AULINA SAVITRI

0121154000016

Surabaya, 12 Juli 2019

Menyetujui,

Dosen Pembimbing 1

Dosen Pembimbing 2



Suprpto, Ph.D

NIP. 19720919 199800 1 002



Yatim Lailun Ni'mah, Ph.D

NIP. 19840524 200812 2 006

Dosen Pembimbing 3

Kepala Departemen Kimia



Achmad Subhan, M.T.

NIP. 19701109 200003 1 001



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc.

NIP. 19710616 199703 1 002

PENGGUNAAN LIMBAH PASTA BATERAI SEL KERING SEBAGAI MATERIAL KATODA BATERAI ION LITHIUM

Nama : Diajeng Aulina Savitri
NRP : 0121154000016
Jurusan : Kimia FS - ITS
Dosen Pembimbing : Suprpto, M.Si., Ph.D.
: Yatim Lailun Ni'mah, M.Si., Ph.D.

ABSTRAK

LiMn_2O_4 telah disintesis dengan metode reaksi fasa padat. Sumber Mn adalah MnO_2 yang diperoleh dari pasta baterai sel kering bekas. Optimasi pelindihan dilakukan dengan metode respons permukaan (*Response Surface Methodology (RSM)*) menggunakan desain Box-Behnken. Sumber Li yang digunakan adalah Li_2CO_3 . LiMn_2O_4 yang terbentuk digunakan sebagai material katoda pada baterai ion lithium. Kadar MnO_2 dalam limbah baterai sel kering adalah 62,82% yang didapatkan dari uji XRF. Kadar Mn tertinggi didapatkan pada sampel F yaitu sebesar 59,9766% yang diperoleh dari uji AAS, dengan $[\text{HCl}]$ 2 M, S/L 1 gram serbuk baterai di dalam 20 ml HCl dengan waktu 2 jam. Hasil uji siklik voltametri (CV) menunjukkan adanya reaksi redoks yang ditandai dengan terbentuknya dua puncak oksidasi dan reduksi, didapatkan hasil dengan nilai $E_{pa1} = 4,1$ V, $E_{pa2} = 4,3$ V, $E_{pc1} = 3,9$ V, $E_{pc2} = 4,1$ V dan $I_{pa1} = 0,3$ mA, $I_{pa2} = 0,4$ mA, $I_{pc1} = -0,4$ mA dan $I_{pc2} = -0,3$ mA. Hasil pengukuran *Charge-Discharge (CD)* memperlihatkan bahwa, LiMn_2O_4 yang telah disintesis memiliki kapasitas berturut-turut sebesar 40,27mAh/g dan 37,68 mAh/g dan 39,17 mAh/g serta 36,81 mAh/g dan nilai R_{ct} nya sebesar 250 ohm.

Kata kunci: *Baterai Ion lithium, Limbah pasta baterai sel kering, MnO_2 , Katoda dan LiMn_2O_4*

THE APPLICATION OF DRY CELL BATTERY WASTE AS LITHIUM ION BATTERY CATHODE MATERIAL

Name : Diajeng Aulina Savitri
NRP : 01211540000016
Department : Chemistry FS - ITS
Supervisor : Suprpto, M.Si., Ph.D.
: Yatim Lailun Ni'mah, M.Si., Ph.D.

ABSTRACT

LiMn_2O_4 has been synthesized by the solid state reaction method. Mn source was MnO_2 that obtained from used dry cell battery paste. Leaching optimization was done by Response Surface Methodology (RSM) using Box-Behnken design. The Li source that used research was Li_2CO_3 . LiMn_2O_4 that applied as cathode material on lithium-ion batteries. The concentration of MnO_2 in dry cell battery waste was 62.82% obtained from the XRF test. The highest Mn content was obtained in sample F which was 59.9766% obtained from the AAS test, with HCl 2 M, S/L 1 grams of battery powder in 20 ml HCl that leached for 2 hours. The CV test indicated that a redox reaction was observed by the formation of two peaks of oxidation and reduction with $E_{pa1} = 4.1$ V, $E_{pa2} = 4.3$ V, $E_{pc1} = 3.9$ V, $E_{pc2} = 4.1$ V and $I_{pa1} = 0.3$ mA, $I_{pa2} = 0.4$ mA, $I_{pc1} = -0.4$ mA and $I_{pc2} = -0.3$ mA. The Charge-Discharge (CD) measurement results show that, synthesized LiMn_2O_4 has capacitance of 40.27 mAh/g and 37.68 mAh/g respectively and 39.11 mAh/g for discharge and Rct value is 250 ohm.

Keywords: *Lithium Ion battery, Dry Cell Battery paste, MnO_2 Cathode and LiMn_2O_4*

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin, puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan karunianya sehingga naskah Skripsi yang berjudul **“PENGUNAAN LIMBAH PASTA BATERAI SEL KERING SEBAGAI MATERIAL KATODA BATERAI ION LITHIUM”** dapat terselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dan berjalan dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari berbagai pihak. Untuk itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Suprpto, M.Si., Ph.D. dan Yatim Lailun Ni'mah, M.Si., Ph.D. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan arahan dan juga bimbingan selama proses penyusunan naskah Skripsi ini
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc., selaku Kepala Departemen Kimia atas segala fasilitas yang telah diberikan hingga naskah Skripsi ini dapat terselesaikan
3. Dra. Ita Ulfan, M.Si. selaku Kepala Laboratorium Instrumen dan Sains Analitik (ISA) yang telah memberikan fasilitas dalam pengerjaan naskah Skripsi ini
4. Dr. Ir. Endah Mutiara M.P., M.Si. selaku dosen wali yang telah memberikan masukan dan juga semangat selama proses penyelesaian naskah Skripsi ini
5. Kedua orang tua penulis yang tidak kenal lelah memberi dukungan, semangat dan memotivasi selama pembuatan naskah ini
6. Semua saudara penulis yang selalu memberi semangat dan mendoakan agar naskah Skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik
7. Ahmad Subhan M.T selaku pembimbing di LIPI-FISIKA yang telah memberi bimbingan dan membantu dalam pengujian untuk naskah Skripsi ini

8. Kak Endah, Kak Dewi, Kak Silmi, Kak Ajeng, Eyang dan semua teman teman di Kos Batan Lama A2 yang telah memberi semangat selama proses pengerjaan naskah Skripsi ini
9. Teman-teman STABIL yang selalu memotivasi dan mendukung penulis
10. Rima Rahmatul Hidayah sebagai teman sekamar penulis yang setia menemani mengerjakan naskah dan Alfi Laila Maghfiroh memberikan semangat dan batuan dalam penulisan naskah serta teman-teman Kos E 46 yang selalu memberi semangat
11. Teman-teman GOLDSCHIMIDT angkatan 2015 sebagai teman seperjuangan dan keluarga selama kuliah yang selalu memberi semangat
12. Pihak lain yang telah membantu terselesaikannya naskah Skripsi ini, yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Skripsi ini masih jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu, Penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun dari pembaca untuk meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Semoga naskah ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya,

Diajeng Aulina Savitri

Bismillahirrahmanirrahim
Karya ini saya persembahkan untuk
Ibu, Ayah, Saudaraku tercinta, orang orang yang saya
sayangi dan semua pihak yang telah memberi
batuan, semangat dan motivasi dalam
penyelesaian naskah skripsi ini

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	iv
ABSTRAK.....	v
KATA PENGANTAR.....	iv
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Batasan Masalah.....	4
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Baterai.....	5
2.1.1 Baterai Primer	5
2.1.2 Baterai Sekunder	6
2.2 Baterai Ion Lithium	7
2.2.1 Komponen Baterai ion lithium.....	9
2.2.1.1 Elektroda Negatif (Anoda)	9
2.2.1.2 Elektroda Positif (Katoda).....	10
2.2.1.3 Elektrolit	12
2.2.1.4 Separator	13
2.3 Pelindihan dan Destruksi Basah	13
2.4 Kalsinasi.....	14
2.5 Reaksi Fasa Padat (<i>Solid State Reaction</i>).....	14
2.6 Mangan Dioksida (MnO ₂).....	15
2.7 Lithium Mangan Oksida	15
2.8 Bahan Tambahan untuk Pembuatan Katoda Baterai ion lithium.....	16
2.8.1 Binder Polivinilidena Fluorida(PVDF).....	16
2.8.2 Zat Aditif <i>Acetylene Black</i> (AB)	17
2.8.3 Pelarut Dimetilasetamida	17
2.8.4 Sukrosa (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁).....	18

2.8.5 Lithium Karbonat (Li_2CO_3).....	18
2.8.6 Asam Klorida (HCl)	19
2.9 Karakterisasi.....	19
2.9.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	19
2.9.2 <i>X-Ray Fluorescence</i> (XRF)	22
2.9.3 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)	24
2.9.4 Siklik voltametri	26
2.9.5 <i>Charge-Discharge</i>	27
2.9.6 <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS).....	29
BAB III METODE PENELITIAN	31
3.1 Alat dan Bahan	31
3.1.1 Alat	31
3.1.2 Bahan	31
3.2 Prosedur Penelitian	31
3.2.1 Pelindian Pasta Baterai Sel Kering Bekas Menggunakan HCl dengan Desain Box-Behnken... 31	
3.2.2 Sintesis MnO_2 Optimum Hasil Pelindihan	33
3.2.3 Sintesis LiMn_2O_4 (Lithium Mangan Oksida).....	34
3.2.4 Pembuatan <i>Slurry</i>	34
3.2.5 Pembuatan Lembaran	34
3.2.6 <i>Cutting</i> Lembaran Katoda.....	35
3.2.7 <i>Assembly</i> Baterai	35
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	37
4.1 Pelindian Pasta Baterai Sel Kering Bekas Menggunakan HCl dengan Desain Box-Behnken.....	38
4.2 Sintesis LiMn_2O_4 (Lithium Mangan Oksida)	49
4.3 Uji Peforma pada Baterai ion lithium	50
4.3.1 Volatometri Siklik	51
4.3.2 <i>Charge Discharge</i>	52
4.3.3 <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS).....	53
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	56
5.1 Kesimpulan	56
5.2 Saran	56
DAFTAR PUSTAKA.....	58

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Komponen-komponen dari baterai sel kering.	6
Gambar 2.2	Prinsip kerja baterai ion lithium.....	8
Gambar 2.3	Tiga model <i>host</i> dari bahan anoda dan katoda (1D = 1 dimensi, 2D = 2 dimensi dan 3D = 3 dimensi).....	9
Gambar 2.4	Ilustrasi skematis pada struktur <i>host</i> dari (a) LiCoO ₂ (struktur <i>layered</i>), (b) LiMn ₂ O ₄ (struktur <i>spinel</i>), dan (c) LiFePO ₄ (struktur <i>olivine</i>).....	11
Gambar 2.5	Struktur Spinel LiMn ₂ O ₄	16
Gambar 2.6	Struktur PVDF	17
Gambar 2.7	Pola difraksi sinar-X.....	20
Gambar 2.8	Difraktogram LiMn ₂ O ₄	21
Gambar 2.9	(1) Elektron tereksitasi keluar (2) Pengisian kekosongan elektron (3) Pelepasan energi (4) Proses analisis data	23
Gambar 2.10	Komponen Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)	25
Gambar 2.11	a. Siklik Potensial <i>Sweep</i> b. Hasil siklik voltametri	27
Gambar 2.12	Kurva kurva <i>Charge-Discharge</i>	28
Gambar 2.13	Tipikal Nyquist plot pada sistem elektrokimia	30
Gambar 3. 1	Desain Lembaran.....	35
Gambar 3. 2	Desain potongan katoda.....	35
Gambar 4. 1	Plot antara residual dengan fit.....	40
Gambar 4. 2	Plot selisih residu pilindihan	39
Gambar 4. 3a-c	Pemetaan 3 dimensi untuk 3 variasi (konsentrasi HCl, perbandingan serbuk di dalam pelarut dan lama waktu pelindihan) residu hasil pelindihan.....	42
Gambar 4. 4	Plot antara kadar MnO ₂ dengan fit	45
Gambar 4. 5	Plot antara selisih kadar MnO ₂ hasil penelitian dengan kadar MnO ₂ prediksi	44

Gambar 4. 6 a-c Pemetaan 3 dimensi untuk 3 varian (konsentrasi HCl, perbandingan serbuk di dalam pelarut dan lama waktu pelindihan).....	47
Gambar 4. 7 Grafik batang persen kembali dan kadar MnO ₂	48
Gambar 4. 8 Difraktogram hasil uji XRD LiMn ₂ O ₄	49
Gambar 4. 9 Difraktogram LiMn ₂ O ₄ hasil sintesis yang dibandingkan dengan standart pada aplikasi Match	50
Gambar 4. 10 Voltamogram Siklik Voltametri LiMn ₂ O ₄	51
Gambar 4. 11 Kurva charge-discharge LiMn ₂ O ₄	52
Gambar 4. 12 Kurva <i>Electrochemical Impedance Spectroskopy</i> (EIS).....	53

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Bahan Katoda pada Baterai ion lithium	11
Tabel 2.2 Sifat Fisik dan Kimia ($C_{12}H_{22}O_{11}$).....	18
Tabel 2.3 Sifat Fisik dan Kimia Li_2CO_3	19
Tabel 2.4 Sifat Fisik dan Kimia HCl	19
Tabel 2.5 Kandungan logam dalam pasta limbah baterai kering.....	22
Tabel 3. 1 a. Tabel Optimasi Box Behken.....	32
Tabel 3. 1 b. Tabel Optimasi Box Behken.....	32
Tabel 4. 1 Kandungan senyawa dalam pasta baterai sel kering	37
Tabel 4. 2 Hasil Pengolahan Data Box-Behnken	38
Tabel 4. 3 Hasil Pengolahan Data Uji AAS.....	43

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Hasil uji XRF dari serbuk baterai	63
Lampiran 2 Hasil Pelindihan dengan desain <i>Box</i> Behnken Menggunakan Aplikasi	64
Lampiran 3 Hasil Uji XRD	65
Lampiran 4 Stokiometri	66
Lampiran 5 Diagram Alir	67
Lampiran 6 Hasil Pemetaan Kandungan MnO ₂ Dari Uji AAS Menggunakan Aplikasi	70
Lampiran 7 Dokumentasi.....	71

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kebutuhan pasar terhadap perangkat elektronik *portable* seperti telepon seluler, komputer dan laptop semakin meningkat. Sistem energi yang digunakan pada sebagian besar perangkat elektronik ini adalah baterai (Wang, dkk. 2015). Baterai adalah suatu sel elektrokimia yang dapat mengubah energi kimia menjadi energi listrik (Purnomo, 2010). Baterai dikelompokkan menjadi dua berdasarkan prosesnya, baterai primer yaitu baterai yang hanya dapat dipakai sekali saja atau *single use* dan baterai sekunder yaitu yang dapat diisi ulang atau *rechargeable*. Baterai primer hanya bisa dipakai sekali, karena menggunakan reaksi kimia yang bersifat tidak bisa dibalik (*irreversible reaction*), sedangkan baterai sekunder dapat diisi ulang karena reaksi kimianya bersifat bisa dibalik (*reversible reaction*).

Baterai sel kering termasuk ke dalam jenis baterai primer yang tidak dapat diisi ulang (*single use*). Baterai ini sebenarnya termasuk golongan limbah berbahaya yang tidak boleh dibuang disembarang tempat. Limbah baterai sel kering mengandung beberapa macam unsur, kandungan unsur yang terbanyak adalah mangan (Sobianowska, dkk. 2016). Unsur mangan tersebut merupakan salah satu faktor pencemar lingkungan, seperti pencemaran air, namun disatu sisi, mangan dapat digunakan sebagai material katoda pada baterai ion lithium (Choirul, 2010).

Baterai ion lithium merupakan salah satu jenis baterai sekunder yang dapat digunakan berkali kali. Baterai ion lithium memiliki harga jual yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan baterai sel kering, dengan demikian pemanfaatan limbah baterai sel kering sebagai material katoda pada baterai ion lithium akan meningkatkan nilai ekonomi. Katoda pada baterai ion lithium berfungsi sebagai sumber ion lithium yang merupakan penghantar arus yang dapat berpindah dari katoda ke anoda dan sebaliknya (Triwibowo, 2011).

Beberapa bahan yang biasa digunakan sebagai katoda pada baterai ion lithium adalah lithium feroposfat (LiFePO_4), spinel seperti lithium mangan oksida (LiMn_2O_4), atau oksida logam campuran seperti kobalt (Co), nikel (Ni), aluminium (Al), dan oksida mangan seperti kobalt nikel aluminat (Mikolajczak, dkk. 2011). Bahan yang paling umum digunakan sebagai katoda pada baterai ion lithium adalah LiCoO_2 karena LiCoO_2 merupakan bahan katoda yang memiliki kapasitas spesifik yang paling tinggi, namun material katoda ini berbahaya untuk digunakan karena mengandung logam berat, sedangkan bahan LiMn_2O_4 merupakan material katoda yang mudah disintesis jika dibandingkan dengan jenis material katoda lainnya karena memiliki stabilitas struktural yang baik.

LiMn_2O_4 dapat disintesis dari limbah pasta baterai sel kering melalui beberapa perlakuan. Salah satu upaya untuk mendapatkan efektivitas dan efisiensi proses yang baik dapat dilakukan dengan *Response Surface Methodology* (RSM) (Manohar, dkk. 2013). Metode respon permukaan bertujuan untuk mengoptimalkan respon (*variable output*) yang dipengaruhi oleh beberapa variabel independen (*variabel input*). Beberapa metode permukaan respon (RSM) antar lain *Taguchi design*, *Central Composite Design* dan desain Box-Behnken. Manohar pada tahun 2013 memilih metode respon permukaan desain Box-Behnken dibandingkan dengan *Taguchi Design* untuk percobaannya, karena metode desain Box Behnken lebih direkomendasikan untuk proses optimasi dengan tiga variabel (Taraman, 1979).

Salah satu perbedaan desain Box-Behnken dengan *Central Composite Design* adalah pada desain Box-Behnken tidak ada titik aksial/bintang pada rancangannya. Tidak adanya aksial/bintang ini menyebabkan desain Box-Behnken lebih efisien dalam rancangan, karena melibatkan lebih sedikit unit percobaan (Purwanti dan Pilarian, 2013). Oguz Perincek juga mengatakan pada tesisnya tahun 2013 yang berjudul “*Use of Experimental Box- Behnken Design for the Estimation of Interactions Between Harmonic Currents Produced by Single Phase Loads*”

menyebutkan bahwa desain *Box Behnken* cocok digunakan dalam optimasi yang memakai tiga variabel, karena memakai sampel dengan jumlah yang lebih sedikit yaitu 15, dan langsung mampu memprediksi nilai optimum baik linier maupun kuadratik (Perincek dan Metin, 2013).

Penelitian-penelitian yang telah dilakukan di atas, dapat memberi kesimpulan bahwa penggunaan *Response Surface Methodology* (RSM) desain *Box-Behnken* dapat digunakan pada proses optimasi yang memiliki tiga variabel yang dapat memprediksi nilai optimum terbaik. Penelitian ini akan mengaplikasikan metode respon permukaan desain *Box-Behnken* dengan variasi konsentrasi HCl, perbandingan serbuk baterai sel kering dan pelarut yang ditambahkan (S/L) dan lama waktu pelindihan yang dibutuhkan (t) agar didapatkan kadar MnO_2 yang tertinggi.

Permasalahan banyaknya limbah baterai sel kering dan kurangnya proses pengolahannya mendorong terciptanya suatu ide untuk memanfaatkan limbah pasta baterai sel kering menjadi material katoda pada baterai ion lithium, langkah yang dilakukan yaitu memisahkan unsur mangan dari limbah pasta baterai sel kering menggunakan HCl sebagai pelarut yang dioptimasi dengan desain *Box-Behnken*, selanjutnya hasil mangan yang diperoleh akan disintesis menjadi material katoda $LiMn_2O_4$ dengan pasta baterai sel kering sebagai sumber Mn dan Li_2CO_3 sebagai sumber Li. Pertama-tama dilakukan uji *X-Ray Fluorescence* (XRF) pada serbuk baterai untuk mengetahui apa saja logam yang terkandung dalam limbah pasta baterai kemudian untuk mengetahui kandungan logam mangan yang diperoleh dari proses optimasi menggunakan metode *Box-Behnken* diuji menggunakan spektrofotometer serapan atom. $LiMn_2O_4$ yang telah disintesis dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan untuk karakterisasi elektrometri diuji dengan voltametri siklik, *Charge-Discharge* dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).

1.2 Rumusan Masalah

Penelitian ini berfokus pada bagaimana cara mengambil MnO_2 secara optimum dengan desain Box-Behnken pada limbah pasta baterai sel kering untuk disintesis menjadi material katoda pada baterai ion lithium.

1.3 Batasan Masalah

Penelitian ini difokuskan pada bahan limbah pasta baterai sel kering sebagai material untuk katoda baterai ion lithium. Penelitian dibatasi untuk mengetahui cara mengambil MnO_2 secara optimum menggunakan desain Box-Behnken pada limbah pasta baterai sel kering. MnO_2 sebagai sumber Mn dan Li_2CO_3 sebagai sumber Li disintesis menjadi material pada katoda baterai ion lithium.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah mengambil MnO_2 pada limbah pasta baterai sel kering secara optimum dan mensintesisnya menjadi LiMn_2O_4 kemudian digunakan sebagai material katoda pada baterai ion lithium. Sehingga didapatkan baterai ion lithium dengan peforma kerja yang baik.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat mengaplikasikan limbah pasta baterai sel kering sebagai material katoda pada baterai ion lithium.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Baterai

Baterai adalah suatu sel elektrokimia yang dapat mengubah energi kimia menjadi energi listrik. Secara ilmiah, baterai disebut sebagai sel elektrokimia atau sel galvanik yang menyimpan energi listrik dalam bentuk energi kimia dan reaksi elektrokimia yang terjadi disebut galvanis. Proses elektrokimia ini kemudian mengalami reaksi redoks. Konversi energi kimia menjadi energi listrik dilakukan melalui transfer elektron pada sirkuit eksternal (Yee, dkk. 2014).

Arus listrik pada baterai mengalir searah dan terjadi bila kutub positif dihubungkan pada suatu hambatan atau beban, oleh sebab itu, aliran baterai dinamakan *Direct Current* (DC). Proses kerjanya adalah dengan cara mengubah energi kimia yang terkandung di dalamnya menjadi energi listrik melalui reaksi elektrokimia, Redoks (Reduksi-Oksidasi). Terdapat 2 proses yang terjadi pada baterai, yaitu:

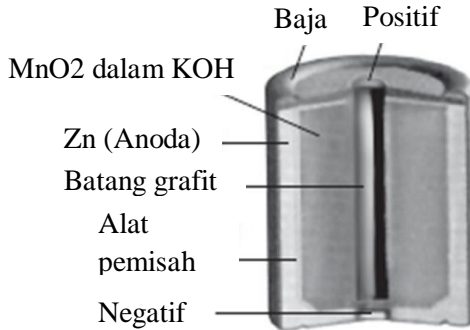
- a. Proses *charge* : Proses pengubahan energi listrik menjadi energi kimia.
- b. Proses *discharge* : Proses pengubahan energi kimia menjadi energilistrik.

Berdasarkan kemampuannya untuk dikosongkan (*discharge*) dan diisi ulang (*charge*), baterai dibagi menjadi dua, yaitu baterai primer dan baterai sekunder. Kemampuan atau ketidakmampuan sebuah baterai untuk diisi ulang terletak pada reaksi kimiawi dalam baterai tersebut (Jubilee, 2010).

2.1.1 Baterai Primer

Baterai primer adalah jenis baterai yang hanya bisa dipergunakan sekali. Pada baterai primer, reaksi elektroda yang terjadi adalah *irreversible* (tidak dapat balik) oleh karena itu sel tidak dapat diisi ulang maksudnya adalah setelah satu *charge* baterai primer tidak dapat digunakan lagi dan akan dibuang.

Hampir setiap hari manusia selalu berinteraksi dengan baterai primer karena banyaknya peralatan elektronik yang telah diciptakan menggunakan sumber tenaga atau daya yang berasal dari baterai (Jubilee, 2010). Komponen dari baterai sel kering ditunjukkan pada Gambar 2.1 (Sibelberg 2000)



Gambar 2.1 Komponen-komponen dari baterai sel kering.

2.1.2 Baterai Sekunder

Baterai sekunder adalah baterai yang dapat diisi ulang. Kemampuan diisi ulang baterai sekunder bervariasi antara 100-500 kali (satu siklus adalah satu kali pengisian dan pengosongan). Beberapa contoh baterai sekunder adalah baterai Timbal-Asam (Aki), baterai Ni-Cd, baterai Ni-MH, dan salah satu jenis baterai yang saat ini berkembang adalah baterai ion lithium. Pada baterai sekunder, reaksi yang terjadi pada elektroda bersifat *reversibel* (dapat balik).

Baterai terdiri dari tiga komponen utama yaitu katoda, elektrolit dan anoda. Katoda merupakan elektroda tempat reaksi reduksi terjadi (yaitu elektron yang diterima dari rangkaian luar), sedangkan reaksi oksidasi terjadi pada anoda (yaitu elektron yang dilepaskan ke rangkaian luar). Elektrolit adalah isolator elektronik, namun konduktor ionik yang baik fungsi utamanya adalah untuk memberikan transportasi menengah untuk ion melakukan perjalanan dari satu elektroda ke elektroda lainnya (Eriksson, 2001).

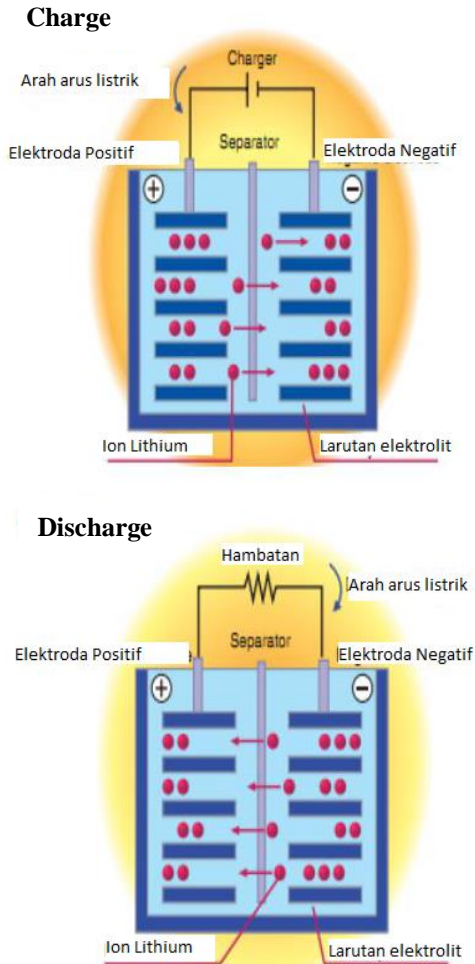
2.2 Baterai Ion Lithium

Baterai ion lithium merupakan baterai yang dapat diisi ulang sewaktu-waktu. Ketika proses *charge* dan *discharge* ion lithium bergerak bolak-balik antara katoda dan anoda (Paravasthu, 2012). Baterai ion lithium memiliki 4 komponen utama yaitu anoda, katoda, separator dan elektrolit. Katoda bertindak sebagai elektroda positif dimana katoda akan menerima elektron sekaligus mereduksi, sedangkan anoda bertindak sebagai elektroda negatif yang menyumbangkan elektron dan mengoksidasi selama siklus *discharge*. Kedua elektroda tidak saling menyentuh satu sama lain tetapi dihubungkan secara elektrik dengan elektrolit, sementara separator mencegah pencampuran antara elektroda tetapi tetap memungkinkan ion Li untuk mengalir.

Berbagai baterai telah dikembangkan, yaitu baterai lead-acid, baterai Ni-Cd, baterai Ni-metal hidrida dan baterai ion lithium. Diantara semua sistem baterai tersebut, baterai ion lithium dapat memberikan densitas energi yang lebih tinggi karena baterai ion lithium merupakan baterai yang paling elektropositif (-3,04V v.s. standar hidrogen elektroda) dan logam ringan ($M = 6,94 \text{ g/mol}$).

Selama proses *charge* dan *discharge* ion lithium mentransfer seluruh elektrolit antara anoda dan katoda melalui reaksi oksidasi dan reduksi yang terjadi pada dua elektroda seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2 (Paravasthu, 2012).

Baterai ion lithium bekerja menurut fenomena interkalasi pada saat proses *charge* dan *discharge*, interkalasi adalah proses pelepasan ion lithium dari tempatnya pada struktur kristal suatu bahan elektroda dan pemasukan ion lithium pada tempat di struktur kristal bahan elektroda yang lain tanpa terjadi perubahan struktur kristal dari bahan katoda dan anoda (Prihandoko, 2010).



Gambar 2.2 Prinsip kerja baterai ion lithium

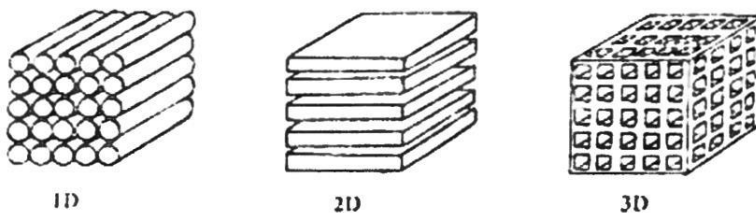
Kapasitas energi yang tersimpan dalam baterai ion lithium tergantung dari beberapa banyak ion lithium yang tersimpan dalam struktur bahan elektrodanya dan berapa banyak yang dapat digerakkan dalam proses *charge* dan *discharge*, karena jumlah

arus elektron yang tersimpan dan tersalurkan sebanding dengan jumlah ion lithium yang bergerak (Linden dan Reddy, 2002). Pada saat proses *charge*, katoda akan mengalami ionisasi dan menghasilkan ion lithium bermuatan positif yang akan berpindah kedalam elektrolit menuju material anoda, sedangkan elektron yang diberikan akan dilepaskan dan bergerak melalui rangkaian luar menuju elektroda negatif (anoda) dan pada saat *discharge* akan terjadi aliran ion dan elektron dengan arah kebalikan dari proses *charge*.

2.2.1 Komponen Baterai ion lithium

2.2.1.1 Elektroda Negatif (Anoda)

Keunggulan dari suatu elektroda tergantung dari stabilitas kristalnya di dalam proses interkalasi, sehingga bahan elektroda harus mempunyai tempat bagi perpindahan ion lithium yang sering disebut *host*. Bahan elektroda harus mempunyai struktur *host* dengan variasi interkalasi yang berbeda-beda. Pada umumnya, bahan elektroda memiliki tiga model interkalasi berdasarkan struktur dari *hostnya*, yaitu satu dimensi, dua dimensi dan tiga dimensi seperti pada Gambar 2.3 (Prihandoko, 2010).



Gambar 2.3 Tiga model *host* dari bahan anoda dan katoda (1D = 1 dimensi, 2D = 2 dimensi dan 3D = 3 dimensi)

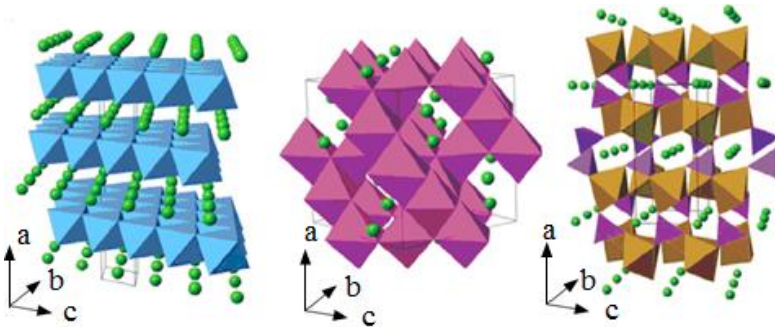
Anoda biasanya terbuat dari grafit (karbon) yang dilapiskan pada tembaga foil. Anoda menerima ion litium pada saat proses *charge* (pengisian) dan memancarkan ion lithium menuju ke katoda selama proses *discharge* (pemakaian). Bahan aktif di anoda terdiri dari grafit, perekat, pelarut, dan karbon konduktif.

Ada dua jenis struktur karbon untuk elektroda yaitu: kristal grafit alam dan kristal karbon buatan. Anoda terbuat dari grafit yang memungkinkan ion lithium tunggal untuk mengalami insersi dalam struktur segi enam pada pengisian penuh komposisi LiC_6 (Yukti, 2015).

2.2.1.2 Elektroda Positif (Katoda)

Katoda pada baterai ion lithium berfungsi sebagai sumber dari ion lithium penghantar arus yang dapat berpindah dari katoda ke anoda dan sebaliknya. Jumlah ion yang dilepaskan oleh katoda saat proses *charge* dan jumlah ion yang kembali pada saat proses *discharge* menghasilkan densitas energi dan densitas power baterai. Semakin banyak ion lithium yang berpindah dari katoda menuju anoda maka densitas energi sel baterai semakin besar dan semakin banyak lithium yang kembali ke katoda dari anoda maka densitas powernya semakin besar (Triwibowo, 2011).

Elektroda positif didasarkan pada tiga jenis yaitu oksida berlapis (seperti lithium kobalt oksida), spinel (seperti lithium mangan oksida), atau polyanion (seperti *lithium iron phosphate*). Beberapa bahan digunakan sebagai katoda pada baterai ion lithium seperti lithium feroposfat (LiFePO_4), spinel seperti lithium mangan oksida (LiMn_2O_4), atau oksida logam campuran yang mencakup kobalt (Co), nikel (Ni), aluminium (Al), dan oksida mangan seperti kobalt nikel aluminat (NCA) (Mikolajczak, dkk. 2011). Bahan yang paling umum digunakan sebagai katoda pada baterai ion lithium adalah LiCoO_2 karena LiCoO_2 merupakan bahan katoda yang memiliki kapasitas spesifik yang paling tinggi, namun material katoda ini berbahaya untuk digunakan karena mengandung logam berat. Sedangkan bahan LiMn_2O_4 merupakan material katoda yang mudah disintesis jika dibandingkan dengan jenis material katoda lainnya, karena LiMn_2O_4 memiliki stabilitas struktural yang baik. Struktur *host* dari beberapa bahan yang digunakan sebagai material katoda ditunjukkan pada Gambar 2.4 (Julien, 2014).



Gambar 2.4 Ilustrasi skematis pada struktur *host* dari (a) LiCoO_2 (struktur *layered*), (b) LiMn_2O_4 (struktur *spinel*), dan (c) LiFePO_4 (struktur *olivine*)

Beberapa material katoda yang sering digunakan pada baterai ion lithium beserta kapasitas spesifik teori dan kapasitas *discharge* praktek ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Bahan Katoda pada Baterai ion lithium

Material Eletroda	Nominal Voltage	Kapasitas Spesifik Teori	Kapasitas Discharge Praktek
	(V)	(mAh/g)	(mAh/g)
LiCoO_2	3,6	274	145
LiMn_2O_4	3,9	148	105
LiFePO_4	3,4	170	155
LiNiO_2	4,0	274	160

(Kasvayee, 2011)

Bahan yang dapat digunakan sebagai katoda pada baterai ion lithium jika memenuhi beberapa persyaratan sebagai berikut:

- a. Bahan harus mudah mengalami reduksi ataupun oksidasi, misalnya logam transisi
- b. Bahan harus bereaksi reversibel dengan lithium yaitu tidak ada perubahan struktur pada saat insersi/ekstraksi lithium
- c. Bahan harus mampu beroperasi pada tegangan tinggi untuk memberikan kapasitas penyimpanan energi yang tinggi pula
- d. Proses insersi /ekstraksi harus cepat untuk mencapai densitas daya (*power density*) yang tinggi
- e. Bahan harus memiliki konduktivitas elektronik dan konduktivitas Li-ion yang baik
- f. Bahan harus stabil secara termal dan kimia, murah serta ramah lingkungan

(Philippe, 2013)

2.2.1.3 Elektrolit

Elektrolit terdiri dari dua jenis yaitu elektrolit cair dan elektrolit padat. Elektrolit merupakan media transfer ion yang bergerak dari anoda ke katoda dalam sel baterai saat penggunaan. Fisik elektrolit umumnya berupa cairan/larutan dimana molekul garam larut di dalamnya. Elektrolit harus memiliki konduktifitas ionik yang tinggi dan konduktifitas elektronik yang rendah sehingga dapat menghantarkan ion selama proses reaksi redoks yang terjadi antara katoda dan anoda tanpa mengalami kebocoran arus elektron (Subhan, 2011). Fungsi utama dari elektrolit adalah untuk mencegah pertukaran elektron secara langsung antara kedua elektroda dan memfasilitasi aliran elektron agar tetap teratur dan stabil melalui rangkaian luar. Secara bersamaan, elektrolit harus menjadi konduktor ionik (memiliki konduktifitas yang sangat ideal) untuk menjaga transfer internal. Elektrolit harus menunjukkan stabilitas elektrokimia yang tinggi, di seluruh rentang tegangan baterai (Øystein, 2012).

Elektrolit dalam baterai ion lithium biasanya terdiri dari garam lithium yang dilarutkan dalam campuran pelarut yang didalamnya juga mengandung sejumlah aditif kecil. Garam

lithium yang digunakan umumnya adalah LiPF_6 yang memiliki kualitas yang memadai misalnya stabilitas elektrokimia dan kisaran suhu yang dapat digunakan untuk baterai ion lithium komersial (Svens, 2016).

2.2.1.4 Separator

Separator adalah sebuah membran berpori yang diletakkan diantara katoda dan anoda. Fungsinya adalah untuk mencegah kontak fisik antar kedua elektroda dan memungkinkan pergerakan ion lithium lancar dengan *host* sejumlah besar ion-konduktif cairan elektrolit. Kontak antara elektroda, seperti korsleting dapat menyebabkan perpindahan panas dan kemungkinan terbakar adalah terjadi kebaran atupun ledakkan yang disebabkan oleh meningkatnya suhu di dalam baterai ion lithium, sehingga separator diperlukan untuk mempertahankan sifat fisik dan elektrokimia, bahkan pada suhu yang relatif tinggi (Carvalho, dkk. 2015).

2.3 Pelindihan dan Destruksi Basah

Pelindihan atau yang biasa disebut dengan *leaching* adalah proses ekstraksi padat-cair yaitu pengambilan suatu (*solute*) kontituen yang dapat larut dari suatu padatan dengan melarutkan padatan tersebut menggunakan pelarut tertentu. Proses *leaching* terjadi dalam dua tahap, yaitu kontak antara padatan dengan pelarut sehingga terjadi perpindahan massa dari padatan ke larutan dan pemisahan padatan dan larutan setelah proses selesai (Liu, dkk. 2014). Faktor-faktor yang mempengaruhi proses pelindihan yaitu kecepatan pengadukan, temperatur dan waktu pelindihan (Rosidi, 2015). Destruksi basah adalah proses perombakan logam organik dengan menggunakan asam kuat, kemudian dioksidasi menggunakan zat oksidator sehingga akan menghasilkan logam bebas. Destruksi ini sangat sesuai jika digunakan untuk unsur yang mudah menguap. Pelarut yang sering digunakan untuk destruksi basah antara lain HNO_3 , H_2SO_4 , HCl dan aqua regia. Kesempurnaan destruksi ditandai dengan

didapatkannya larutan yang jernih, hal ini menunjukkan bahwa perombakan senyawa organik telah berjalan dengan baik.

2.4 Kalsinasi

Kalsinasi merupakan proses pembakaran tahap awal yang berupa reaksi dekomposisi secara endotermik. Kalsinasi berfungsi melepaskan gas-gas dalam bentuk karbonat atau hidroksida sehingga menghasilkan bahan dalam bentuk oksida. Kalsinasi juga menghilangkan zat-zat yang tidak dibutuhkan seperti H_2O , air kristal (dalam bentuk OH) dan gas (CO_2).

Kalsinasi merupakan perlakuan panas terhadap campuran serbuk pada suhu tertentu, tergantung pada jenis bahan. Peristiwa yang terjadi selama proses kalsinasi antara lain:

- a. Pelepasan air bebas (H_2O) dan terikat (OH) berlangsung sekitar suhu $100\text{ }^{\circ}C$ hingga $300\text{ }^{\circ}C$
- b. Pelepasan gas-gas seperti: CO_2 berlangsung sekitar suhu $600\text{ }^{\circ}C$ dan pada tahap ini disertai terjadinya pengurangan berat yang cukup berarti
- c. Pada suhu lebih tinggi, sekitar $800\text{ }^{\circ}C$ struktur kristalnya sudah terbentuk, dimana pada kondisi ini ikatan diantara partikel serbuk belum kuat dan mudah lepas

(James, 1988).

2.5 Reaksi Fasa Padat (*Solid State Reaction*)

Reaksi fasa padat adalah teknik yang digunakan untuk memproduksi struktur kimia dengan reaksi yang dilakukan pada kondisi ekstrim, seperti suhu tinggi dan tekanan, ataupun tanpa pelarut.

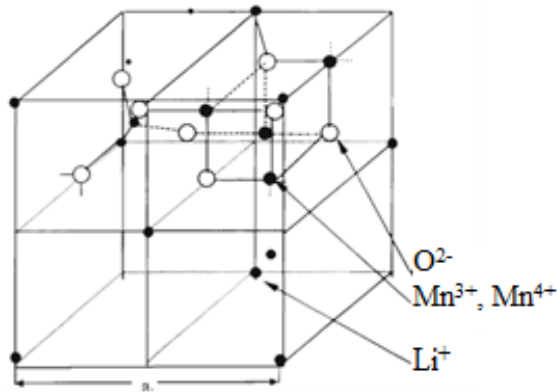
Proses sintesis menggunakan metode *solid state* diawali dengan persiapan bahan, kemudian mencampur bahan menggunakan alu dan mortar secara manual hingga campuran benar benar homogen. Setelah homogen bubuk campuran dikalsinasi selama 4 jam pada suhu $750\text{ }^{\circ}C$ dan disinterring pada suhu $900\text{ }^{\circ}C$ selama 6 jam. Hasilnya sebuah serbuk berwarna hitam

2.6 Mangan Dioksida (MnO_2)

Mangan dioksida (MnO_2) adalah suatu senyawa yang sering digunakan sebagai bahan katoda untuk baterai primer maupun baterai litium. MnO_2 juga dianggap paling berpotensi untuk bahan katoda pada generasi selanjutnya dari baterai litium karena ketersediaannya yang melimpah, harganya murah dan ramah lingkungan. Sifat elektrokimia MnO_2 sangat ditentukan dari struktur kristal dan morfologi oksidanya. MnO_2 terdapat dalam beberapa bentuk polimorfik yaitu α -, β -, γ - dan δ - MnO_2 . Selama ini dari keempat bentuk polimorfik tersebut, α - MnO_2 dan β - MnO_2 mendapat perhatian khusus sebagai bahan katoda untuk baterai litium karena adanya lorong 2×2 dalam kisi kristal α - MnO_2 (Yang, dkk. 2008) yang dianggap dapat memfasilitasi masuknya ion lithium.

2.7 Lithium Mangan Oksida

Lithium mangan oksida merupakan bahan katoda yang cukup populer pada baterai ion lithium. Lithium mangan oksida mempunyai struktur spinel dengan kemampuan interkalasi tiga dimensi. Hal ini menyebabkan bahan katoda ini mampu disisipi ion lithium dalam tiga arah. Baterai ion lithium merupakan baterai yang berbasis ion dengan ion lithium sebagai motor penggerak (Kiehne, 1989). Inseri dan ekstraksi pada spinel LiMn_2O_4 menghasilkan tegangan rata-rata 4 V. Bahan katoda baterai ion lithium yang ada pada saat ini antara lain *lithium cobalt oxide* (LiCoO_2), *lithium nickel oxide* (LiNiO_2) dan *lithium mangan oxide* (LiMn_2O_4). Mayoritas baterai ion lithium yang sudah diproduksi di pasaran masih banyak menggunakan LiCoO_2 (Veluchanny, 2001), padahal spinel LiMn_2O_4 lebih unggul jika dibandingkan dengan Co dan Ni yaitu murah, ramah lingkungan dan memiliki stabilitas termal yang lebih besar terutama ketika *over charged*, namun kapasitas teoritis LiMn_2O_4 hanya 148 mAh/g. Struktur spinel LiMn_2O_4 ditunjukkan pada Gambar 2.5 (Wang, 2000).

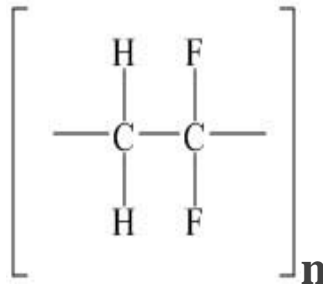


Gambar 2.5 Struktur spinel LiMn_2O_4

2.8 Bahan Tambahan untuk Pembuatan Katoda Baterai ion lithium

2.8.1 Binder Polivinilidena Fluorida (PVDF)

Polivinilidena Fluorida adalah termoplastik fluoropolimer murni yang sangat tidak reaktif. Polimer ini memiliki ciri fisik berwarna putih dan tembus cahaya dalam bentuk padatnya. Selain itu PVDF tidak larut dalam air. PVDF memiliki temperatur transisi gelas (T_g) sekitar $-35\text{ }^\circ\text{C}$ dan sekitar 50-60% kristalin (MSDS, 2014). Adapun struktur dari PVDF dapat dilihat pada Gambar 2.6 dibawah ini (Tareev, 1975).



Gambar 2.6 Struktur PVDF

2.8.2 Zat Aditif *Acetylene Black* (AB)

Acetylene Black atau AB adalah karbon hitam yang dibentuk oleh dekomposisi eksotermis asetilena yang ditandai dengan tingkat tertinggi agregasi dan kristal orientasi jika dibandingkan dengan jenis *carbon black*, pada umumnya AB dapat menyerap hingga delapan kali nya berat dalam cairan dan memiliki struktur tiga dimensi. *Acetylene black* ditandai dengan konduktivitas listrik yang relatif tinggi. Karakteristik ini membuat bahan yang ideal dalam produksi sel kering dan kabel listrik.

Acetylene black telah digunakan sebagai bahan dasar untuk memproduksi baterai sel kering, serta sebagai zat aditif dalam karet atau plastik bahan antistatik dan elektrik konduktif yang digunakan dalam berbagai bidang industri, seperti kabel listrik, ban, sabuk, selang, pemanas, cat, perekat dan banyak alat elektronik lainnya. Penggunaan *acetylene black* di dalam baterai memiliki beberapa keunggulan yaitu dari absorpsi yang tinggi dan bersifat konduktif sehingga *acetylene black* digunakan untuk mempertahankan larutan elektrolit dalam baterai kering dan meningkatkan konduktivitas listrik dari elektroda baterai (MSDS, 2014).

2.8.3 Pelarut Dimetilasetamida

Dimetilasetamida (DMAC) adalah pelarut yang dapat digunakan sebagai pelarut PVDF pada baterai ion lithium. DMAC

pada dasarnya netral, pelarut dengan konstanta dielektrik yang tinggi.

DMAC dapat larut di dalam air, ester, dan senyawa aromatik, umumnya juga larut dalam senyawa alifatik tidak jenuh. Dimetilasetamida stabil sampai titik didih atmosfer dalam bahan asam dan basa. DMAC memiliki kestabilan yang bagus dan pada dasarnya DMAC tidak akan mengalami degradasi ataupun perubahan warna jika dipanaskan dibawah suhu 3500 °C (MSDS, 2014).

2.8.4 Sukrosa (C₁₂H₂₂O₁₁)

Sifat fisik dan sifat kimia dari sukrosa (C₁₂H₂₂O₁₁) ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Sifat Fisik dan Kimia (C₁₂H₂₂O₁₁)

Karakterisasi	Nilai
Massa molar	342, 3 g/mol
Wujud	Butiran berwarna putih
Specific gravity	1,587
Titik leleh	186 °C
Titik didih	-
Kelarutan dalam air	Larut

(MSDS, 2015)

2.8.5 Lithium Karbonat (Li₂CO₃)

Sifat fisik dan sifat kimia dari senyawa lithium karbonat ditunjukkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Sifat Fisik dan Kimia Li_2CO_3

Karakterisasi	Nilai
Massa molar	73,89 g/mol
Wujud	serbuk berwarna putih
Specific gravity	2,11
Titik leleh	723 °C
Titik didih	1310 °C
Kelarutan dalam air	sukar larut

(MSDS, 2015)

2.8.6 Asam Klorida (HCl)

Sifat fisik dan sifat kimia dari asam klorida ditunjukkan pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Sifat Fisik dan Kimia HCl

Karakterisasi	Nilai
Massa molar	36,5 g/mol
Wujud	cairan tidak berwarna
Specific gravity	1,3
Titik leleh	-113.9 °C
Titik didih	-85 °C
Kelarutan dalam air	Larut

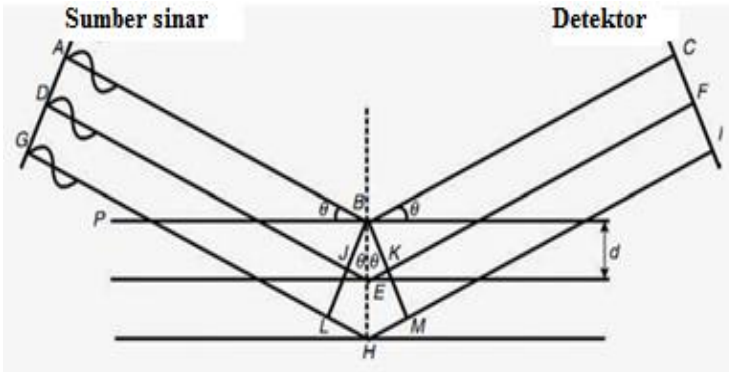
(MSDS, 20013)

2.9 Karakterisasi**2.9.1 X-Ray Diffraction (XRD)**

Pengamatan struktur kristal dengan XRD merupakan tahap awal karakterisasi untuk mengidentifikasi jenis fasa yang terbentuk seperti yang diharapkan dan fasa lainnya yang tidak

diharapkan. XRD dapat membedakan antara material yang bersifat kristal dengan amorf, karakterisasi material kristal dan penentuan dimensi-dimensi sel satuan. Pola difraksi dari sinar X ditunjukkan pada Gambar 2.7.

Sinar-X yang datang membentuk sudut θ terhadap permukaan sampel, lalu dipantulkan dengan sudut yang sama, begitu juga dengan sinar-X kedua yang jatuh pada bidang dibawahnya dengan berjarak d . Sinar ini akan dipantulkan dengan sudut θ , namun memiliki beda fase. Jika perbedaan fasa sama dengan kelipatan panjang gelombang, maka akan menghasilkan persamaan Bragg.



Gambar 2.7 Pola difraksi sinar-X yang terhambur oleh kisi dalam bidang kristal (Triwibowo, 2011)

Dengan persamaan Bragg, kita dapat memperoleh nilai jarak antara dua bidang kisi (d):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.1)$$

dengan: d = jarak antar kristal

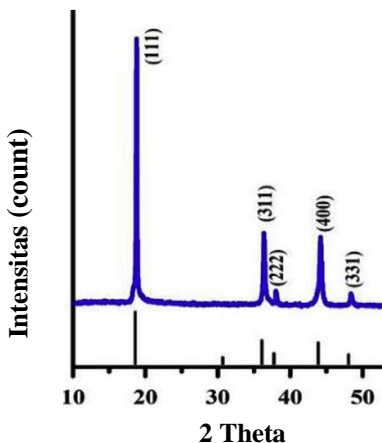
θ = sudut pengukuran (sudut difraksi)

λ = panjang gelombang sinar-X

n = urutan sinar (dalam bilangan bulat) (Maroni, 2011)

Sinar-X ini bersifat *collimated* dan mengarahkan ke sampel. Saat sampel dan detektor diputar, intensitas sinar-X pantul itu direkam. Detektor akan merekam dan memproses isyarat penyinaran ini dan mengkonversi isyarat itu menjadi suatu arus yang akan dikeluarkan pada printer atau layar komputer.

Sinar-X dijatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Makin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk hampir semua jenis material. Standar ini disebut JCPDS/ICCD. Difraksi dari senyawa litium mangan oksida ditunjukkan pada Gambar 2.8 (Zhang, dkk. 2018).



Gambar 2.8 Difraktogram LiMn_2O_4

2.9.2 X-Ray Fluorescence (XRF)

X-Ray Fluorescence (XRF) merupakan suatu teknik analisa non-deskrutif untuk menentukan komposisi unsur suatu material. XRF memiliki kelebihan yaitu cepat, tidak merusak sampel dan mampu mengukur elemen dari Berilium hingga Uranium pada level *trace element*, bahkan dibawah level ppm.

Pada XRF dapat dihasilkan tidak hanya dari sinar-X tetapi juga sumber eksitasi primer yang lain seperti partikel alfa, proton atau sumber elektron dengan energi yang tinggi. Jika terjadi eksitasi sinar-X primer yang berasal dari tabung X-Ray atau sumber radioaktif mengenai sampel, sinar-X diadsorpsi atau dihamburkan oleh material. Proses dimana sinar-X diadsorpsi dengan mentransfer energi pada elektron yang terletak di kulit yang dalam disebut efek fotolistrik. Selama proses ini, bila sinar-X primer memiliki cukup energi, elektron pindah dari kulit dalam sehingga menimbulkan kekosongan.

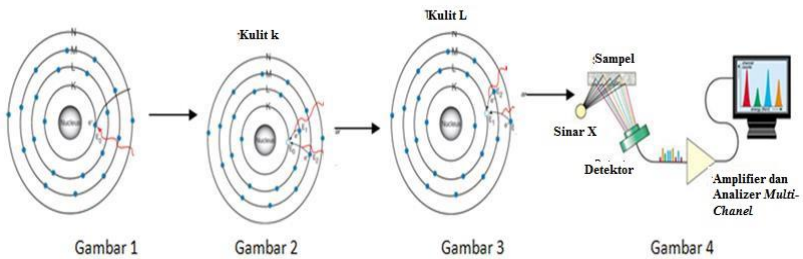
Kekosongan ini menghasilkan atom yang tidak stabil. Atom akan stabil kembali saat elektron yang berpindah kembali ke kulit dalam dan proses ini menghasilkan energi sinar-X tertentu. Tabel komposisi senyawa senyawa dari pasta baterai sel kering telah dilaporkan oleh M. Iman Hidayat, dapat dilihat pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5 Kandungan logam dalam pasta limbah baterai kering

Senyawa	Presentase (%)
MnO ₂	60,82
ZnO	24,20
Cl	11,40
NiO	00,90
Lainnya	02,68

Analisa menggunakan XRF dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan X-Ray yang terjadi akibat efek fotolistrik. Efek fotolistrik terjadi karena elektron dalam atom pada sampel terkena sinar berenergi tinggi (X-Ray). Berikut

adalah penjelasan prinsip kerja XRF berdasarkan efek fotolistrik ditunjukkan pada Gambar 2.9 (Sumantry, T., 2002).



Gambar 2.9 (1) Elektron tereksitasi keluar (2) Pengisian kekosongan elektron (3) Pelepasan energi (4) Proses analisis data

- a. X-Ray ditembakkan pada sampel, jika selama proses penembakan X-Ray mempunyai energi yang cukup maka elektron akan terlempar (terekstasi) dari kulitnya yang lebih dalam yaitu kulit K dan menciptakan *vacancy* atau kekosongan pada kulitnya, ditunjukkan pada Gambar 1
- b. Kekosongan tersebut mengakibatkan kondisi yang tidak stabil pada atom. Untuk menstabilkan kondisi maka elektron dari dari tingkat energi yang lebih tinggi misalnya dari kulit L dan M akan berpindah menempati kekosongan tersebut, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Pada proses perpindahan tersebut, energi dibebaskan karena adanya perpindahan dari kulit yang memiliki energi lebih tinggi (L/M) kedalam kulit yang memiliki energi paling rendah (K). Emisi yang dikeluarkan oleh setiap material memiliki karakteristik khusus
- c. Proses tersebut memberikan karakteristik dari X-Ray, yang energinya berasal dari perbedaan energi ikatan antar kulit yang berhubungan. X-ray yang dihasilkan dari proses ini disebut *X-Ray Fluorescence* atau XRF (Gambar 3)

Proses untuk mendeteksi dan menganalisa X-Ray yang dihasilkan disebut *X-Ray Fluorescence Analysis*. Penggunaan spektrum X-Ray pada saat penyinaran suatu material akan didapatkan *multiple peak* pada intensitas yang berbeda. Model yang lain yaitu alfa, beta, atau gamma dibuat untuk menandai X-Ray yang berasal dari elektron transisi dari kulit yang lebih tinggi.

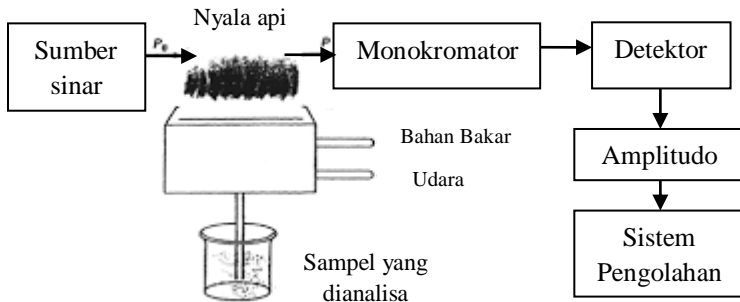
Analisa menggunakan alat *X-Ray Fluorescence (XRF)* akan menghasilkan suatu spektrum yang menunjukkan kandungan unsur-unsur pada tingkat energi tertentu sesuai dengan orbital yang mengalami kekosongan elektron dan pengisian elektron dari orbital selanjutnya (Masrukan dan Rosika, 2008).

2.9.3 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) atau *Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)* adalah sebuah metode analisis untuk menentukan konsentrasi unsur logam dari suatu sampel yang memiliki ketelitian, ketepatan dan selektivitas yang tinggi. Spektrofotometri serapan atom merupakan metode yang sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi yang rendah (Khopkar, 1990).

Prinsip dari metode ini adalah absorpsi atau penyerapan energi radiasi oleh atom. Setiap unsur atom-atomnya akan menyerap energi pada panjang gelombang tertentu dan pada kondisi analisis yang berbeda-beda untuk masing-masing logam dan masing-masing tipe SSA yang digunakan. Banyaknya penyerapan radiasi kemudian diukur pada panjang gelombang tertentu menurut jenis logamnya (Darmono, 1995). Jika radiasi elektromagnetik dikenakan kepada suatu atom, maka akan terjadi eksitasi elektron dari tingkat dasar ke tingkat yang lebih tinggi. Setiap panjang gelombang memiliki energi yang spesifik agar dapat tereksitasi ke tingkat yang lebih tinggi. Larutan sampel disemprotkan ke nyala api (*flame*) dalam bentuk aerosol dan unsur-unsur di dalam sampel diubah menjadi uap atom sehingga pada *flame* terdapat atom unsur-unsur yang dianalisis. Atom-atom ground state ini kemudian menyerap radiasi yang diberikan oleh

sumber radiasi dari unsur-unsur yang dianalisa. Panjang gelombang yang dihasilkan oleh sumber radiasi adalah sama dengan panjang gelombang yang diabsorpsi oleh atom dalam *flame*. Alat spektrofotometer serapan atom terdiri dari rangkaian dalam diagram skematik terdapat pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 Komponen Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) (Haris, 1982)

Komponen-komponen Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) antara lain:

a. Sumber Sinar

Sumber radiasi SSA adalah *Hallow Cathode Lamp* (HCL). Setiap pengukuran dengan SSA kita harus menggunakan *Hallow Cathode Lamp* khusus misalnya akan menentukan konsentrasi tembaga dari suatu cuplikan. Maka kita harus menggunakan *Hallow Cathode Cu*. *Hallow Cathode Cu* akan memancarkan energi radiasi yang sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron atom. *Hallow Cathode Lamp* terdiri dari katoda cekung yang silindris yang terbuat dari unsur yang sama dengan yang akan dianalisis dan anoda yang terbuat dari tungsten. Dengan pemberian tegangan pada arus tertentu, logam mulai memijar dan atom-atom logam katodanya akan teruapkan dengan pemercikan. Atom akan tereksitasi kemudian mengemisikan radiasi pada panjang gelombang tertentu (Khopkar, 1990).

b. Sumber atomisasi

Sumber atomisasi dibagi menjadi dua yaitu sistem nyala dan sistem tanpa nyala. Kebanyakan instrumen sumber atomisasinya adalah nyala dan sampel diintroduksi dalam bentuk larutan. Sampel masuk ke nyala api (*flame*) dalam bentuk aerosol. Aerosol biasa dihasilkan oleh nebulizer (pengabut) yang dihubungkan ke nyala oleh ruang penyemprot (*chamber spray*).

c. Monokromator

Monokromator merupakan alat yang berfungsi untuk memisahkan radiasi yang tidak diperlukan dari spektrum radiasi lain yang dihasilkan oleh *Hallow Cathode Lamp*.

d. Detektor

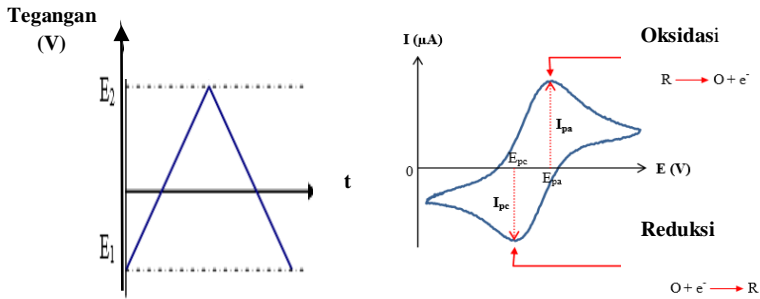
Detektor merupakan alat yang mengubah energi cahaya menjadi energi listrik, yang memberikan suatu isyarat listrik berhubungan dengan daya radiasi yang diserap oleh permukaan yang peka.

e. Sistem pengolah

Sistem pengolah berfungsi untuk mengolah kuat arus dari detektor menjadi besaran daya serap atom transmisi yang selanjutnya diubah menjadi data dalam sistem pembacaan.

2.9.4 Siklik voltametri

Siklik voltametri merupakan teknik yang paling banyak digunakan untuk memperoleh informasi kualitatif tentang reaksi elektrokimia. Identifikasi cepat potensi redoks khas untuk jenis elektroaktif, memberikan informasi yang cukup tentang termodinamika proses redoks, kinetika reaksi transfer elektron heterogen, dan analisis penambahan reaksi elektrokimia atau proses adsorpsi (Brownson, 2013). Plot arus terhadap potensial (tegangan) disebut sebagai 'Siklik Voltamogram' (CV). Siklik voltametri digunakan untuk reaksi elektrokimia reversibel menggunakan makroelektroda. Pada gambar dibawah Epc dan Epa adalah potensial puncak di katoda dan pada anoda, sedangkan Ipc dan Ipa adalah puncak arus di katoda dan puncak arus pada anoda (Brownson, 2013) . Hasil Siklik voltametri ditampilkan pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 a. Siklik Potensial Sweep b. Hasil siklik voltametri

Siklik voltametri dapat digunakan untuk mempelajari kinetika transfer elektron dan sifat transportasi reaksi elektrolisis. Pada jenis reaksi pada potensi yang berbeda dan dengan intensitas yang berbeda, CV memungkinkan beberapa deteksi dalam satu pengukuran (kualitatif) dan perkiraan konsentrasi (kuantitatif) (Alice, 2011). Hasil siklik voltametri adalah plot E vs I dimana puncak yang muncul pada potensial tertentu, menunjukkan adanya proses reaksi redoks aktif.

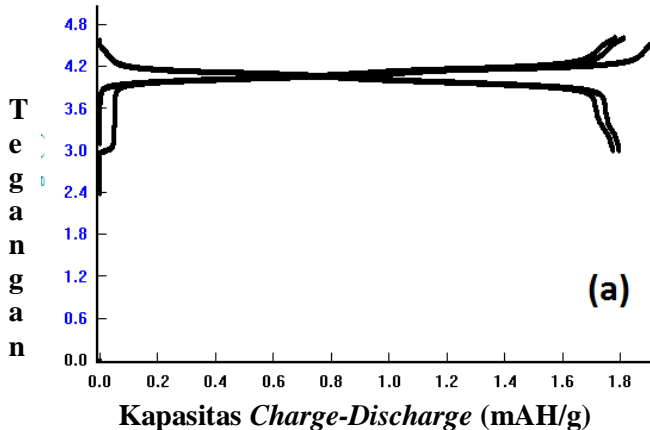
2.9.5 Charge-Discharge

Performa sebuah baterai didapatkan melalui *charge* atau *discharge* sehingga diketahui kapasitas pada sel baterai. Hal yang diutamakan dalam menentukan performa sel baterai terletak pada aspek kimia permukaan yang menghasilkan kontak permukaan yang bagus sehingga menjamin proses interkalasi dan deinterkalasi berjalan dengan baik. Kapasitas baterai dimaksudkan sebagai besarnya energi listrik yang dapat dikeluarkan baterai pada waktu tertentu. Kapasitas baterai tergantung pada jenis material aktif yang digunakan dan kecepatan reaksi elektrokimia pada saat baterai mengalami proses *charge* atau *discharge*. Luasnya kontak permukaan antar material

aktif juga akan memperbesar kapasitas baterai (Triwibowo, 2011).

Dalam sistem baterai ion lithium, material katoda memegang peranan penting dalam pencapaian kapasitas baterai. Material ini yang nantinya harus dapat melepaskan ion lithium (deinterkalasi), bergerak menuju anoda dan berinterkalasi didalam struktur anoda saat *charge*. Makin besar jumlah ion lithum yang dapat dipindahkan ke anoda, maka makin besar pula arus listrik yang dihasilkan saat *discharge* nantinya(Triwibowo, 2011).

Kapasitas sel baterai semakin menurun ketika dilakukan pengujian *cycle* berikutnya. Penurunan kapasitas yang terjadi mengindikasikan ion lithium yang berinterkalasi/deinterkalasi mengalami jumlah yang terus menurun. Ketika performa baterai mengalami penurunan drastis maka kemampuan *cycling times* masih rendah (Subhan, 2011). Kurva *Charge-Discharge* dari pengujian setengah sel baterai $\text{Li}/\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ditampilkan pada Gambar 2.12.

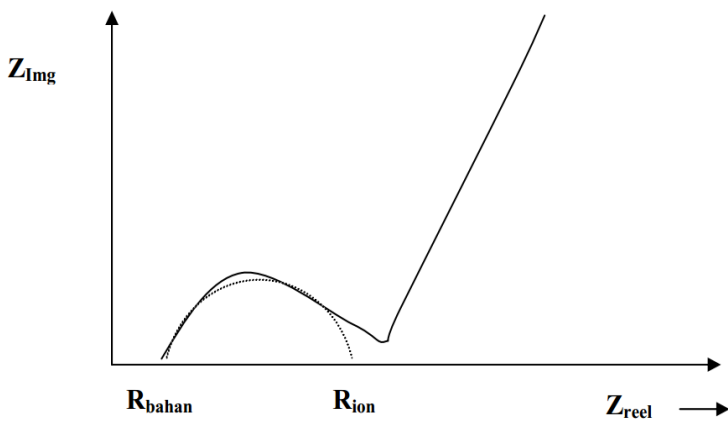


Gambar 2.12 Kurva kurva *Charge-Discharge* dari pengujian setengah sel baterai $\text{Li}/\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (Wigayati dan Purawiardi, 2018)

2.9.6 *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

Electrochemical impedance spectroscopy adalah suatu metode untuk menganalisa respon suatu elektroda terkorosi terhadap sinyal potensial AC pada amplitude rendah (~10mV) pada rentang frekuensi yang sangat lebar. EIS digunakan untuk menentukan kinetika elektrokimia yang berkaitan dengan unsur-unsur listrik seperti tahanan (R), kapasitansi (C), dan induktansi (L).

Metode EIS digunakan untuk mengamati interaksi elektron maupun ion yang berpindah pada komponen sel pada saat reaksi elektrokimia. Spektrum frekuensi yang dinaikkan akan mengidentifikasi perubahan impedansi kompleks yang terkait dengan reaksi elektrokimia yang terjadi, menginterpretasikan gejala dinamika internal reaksi elektrokimia. Pengukuran dilakukan menggunakan signal pertubasi AC ditumpangkan pada tegangan DC bias, sehingga tidak mengganggu kesetimbangan dari reaksi elektrokimia. Interaksi signal dalam sampel menghasilkan signal yang tereduksi mengalami pergeseran sudut fasa. Bentuk respon gelombang dikorelasikan pada komponen impedansi ril, impedansi imajiner, dan pergeseran sudut fasa (Subhan, 2011). Pada gambar 2.13 Impedansi *real* diplot pada sumbu X dan impedansi *imaginery* diplot pada sumbu Y sehingga terbentuk grafik "*Nyquist plot*". Kelebihan pada EIS adalah memiliki arus listrik AC, bukan DC, sehingga dapat mengukur impedansi elektrokimia pada kondisi *equilibrium*, kondisi setimbang tanpa mengganggu atau membebani sel sehingga impedansi yang terukur lebih baik dibandingkan cara uji arus DC. Namun kekurangan EIS adalah sampel memunculkan kurva yang kurang ideal dari bentuk komponen impedansi RLC (Subhan, 2011).



Gambar 2.13 Tipikal Nyquist plot pada sistem elektrokimia
(Triwibowo, 2011)

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi, gelas beker 10 ml, gelas beker 50 ml, gelas beker 500 ml, labu ukur 100 ml, labu ukur 500 ml, alat vakum, erlemeyer 500 mL, kaca arloji, spatula, botol timbang, pipet ukur 10 mL, pipet ukur 25 mL, pipet tetes, gelas ukur 10 mL, bola hisap, botol semprot, corong gelas, neraca analitik, mortar dan alu, ayakan 200 mesh, *furnace*, penangas, pengaduk magnetik dan oven, serta digunakan pula alat untuk analisis dan karakterisasi *X-Ray Fluorescence* PANalytical (XRF), *X-Ray Diffraction* PHILIPS (XRD), *Atomic Absorption Spectroscopy* Shimidzu (AAS), *Cyclic Voltametri* (WonATech 3000) (CV), *Charge –Discharge* (Automatic Battery Cycler WBCS 3000) dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi, pasta baterai sel kering bekas, HCl 37 % (Merck), $C_{12}H_{22}O_{11}$, aqua DM, Li_2CO_3 (Merck), *acetyline black*, binder polivinilidena fluoride (PVDF), DMAC, elektolit $LiPF_6$, anoda komersil LiC_6 , koin sel dan kertas saring.

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Pelindian Pasta Baterai Sel Kering Bekas Menggunakan HCl dengan Desain Box-Behnken

Pasta baterai diambil dengan cara membongkar baterai sel kering bekas menggunakan tang. Pasta yang telah diperoleh dikeringkan di oven pada suhu 100 °C selama 24 jam. Pasta yang telah kering diayak menggunakan ayakan 200 mesh agar ukurannya sama, selanjutnya serbuk baterai diuji XRF untuk

mengetahui apa saja kandungan logam pada pasta baterai sel kering bekas. Proses pelindihan dilakukan dengan menggunakan desain Box-Behken. Pelindihan dilakukan dengan menggunakan penangas dan pengaduk magnetik dengan kecepatan 300 rpm pada suhu ruang. Desain optimasi menggunakan metode Box-Behken akan ditampilkan pada Tabel 3.1 a dan 3.1b

Tabel 3.1 a. Tabel Desain Optimasi Box-Behken

No	Variabel		
	[HCl]	S/L	t
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Hasil endapan dari pelindihan dioven pada suhu 100 °C selama 1 jam, kemudian ke 15 endapan yang telah kering dan serbuk baterai asli di destruksi dengan cara mengambil 0,05 gram endapan hasil pelindihan dan ditambahkan dengan 0,5 gram gula lalu dilarutkan dengan 40 ml HCl pekat pada suhu 80 °C hingga larutannya tinggal setengah kemudian ditambahkan dengan aqua

DM selama 5 jam. Hasil dari destruksi disaring dan diencerkan hingga 100 ml dan dimasukkan ke dalam botol vial coklat yang selanjutnya akan di uji *Atomic Absorption Spectroscopy*.

Tabel 3. 1 b. Tabel Variasi Box Behken

No.	Variabel		
	[HCl]	S/L	T
1	1 M	0,5 gram/20 ml	3 jam
2	2 M	0,5 gram/20 ml	3 jam
3	1 M	1,5 gram/20 ml	3 jam
4	2 M	1,5 gram/20 ml	3 jam
5	1 M	1 gram/20 ml	2 jam
6	2 M	1 gram/20 ml	2 jam
7	1 M	1 gram/20 ml	4 jam
8	2 M	1 gram/20 ml	4 jam
9	1,5 M	0,5 gram/20 ml	2 jam
10	1,5 M	1,5 gram/20 ml	2 jam
11	1,5 M	0,5 gram/20 ml	4 jam
12	1,5 M	1,5 gram/20 ml	4 jam
13	1,5 M	1 gram/20 ml	3 jam
14	1,5 M	1 gram/20 ml	3 jam
15	1,5 M	1 gram/20 ml	3 jam

3.2.2 Sintesis MnO₂ Optimum Hasil Pelindihan

Sintesis MnO₂ dilakukan dengan cara melarutkan 15 gram serbuk baterai dengan 300 ml pelarut HCl 2 M, dilindih selama 30 jam dengan kecepatan 300 rpm pada suhu ruang. Setelah proses pelindihan selesai, campuran disaring untuk memisahkan filtrat dan residunya. Residu yang didapatkan dioven pada suhu 100 °C selama 1 jam (Suharyanto dan Sulitonyo, 2015).

3.2.3 Sintesis LiMn_2O_4 (Lithium Mangan Oksida)

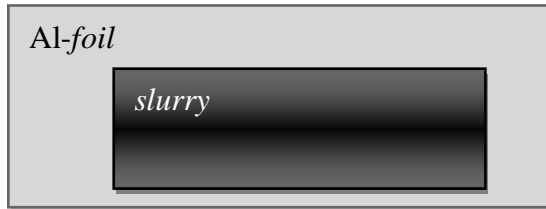
Sintesis LiMn_2O_4 dilakukan dengan cara mencampurkan 3,4776 gram MnO_2 dengan 0,7389 gram Li_2CO_3 hingga homogen, selanjutnya dikalsinasi pada suhu $750\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam dan *disinterring* pada suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ selama 6 jam. Serbuk yang dihasilkan diuji XRD untuk mengetahui bahwa yang dihasilkan adalah LiMn_2O_4 (Wigayati dan Purawiardi, 2018).

3.2.4 Pembuatan *Slurry*

Komposisi yang digunakan dalam pembuatan *slurry* adalah 8:1:1, material Aktif:PVDF:*Acetyline Black*. Penganas dipanaskan pada suhu $70\text{ }^\circ\text{C}$ dengan kecepatan putaran 250 rpm. Pelarut DMAC dimasukkan ke dalam gelas beker 10 mL dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 15 menit, lalu ditambahkan PVDF seberat perbandingan komposisi yang telah ditentukan dan diaduk hingga larut, kemudian ditambahkan *acetyline black* dan diaduk selama 15 menit, selanjutnya ditambahkan material aktif dan diaduk hingga 30 menit (Ni'mah, 2016).

3.2.5 Pembuatan Lembaran

Al-foil diletakkan di atas alat *doctor blade* dan divakumkan, kemudian *Al-foil* dibersihkan dengan aseton, ketebalan *doctor blade* diukur dengan pisau *doctor blade* sebesar 0,2 mm, *slurry* dituangkan di atas *Al-foil* sedikit demi sedikit dan *doctor blade* dijalankan dengan kecepatan $\pm 4\text{-}5$ rpm sampai *Al-foil* terlapisi oleh *slurry* secara sempurna, lapisan katoda dikeringkan menggunakan *dry box* selama 1 jam lalu disimpan di dalam oven katoda. Desain lembaran ditunjukkan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Desain lembaran

3.2.6 *Cutting Lembaran Katoda*

Lembaran katoda yang sudah kering dipotong kecil dengan ukuran seperti Gambar 3.2



Gambar 3.2 Desain potongan katoda

3.2.7 *Assembly Baterai*

Bahan disusun di dalam *glove box* dengan urutan mulai dari alas (*can*), katoda, separator, elektrolit, anoda, spacer, spring wave dan penutup (*cap*). Elektrolit yang digunakan adalah LiPF_6 sebanyak 3 tetes dan anoda yang digunakan Li-metal. Baterai yang telah disusun, dilakukan proses *crimping casing* secara sempurna agar tertutup rapat dan diukur nilai tegangan baterai sebelum dan sesudah proses *crimping*. Baterai dibiarkan selama 3 jam hingga stabil untuk diuji CV (WonATech 3000), CD (*Automatic Battery Cycler* WBCS 3000) dan EIS.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan untuk mendapatkan konsentrasi HCl, perbandingan serbuk baterai dengan HCl dan waktu pelindihan yang optimum sehingga didapatkan hasil mangan dengan konsentrasi tertinggi, lalu mangan yang didapatkan disintesis dengan Li_2CO_3 agar menjadi material katoda LiMn_2O_4 dan menghasilkan baterai dengan performa yang baik. Langkah pertama pada penelitian ini adalah membongkar baterai bekas dan mengambil pastinya, pasta baterai sel kering yang telah dikeluarkan dikeringkan menggunakan oven selama satu jam akan menghasilkan serbuk berwarna hitam, kemudian serbuk baterai tadi diayak menggunakan ayakan 200 mesh agar ukurannya sama (homogen) lalu diuji menggunakan instrument *X-Ray Fluorescence* PANalytical (XRF) di Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (LPPM) Institut Teknologi Sepuluh Nopember untuk mengetahui komposisi senyawa dari pasta baterai. Komposisi senyawa dari pasta baterai ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Komposisi senyawa dalam pasta baterai sel kering

Senyawa	Presentase (%)
MnO_2	62,82
ZnO	24,6
Cl	10,4
NiO	0,047
Lainnya	2,099

Uji XRF memberi informasi bahwa kandungan tertinggi dalam pasta baterai sel kering adalah senyawa MnO_2 dengan presentase sebesar 62,82 %, sehingga dapat disimpulkan jika

pasta baterai dapat dijadikan sebagai sumber mangan untuk LiMn_2O_4 .

4.1 Pelindihan Pasta Baterai Sel Kering Bekas Menggunakan HCl dengan Desain Box-Behnken

Pelindihan dilakukan menggunakan desain Box-Behnken yaitu menggunakan 3 variasi sehingga ada 15 kali pelindihan, variasi yang digunakan adalah [HCl], S/L serta lama waktu pelindihan. Tujuan dilakukannya pelindihan adalah untuk mendapatkan mangan murni yang memiliki konsentrasi tertinggi dengan menghilangkan kandungan senyawa yang lain. Hasil pengolahan data pelindihan dengan desain Box-Behnken ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Hasil Pengolahan Data Box-Behnken

R-squared: 0,986				
Adj. R-squared: 0,962				
F-statistic: 40,21				
Prob (F-statistic): 0,000390				
	Coef	Standart Error	t	P> t
Const	-0,9448	0,462	-2,044	0,096
x1	0,4328	0,356	1,216	0,278
x2	9,375	5,880	1,594	0,273
x3	0,452	0,178	2,538	0,052
x4	-0,093	0,102	-0,912	0,404
x5	-1,402	1,965	-0,714	0,507
x6	-0,049	0,049	-0,998	0,364
x7	66,267	40,895	1,620	0,166
x8	-0,333	0,982	-0,339	0,748
x9	-0,055	0,026	-2,152	0,084

Untuk memeriksa signifikansi model orde kedua, dapat dilihat dari *p-value* dari *Regression* pada Tabel 4.2. Nilai *p-value*

= 0,000390 lebih kecil dari derajat signifikansi $\alpha = 5\%$, hal ini berarti variabel-variabel independen x_i memberikan pengaruh yang berarti dalam model. Nilai *R-squared* yang diperoleh sebesar 0,9860 artinya 98,60 % variasi yang dilakukan mempengaruhi hasil residu yang didapatkan. Persamaan yang dihasilkan dari model regresi orde dua ini adalah:

$$Y \text{ prediksi} = 0,4328 X_0 + 9,3753 X_1 + 0,4516 X_2 - 0,0932 X_0 - 1,4020 X_0 X_1 - 0,04900 X_0 X_2 + 66,2667 X_1^2 - 0,3330 X_1 X_2 - 0,0550 X_2^2 \quad (4.1)$$

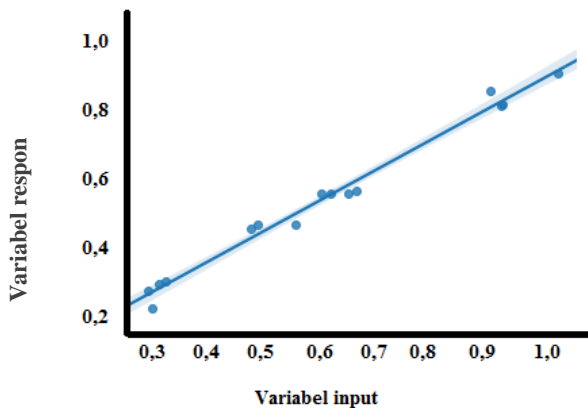
Uji regresi serentak dilakukan dengan membandingkan F hitung dengan F tabel, nilai F hitung sebesar 40,21 dan nilai F tabel ($5;9;0,05$) sebesar 3,4865.

Hipotesis:

$H_0: x_i = 0, i = 1, 2, 3, \dots, k$

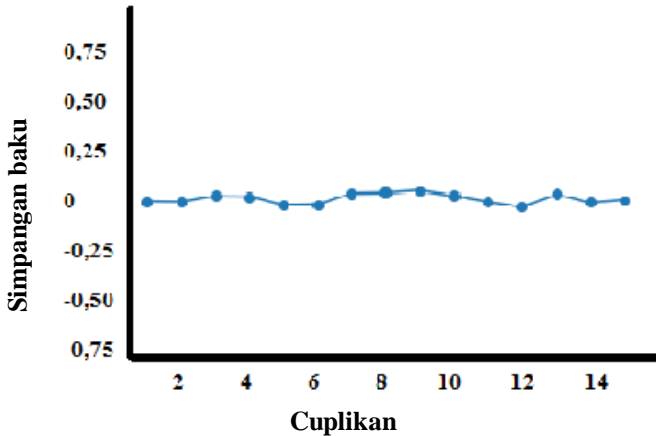
H_1 : Paling tidak ada satu x_i yang tidak sama dengan nol.

F hitung $>$ F tabel yaitu $40,21 > 3,4865$ maka diambil keputusan untuk menolak H_0 , artinya variabel-variabel independen x_i memberikan sumbangan yang berarti terhadap model.



Gambar 4.1 Plot antara residual dengan *fit*

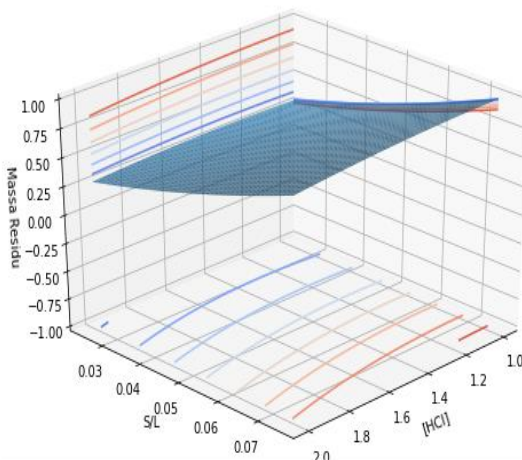
Pada Gambar 4.1 ditunjukkan bahwa plot antara residual dengan *fit* terlihat menyebar secara acak di sekitar garis biru, Garis biru merupakan garis persamaan 4.1. Ini berarti varians residual homogen.



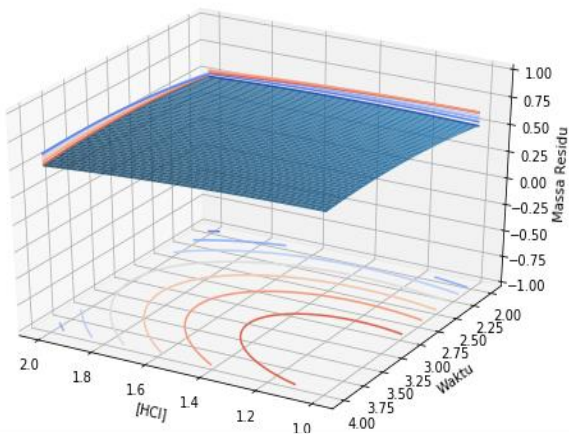
Gambar 4.2 Plot selisih residu pelindihan

Residual akan independen bila nilai *Auto Correlation Function* (ACF)-nya berada pada interval $\pm \frac{2}{\sqrt{n}}$. Untuk model diatas, dengan jumlah pengamatan $n = 15$ residual telah memenuhi asumsi independen karena nilai ACF-nya terletak pada interval $\pm 0,5164$, seperti terlihat pada Gambar 4.2.

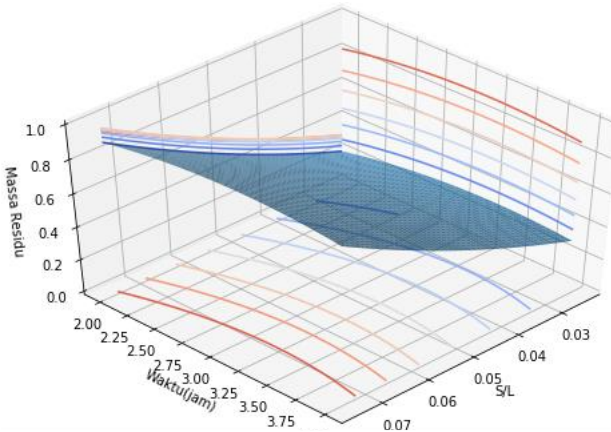
Pemetaan dalam bentuk 3 dimensi untuk hasil pelindihan dengan desain Box-Behnken ditampilkan pada Gambar 4.3 a-c.



a. Pemetaan 3 dimensi S/L, [HCl] dan masa residu



b. Pemetaan 3 dimensi waktu, [HCl] dan masa residu



c. Pemetaan 3 dimensi S/L, waktu dan masa residu

Gambar 4.3 (a-c) Pemetaan 3 dimensi untuk 3 variasi terhadap masa residu yang dihasilkan (konsentrasi HCl, perbandingan serbuk di dalam pelarut dan lama waktu pelindihan) residu hasil pelindihan

Gambar 4.3 a-c menunjukkan masa residu yang dihasilkan secara optimum pada variasi [HCl] 1M–1,5M dengan perbandingan serbuk di dalam pelarut $> 0,07$ dan waktu pelindihan selama 3-4 jam.

Untuk memeriksa signifikansi dari uji AAS, dapat dilihat dari p -value dari *Regression* pada Tabel 4.3. Nilai p -value = 0,240 lebih besar dari derajat signifikansi $\alpha = 5\%$, hal ini berarti variabel-variabel independen x_i tidak memberikan pengaruh yang berarti dalam model. Nilai *R-squared* yang diperoleh sebesar 0,778 artinya 77,80 % variasi yang dilakukan mempengaruhi hasil residu yang didapatkan.

Tabel 4.3 Hasil Pengolahan Data Uji AAS

R-squared: 0,778				
Adj. R-squared: 0,378				
F-statistic: 1,945				
Prob (F-statistic): 0,240				
	coef	Standart Error	T	P> t
Const	237,8918	72,285	3,291	0,022
x1	-118,975	61,304	-1,941	0,110
x2	150,969	247,853	0,609	0,569
x3	-65,812	30,652	-2,147	0,085
x4	49,182	18,276	2,691	0,043
x5	-2,208	20,230	-0,109	0,917
x6	-7,480	8,780	-0,852	0,433
x7	-191,599	308,936	-0,620	0,562
x8	3,516	10,115	0,348	0,742
x9	12,938	4,569	2,832	0,037

Persamaan yang dihasilkan dari model regresi orde dua ini adalah:

$$Y \text{ prediksi} = 237.8918 X_0 + 118.9745 X_1 + 150.9687 X_2 - 65.8115 X_0^2 - 1817 X_0 X_1 - 2.2080 X_0 X_2 - 7.4800 X_1^2 - 191.5993 X_1 X_2 - 191.5993 X_2^3 \quad (4.2)$$

Uji regresi serentak dilakukan dengan membandingkan F hitung dengan F tabel, nilai F hitung sebesar 1,945 dan nilai F tabel $(5;9;0,05)$ sebesar 3,4865.

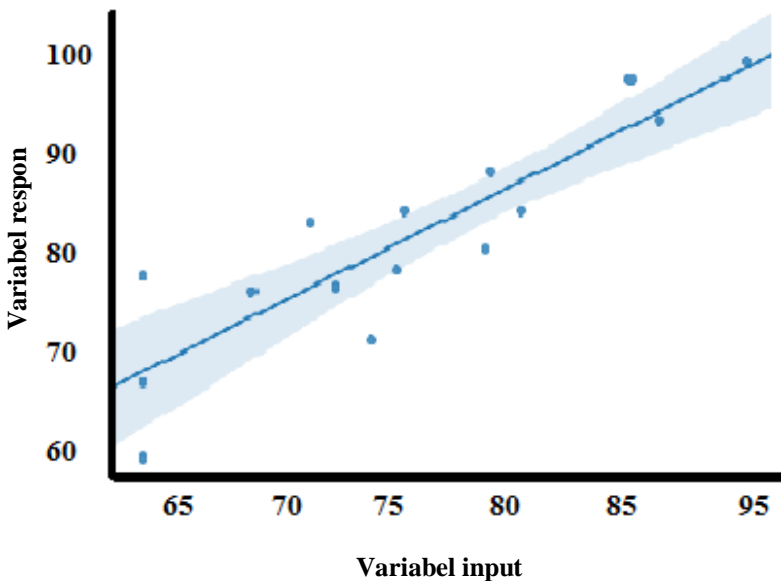
Hipotesis:

H0: $x_i = 0$, $i = 1, 2, 3, \dots, k$

H1: Paling tidak ada satu x_i yang tidak sama dengan nol.

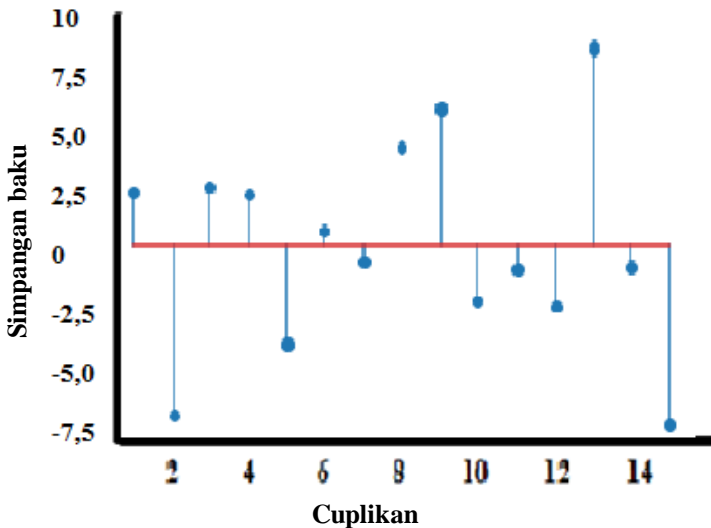
F hitung $<$ F tabel yaitu $1,945 < 3,4865$ maka diambil keputusan untuk menerima H_0 , artinya variabel-variabel independen x_i tidak memberikan sumbangan yang berarti secara serentak terhadap model. Sehingga dilakukan uji t dengan membandingkan t hitung dengan t tabel. T tabel $(5;9;0,05)$ sebesar 2,571, jika dibandingkan dengan t tabel ada beberapa variabel yang memiliki nilai $|t|$ hitung lebih besar daripada t tabel yaitu variabel x_4 dan x_9 sehingga dua variabel tersebut memberi pengaruh signifikan terhadap model.

Plot antara kadar MnO_2 dengan *fit* ditunjukkan pada Gambar 4.4, hasilnya terlihat menyebar secara acak di sekitar garis biru, garis biru merupakan garis persamaan 4.2, ini berarti varians kadar MnO_2 homogen.



Gambar 4.4 Plot antara kadar MnO_2 dengan *fit*

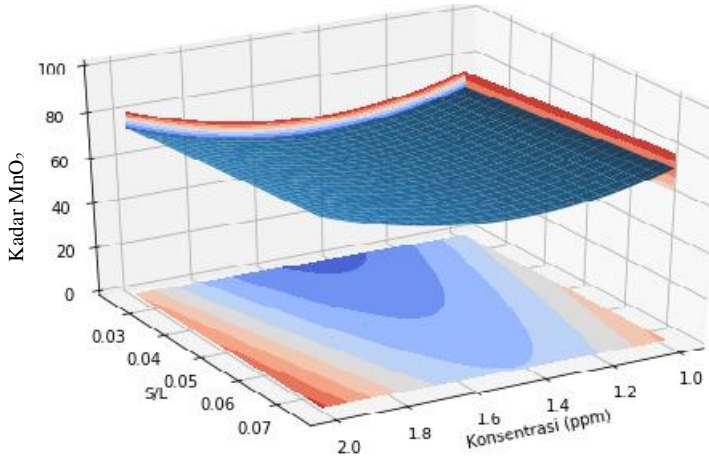
Selisih antara kadar MnO_2 hasil penelitian dengan kadar MnO_2 prediksi ditampilkan pada Gambar 4.5. Sampel yang memiliki selisih terkecil adalah sampel F dan G dengan selisih sebesar 0,7917 untuk sampel F dan - 0,7917 untuk sampel G. Nilai selisih didapat dengan mengurangkan kadar MnO_2 prediksi dengan kadar MnO_2 hasil penelitian.



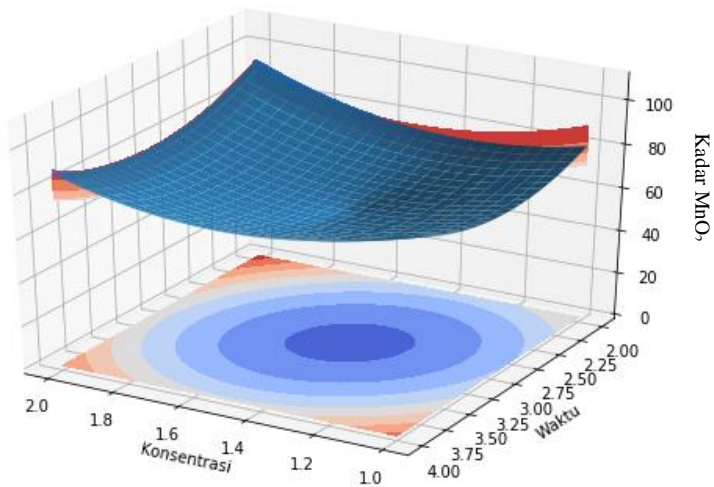
Gambar 4.5 Plot selisih kadar MnO_2 hasil penelitian dengan kadar MnO_2 prediksi

Pemetaan dalam bentuk 3 dimensi untuk hasil uji AAS dengan desain Box-Behnken ditampilkan pada Gambar 4.6 a-c. Gambar 4.6 a-c menunjukkan kadar MnO_2 yang dihasilkan secara optimum pada variasi $[\text{HCl}]$ 2M dan 1M dengan perbandingan serbuk didalam pelarut $< 0,03$ dan $0,07 < S/L \leq 0,075$ dan waktu pelindihan selama 2 jam dan 4 jam. Hasil dari pemetaan 3 dimensi berkesinambungan dengan selisih terdekat kadar MnO_2

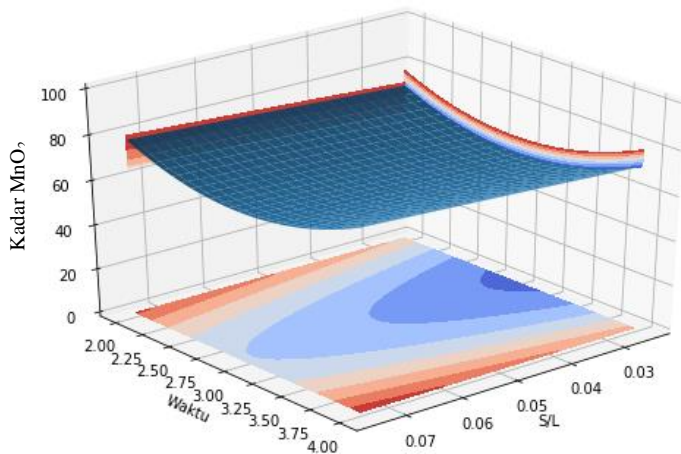
yang dihasilkan dengan kadar MnO_2 prediksi pada Gambar 4.4 yang merujuk pada sampel F dan G.



a. Pemetaan 3 dimensi S/L, konsentrasi dan kadar MnO_2



b. Pemetaan 3 dimensi konsentrasi, waktu dan kadar MnO_2



c. Pemetaan 3 dimensi S/L, waktu dan kadar MnO_2

Gambar 4.6 (a-c) Pemetaan 3 dimensi untuk 3 variasi terhadap kadar MnO_2 konsentrasi HCl, perbandingan serbuk di dalam pelarut dan lama waktu pelindihan)

Grafik batang antara rekoveri dan kadar MnO_2 yang dihasilkan di tampilkan pada Gambar 4.7 untuk mempermudah pengamatan.

Hasil pelindihan yang diperoleh, diketahui bahwa rekoveri terendah pada sampel F sebesar 46,4200 %, diharapkan rekoveri terendah memiliki kandungan Mn yang tertinggi (paling murni) karena zat pengotornya telah dihilangkan, hal ini dibuktikan melalui uji AAS yang dilakukan di Jurusan Kimia Universitas Airlangga.

Nilai kadar Mn didapatkan dari persamaan:

$$\% \text{ Kadar} = \frac{C \times F \times V}{m} \times 100\% \quad (4.3)$$

Keterangan:

C = Konsentrasi Mn dari hasil AAS (mg/mL)

F = Faktor pengenceran

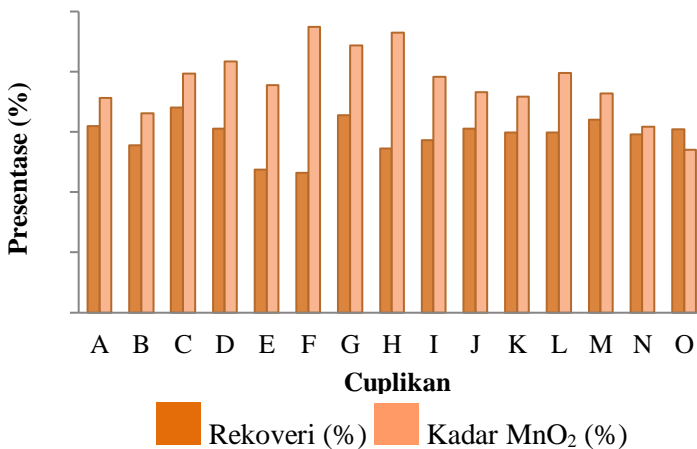
V = Volume sampel (mL)

m = Masa serbuk yang terlarut (g)

Sedangkan untuk kadar MnO_2 didapatkan dari persamaan:

$$\% \text{ Kadar MnO}_2 = \% \text{ Kadar Mn} \times \frac{\text{Mr MnO}_2}{\text{Ar Mn}} \quad (4.4)$$

Uji AAS yang telah dilakukan memberikan hasil bahwa kadar Mn dan MnO_2 tertinggi pada sampel F kadar Mn sebesar 59.9766 % dan kadar MnO_2 sebesar 94.8721 %, sehingga dapat disimpulkan jika kadar MnO_2 tertinggi dari pelindihan adalah pada sampel F dengan konsentrasi HCl sebesar 2 M, dengan S/L 1 gram serbuk baterai di dalam 20 ml HCl dan waktu pelindihan selama 2 jam. Apabila dibandingkan dengan konsentrasi pada sampel asli (tidak dilakukan proses pelindihan) adanya pelindihan cenderung meningkatkan kadar Mn dan MnO_2 yang didapatkan.



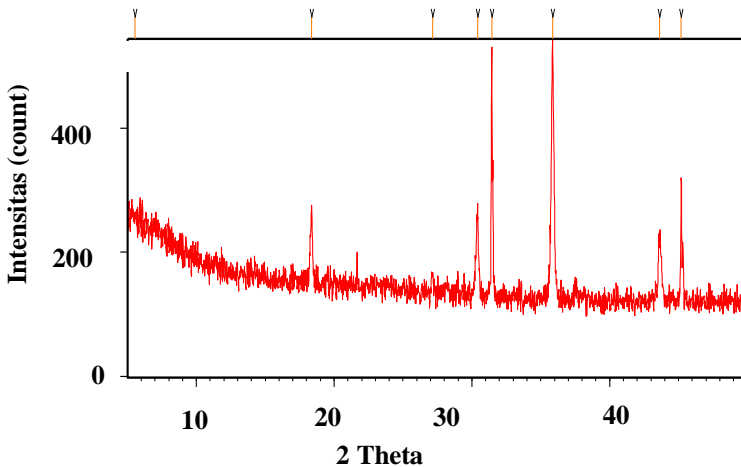
Gambar 4.7 Grafik batang antara rekoveri dan kadar MnO_2

4.2 Sintesis LiMn_2O_4 (Lithium Mangan Oksida)

Sumber mangan yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari pasta baterai sel kering yang telah dioptimasi dengan desain Box-Behnken, sedangkan sumber lithiumnya berasal dari Li_2CO_3 . Persamaan reaksi yang terjadi pada proses sintesis LiMn_2O_4 adalah sebagai berikut:

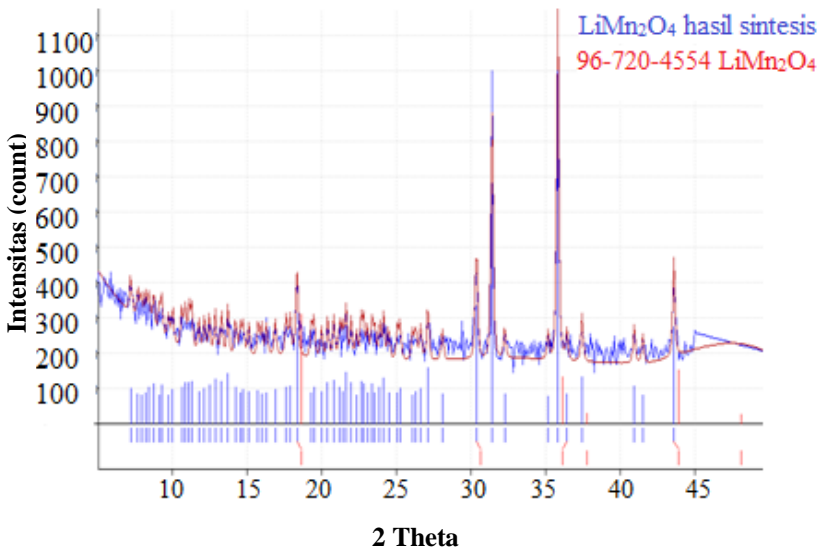


Lithium mangan oksida yang terbentuk dipastikan dengan melakukan uji *X-Ray Diffraction* PHILIPS (XRD) di Departemen Material dan Metalurgi Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Uji XRD memberikan informasi puncak-puncak yang terbentuk yang bisa dibandingkan dengan standart pada aplikasi Match sehingga dapat diketahui bahwa LiMn_2O_4 sudah benar benar terbentuk. Difraktogram hasil uji XRD di tampilkan pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Difraktogram hasil uji XRD LiMn_2O_4

Difraktogram dari uji XRD menunjukkan jika terdapat puncak pada $18,3591^\circ$ yang merupakan ciri dari lithium pada senyawa LiMn_2O_4 dan puncak pada $35,873^\circ$ dan $45,2040^\circ$. Difraktogram hasil uji XRD dibandingkan dengan standart pada aplikasi Match, hasilnya sesuai dengan senyawa LiMn_2O_4 dengan kode 96-720-4554. Difraktogram LiMn_2O_4 hasil sintesis yang dibandingkan dengan standart ditampilkan pada Gambar 4.9.



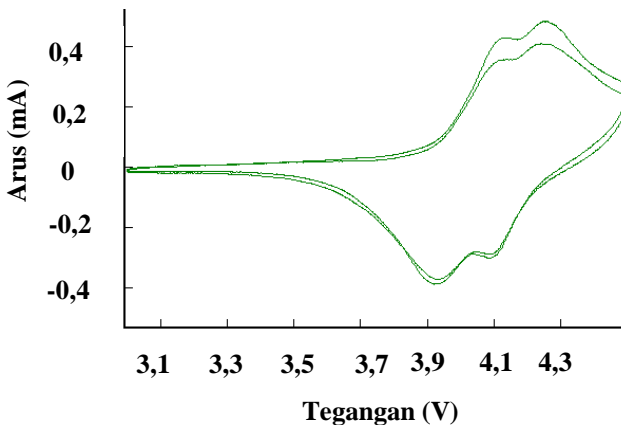
Gambar 4.9 Difraktogram LiMn_2O_4 hasil sintesis yang dibandingkan dengan standart pada aplikasi Match

4.3 Uji Peforma pada Baterai ion lithium

LiMn_2O_4 yang dihasilkan dibuat menjadi *slurry* lalu *dicoating* pada *Al-foil* dan dipotong menjadi bulat dengan diameter 1,9 cm lalu disusun menjadi koin sel. Gambar lembaran katoda hasil *coating* ditunjukkan pada Lampiran 7.

4.3.1 Voltametri Siklik

Uji voltametri siklik digunakan untuk mengetahui proses reduksi dan oksidasi (redoks) pada baterai, jika sudah terjadi proses reduksi dan oksidasi maka baterai tersebut dapat mengalami proses *charge* dan *discharge*. Uji ini dilakukan di Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI). Hasil dari uji voltametri siklik adalah nilai tegangan dan arus dari baterai. Uji dilakukan pada *scan rate* 100 uV/s dengan rentang tegangan 3-4,5 V. Kurva voltametri siklik dapat dilihat pada Gambar 4.10.



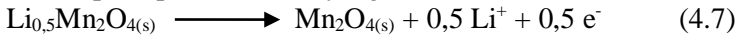
Gambar 4.10 Voltamogram voltametri siklik LiMn_2O_4

Voltamogram voltametri siklik yang dihasilkan menunjukkan munculnya 2 puncak oksidasi dan 2 puncak reduksi dengan nilai $E_{pa1} = 4,1 \text{ V}$, $E_{pa2} = 4,3 \text{ V}$, $E_{pc1} = 3,9 \text{ V}$, $E_{pc2} = 4,1 \text{ V}$ dan $I_{pa1} = 0,3 \text{ mA}$, $I_{pa2} = 0,4 \text{ mA}$, $I_{pc1} = -0,4 \text{ mA}$ dan $I_{pc2} = -0,3 \text{ mA}$ pada siklus yang pertama, dan untuk siklus yang kedua nilai E_{pa1} dan E_{pa2} sedikit menurun hal ini biasa terjadi dalam pengujian baterai. Dua puncak yang terbentuk menandakan bahwa dalam material tersebut terdapat lithium. Reaksi yang mungkin terjadi pada anoda adalah sebagai berikut:

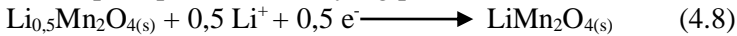
Reaksi pada puncak anoda yang pertama:



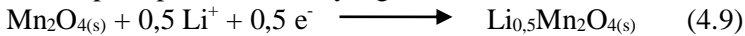
Reaksi pada puncak anoda yang kedua:



Reaksi pada puncak katoda yang pertama:

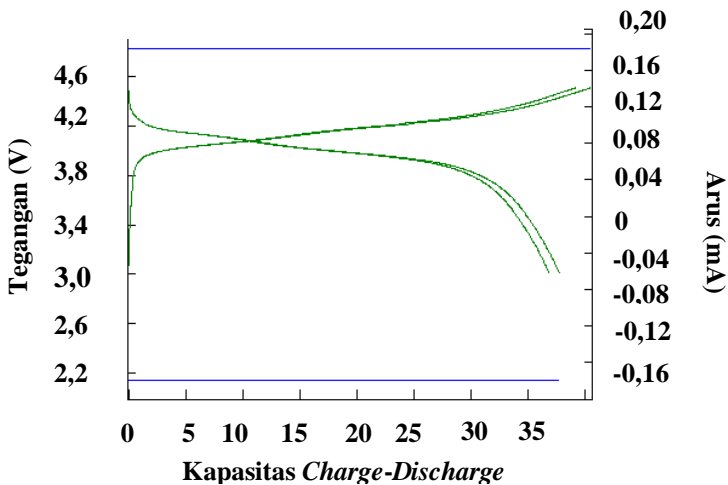


Reaksi pada puncak katoda yang kedua:



4.3.2 Charge Discharge

Performa sebuah baterai dapat diketahui dengan melakukan pengujian *charge/discharge* sehingga didapatkan nilai kapasitas pada sel baterai. Uji ini dilakukan di Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI). Hasil kurva charge-discharge ditunjukkan pada Gambar 4.11.



Gambar 4.11 Kurva charge-discharge LiMn_2O_4

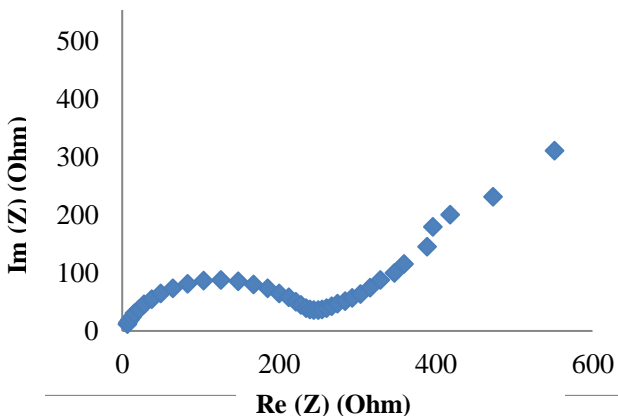
Kapasitas yang didapatkan dari uji charge-discharge yang telah dilakukan adalah sebesar 40,27mAh/g dan 37,68 mAh/g untuk siklus pertama dan 39,17 mAh/g untuk *charge* serta 36,81 mAh/g untuk *discharge* pada siklus kedua. Efisiensi baterai dapat dihitung melalui persamaan:

$$\text{Efisiensi baterai} = \frac{\text{Kapasitas Discharge}}{\text{Kapasitas Charge}} \times 100\% \quad (4.8)$$

Nilai efisiensi baterai pada siklus pertama sebesar 93,5684 % dan pada siklus kedua sebesar 93,9750 %, sehingga nilai rata-rata efisiensi baterai yang telah didapatkan sebesar 93,7717 %.

4.3.3 *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) dilakukan untuk mengetahui nilai hambatan dari baterai. Uji ini dilakukan di Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI). Hasil uji EIS ditunjukkan pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Kurva *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

Nilai hambatan dari material LiMn_2O_4 yang dihasilkan pada penelitian ini sebesar 250 ohm.

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Senyawa LiMn_2O_4 telah berhasil disintesis dengan metode reaksi fasa padat. Sumber Mn diperoleh dari pelindihan pasta baterai sel kering yang dioptimasi menggunakan RSM desain Box-Behnken. Hasil uji AAS menunjukkan kadar Mn yang tertinggi pada sampel F yaitu 59,9766% dengan variasi konsentrasi HCl 2 M, S/L 1 gram serbuk baterai di dalam 20 ml HCl dan waktu pelindihan 2 jam.

Hasil uji performa baterai yaitu siklik voltametri didapatkan nilai $E_{pa1} = 4,1$ V, $E_{pa2} = 4,3$ V, $E_{pc1} = 3,9$ V, $E_{pc2} = 4,1$ V dan $I_{pa1} = 0,3$ mA, $I_{pa2} = 0,4$ mA, $I_{pc1} = -0,4$ mA dan $I_{pc2} = -0,3$ mA. Hasil pengukuran *charge-discharge* memperlihatkan bahwa, LiMn_2O_4 memiliki kapasitas *charge* dan *discharge* sebesar 40,27mAh/g dan 37,68 mAh/g untuk siklus pertama dan 39,17 mAh/g untuk *charge* serta 36,81 mAh/g untuk *discharge* pada siklus kedua serta didapatkan nilai rata-rata efisiensi baterai sebesar 93,7717% dengan nilai hambatan sebesar 250 ohm.

5.2 Saran

Hasil yang diperoleh dari uji coba di awal penelitian ini didapatkan hasil peforma yang berbeda untuk sumber Li yang berbeda, disarankan untuk menggunakan sumber Li yang lain untuk disintesis dengan MnO_2 .

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Alice, D. L. 2011. "Electrochemical Analysis by Macro and Microelectrode array". Skripsi. Durham: Durham University.
- Brownson D. A. C. 2013. "Graphene Electrochemistry: Fundamentals Through to Electroanalytical Applications". Thesis. Manchester: Manchester Metropolitan University.
- Carvalho, D.V, N Loeffler, and S Passerini. 2015. "High Temperature Stable Separator for Lithium Batteries Based on SiO₂ and Hydroxypropyl Guar Gum" . *Membranes*, **5**: 663.
- Choirul, A. 2010. "Potensi dan Genesis Mangan Di Kawasan KarsGembong Selatan Berdasarkan Penelitian Geologi Lapangan, Analisis Data Induksi Polarisasi Dan Kimia Mineral" Buletin Sumber Daya Geologi.
- Eriksson, T. 2001. "LiMn₂O₄ as a Li-Ion Battery Cathode. From Bulk to Electrolyte Interface". Thesis. Sweden: Uppsala University Faculty of Science and Technology.
- Hidayat, M. I, and Suprpto. 2017. "Pemisahan Mangan Dioksida (MnO₂) Dari Limbah Pasta Baterai Dengan Metode Elektrolisis," *JURNAL SAINS DAN SENI ITS*, **6**: 2337-3520
- James, S. R.1988. *Introduction to The Principles of Ceramics Processing*. Singapore: John Wiley&Son. Inc.
- Jubilee. 2010. *Teknik Menghemat Baterai*. Jakarta: Gramedia.
- Julien, C. M. 2014. "Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries". *Inorganics*, no. 2: 132–54.
- Kasvayee, K. A. 2011. "Synthesis of Li-Ion Battery Cathode Materials via Freeze Granulation". Thesis. Swedia: Chalmers University of Technology.
- Khopkar, S. M. 1990. "Konsep Dasar Kimia Analitik". Jakarta: Universitas Indonesia Press
- Linden, D, and T. B. Reddy. 2002. "Handbook of Batteries." In ,

- 3rd ed. United States of America: The McGraw-Hills Companies, Inc.
- Liu, R, J. K Qu, J Song, T Qi, and A Du. 2014. "Analysis of Water Leaching and Transition in Zirconium Oxychloride Octahydrate Production". *Ceramics International*, **40**: 1431–38.
- MSDS, 2013. www.sciencelab.com
- MSDS, 2014. www.sciencelab.com
- MSDS, 2015. www.sciencelab.com
- Manohar, M, J Joseph, T Selvaraj, and D Sivakumar. 2013. "Application of Box Behnken Design to Optimize the Pare-Meters for Turning Inconel 718 Using Coated Carbide Tools". Vikram Sarabhai Space Centre (ISRO) Trivandrum.
- Maroni F, Nobili F, 2011. "Synthesis and characterization of Advanced Materials for Li-ion Batteries : 1. Si/RGO *Nanocomposite* Anodes. 2. V₂O₅ gel Cathodes". Thesis. Universitas Camerino. 34.
- Mikolajczak, C, M Kahn, and R.T Long. 2011. "Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment. The Fire Protection Research Fondation," 26.
- Ni'mah, S. M. 2016. "Pelapisan Bahan Anoda Grafit Menggunakan Citric Acid Dengan Varisi Temperatur Sintering Untuk Meningkatkan Performa Baterai Ion Lithium". Skripsi. Malang: Uneversitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim.
- Øystein, G. 2012. "Thermal Characterisation of Anode Materials for Li-Ion Batteries". Thesis. Norwegian: University of Science and Technology.
- Paravasthu, R. 2012. "Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Cathode Materials in The System (1-x-y) LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂. XLi₂MnO₃. YLiCoO₂". Thesis. Colorado: Department of Mechanical Engineering Colorado State University.
- Perincek, O, and C Metin. 2013. "Use of Experimental Box-

- Behnken Design for the Esti-Mation of Interactions Between Harmonic Currents Produced by Single Phase Loads. Institute of Solar Energy”. Thesis. Turkey : Ege University.
- Philippe, B. 2013. “Insights in Li-Ion Battery Interfaces through Photoelectron Spectroscopy Depth Profiling.” Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 1041, Universitatis Upsaliensis.
- Prihandoko, B. n.d. “Pembuatan Nanomaterial Sebagai Bahan Komponen Baterai ion lithium.” Laporan Akhir. LIPI.
- Purnomo, W. 2010. “Pengisi Baterai Otomatis Dengan Menggunakan Solar Cell,” 1–6.
- Purwanti, E. P, and F Pilarian. 2013. “Optimasi Parameter Proses Pemotongan Stainle-Ss Steel SUS 304 Untuk Kekasaran Permukaan Dengan Metode Response Surface”. Thesis. Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.
- Rosidi, M. 2015. “Pengadukan Dalam Proses Koagulasi - Flokulasi,” Chemistry Environment.
- Silberberg. 2000. *Chemistry, the Molecular Nature of Matter and Change*. 2nd ed. United States of America: McGraw-Hill Companies, Inc.
- Sobianowska-Turek, A, W Szczepaniak, P Maciejewski, and M Gawlik-Kobylińska. 2016. “Recovery of Zinc and Manganese, and Other Metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn-MnO₂ and Zn-C Waste Batteries : Hydroxyl and Carbonate Cu-Precipitation from Solution After Reducing Acidic Leaching with Use of Oxalic Acid,” *J. Power of Resources*, **325**: 220–28.
- Subhan, A. 2011. “Fabrikasi dan Karakterisasi Li₂Ti₅O₁₂ Untuk Bahan Anoda Baterai ion lithium Keramik”. Jakarta: Universitas Indonesia.
- Suharyanto, A, and E Sulistiyono. 2015. “Proses Pengambilan Unsur Mangan dan Besi Dari Limbah Pengolahan Bijih Mangan di Tasikmalaya.” LIPI.

- Sumantry, T. (2002). Aplikasi XRF Untuk Identifikasi Lempung Pada Kegiatan Penyimpanan Lestari Limbah Radioaktif. *Prosiding Seminar Nasional Teknologi Pengelolaan Limbah VII*. Pusat Teknologi Limbah Radioaktif-BATAN. ISSN 1410-6086
- Svens, P. 2014. "Methods for Testing and Analyzing Lithium-Ion Battery Cells Intended for Heavy-Duty Hybrid Electric Vehicles." Sweden: KTH Royal Institute of Technology Applied Electrochemistry Department of Chemical Engineering and Technology SE -100 44 Stockholm.
- Taraman, K. 1979. "Multi Machining Output Multi Independent Variable Turning R-Esearch by Response Surface Methodology," *International Journal of Production Research*, **4**: 265–90.
- Tareev, B. 1975. *Physich Of Dielectric Material*. Moscow: Mir Publisher.
- Triwibowo, J. 2011. "Rekayasa Bahan $\text{Li}_x\text{TM}_n\text{Fe}_z(\text{PO}_4)_3$ Sebagai Katoda Solid Polymer Battery (SPB) Lithium." Depok: Universitas Indonesia.
- Wang, G. 2000. "Investigations on Electrode Material for Lithium-Ion Batteries." University of Wollongong Research Online.
- Wang, Y, B Liu, S Ferrara, Z Deng, and J Xiao. 2015. "Lithium and Lithium Ion Batteries for Applications in Microelectronic Devices: A Review," *J. of Power Sources*, **286**: 330–45.
- Wigayati, E. M, and I Purawardi. 2018. "Sintesis $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan Metode Solid State Reaction dan Hydrothermal." LIPI.
- Yee, H. K., Ramakrisnan S, and Mohamad A. 2014. "Modelling of Charge/Discharge Cycle of Lithium Ion Battery System," *Journal of Quality Measurement and Analysis*, , no. 1: 39–47.
- Yukti, A. 2015. "Lithium-Ion Battery Systems: A Process Flow and Systems Framework Designed for Use in The

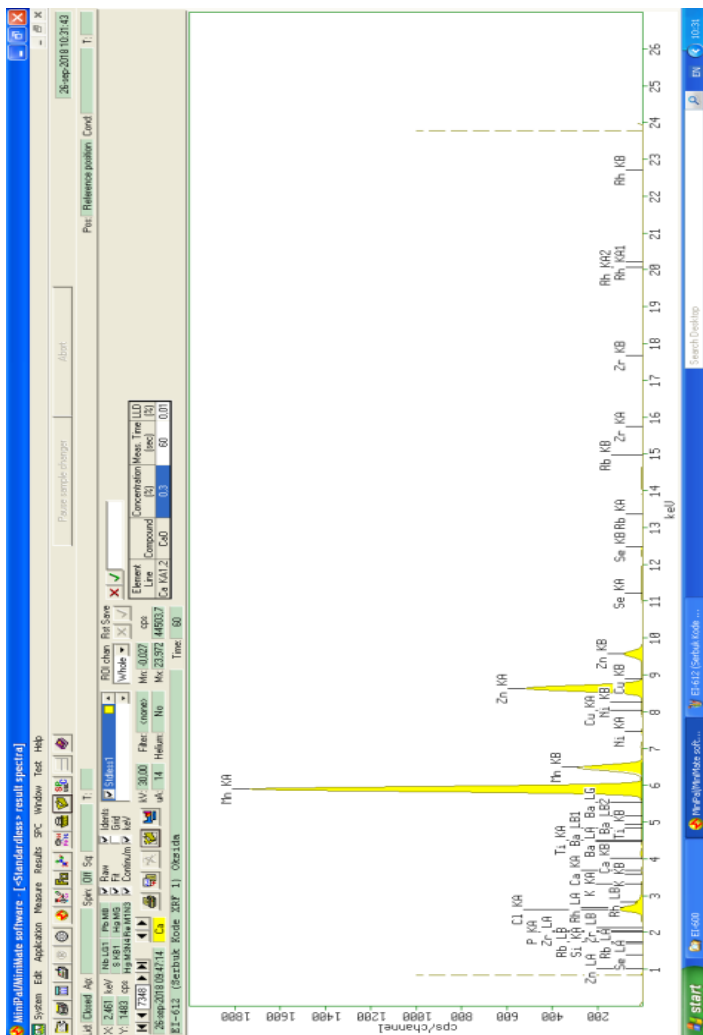
Development of a Lifecycle Energy Model.” Georgia: Institute of Technology.

Zhang, Y, Y Zhang, Y Zhang, P Dong, Q Meng, and M Xu. 2018. “Novel Efficient Regeneration of High-Performance $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ Cathode Materials from Spent LiMn_2O_4 Batteries,” *Journal of Alloys and Compounds*, **783**: 357–62

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN

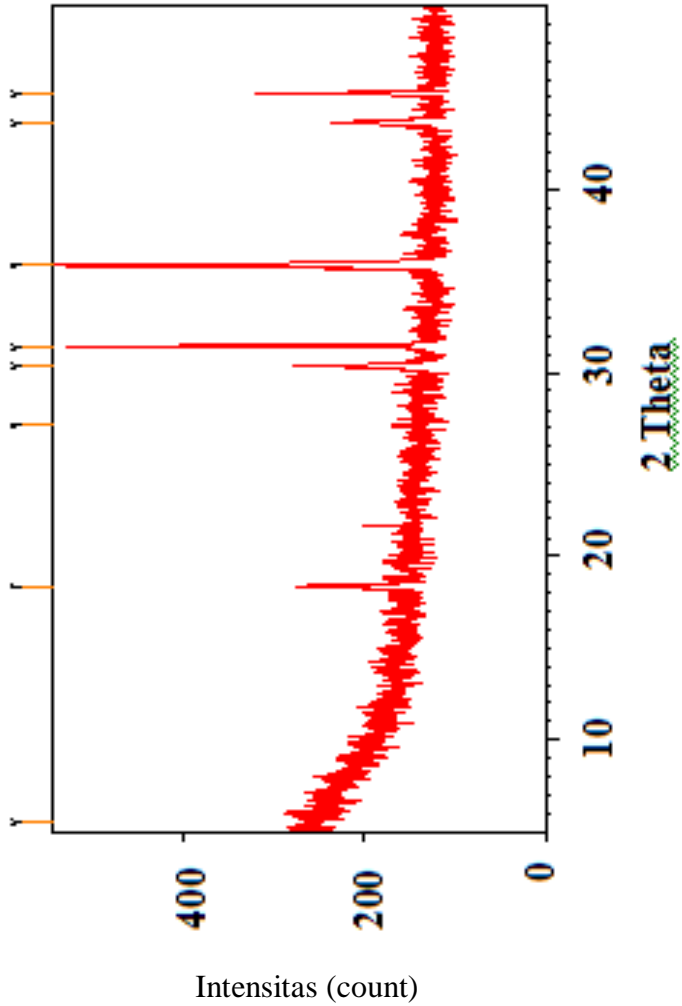
Lampiran 1 Hasil uji XRF dari serbuk baterai



Senyawa	Konsentrasi	Senyawa	Konsentrasi
SiO ₂	0,6	NiO	0,046
P ₂ O ₅	0,5	CuO	0,088
Cl	10,5	ZnO	24,5
K ₂ O	0,23	SeO ₂	0,12
CaO	0,32	Rb ₂ O	0,01
TiO ₂	0,03	ZrO ₂	0
MnO ₂	62,82	BaO	0,25

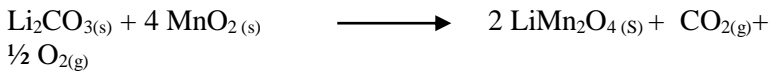
Lampiran 2 Hasil Pemetaan Pelindihan dengan Metode *Box Behnken* Menggunakan Aplikasi

Nomor	Kode	Berat Residu (g)	Berat Serbuk Larut (g)	Persen kembali (<i>recovery</i>)
1	A	0,3095	0,1905	61,9000
2	B	0,2775	0,2225	55,5000
3	C	1,0203	0,4797	68,0200
4	D	0,9182	0,5818	61,2133
5	E	0,4761	0,5239	47,6100
6	F	0,4642	0,5358	46,4200
7	G	0,6547	0,3453	65,4700
8	H	0,5448	0,4552	54,4800
9	I	0,2862	0,2138	57,2400
10	J	0,9171	0,5829	61,1400
11	K	0,2989	0,2011	59,7800
12	L	0,8965	0,6035	59,7667
13	M	0,6402	0,3598	64,0200
14	N	0,5913	0,4087	59,1300
15	O	0,6083	0,3917	60,8300

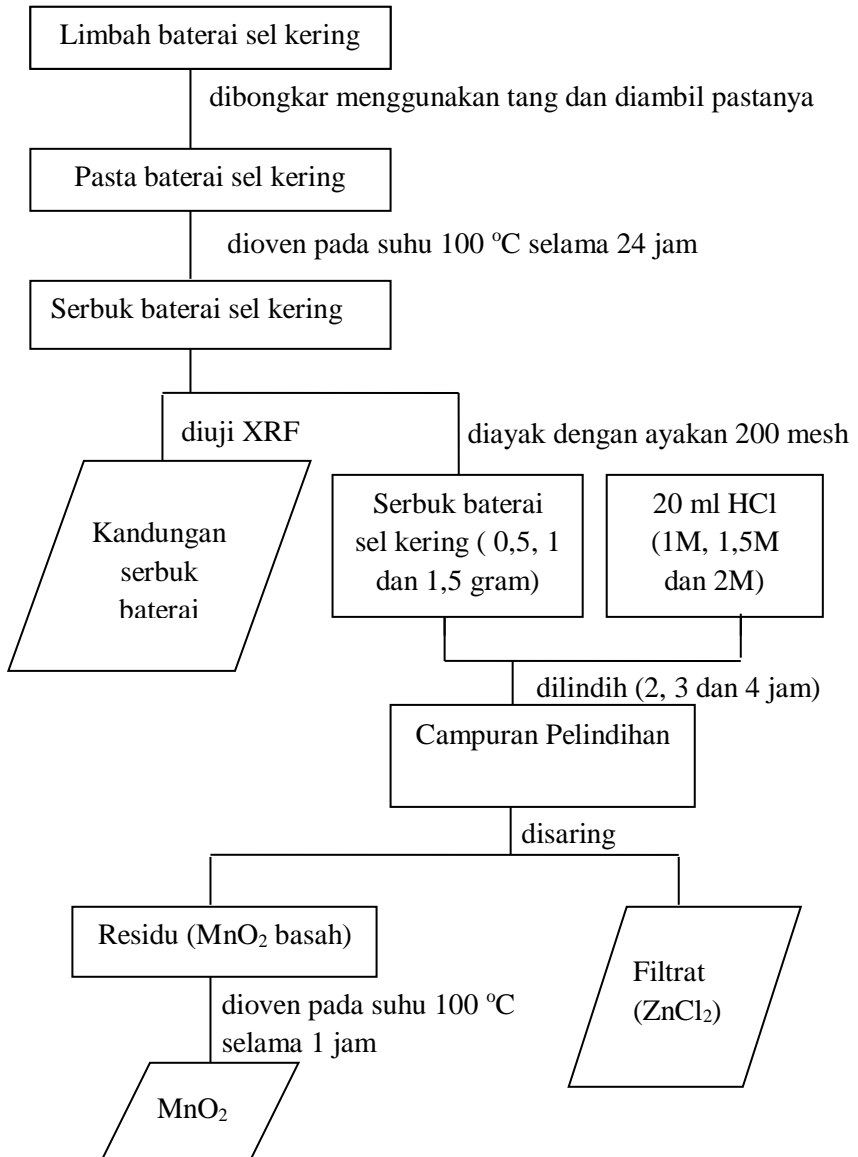
Lampiran 3 Hasil Uji XRD

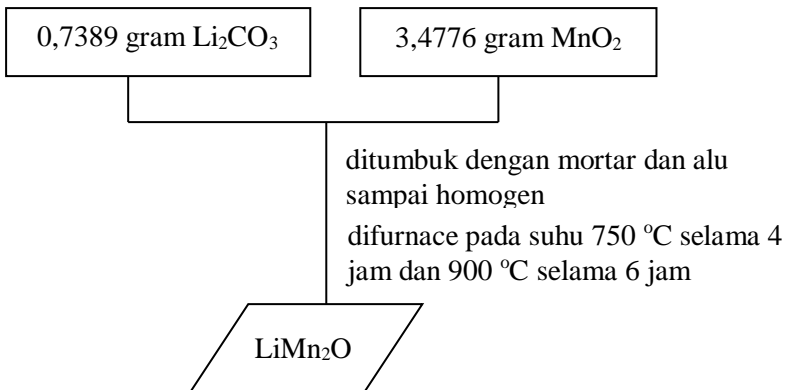
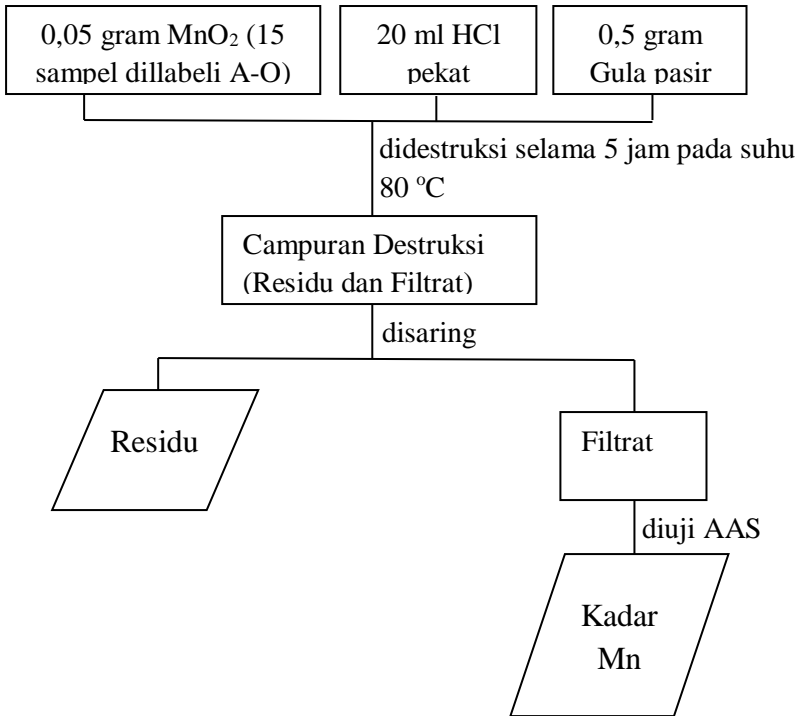
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d- spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5,5362	16,94	0,8029	15,96344	4,11
18,3591	123,67	0,1004	4,83258	30,02
27,1433	27,75	0,2007	3,28532	6,74
30,4247	122,25	0,1004	2,93805	29,67
31,4396	394,27	0,0502	2,84549	95,69
35,8731	412,01	0,1506	2,50334	100,00
43,6113	98,30	0,2007	2,07543	23,86
45,2040	205,35	0,0612	2,00428	49,84

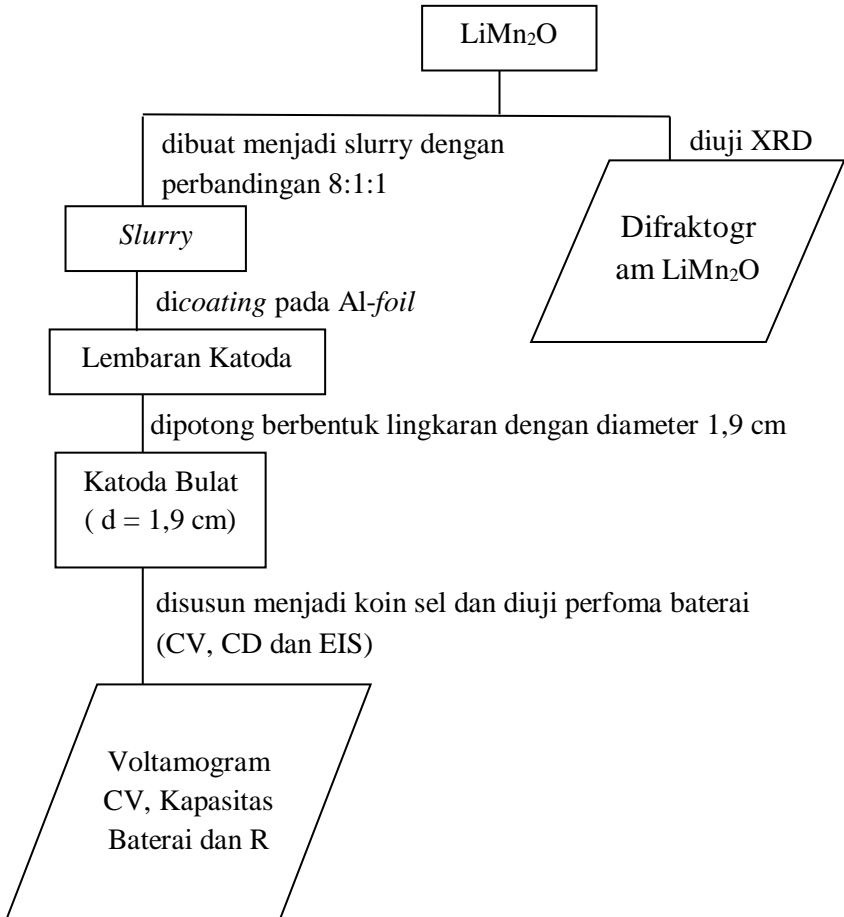
Lampiran 4 Stokiometri



- Li_2CO_3
 - Mol = Massa/Mr
 - 0,01 mol = Massa/73,89 gram/mol
 - Massa = 0,01 mol x 73,89 gram/mol
 - = 0,7389 gram
- MnO_2 (yang dihasilkan dari sintesis)
 - Mol = Massa/Mr
 - 0,04 mol = Massa/86,94 gram/mol
 - Massa = 0,04 mol x 86,94 gram/mol
 - = 3,4776 gram

Lampiran 5 Diagram Alir





Lampiran 6 Hasil Pemetaan Kandungan MnO₂ Dari Uji AAS Menggunakan Aplikasi

Kode	Berat Serbuk larut (g)	[Mn] (ppm)	Kadar Mn (%)	Kadar MnO ₂ (%)
A	0,0426	1,9177	45,0164	71.2078
B	0,0302	1,2647	41,8775	66.2426
C	0,0382	1,9177	50,2016	79.4098
D	0,0298	1,5729	52,7819	83.4913
E	0,0351	1,6786	47,8234	75.6479
F	0,0299	1,7933	59,9766	94.8721
G	0,0353	1,9819	56,1445	88.8104
H	0,0276	1,6239	58,8370	93.0694
I	0,0285	1,4119	49,5404	78.3638
J	0,0335	1,5527	46,3493	73.3161
K	0,0290	1,3152	45,3517	71.7382
L	0,0336	1,6887	50,2589	79.5005
M	0,0357	1,6425	46,0084	72.7769
N	0,0414	1,6180	39,0821	61.8208
O	0,0457	1,5601	34.1379	53.9999
Sampel Asli	0,0389	0,6872	35,3316	55,8882

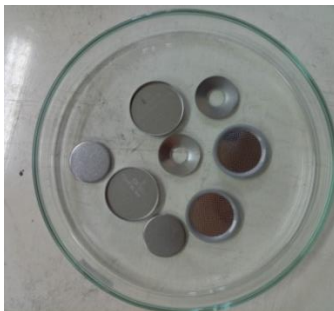
Lampiran 7 Dokumentasi



Penyaringan dengan ayakan 200 mesh



Sampel di dalam tungku *furnace*



Rangkain koin sel yang digunakan untuk uji performa baterai



Tahap sintesis LiMn_2O_4



LiMn_2O_4 yang dihasilkan dari tahap sintesis



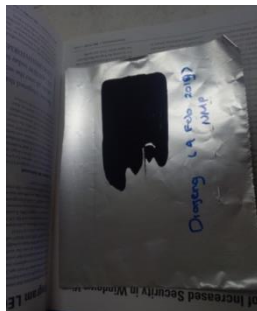
MnO_2 ditambahkan dengan LiCO_3



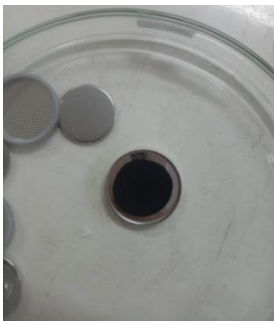
Pembuatan *slurry*



Proses *coating* material aktif pada Al-foil



Lembaran katoda hasil *coating*



Material katoda berbentuk bulat di dalam *can* siap dirangkai

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Diajeng Aulina Savitri, lahir di kota Malang pada 08 April 1998 dan merupakan anak kedua dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN Karang Pandan 02 (2004-2010), SMPN 1 Kapanjen Malang (2010-2013) dan SMAN 1 Kapanjen Malang (2013-2015). Pada tahun 2015 penulis diterima sebagai mahasiswa Departemen Kimia

Fakultas Sains Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya melalui jalur SNMPTN dan terdaftar dengan NRP 01211540000016. Selama kuliah, penulis aktif dalam mengikuti organisasi kemahasiswaan di Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) sebagai staf bidang pemetaan di departemen Pengembangan Sumber Daya Mahasiswa (PSDM) periode 2016-2017. Penulis juga aktif mengikuti beberapa pelatihan diantaranya LKMM Pra-TD (2015), LKMM TD (2016) dan pelatihan ISO 9001:2015 (2018), serta beberapa kali menjadi panitia di berbagai kegiatan baik di Departemen Kimia maupun di lingkup kampus. Di Departemen Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember penulis mengambil bidang minat Kimia Analitik dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 di bawah bimbingan Suprpto, M.Si., Ph.D. dan Yatim Lailun Ni'mah, M.Si., Ph.D. Segala kritik dan saran dapat disampaikan kepada penulis melalui *e-mail* diajengaulinasavitri@gmail.com