



TESIS - TL185413

**PENGARUH DOPING FLOURINE DAN TEMPERATUR  
KALSINASI PADA MATERIAL  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  DENGAN  
METODE SOLID STATE TERHADAP PERFORMA  
ELEKTROKIMIA ANODA BATERAI ION LITHIUM**

**ALVALO TOTO WIBOWO**  
NRP. 02511750012004

Dosen Pembimbing  
Lukman Noerochim, S.T., M.Sc. Eng., Ph.D.  
Dr. Widyastuti, S.Si., M.Si.

Departemen Teknik Material dan Metalurgi  
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
2020





TESIS - TL185413

**THE EFFECT OF FLUORINE DOPING AND CALCINATION  
TEMPERATURE ON  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  MATERIAL USING SOLID  
STATE METHOD FOR ELECTROCHEMICAL  
PERFORMANCE OF LITHIUM ION BATTERY**

**ALVALO TOTO WIBOWO**  
NRP. 02511750012004

Advisor

Lukman Noerochim, S.T., M.Sc. Eng., Ph.D.  
Dr. Widyastuti, S.Si., M.Si.

Department of Material And Metallurgical Engineering  
Faculty of Industrial Technology And Engineering System  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya  
2020



## LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi satu syarat memperoleh gelar  
Magister Teknik (MT)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

**ALVALO TOTO WIBOWO**

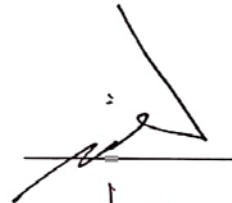
**NRP: 02511750012004**

Tanggal Ujian: 27 Januari 2020

Periode Wisuda: Maret 2020

Disetujui oleh:  
Pembimbing

1. Lukman Noerochim, S.T., M.Sc. Eng., Ph.D.  
NIP: 197703132003121001



2. Dr. Widyastuti, S.Si., M.Si.  
NIP: 197906202006042001



Penguji

1. Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D.  
NIP: 197701162003122007



2. Sigit Tri Wicaksono, S.Si., M.Si., Ph.D.  
NIP: 197801132002121003



Kepala Departemen Teknik Material  
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem



**Sigit Tri Wicaksono, S.Si., M.Si., Ph.D.**  
NIP: 197801132002121003



# PENGARUH DOPING FLUORINE DAN TEMPERATUR KALSINASI PADA MATERIAL $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ DENGAN METODE SOLID STATE TERHADAP PERFORMA ELEKTROKIMIA ANODA BATERAI ION LITHIUM

Nama Mahasiswa : Alvalo Toto Wibowo  
NRP : 02511750012004  
Pembimbing : Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D.  
Co. Pembimbing : Dr. Widyastuti, S.Si, M.Si

## ABSTRAK

Anoda baterai  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  merupakan bahan alternatif pengganti grafit sebagai bahan anoda pada umumnya. Anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  memiliki keunggulan tegangan operasi lebih stabil dari grafit yang tidak dapat digunakan dalam kondisi *high rate power* dan dimensi grafit berubah ketika proses *charging* pertama kali. Penambahan (*doping*) Fluorine pada anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dapat meningkatkan performa elektrokimia pada baterai. Dalam penelitian ini dilakukan proses sintesis dan penambahan variasi F (0,1, 0,15 dan 0,2 mol) ke dalam anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dengan metode *solid state reaction* menggunakan teknik *ball milling*.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dilakukan proses kalsinasi dengan variasi temperatur 700, 750 dan 800°C.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dilapisi dengan karbon dengan menggunakan gas asetilene sehingga terbentuk  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ . Hasil uji XRD diketahui bahwa  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  *doping* F telah berhasil disintesis sesuai dengan JCPDS card No.49-0207. Temperatur optimal yang bisa digunakan untuk mensintesis  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  adalah 750°C, melebihi temperatur tersebut (800°C) terdapat pengotor berupa  $\text{TiO}_2$ . Hasil SEM menunjukkan morfologi material anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ . Pada temperatur kalsinasi 700 dan 750°C terlihat partikel LTO berbentuk butir tak beraturan, berukuran nanometer dengan persebaran yang homogen. Namun pada temperatur kalsinasi 800°C terjadi aglomerasi sehingga partikel melekat satu sama lainnya dan membesar, hal ini mempengaruhi performa elektrokimia dari sampel. Performa elektrokimia dari baterai *coin cell* bisa didapat dari pengujian *cyclic voltammetry* (CV), *charge/discharge* (CD) dan *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS). Hasil uji CV didapatkan pola puncak yang tajam pada variasi LTO 700°C *doping* 0,15F dengan nilai tegangan anodik sebesar 1,6598 V dan tegangan katodik sebesar 1,1589 V. Uji CD didapatkan hasil nilai spesifik discharge capacity sebesar 310,11  $\text{mAhg}^{-1}$  pada variasi 750° *doping* 0,1F. Uji EIS didapatkan hasil optimum pada LTO/C 750°C *doping* 0,1F dengan nilai resistansi elektrolit dan kontak antar elektroda ( $R_s$ ) terkecil sebesar 13,809  $\Omega$  dan charge transfer resistance  $R_{ct}$  sebesar 628,72  $\Omega$ .

Kata Kunci: Anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , *Ball Mill*, *Doping* F, Temperatur Kalsinasi

*(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)*



# THE EFFECT OF FLUORINE DOPING AND CALCINATION TEMPERATURE ON $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ MATERIAL USING SOLID STATE METHOD ON THE ELECTROCHEMISTRY PERFORMANCE OF LITHIUM ION BATTERY

Student Name : Alvalo Toto Wibowo  
NRP : 02511750012004  
Advisor : Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D.  
Co. Advisor : Dr. Widyastuti, S.Si, M.Si.

## ABSTRACT

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  battery anode is an alternative material to replace graphite as an anode material in general. The  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode has the advantage of more stable operating voltage than graphite. Graphite cannot be used in high rate power conditions and the dimensions of the graphite change during the first charging process. The addition of Fluorine to the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode can improve the electrochemical performance of the battery. In this research, the synthesis and addition of F (0.1, 0.15 and 0.2 moles) were added to the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode with the solid state reaction method using ball milling technique.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  calcination process carried out with variations in temperature of 700, 750 and 800°C.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is coated with carbon using acetylene gas to form  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ . XRD test results are known that  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  doping F has been successfully synthesized according to JCPDS card No.49-0207. The optimal temperature that can be used to synthesize  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  is 750°C, above that temperature (800°C) there is an impurity in the form of  $\text{TiO}_2$ . SEM results show the morphology of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  anode material. At calcination temperatures of 700 and 750°C the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  particles had irregular sphere shaped with nanometer size and homogeneous distribution. However, at a calcination temperature of 800°C agglomeration occurred, so that the particles adhere to each other and enlarge. This condition affects the electronic performance of the sample. The electrochemical performance of coin cell batteries can be obtained from cyclic voltammetry (CV), charge/discharge (CD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests. CV test results obtained a sharp peak pattern on variations of the 700°C doped 0.15F with an anodic voltage value of 1.6598 V and a cathodic voltage of 1.1589 V. The CD test obtained the specific value of the discharge capacity of 310.11mAhg<sup>-1</sup> at a variation of 750°C doped 0.1F. The EIS test found optimum results at  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  750°C doped 0.1F with the lowest electrolyte resistance and contact between electrodes ( $R_s$ ) of 13,809 Ω and charge transfer resistance of ( $R_{ct}$ ) of 628,72 Ω.

Keywords: Anode  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Ball Mill, Doping F, Calcination Temperature

*(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)*

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, puji syukur atas limpahan rahmat dan karunia Allah Subhanahu wata'ala sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis serta menyusun laporan tesis yang berjudul **“Pengaruh Doping Fluorine Dan Temperatur Kalsinasi Pada Material  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  Dengan Metode Solid State Terhadap Performa Elektrokimia Anoda Baterai Ion Lithium”**. Tidak lupa sholawat dan salam kepada baginda Rosulullah Muhammad Shallallahu ‘alaihiwasallam, karena beliau telah menjadi panutan, menuntun manusia menjadi lebih beradab, berilmu dan beragama dengan lebih baik dan benar.

Dalam penulisan laporan tesis ini penulis melibatkan banyak pihak yang sangat membantu dalam menyelesaikan tesis. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada :

1. Orang tua dan keluarga atas segala do'a, dukungan, perhatian, motivasi dan pengertian yang telah diberikan selama ini.
2. Prof. Dr. Ir. Mochamad Ashari, M.Eng selaku rektor Intstitut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
3. Bapak Lukman Noerochim, S.T., M.Sc. Eng., Ph.D selaku dosen pembimbing satu dan orang tua di jurusan teknik material atas kesabarannya dalam membimbing, memotivasi dan memberikan ilmu pada penulis.
4. Ibu Dr. Widyastuti, S.Si, M.Si selaku dosen pembimbing dua atas waktu, kritik, saran dan kesabarannya dalam membimbing penulis.
5. Ibu Diah Susanti, ST., MT., Ph.D. selaku dosen penguji yang telah memberi banyak masukan dan ilmu yang bermanfaat bagi penulis.
6. Bapak Sigit Tri Wicaksono, S.Si., M.Si., Ph.D. selaku dosen penguji dan Kepala Departemen Teknik Material dan Metalurgi ITS
7. Bapak Alvian Toto Wibisono S.T., M.T. selaku pembimbing, motivator dan partner yang telah banyak membantu penulis
8. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS yang telah membantu selama proses tesis.

9. Teman-teman S2 yang telah menemani penulis, menjadi teman perjuangan disaat susah maupun senang, selalu membantu, menghibur dan mengajari segala hal pada penulis.
10. Nisa atas segala doa, pengertian dan dukungan yang telah diberikan kepada penulis.
11. Semua pihak yang secara langsung maupun tidak langsung memberikan dukungan dan telah membantu dalam menyelesaikan penulisan tesis ini.

Penulis menyadari adanya kekurangan dan kekeliruan didalam penyusunan tesis ini dikarenakan keterbatasan kemampuan. Besar harapan penulis akan diberi saran dan kritik yang sifatnya membangun untuk kesempurnaan tesis ini. Semoga tulisan ini dapat selalu bermanfaat bagi penulis maupun orang lain.

Surabaya, Januari 2020

Penyusun

## DAFTAR ISI

<b>LEMBAR PENGESAHAN .....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRAK .....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>v</b>
<b>KATA PENGANTAR.....</b>	<b>vii</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>ix</b>
<b>DAFTAR GAMBAR.....</b>	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR TABEL .....</b>	<b>xvii</b>
<b>BAB 1 PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang Penelitian .....	1
1.2 Perumusan Masalah .....	2
1.3 Batasan Masalah .....	3
1.4 Tujuan Penelitian .....	3
1.5 Manfaat Penelitian .....	3
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI .....</b>	<b>5</b>
2.1 Baterai Ion Lithium.....	5
2.2 Komponen Baterai Ion Lithium.....	6
2.2.1 Anoda.....	7
2.2.2 Katoda.....	10
2.2.3 Elektrolit .....	12
2.2.4 Separator .....	13
2.3 Bahan Penyusun Anoda LTO.....	15
2.3.1 Lithium Carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).....	15
2.3.2 Titanium Oxide ( $\text{TiO}_2$ ).....	16
2.4 Lithium Fluoride (LiF).....	16
2.5 Metode Solid State (Ball Mill).....	17
2.6 Pelapisan Carbon.....	19
2.6.1 Gas Asetilene ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) .....	20
2.7 Temperatur Kalsinasi .....	21
2.8 Penelitian Pendahuluan .....	21

2.8.1	Sintesis LTO dengan Metode <i>Solid State</i> .....	22
2.8.2	Metode Doping Fluorine terhadap Anoda Baterai LTO .....	24
2.8.3	Metode <i>Coating</i> Carbon pada Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .....	28
<b>BAB 3 METODELOGI PENELITIAN.....</b>		<b>41</b>
3.1	Diagram Alir Penelitian.....	41
3.1.1	Diagram Alir Sintesis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Doping LiF.....	41
3.1.2	Diagram Alir Pembuatan Elektroda dan Pengujian Elektrokimia.....	43
3.2	Prosedur Penelitian.....	44
3.2.1	Sintesis Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x/\text{C}$ .....	44
3.2.2	Pembuatan <i>Working Electrode</i> .....	45
3.2.3	Perakitan Baterai Ion Lithium Half Cell .....	45
3.3	Bahan-Bahan dan Peralatan yang Digunakan .....	48
3.3.1	Bahan pembuatan Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x/\text{C}$ .....	48
3.3.2	Alat untuk Pembuatan Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x/\text{C}$ .....	48
3.3.3	Bahan-bahan Pembuatan <i>Working Electrode</i> .....	49
3.3.4	Alat untuk Pembuatan <i>Working Electrode</i> .....	49
3.4	Pengujian.....	49
3.4.1	<i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	49
3.4.2	<i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM) .....	51
3.4.3	<i>Cyclic Voltammetry</i> (CV).....	51
3.4.4	<i>Charge / Discharge</i> (CD).....	52
3.4.5	<i>Eletrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS).....	54
3.5	Rancangan Penelitian .....	55
<b>BAB 4 HASIL dan PEMBAHASAN.....</b>		<b>57</b>
4.1	Hasil dan Pembahasan.....	57
4.2	Hasil Karakterisasi .....	57
4.2.1	Hasil Pengujian dan Analisis <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD) .....	57
4.2.2	Hasil Pengujian dan Analisis SEM-EDX .....	63
4.3	Hasil Uji Performa Elektrokimia.....	77
4.3.1	Hasil Pengujian dan Analisis <i>Cyclic Voltammetry</i> (CV) .....	77
4.3.2	Hasil dan Analisis <i>Charge Discharge</i> (CD) .....	79
4.3.2.1	Hasil dan Analisis <i>Charge Discharge Long Cycle Life</i> .....	82

4.3.2 Hasil dan Analisis <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS) .....	86
<b>BAB 5 KESIMPULAN dan SARAN .....</b>	<b>91</b>
5.1 Kesimpulan.....	91
5.2 Saran.....	91
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>93</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>97</b>
<b>BIOGRAFI PENULIS .....</b>	<b>119</b>

*(Halaman Ini Sengaja Dikосongkan)*



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Prinsip Kerja Baterai Lithium yang Dapat Diisi Ulang (a) Proses <i>Charging</i> , (b) Proses <i>Discharging</i> .....	6
Gambar 2.2 Struktur Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .....	8
Gambar 2.3 (a) Visualisasi Struktur Kristal $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ : Tetrahedral 8a (Putih), Octahedral 16c (Abu-Abu) Dan Oktahedral 16d (Hitam). Titanium (Bola Kecil Abu-Abu) Dan Oksigen (Bola Besar Abu-Abu). Akupansi Dari Lokasi-Lokasi Ini Akan Bervariasi Bergantung Suhu Dan $\text{Li}^+$ Yang Ada. (B) Jarak Inter-Atomic Antara 16d-16c (2.95Å), 16c-8a (1,81 Å), Dan 8a-16d (3.46 Å).....	10
Gambar 2.4 Letak Separator pada Baterai .....	15
Gambar 2.5 Jenis-jenis <i>Mechanical Milling</i> (a) <i>Attritor Mill</i> , (b) <i>Vibratory (Shacker Mill)</i> , dan (c) <i>Planetary Ball Mill</i> .....	18
Gambar 2.6 Proses Penghancuran Material <i>Bulk</i> Akibat Kontak Langsung Pada Proses <i>Ball Mill</i> .....	18
Gambar 2.7 Pola XRD dari LTO Dikalsinasi pada Temperature yang Berbeda .....	22
Gambar 2.8 Pola XRD LTO.....	23
Gambar 2.9 (a) Pola XRD Dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ yang Disintesis ( $X = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5$ ). (b) Puncak $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Yang Diperbesar (1 1 1) Didoping Dengan Jumlah F Yang Berbeda.....	25
Gambar 2.10 (A) pola XRD, (B) diperbesar (111) puncak LTO NS dan F-LTO NS. ....	28
Gambar 2.11 Cyclic Voltametri $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan nyala langsung ( <i>direct flaming</i> ) selama 0, 10, dan 20 menit. ....	29
Gambar 2.12 Kurva Charge-Discharge LTO BM2 Tanpa Flaming Langsung Dan Dengan Flaming Langsung Asetilen Selama 10 dan 20 Menit. ....	30
Gambar 2.13 a <i>Rate Capabilities</i> , b <i>Cycle Performance</i> LTO BM2 Tanpa Flaming Langsung Dan Dengan Flaming Langsung Gas Asetilen Selama 10 Dan. ....	30
Gambar 2.14 Nyquist Plot LTO BM2 Selama 0, 10, dan 20 Menit <i>Direct Flaming</i> .....	31

Gambar 2.15 Kurva Difusi Li-Ion Pada Frekuensi Rendah Untuk <i>Direct Flaming</i> Gas Asetilena. ....	32
Gambar 3.1 Diagram Alir Sintesis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Doping F .....	42
Gambar 3.2 Diagram Alir Pembuatan Elektroda dan Pengujian Elektrokimia.....	43
Gambar 3.3 Glove box untuk assembly baterai.....	46
Gambar 3.4 Skema Bentuk Dimensi Spesimen.....	46
Gambar 3.5 Hydraulic Crimping Machine .....	47
Gambar 3.6 Bentuk Baterai berupa <i>Coin Cell</i> .....	47
Gambar 3.7 Alat Uji XRD.....	50
Gambar 3.8 Alat Uji SEM.....	51
Gambar 3.9 Alat Cyclic Voltammetry <i>Electrochemical Workstation CorrTest</i> .....	52
Gambar 3.10 Alat Uji Charge/Discharge .....	53
Gambar 3.11 Kurva Nyquist Plot .....	54
Gambar 4.1 a) Pola XRD LTO dengan variasi doping F dan b) Pergeseran Peak dengan Variasi Penambahan Doping F pada temperatur 700°C.....	58
Gambar 4.2 a) Pola XRD LTO dengan variasi doping F dan b) Pergeseran Peak dengan Variasi Penambahan Doping F pada temperatur 750°C.....	58
Gambar 4.3 a) Pola XRD LTO dengan variasi doping F dan b) Pergeseran Peak dengan Variasi Penambahan Doping F pada temperatur 800°C.....	60
Gambar 4.4 a) Variasi Temperatur Kalsinasi pada LTO doping 0,1 F; b) doping 0,15 F; c) doping 0.2 F.....	61
Gambar 4.5 Hasil Uji SEM LTO Perbesaran 25.000x pada setiap variasi (a) LTO + 0.1F Kalsinasi 700°C, (b) LTO + 0.15F Kalsinasi 700°C, (c) LTO + 0.2F Kalsinasi 700°C, (d) LTO + 0.1F Kalsinasi 750°C, (e) LTO + 0.15F Kalsinasi 750°C, (f) LTO + 0.2F Kalsinasi 750°C, (g) LTO + 0.1F Kalsinasi 800°C, (h) LTO + 0.15F Kalsinasi 800°C dan (i) LTO + 0.2F Kalsinasi 800°C. ....	64
Gambar 4.6 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,1F pada temperatur 700°C .....	67
Gambar 4.7 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,15F pada temperatur 700°C .....	68

Gambar 4.8 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,2F pada temperatur 700°C.....	69
Gambar 4.9 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,1F pada temperatur 750°C.....	70
Gambar 4.10 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,15F pada temperatur 750°C .....	71
Gambar 4.11 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,2 F pada temperatur 750°C .....	72
Gambar 4.12 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,1F pada temperatur 800°C .....	73
Gambar 4.13 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,15F pada temperatur 800°C .....	74
Gambar 4.14 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,2F pada temperatur 800°C .....	75
Gambar 4.15 Hasil CV LTO/C pada tiap temperature dan variasi F.....	78
Gambar 4.16 Kapasitas spesifik charge discahrge sampel LTO/C 700°C pada 0,1 dan 0,15F .....	80
Gambar 4.17 Kapasitas spesifik charge discahrge sampel LTO/C 750°C pada 0,1 dan 0,2F .....	81
Gambar 4.18 Kapasitas spesifik <i>charge discahrge</i> sampel LTO/C 800°C pada 0,1F, 0,15F, dan 0,2F.....	82
Gambar 4.19 <i>Cycling performance</i> sampel LTO/C 700 °C pada varisi 0.1 dan 0.15F.....	83
Gambar 4.20 <i>Cycling performance sampel LTO/C 750 °C pada varisi 0.1 dan 0.2F</i> .....	84
Gambar 4.21 <i>Cycling Performance</i> sampel LTO/C 800 °C pada variasi 0,1, 0,15, dan 0,2F .....	85
Gambar 4.22 <i>Nyquist plot</i> pada varisai F pada sampel LTO/C 700°C .....	87
Gambar 4.23 <i>Nyquist plot</i> pada varisai F pada sampel LTO/C 750°C .....	88
Gambar 4.24 <i>Nyquist plot</i> pada varisai F pada sampel LTO/C 800°C .....	89

*(Halaman Ini Sengaja Dikосongkan)*

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Beberapa Material Yang Digunakan Untuk Anoda.....	7
Tabel 2.2 Jenis Material Katoda.....	11
Tabel 2.3 Pelarut Organik yang Paling Umum Digunakan dalam Sel Ion Litium .....	12
Tabel 2.4 Garam Litium yang Umum Digunakan dalam Elektrolit Sel Ion Litium .....	13
Tabel 2.5 Persyaratan Umum untuk Separator Baterai Ion Lithium .....	14
Tabel 2.6 Karakteristik Lithium Carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).....	16
Tabel 2.7 Karakteristik Titanium Oxide .....	16
Tabel 2.8 Karakteristik Lithium Fluoride ( $\text{LiF}$ ).....	17
Tabel 2.9 Karakteristik Unsur Karbon (Grafrit) .....	19
Tabel 2.10 Karakteristik Gas Asetilene .....	20
Tabel 2. 11 Lattice Parameter, Crystallite size and Particle Size of LTO .....	24
Tabel 2. 12 Lattice Parameter dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ .....	26
Tabel 2. 13 Nilai $R_s$ , $R_{ct}$ , dan $D_{\text{Li}}$ Untuk Semua Sampel LTO BM2.....	33
Tabel 2. 14 Klasifikasi Sintesis Doping Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .....	34
Tabel 3.1 Skema Penelitian .....	55
Tabel 4.1 Nilai <i>Lattice Parameter</i> dan <i>Crystallite Size</i> Setiap Variasi .....	62
Tabel 4.2 Ukuran Partikel Dari Variasi LTO/C.....	65
Tabel 4.3 Berat Masing-Masing Unsur Yang Ada Pada Variasi LTO .....	76
Tabel 4.4 Nilai Pengujian CV .....	79
Tabel 4.5 Nilai <i>Capacity Discharge</i> Variasi Temperatur $700^\circ\text{C}$ .....	83
Tabel 4.6 Nilai <i>Capacity Discharge</i> Variasi Temperatur $750^\circ\text{C}$ .....	84
Tabel 4.7 Nilai <i>Capacity Discharge</i> Variasi Temperatur $800^\circ\text{C}$ .....	85
Tabel 4.8 Nilai EIS Varisai F Pada Setiap Sampel Baterai berdasarkan Hasil <i>fitting</i> ....	86

*(Halaman Ini Sengaja Dikосongkan)*

# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang Penelitian

Baterai ion lithium merupakan salah satu sumber energi yang banyak digunakan saat ini. Baterai ion lithium biasanya diterapkan pada sistem *echo-green* seperti pada transportasi kendaraan listrik dan kendaraan listrik hibrida karena energinya yang tinggi, masa pakai yang lama dan daya yang besar (Xu, dkk, 2015). Seperti yang kita ketahui, bahan anoda sering memainkan peran penting dalam penentuan keamanan dan masa pakai baterai ion lithium. Baterai komersial menggunakan grafit atau bahan berkarbon lainnya sebagai elektroda anoda, tetapi keamanannya dapat membatasi penggunaan dalam aplikasi skala besar pada baterai daya. Bahan-bahan berkarbon memiliki masalah keamanan yang parah dari pertumbuhan litium dendritik, karena tegangan operasinya yang rendah (dibawah 0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Hal ini mungkin membawa risiko dalam stabilitas jangka panjang dan masalah keamanan. Untuk mengatasi masalah-masalah umum yang terjadi pada anoda baterai, beberapa jenis material anoda telah ditingkatkan kapasitas *reversible* dan stabilitasnya melebihi kemampuan baterai grafit komersial dan diterapkan pada baterai ion lithium. Sehingga pencarian untuk alternatif material anoda dengan laju kemampuan dan keamanan yang baik telah menjadi topik utama dalam penelitian baterai. Banyak material anoda baru yang telah diusulkan dan telah diinvestigasi secara mendalam, seperti material anoda berbasis Sn, Sb dan Si, bermacam-macam material oksida metal transisi, *hard carbon* dan  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO). (Vikram, dkk, 2018)

Diantara semua bahan anoda, LTO telah dianggap sebagai bahan anoda pengganti yang menarik untuk grafit, karena LTO memiliki kemampuan penyisipan ion  $\text{Li}^+$  yang cepat, reversibilitas siklus yang sangat baik, dan stabilitas termodinamika tinggi karena tegangannya 1,55 V dibandingkan  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , dan perubahan volume yang hampir dapat diabaikan selama proses pengisian dan pengosongan, sehingga disebut bahan "regangan nol". Spinel LTO dapat menghindari reduksi elektrolit pada permukaan elektroda dan karenanya

meningkatkan keamanan baterai lithium-ion dan menjadikannya bahan kandidat elektroda yang ideal untuk baterai umur panjang. Oleh karena itu, spinel LTO telah dipandang sebagai salah satu alternatif yang menjanjikan untuk grafit sebagai bahan anoda dalam baterai lithium-ion. (Vikram, dkk, 2018)

Namun LTO murni memiliki kekurangan yaitu konduktivitas elektronik dan koefisien difusi lithium yang rendah, mengakibatkan penurunan kemampuan baterai ion lithium dan memperlambat aplikasinya secara komersial dalam sistem penyimpanan energi. Salah satu metode efektif untuk mengatasi masalah ini adalah ditambahkan (*doping*) dengan ion logam diposisi Li atau Ti, atau menggantikan oksigen dengan ion non logam. (Chen, dkk, 2018)

Pada penelitian sebelumnya berhasil mensintesis senyawa LTO yang didoping dengan Br menggunakan reaksi *solid state*. Br yang didopingkan ke senyawa LTO menunjukkan kapasitas *discharge* yang sangat baik yaitu 172 mA hg<sup>-1</sup> pada 0,5 C, yang sangat dekat dengan kapasitas teoretisnya (175 mA hg<sup>-1</sup>) (Yanling, dkk, 2009). Peneliti lainnya mengadopsi metode serupa untuk mensintesis senyawa LTO yang didoping Cl (Yudai, dkk, 2012). Doping LTO dengan F<sup>-</sup> dengan reaksi *solid state* berhasil disintesis dan menunjukkan peningkatan kinerja elektrokimia. Namun, kinerja laju Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12-x</sub>F<sub>x</sub> tidak memuaskan dan kapasitasnya hanya 71,6 mA hg<sup>-1</sup> pada kerapatan arus tertinggi 1,7 Ag<sup>-1</sup> (Zhen, dkk, 2013).

Pada penelitian ini akan dilakukan proses sintesis Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dengan penambahan (*doping*) F, kemudian dilapisi dengan carbon. Proses sintesis LTO *doping* F dengan menggunakan metode *Solid State Reaction*. Proses pelapisan karbon dilakukan dengan teknik karbonisasi menggunakan gas asetilene dan argon. Variasi yang digunakan pada penelitian ini adalah penambahan (*doping*) F dan temperatur kalsinasi. Variasi-variasi yang digunakan diharapkan dapat meningkatkan performa dari baterai ion lithium.

## 1.2 Perumusan Masalah

Sehubungan dengan latar belakang diatas, maka permasalahan yang akan dikaji dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:



1. Bagaimana pengaruh variasi penambahan (*doping*) F<sup>-</sup> terhadap morfologi dan performa elektrokimia anoda baterai dari Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C dengan metode *solid state reaction*
2. Bagaimana pengaruh variasi temperatur kalsinasi terhadap morfologi dan performa elektrokimia anoda baterai dari Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C dengan metode *solid state reaction*

### **1.3 Batasan Masalah**

Batasan - batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Serbuk Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> dan serbuk LiF dianggap tidak ada pengotor
2. Pengotor didalam *vial chamber ball mill* diabaikan
3. Kecepatan putar saat proses *ball mill* dianggap konstan
4. Temperatur ketika proses kalsinasi konstan
5. Laju aliran gas asetilen dianggap konstan

### **1.4 Tujuan Penelitian**

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Menganalisis pengaruh variasi penambahan (*doping*) F<sup>-</sup> terhadap morfologi dan performa elektrokimia anoda baterai dari Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C dengan metode *solid state reaction*.
2. Menganalisis pengaruh variasi temperatur kalsinasi terhadap morfologi dan performa elektrokimia anoda baterai dari Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C dengan metode *solid state reaction*.

### **1.5 Manfaat Penelitian**

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini adalah:

1. Menunjang program penelitian sekaligus menambah wawasan dalam pengetahuan tentang potensi besar dari baterai ion lithium
2. Sebagai bahan rujukan pengembangan ilmu pengetahuan tentang anoda baterai ion lithium
3. Memberikan kontribusi dan manfaat untuk diaplikasikan baterai ion lithium

*(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)*

## **BAB 2**

### **TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI**

#### **2.1 Baterai Ion Lithium**

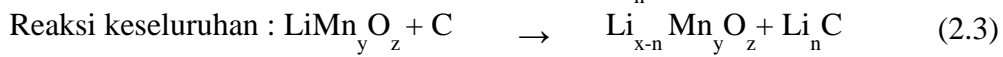
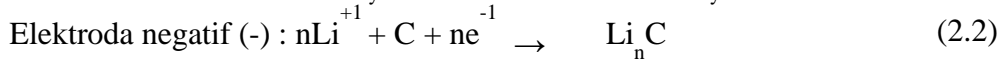
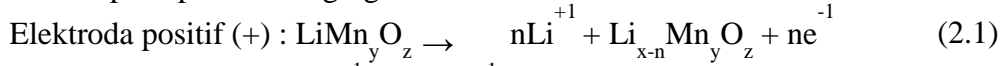
Baterai adalah alat listrik-kimiawi yang menyimpan energi dan mengeluarkan tenaganya dalam bentuk listrik. Baterai memiliki dua sifat yaitu baterai primer dan baterai sekunder. Baterai primer adalah baterai yang hanya bisa digunakan satu kali. Sedangkan baterai sekunder berarti baterai yang dapat dipakai berkali-kali dengan cara isi ulang bila dayanya sudah mulai habis. Baik baterai primer dan sekunder, kedua-duanya bersifat mengubah energi kimia menjadi energi listrik dan masing-masing memiliki beberapa bentuk dan spesifikasi yang berbeda-beda. Baterai terbagi dalam beberapa jenis, yang salah satunya adalah baterai jenis Li-Ion (lithium-ion) yang memiliki sifat sebagai baterai sekunder (*rechargeable battery*).

Baterai lithium secara teori digerakkan oleh ion lithium. Dalam kondisi *charge* dan *discharge* baterai lithium bekerja menurut fenomena interkalasi, dimana ion lithium melakukan migrasi dari katoda lewat elektrolit ke anoda. Baterai ion lithium umumnya dijumpai pada barang-barang elektronik. Baterai ini merupakan jenis baterai isi ulang yang paling populer untuk peralatan elektronik portabel, karena memiliki salah satu kepadatan energi terbaik, tanpa efek memori, dan mengalami kehilangan isi yang lambat saat tidak digunakan. Selain digunakan pada peralatan elektronik konsumen, baterai lithium juga sering digunakan pada kendaraan listrik. (Sari, 2015)

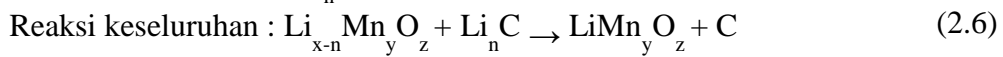
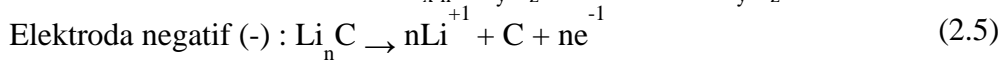
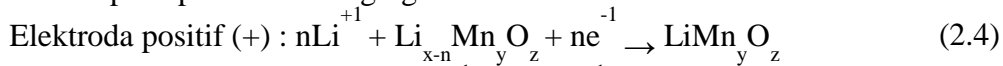
Dalam proses migrasi yang berjalan secara difusi, reaksi kimia terjadi secara *reversible* dari kondisi *charging* atau pengisian dan *discharging* atau pemakaian. Pada proses *charging* ion lithium akan dilepaskan dari katoda ke anoda melalui elektrolit, dengan begitu katoda harus bersifat konduktif ionik. Elektron yang dilepaskan melewati rangkaian luar (*current collector*) mengalir dari katoda ke anoda, dan arus mengalir dari anoda ke katoda sedangkan pada proses *discharging* ion lithium akan dilepaskan dari anoda ke katoda melalui elektrolit, elektron mengalir dari anoda ke katoda melalui *current collector* dan

arus mengalir dari katoda ke anoda. Reaksi kimia dari proses *charging* dan *discharging* dapat dituliskan sebagai berikut:

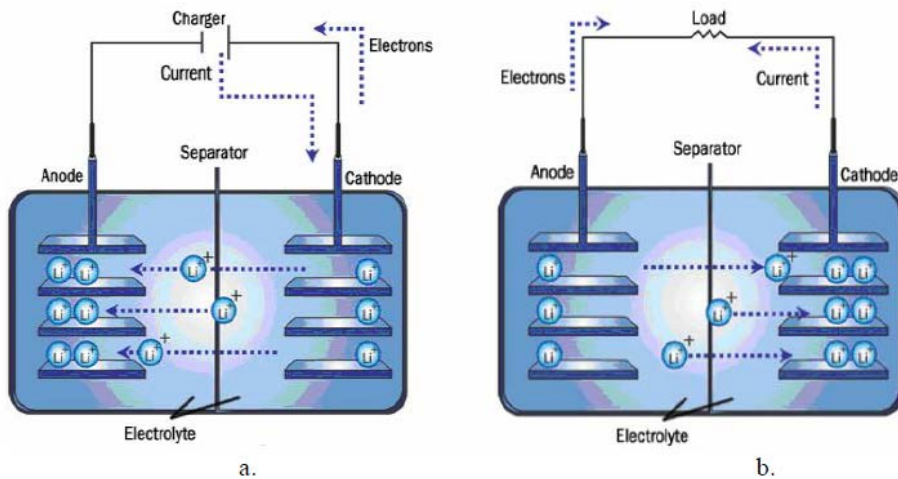
Reaksi kimia pada proses *charging*:



Reaksi kimia pada proses *discharging*:



Prinsip kerja baterai ion lithium yang dapat diisi ulang dapat dilihat pada Gambar 2.1



Gambar 2.1 Prinsip kerja baterai lithium yang dapat diisi ulang a) Proses *Charging*; b) Proses *Discharging* (Priyono, 2013).

## 2.2 Komponen Baterai Ion Lithium

Sesuai dengan komponen penyusunnya, baterai ion lithium / baterai sekunder dapat dikategorikan menjadi 4 bagian, yaitu anoda (kutub negatif), katoda (kutub positif), elektrolit dan separator. Berikut ini akan dijelaskan 4 bagian dari komponen penyusun baterai ion lithium

### 2.2.1 Anoda

Anoda merupakan elektroda negatif yang berkaitan dengan reaksi oksidasi setengah sel yang melepaskan elektron ke dalam sirkuit eksternal. Anoda berfungsi sebagai tempat pengumpulan ion lithium serta merupakan tempat bagi material aktif, dimana lembaran pada anoda biasanya berupa tembaga (Cu foil). Material yang dapat dipakai sebagai anoda harus memiliki karakteristik antara lain memiliki kapasitas energi yang besar, memiliki profil kemampuan menyimpan dan melepas muatan/ion yang baik, memiliki tingkat siklus pemakaian yang lama, mudah untuk diproses, aman dalam pemakaian (tidak mengandung racun) dan harganya murah. Salah satu material yang dapat berperan sebagai anoda adalah material yang berbasis karbon seperti grafit ( $\text{LiC}_6$ ). Material aktif lain yang dapat digunakan sebagai anoda antar lain lithium titanium oxide (LTO). Material ini aman dipakai serta memiliki tingkat siklus pemakaian yang cukup lama. Pada Tabel 2.1 memberikan contoh beberapa material yang pernah digunakan sebagai anoda dengan kapasitas energinya.

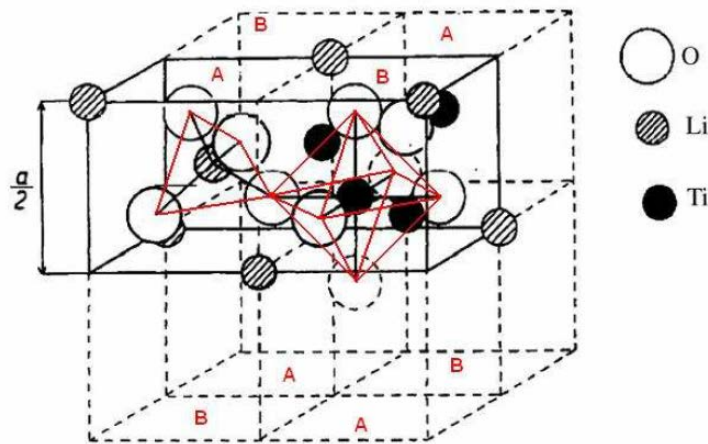
Tabel 2.1 Beberapa Material Yang Digunakan Untuk Anoda

Anoda	Beda potensial (V)	Kapasitas Spesifik (mAh/g)	Energi Spesifik (kWh/kg)
Grafit ( $\text{LiC}_6$ )	0,1 - 0,2	372	0,0372 – 0,0744
Titanate( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )	1 - 2	160	0,16 – 0,32
Si ( $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ )	0,5 - 1	4212	2,106 – 4,212
Ge ( $\text{Li}_{4,4}\text{Ge}$ )	0,7 - 1,2	1624	1,137 – 1,949

Sumber : Gritzner, 1993

Anoda yang digunakan dalam baterai Lithium umumnya tersusun dari grafit. Namun keunggulan grafit yang memiliki kapasitas tinggi juga memiliki keterbatasan nyata, yaitu ketidakmampuan dalam kondisi *high rates discharge* dikarenakan host yang dimiliki grafit adalah interkalasi satu dimensi. Kondisi *high rate* akan menimbulkan efek litiasi yang akan menumbuhkan dendritik pada lapisan anoda sehingga rentan terhadap terjadinya hubungan pendek dalam baterai yang berakibat eksplosif dari segi faktor keamanan. Untuk itu dikembangkan material lain yang memiliki beda tegangan yang cukup tinggi terhadap  $\text{Li}/\text{Li}^+$

sehingga menjamin tidak terbentuknya fenomena lithiasi dalam permukaan elektroda. Salah satu kandidat yang sedang banyak diteliti adalah material LTO yang merupakan material keramik lithium titanate.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  merupakan keramik lithium-titanium oxide, lebih dikenal dengan lithium titanate, memiliki struktur spinel *face-centered cubic* dalam space groups  $Fd\bar{m}3$ . Gambar 2.2. memperlihatkan struktur spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sebagai berikut:



Gambar 2.2. Struktur Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Feng, dkk, 2011)

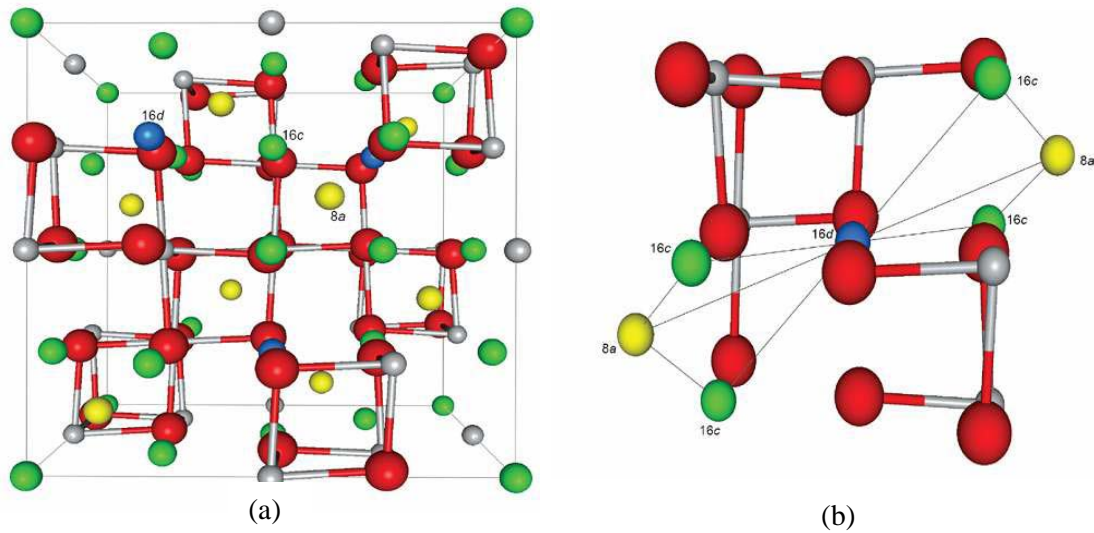
Sifat utama dari material keramik ini adalah kemampuan strukturnya untuk tidak mengalami perubahan bentuk selama terjadi insersi ion  $\text{Li}^+$ . Kingo Ariyoshi, dkk, (2005) melaporkan dengan pengamatan yang sangat presisi menggunakan *synchrotron XRD* mengukur perubahan kisi kristal yang sangat kecil,  $0.002 \text{ \AA}$  pada saat awal *discharge* dan  $0.006 \text{ \AA}$  penyusutan kisi pada proses *discharge* berikutnya. Karena itu keramik LTO dikenal dengan sebutan material *zero-strain insertion*. Jika diamati struktur spinel ini merupakan gabungan dari struktur *rock salt* dan struktur *ZnS*. Struktur spinel ini memiliki dua kisi yang berfungsi sebagai tempat tinggal ion-ion penyusunnya, yaitu kisi tetrahedral (A) dan kisi oktahedral (B). Kisi-kisi tersebut dibedakan oleh bilangan koordinasi oksigennya, dimana kisi A mempunyai tetangga 4 anion oksigen lainnya, sedangkan kisi B mempunyai 6 anion tetangga oksigen. Pola susunan ion-ion LTO spinel adalah FCC. Satu unit sel mengandung 32 anion oksigen dan kation-kation logamnya tersebar dalam dua kisi yang berbeda, yaitu 64 kisi tetrahedral

dan 32 kisi oktahedral. Tetapi perlu diketahui bahwa dari 96 kisi ini hanya 24 kisi saja yang diisi oleh ion-ion logam, yaitu 8 kisi tetrahedral dan 16 kisi oktahedral. Kisi tetrahedral ditempati oleh kation bervalensi 1 ( $\text{Li}^+$ ) dan kisi oktahedral ditempati oleh kation bervalensi 4 ( $\text{Ti}^{4+}$ ) maka jumlah total muatan positif adalah  $8 \times (+1) = +8$  ditambah  $16 \times (+4) = +64$ , atau jumlah total muatan adalah 72. Untuk kesetimbangan diperlukan  $36 \times (-2) = (-72)$  muatan negatif  $\text{O}^{2-}$ , maka dalam satu unit cell terdapat 3 molekul  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Kapasitas teoritik energi tersimpan  $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$  dengan mudah dapat ditentukan dari hasil diatas. Karena melibatkan 3 molekul, maka akan ada 3  $\text{Li}^+$  persatuan unit molekul, sementara itu per gram  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  mengandung  $1/459.16$  mol sehingga kapasitas teoritik muatan per gram keramik  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} = 3 \times 96.500$  (Coulomb)  $\times 0.0021786 / 3600 = 172.5$  mAh/g.

Kehadiran ion-ion untuk menempati posisi pada dua tipe kedudukan pada kisi kristal spinel ditentukan oleh : radius ionik dari ion-ion penyusun spinel, besar ukuran kisi interstisi, suhu, dan bilangan koordinasi. Dengan keadaan ini, maka harus dipertimbangkan besar antara radius jari-jari ion dengan kisi interstisi (tetrahedral dan oktahedral). Ion dengan valensi 1 umumnya memiliki radius lebih besar dari ionik yang bervalensi 4.

Kataoka, dkk, (2008) telah membahas struktur kristal tunggal LTO dan perilaku difusi lithium dalam kisi kristal. Sementara, Vijayakumar, dkk, (2011) memberikan gambaran local struktur  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  yang lebih modern. Pada  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , lokasi oktahedral 16d secara random ditempati oleh lithium dan titanium, lokasi tetrahedral 8a hanya ditempati lithium dan lokasi 16c adalah kosong (*vacant*). Sepanjang insersi lithium, lithium ion berpindah dari 8a menuju lokasi 16c, sehingga berkomposisi  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , struktur rock salt terbentuk ketika seluruh site 16c terisi dan site 8a menjadi kosong. Akibatnya jumlah lithium yang bisa berinsersi dibatasi oleh ketersediaan site 16c. Namun peneliti lain menyatakan perilaku *insertion* ini lebih dipengaruhi oleh ion titanium *tetravalent* dibandingkan ketersediaan pada lokasi tetrahedral, (Kataoka, dkk, 2009) seperti pada Gambar 2.3 berikut ini :



Gambar 2.3 (a) Visualisasi struktur kristal  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  : tetrahedral 8a (putih), octahedral 16c (abu-abu) dan oktahedral 16d (hitam). Titanium (bola kecil abu-abu) dan oksigen (bola besar abu-abu). Jumlah unit dari lokasi-lokasi ini akan bervariasi bergantung suhu dan  $\text{Li}^+$  yang ada. (b) Jarak inter-atomic antara 16d-16c (2.95Å), 16c-8a (1,81 Å) dan 8a-16d (3.46 Å) (Kataoka, dkk, 2008)

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  memiliki sifat konduktivitas yang berubah pada suhu tinggi. Dengan perbedaan hampir orde  $10^6$  ( $\sim 10^{-3}$  S/cm) pada suhu tinggi ( $>600$  K) dibandingkan pada suhu kamar ( $\sim 10^{-8}$  S/cm). Kenaikan yang sangat tajam ini diinterpretasikan akibat pembentukan fasa *disorder* pada suhu tinggi, dimana lithium secara random terdistribusi pada site 8a dan 16c. Pergantian ion lithium dari site 8a menuju 16c dengan temperatur dan pembentukan keadaan *disorder* mempengaruhi perubahan pada intensitas infrared dan mode Raman, tetapi belum dikonfirmasi dengan penelitian lainnya. (Vijayakumar, dkk, 2011)

### 2.2.2 Katoda

Katoda merupakan elektroda yang berfungsi sebagai pengumpul ion serta merupakan tempat bagi material aktif, dimana lembaran pada katoda biasanya adalah aluminium foil. Pada katoda terjadi reaksi setengah sel yaitu reaksi reduksi yang menerima elektron dari sirkuit luar sehingga reaksi kimia reduksi terjadi pada elektroda ini. Katoda dan anoda memiliki fungsi yang sama namun, perbedaannya adalah katoda merupakan elektroda positif. Material katoda harus memiliki karakteristik yang harus dipenuhi antara lain material tersebut terdiri



dari ion yang mudah melakukan reaksi reduksi dan oksidasi, memiliki konduktifitas yang tinggi, memiliki kapasitas energi yang tinggi, memiliki kestabilan yang tinggi (tidak mudah berubah strukturnya atau terdegradasi baik saat pemakaian maupun pengisian ulang), harganya murah dan ramah lingkungan. Pada tahun 1980 material  $\text{LiCoO}_2$  menjadi kandidat material pertama yang digunakan sebagai katoda pada LIBs. Kerapatan energi yang dimiliki  $\text{LiCoO}_2$  sebesar 140 mAh/g. Kelemahan pada material ini yaitu memiliki kestabilan yang rendah dan harganya mahal. Beberapa jenis material yang umum digunakan sebagai katoda terdapat pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Jenis Material Katoda

<b>Katoda</b>	<b>Beda potensial rata-rata (V)</b>	<b>Kapasitas Spesifik (mAh/g)</b>	<b>Energi spesifik (kWh/kg)</b>
$\text{LiCoO}_2$	3,7	140	0,518
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	4,0	100	0,400
$\text{LiNiO}_2$	3,5	180	0,360
$\text{LiFePO}_4$	3,3	150	0,495
$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$	3,6	160	0,576

Sumber : Gritzner, 1993

Katoda disusun dari campuran bahan elektroda (90%), aditif konduktif (6%), bahan pengikat (4%), dan dipasang pada arus kolektor. Li-TMs dengan konduktivitas elektron yang rendah umumnya digunakan sebagai bahan elektroda, terjadi penurunan konduktivitas elektroda. Maka, beberapa karbon konduktif seperti grafit, Acethylene Black (AB), Ketjen Black (KB) kembali ditambahkan untuk meningkatkan sifat konduktif dari elektroda. Polimer fluorocarbon seperti Polytetra Fluoroethylene (PTFE), Polyvinylidenedifluoride (PVdF), dan Polyvinyl-fluoride (PVF) biasanya digunakan sebagai pengikat untuk menghubungkan setiap partikel dari bahan elektroda. Foil biasanya digunakan sebagai arus kolektor, karena harus bertahan dengan kondisi oksidasi yang tinggi ( $\sim 4\text{V vs Li}^+/\text{Li}$ ).

### 2.2.3 Elektrolit

Elektrolit merupakan perangkat elektrokimia yang sangat penting dalam suatu baterai. Elektrolit merupakan material yang bersifat penghantar ionik. Fungsi elektrolit ialah sebagai media untuk mentransfer ion lithium antara katoda dan anoda. Ada beragam jenis elektrolit seperti cair, padat, polimer dan komposit elektrolit. Elektrolit yang banyak digunakan pada baterai lithium adalah elektrolit cair yang terdiri dari garam lithium yang dilarutkan dalam pelarut berair. Hal yang paling penting dalam suatu elektrolit adalah interaksi antara elektrolit dan elektroda pada baterai. Hubungan dua bahan ini akan mempengaruhi kinerja baterai secara signifikan. Karakteristik elektrolit yang penting untuk diperhatikan antara lain konduktivitas ion yang tinggi tetapi konduktivitas elektron yang rendah, viskositas yang rendah, titik leleh yang rendah, titik didih yang tinggi aman (tidak beracun) serta harganya murah (Fadhel, 2009). Pelarut dan garam yang paling umum digunakan ditunjukkan dalam tabel 2.3 dan 2.4 berikut, secara berurutan.

Tabel 2.3 Pelarut Organik yang Paling Umum Digunakan dalam Sel Ion Litium

<b>Pelarut</b>	<b>MW, g/mol</b>	<b>T<sub>m</sub>, °C</b>	<b>T<sub>b</sub>, °C</b>	<b>T<sub>f</sub>, °C</b>	<b>d, g/cm<sup>3</sup></b>
<i>Ethylene carbonate</i> , EC	88	36.4	248	160	1.321
Propylene carbonate, PC	102	-48.8	242	132	1.200
Dimethyl carbonate, DMC	90	4.6	91	18	1.063
Diethyl carbonate, DEC	118	-74.3	126	31	0.969
Ethyl methyl carbonate, EMC	104	-53	110	23.9	1.006
Gamma-butyrolactone, $\gamma$ BL	86	-43.5	204	97	1.199

Sumber: Gublbinska, 2014

Tabel 2.4 Garam Litium yang Umum Digunakan dalam Elektrolit Sel Ion Litium

Garam	MW, g/mol	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>decomp</sub> , °C solid
Lithium hexa fluoro phosphate, LiPF <sub>6</sub>	151.9	194	194
Lithium bis(oxalato) borate, LIBOB	193.8	Dekomposisi sebelum <i>melting</i>	293

Sumber: Gublbinska, 2014

### 2.2.4 Separator

Separator adalah material berpori (*permeable membrane*) yang ditempatkan di antara anoda dan katoda baterai. Fungsi utama dari separator adalah menjaga kedua elektroda terpisah agar tidak bergesekan untuk mencegah terjadinya arus pendek listrik. Tidak hanya sebagai pembatas elektroda, separator juga memungkinkan pengangkutan pembawa muatan ionik yang diperlukan untuk menutup sirkuit selama perjalanan arus dalam sel elektrokimia (harus dapat dilewati oleh ion dengan baik). Separator memiliki peran penting dalam proses penghasilan listrik, pengisian ulang dan tentunya keamanan pada baterai ion sendiri.

Separator merupakan komponen penting dalam baterai elektrolit cair. Suatu pemisah umumnya terdiri dari suatu membran polimerik yang membentuk lapisan mikro. Ini harus stabil secara kimia dan elektrokimia berkaitan dengan elektrolit, bahan elektroda agar cukup kuat secara mekanis untuk menahan tegangan tinggi selama konstruksi baterai. Separator penting untuk baterai karena struktur dan properti mereka sangat mempengaruhi kinerja baterai, termasuk energi baterai dan kerapatan daya, *life cycle*, dan keselamatan.

Karakteristik yang penting untuk dijadikan separator pada baterai yaitu bersifat insulator, memiliki hambatan listrik yang kecil, kestabilan mekanik (tidak mudah rusak), memiliki sifat hambatan kimiawi untuk tidak mudah terdegradasi dengan elektrolit serta memiliki ketebalan lapisan yang seragam atau sama diseluruh permukaan.

Separator dapat berupa elektrolit yang berbentuk gel, atau plastik film microporous (nanopori), atau material inert berpori yang diisi dengan elektrolit cair. Sifat listrik separator ini mampu dilewati oleh ion tetapi juga mampu

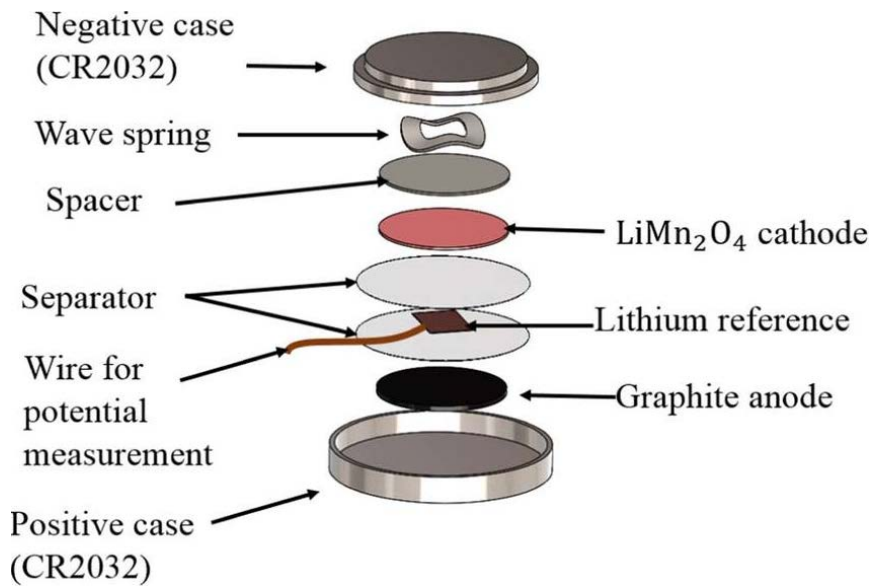
memblokir elektron, jadi bersifat konduktif ionik sekaligus tidak konduktif elektron. (Subhan, 2011). Persyaratan umum separator yang dapat digunakan untuk baterai ion lithium dapat di lihat pada Tabel 2.5

Tabel 2.5 Persyaratan Umum untuk Separator Baterai Ion Lithium

<b>Parameter pada separator</b>	<b>Nilai parameter</b>	<b>Standar</b>
Ketebalan ( $\mu\text{m}$ )	< 25	ASTM D5947-96
Hambatan listrik ( $\Omega\text{cm}^2$ )	< 2	US 4.464.238
Ukuran pori ( $\mu\text{m}$ )	< 1	ASTM E 128-99
Porositas (%)	$\pm 40$	ASTM E 128-99
Wettability	Basah keseluruhan pada elektrolit	-
Stabilitas kimia	Stabil dalam baterai untuk penggunaan yang lama	-
Penyusutan (%)	< 5	ASTM D 1204
Titik leleh ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\pm 130$	-
Tegangan rusak (V)	> 20	-

Sumber : Jun, 2010

Polimer separator umumnya terbuat dari membran polimer mikropori. Selaput seperti ini biasanya dibuat dari berbagai bahan organik, anorganik, dan alami. Ukuran pori biasanya lebih besar dari 50-100 Å. Membran disintesis oleh proses kering lebih cocok untuk kepadatan daya yang lebih tinggi, mengingat struktur pori terbuka dan seragam, sedangkan yang dibuat oleh proses basah menawarkan lebih banyak siklus pengisian / pengosongan karena struktur pori berliku dan saling berhubungan. Hal ini membantu menekan konversi pembawa muatan menjadi kristal pada anoda selama pengisian suhu cepat atau rendah. Gambar 2.4 menunjukkan letak separator pada komponen baterai ion lithium berupa coin cell



Gambar 2.4 Letak Separator pada Baterai (Changhong, 2017)

Ada beberapa *essential properties* yang harus diperhatikan untuk pemilihan separator, diantaranya adalah stabilitas kimia, ketebalan, porositas, ukuran pori, permeabilitas, kekuatan mekanik, *wet ability*, stabilitas thermal dan *thermal shutdown*. Beberapa material yang dapat digunakan sebagai separator antara lain polyolefins (PE dan PP), Poly vinylidene fluoride (PVDF), PTFE (teflon), PVC, dan poly ethylene oxide. (Higuchi, dkk, 1995)

### 2.3 Bahan Penyusun Anoda LTO

Anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) dapat disintesis menggunakan pencampuran antara lithium carbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) dan titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) dengan perbandingan stoikiometri. Campuran antara lithium carbonat dan titanium oxide diharapkan mampu berkontribusi untuk pembuatan material anoda baterai sesuai dengan karakteristik unsur penyusunnya. Untuk mengetahui karakteristik dari setiap bahan yang akan digunakan, penjelasan tentang karakteristik dari lithium carbonat dan titanium oxide akan dijelaskan sebagai berikut.

#### 2.3.1 Lithium Carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )

Karakteristik dari lithium carbonate diantaranya adalah serbuk berwarna putih, bersifat hygroscopic, mampu menyerap  $\text{H}_2\text{O}$  dari lingkungan, memiliki kandungan toksisitas yang rendah. dalam pembuatan keramik dan gelas, lithium

carbonate dapat digunakan sebagai katalis dan lapisan untuk menyatukan elektroda. Bentuk kristal dari lithium carbonate adalah monoklinik. Karakteristik lithium carbonate dapat dilihat pada Tabel 2.6

Tabel 2.6 Karakteristik Lithium Carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )

<b>Karakteristik</b>	<b>Nilai</b>
Titik Lebur ( $^{\circ}\text{C}$ )	720
Densitas ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.1
Massa Molar ( $\text{g}/\text{mol}$ )	73.89
Titik Leleh ( $^{\circ}\text{C}$ )	1200
Indeks refraksi	1.428

Sumber : Merck, 2017

### 2.3.2 Titanium Oxide ( $\text{TiO}_2$ )

Titanium oxide berbentuk serbuk berwarna putih, bersifat polimorfi dengan struktur kristal yaitu 2 fasa yang stabil pada suhu rendah antara lain anatase dan brookit, sedangkan 1 fasa yang lain yaitu rutil stabil pada suhu tinggi. Stabilitas kimia titanium oxide stabil dibawah temperature dan tekanan normal. Memiliki struktur berbentuk tetragonal, tidak mudah terbakar dan tidak mengandung racun. Titanium oxide memiliki konduktifitas listrik yang rendah dan konstanta dielektrik yang tinggi. Karakteristik dari titanium oxide dapat dilihat pada Tabel 2.7

Tabel 2.7 Karakteristik Titanium Oxide ( $\text{TiO}_2$ )

<b>Karakteristik</b>	<b>Nilai</b>
Titik Didih ( $^{\circ}\text{C}$ )	2972
Titik Beku/Lebur ( $^{\circ}\text{C}$ )	1843
Density (Rutile) ( $\text{g}/\text{cc}$ )	4.23
Density (Anatase) ( $\text{g}/\text{cc}$ )	3.78
Berat Molekul ( $\text{g}/\text{mol}$ )	79.90

Sumber : MSDS, 2017

### 2.4 Lithium Fluoride ( $\text{LiF}$ )

Lithium fluoride adalah senyawa anorganik dengan rumus kimia  $\text{LiF}$ .  $\text{LiF}$  berbentuk padatan (serbuk) berwarna putih atau transparan kristal yang bersifat

non-hygroscopic. Meskipun tidak berbau, lithium fluoride memiliki rasa asin-pahit. LiF memiliki struktur kristal cubic, dengan konstanta kisi (a) 403.51 pm dan bentuk molekul linier. LiF mudah larut dalam air, umumnya digunakan sebagai komponen garam cair. LiF terbuat dari litium hidroksida dan hidrogen fluorida atau dengan melarutkan litium karbonat dalam hidrogen fluorida berlebih, kemudian dikeringkan dan dipanaskan sampai merah. Karakteristik pada LiF dapat dilihat pada Tabel 2.8 berikut

Tabel 2.8 Karakteristik Lithium Fluoride (LiF)

<b>Karakteristik</b>	<b>Nilai</b>
Water Solubility (g/l)	1.3
Boiling Point (°C)	1680
Melting Point (°C)	845
Density (g/cc)	2.635
Molecular Weight (g/mol)	25.94

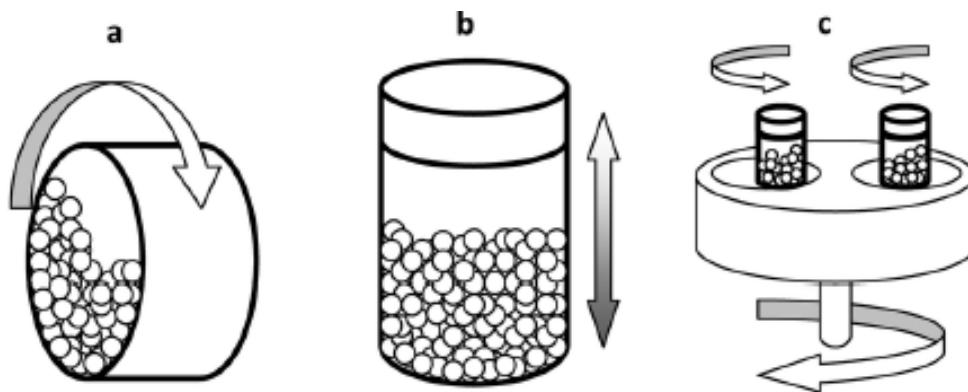
Sumber : MSDS, 2015

## 2.5 Metode *Solid State (Ball Mill)*

Sintesis material bisa dilakukan dengan beberapa metode seperti metode hydrothermal, metode sol-gel, metode *solid state* dan masih banyak yang lainnya. Penelitian ini menggunakan metode sintesis *solid state* untuk membuat bahan yang akan dilakukan penelitian. Dalam prosesnya semakin cepat perputaran *ball mill* maka energi yang dihasilkan juga semakin besar dan menghasilkan temperatur yang semakin tinggi. Apabila kecepatan melebihi kecepatan kritis maka terjadi *pined* pada dinding bagian dalam sehingga bola-bola tidak jatuh dan tidak menghasilkan gaya *impact*, jadi sebaiknya kecepatan yang digunakan harus di bawah kecepatan kritis sehingga bola dapat jatuh dan menghasilkan tenaga *impact* yang optimal. Hal ini berpengaruh pada waktu yang dibutuhkan untuk mencapai hasil yang diinginkan.

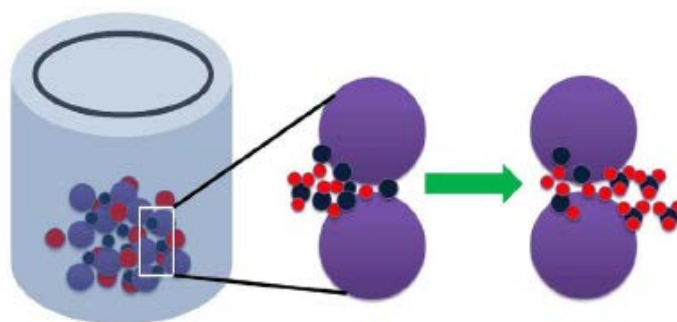
Prinsip *ball milling* pada metode ini diawali dengan material yang akan dibuat ukurannya menjadi skala nano disiapkan dan dimasukkan kedalam vial bersama bola-bola penghancur. Kemudian bola yang terbuat dari zirconium misalnya akan bergerak secara *attritor mill*, *vibratory (shaker mill)*, dan *planetary*

*ball mill*. Skema kerja dari ketiga jenis *ball mill* didasarkan pada gaya yang diberikan pada *ball mill* yang kemudian gaya tersebut digunakan untuk menghancurkan material *bulk* menjadi nanopartikel. Proses *milling* terjadi bila media bergerak rotasi (*stirring*) atau dengan mengocok (*shaking*) atau menggetarkan wadah tempat serbuk material digiling, sehingga terjadi kontak material dengan benda. Beberapa proses tersebut bisa dilihat pada Gambar 2.5 berikut



Gambar 2.5 Jenis-jenis *Mechanical Milling* (a) *Attritor Mill*, (b) *Vibratory (Shaker Mill)*, dan (c) *Planetary Ball Mill* (Giuliana Gorrasi, 2018)

Akibatnya material yang terperangkap antara bola penghancur dan dinding vial akan saling bertumbukkan menghasilkan deformasi pada material tersebut. Deformasi material tersebut menyebabkan fragmentasi struktur material sehingga terpecah menjadi susunan yang lebih kecil, hal ini bisa dilihat pada Gambar 2.6 berikut.



Gambar 2.6 Proses penghancuran material *bulk* akibat kontak langsung pada proses *ball mill* (Giuliana Gorrasi, 2018)



Kelebihan dari proses *ball mill* ini adalah dapat memproduksi material nano dengan ukuran 2 hingga 20 nm. Ukuran yang dihasilkan bergantung pada kecepatan rotasi bola penghancur. Prosesnya mudah dan sederhana serta biaya instalasi alat murah. Kekurangan dari proses *ball mill* adalah bentuk material nano yang dihasilkan heterogen, adanya *impurities* yang berasal dari eksternal dan metode ini juga sering menghasilkan cacat kristal.

## 2.6 Pelapisan Carbon

Karbon merupakan unsur kimia yang mempunyai symbol C dan nomor atom 6 pada tabel periodik. Sebagai unsur golongan 14 pada tabel periodik, karbon merupakan unsur non-logam dan bervalensi 4 (tetravalen), yang berarti bahwa terdapat empat elektron yang dapat digunakan untuk membentuk ikatan kovalen. Karbon memiliki beberapa jenis alotrop, yang paling terkenal adalah grafit, intan, dan karbon amorf. Sifat-sifat fisika karbon bervariasi bergantung pada jenis alotroponya. Sebagai contohnya, intan berwarna transparan, manakala grafit berwarna hitam dan kusam. Intan merupakan salah satu materi terkeras di dunia, manakala grafit cukup lunak untuk meninggalkan bekasnya pada kertas. Intan memiliki konduktivitas listrik yang sangat rendah, sedangkan grafit adalah konduktor listrik yang sangat baik. Di bawah kondisi normal, intan memiliki konduktivitas termal yang tertinggi diantara materi-materi lain yang diketahui. Semua alotrop karbon berbentuk padat dalam kondisi normal, tetapi grafit merupakan alotrop yang paling stabil secara termodinamik di antara alotrop-alotrop lainnya. Untuk mengetahui beberapa karakteristik dari unsur karbon dapat dilihat pada Tabel 2.9

Tabel 2.9 Karakteristik Unsur Karbon (Grafit)

<b>Nama, Simbol</b>	<b>Warna</b>	<b>Boiling Point (°C)</b>	<b>Melting Point(°C)</b>	<b>Molecular Weight</b>	<b>Solubility in Water</b>
Karbon, C	Black/gray	4826,6	3651,6	12,01	Insoluble

Sumber: MSDS, 2012

Grafit merupakan konduktor listrik yang baik dan secara termodinamik paling stabil diantara alotrop yang lain. Grafit dapat diperoleh dengan cara menggunakan metode pembakaran menggunakan gas asetilen dan oksigen. Dengan perbandingan nyala api (70% gas asetilen dan 30% gas oksigen) dan tekanan yang ditentukan melalui torch, serta terdapat jarak antara api dan objek maka proses karburisasi bisa dilakukan. Jarak semburan api dengan objek merupakan hal penting, karena api karburisasi akan bereaksi dengan udara atau atmosphere sekitar hingga terbentuk lapisan karbon yang akan menempel pada objek. Pelapisan karbon bisa dilakukan dengan berbagai macam cara dan sumber carbon, salah satunya menggunakan gas asetilen.

### 2.6.1 Gas Asetilene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)

Karakteristik fisika dan kimia dari gas asetilen yaitu berbentuk gas, tidak berwarna, berbau khas asetilen, mudah terbakar pada kondisi panas dan menyebabkan ledakan bila bercampur dengan udara. Asetilen dan oksigen biasanya digunakan dalam proses pengelasan oxy-acetylene. Pada proses ini terdapat 3 pola api yang dikeluarkan, diantaranya yang pertama api potong dimana komposisi gas oksigen jumlahnya lebih banyak dibandingkan dengan oksigen. Kedua api las, dimana komposisi tekanan gas seimbang antara gas asetilene dan oksigen. Ketiga api las karburisasi dimana jumlah gas asetilene lebih banyak daripada oksigen. Karakteristik gas asetilen bisa dilihat pada Tabel 2.10

Tabel 2.10 Karakteristik Gas Asetilene

<b>Karakteristik</b>	<b>Nilai</b>
Symbol	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Berat Molekul (g/mol)	26.038
Specific Volume @20°C & 1 atm (ml/g)	918.0
Relative Density (air=1)@ 1 atm (g/ml)	0.908
Flammability Limits in Air (%) (by volume)	2.5-82
Auto-ignition Temperature (°C)	305

Sumber: MSDS, 2017

## 2.7 Temperatur Kalsinasi

Kalsinasi adalah proses pemanasan tanpa fusi, untuk mengubah bentuk fisik atau kimia dari suatu bahan. Tujuan proses kalsinasi adalah untuk menghilangkan air yang diserap sebagai kristal, menghilangkan CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> dan zat volatile lainnya, serta terjadi proses oksidasi zat sepenuhnya atau sebagian. Secara kimiawi kalsinasi dapat didefinisikan sebagai proses dekomposisi termal yang diterapkan pada zat dan bijih untuk membawa transisi fasa, menghilangkan fraksi yang mudah menguap dan dekomposisi termal. Kalsinasi dilakukan pada suhu tinggi yang suhunya tergantung pada jenis bahannya.

Kalsinasi merupakan tahapan perlakuan panas terhadap campuran serbuk pada suhu tertentu, tergantung pada jenis bahan. Kalsinasi diperlukan sebagai penyiapan serbuk keramik untuk diproses lebih lanjut dan juga untuk mendapatkan ukuran partikel yang optimum serta menguraikan senyawa-senyawa dalam bentuk garam atau dihidrat menjadi oksida, dan membentuk fasa kristal. Peristiwa yang terjadi selama proses kalsinasi antara lain:

- a. Pelepasan air bebas (H<sub>2</sub>O) dan terikat (O-H) berlangsung sekitar suhu 100 hingga 300°C.
- b. Pelepasan gas-gas, seperti: CO<sub>2</sub> berlangsung sekitar suhu 600°C dan pada tahap ini disertai terjadinya pengurangan berat yang cukup berarti.
- c. Pada suhu lebih tinggi, sekitar 800°C struktur kristalnya sudah terbentuk, dimana pada kondisi ini ikatan diantara partikel serbuk belum kuat dan mudah lepas (Fujiati, 2018)

## 2.8 Penelitian Pendahuluan

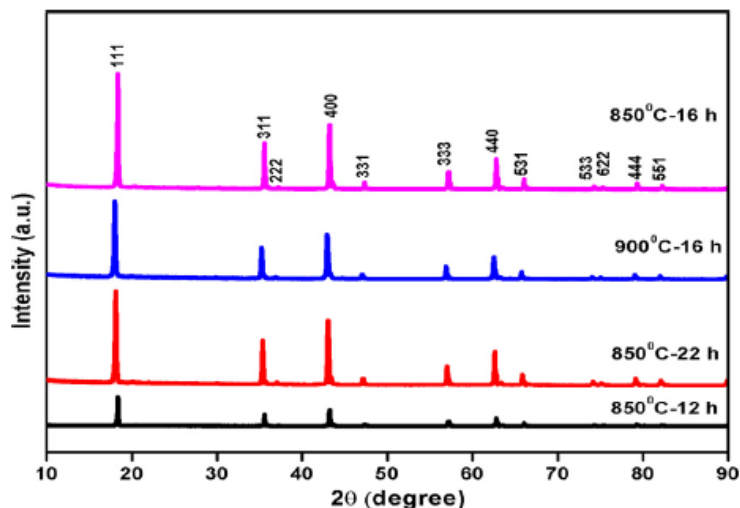
Sintesis anoda baterai Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) telah berhasil dilakukan oleh penelitian sebelumnya. Sintesis LTO dengan menggunakan metode *solid state reaction* akan dijelaskan. Sintesis LTO dengan penambahan (doping) unsur Flourine (F<sup>-</sup>) juga akan dibahas pada sub-sub bab berikut ini.

### 2.8.1 Sintesis LTO dengan Metode *Solid State*

LTO disintesis menggunakan metode *solid state reactions* dengan menggunakan *ball mill*. Komposisi anoda disintesis dengan metode reaksi padat dari jumlah stoikiometrik  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Sigma Aldrich 99,9%),  $\text{TiO}_2$  (Sigma Aldrich 99,9 %) berikut:

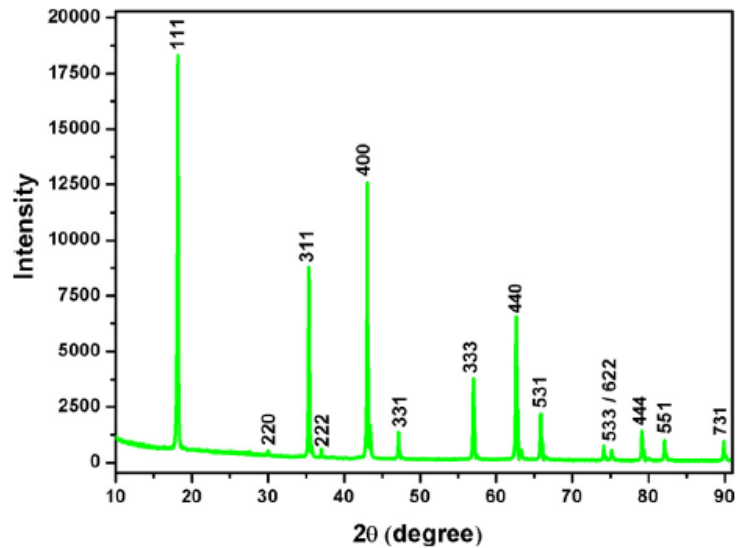


Sedikit kelebihan jumlah lithium (5%) digunakan untuk mengkompensasi kehilangan logam yang mungkin terjadi selama proses kalsinasi. Metode sintesis reaksi solid state didalamnya terdapat satu tahapan saja. Prekursor, sebagai bahan baku, dicampur dengan baik dan ditumbuk dengan sempurna dengan *agate mortar*, kemudian diberi perlakuan panas dan dikalsinasi pada suhu yang berbeda untuk mengeringkan sampel bebas dari kotoran dan akhirnya, bubuk campuran dikalsinasi pada  $850^\circ\text{C}$  selama 16 jam dan pelet disinter pada  $900^\circ\text{C}$  selama 16 jam untuk menyelesaikan reaksi kimia dengan udara menggunakan tungku *muffle furnace*. Pola XRD untuk sampel LTO dikalsinasi pada suhu yang berbeda dari  $850^\circ\text{C}$  ke  $900^\circ\text{C}$  ditunjukkan pada Gambar 2.7



Gambar 2.7 Pola XRD dari LTO Dikalsinasi pada Temperature yang Berbeda (Vikram, dkk, 2018)

Pola XRD dari puncak intensitas sampel LTO murni yang disintesis yang ditekan pada 900 °C / 16 jam dan beberapa puncak menghilang karena TiO<sub>2</sub> rutile fase pengotor. Pola difraksi sinar-X dari LTO dikalsinasi pada 850 °C selama 16 jam ditunjukkan pada Gambar 2.8



Gambar 2.8 Pola XRD LTO (Vikram, dkk, 2018)

Tidak ada karakteristik puncak yang diamati sebagai pengotor lainnya, yaitu rutil dan anatase TiO<sub>2</sub>. Pola difraksi sinar-X (XRD) khas dari bahan LTO dan semua puncak difraksi diindeks sebagai LTO spinel dengan kelompok ruang Fd-3m. Puncak difraksi yang tersedia dengan nilai 2θ (deg.) Sekitar 18,3°; 30,1°; 35,5°; 37,1°; 43,2°; 47,3°; 57,1°; 62,7°; 66,0°; 74,2°; 75,2°; 79,2°; 82,2° dan 90,0° diberikan pada (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1), (3 3 3), (4 4 0), (5 3 1), (5 3 3), (6 2 2), (4 4 4), (5 5 1) dan (7 3 1) bentuk spinel LTO, masing-masing. (Vikram, dkk, 2018)

Pola XRD dari puncak intensitas sampel yang disintesis erat sesuai dengan struktur spinel LTO kubik dengan kartu JCPDS # 49-0207 dengan kristalinitas tinggi (puncak difraksi tajam). Tidak ada puncak karakteristik yang diamati untuk pengotor lainnya, yaitu rutil dan anatase TiO<sub>2</sub>. Literatur sebelumnya melaporkan bahwa, LTO spinel disintesis oleh reaksi keadaan padat pada 600-

1000°C selama 5-24 jam, yang sesuai dengan studi analisis termal. Ukuran kristal (D) dari LTO ditentukan dari puncak Bragg menggunakan rumus Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.8)$$

di mana D adalah ukuran kristalit, k adalah konstanta Scherrer yang biasanya diambil 0,9,  $\lambda$  adalah panjang gelombang radiasi sinar-X (0,15418 nm untuk Cu  $K\alpha$ ),  $\theta$  adalah sudut Bragg dan  $\beta$  adalah lebar penuh setengah maksimum (FWHM) dari puncak difraksi diukur pada  $2\theta$  dalam radian. (Vikram, dkk, 2018)

Ukuran kristal yang dihitung dari sampel LTO dari garis perluasan puncak difraksi paling intens (111) bentuknya ditemukan pada 46,02 nm. Nilai parameter sel unit kristalografi dihitung dengan menggunakan perangkat lunak UnitCell yang disimpulkan melalui penyempurnaan kuadrat terkecil dari pola XRD ini yang menghasilkan nilai parameter sel a, konsisten dengan literatur yang dilaporkan sebagaimana tercantum dalam Tabel 2.11

Table 2.11 Lattice Parameter, Crystallite size and Particle Size of LTO

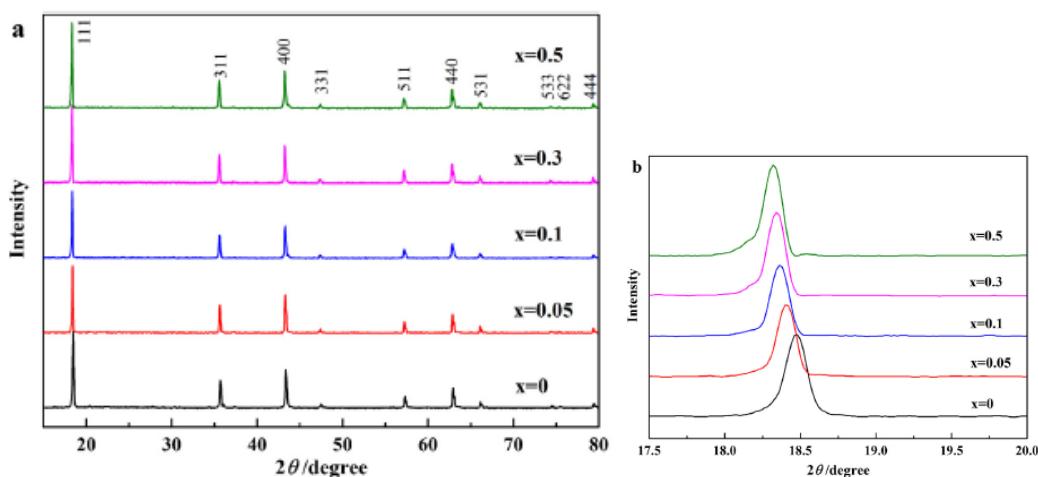
Compound	Lattice Parameter (Å)	Cell Volume (Å) <sup>3</sup>	$I_{(111)} / I_{(400)}$	Crystallite Size (nm)	Grain Size (µm)
LTO	8.3523	582.73	1.47	46.02	1.1

Sumber : Vikram, dkk, 2018

## 2.8.2 Metode Doping Fluorine terhadap Anoda Baterai LTO

Baterai LTO bisa dioptimalkan dengan cara menambahkan (*doping*) Flourine (F) pada anoda LTO. Telah dilakukan penelitian, nano size  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$ ) bisa diperoleh dengan metode konvensional *solid state reaction* dengan perbedaan konten dari fluorine (F). Efek dari *doping* F pada propertis elektrokimia diselidiki. Karena kandungan F-doping diptimalkan, produk ini menunjukkan sifat elektrokimia yang baik. Senyawa  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) disintesis menggunakan metode solid state. Perhitungan stoikiometri dilakukan untuk sejumlah  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (AR, shanghai Chemical Agents

Co.,Ltd), anastae TiO<sub>2</sub> (AR, Nan-jing High Technology Nano Material Co., Ltd) dan LiF (AR, Aladdin Industrial Inc.) kemudian dicampurkan antara Li:Ti dengan perbandingan rasio molar 0,84:1 menggunakan high-energi ball milling selama 6 jam, menggunakan alcohol sebagai pendispersi. Campuran dikeringkan dan di sintering pada temperature 800°C selama 12 jam dalam atmosfer udara, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12-x</sub>F<sub>x</sub> yang terkrystalisasi diperoleh setelah dianil pada suhu kamar. LiF digunakan sebagai sumber fluorine dan sumber lithium pada saat yang sama. Sampel-sampel yang disintesis telah dipasang kembali sebelum karakterisasi serbuk dan persiapan elektroda. Pengujian XRD dilakukan, dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 2.9



Gambar 2.9 (a) Pola XRD dari Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12-x</sub>F<sub>x</sub> yang disintesis (x = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5). (b) Puncak Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> yang diperbesar (111) didoping dengan jumlah F yang berbeda. (Zhen, dkk, 2013)

Material telah dilakukan pengujian XRD, hasilnya Gambar 2.9 a) menunjukkan pola XRD dari Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12-x</sub>F<sub>x</sub> (x = 0, 0,05,0,1, 0,3, 0,5). Semua lima sampel menunjukkan puncak utama LTO kubik (JCPDS No. 49-0207), yang menunjukkan bahwa dopan F telah memasuki struktur kisi Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> tanpa menyebabkan perubahan karakteristik pola difraksi. Intensitas puncak XRD dari sampel berubah sedikit dengan peningkatan jumlah F. Tidak ada pengotor lain dalam bahan, dan sampel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12-x</sub>F<sub>x</sub> berhasil disintesis melalui reaksi solid-state. Doping F tidak mengubah struktur spinel kubik Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, tetapi puncak

difraksi sampel dengan *F-doping* menunjukkan banyak pergeseran kecil ke arah derajat yang lebih rendah. Untuk pengamatan yang jelas, posisi puncak bidang (111) dari sampel diperbesar dan ditunjukkan pada Gambar 2.9 (b). Hasil pemasangan XRD yang ditunjukkan pada Tabel 2.12 menunjukkan bahwa parameter kisi meningkat dengan meningkatnya jumlah F<sup>-</sup> doping.

Tabel 2.12 Lattice Parameter dari  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$

Sample	A (nm)
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.8349
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$	0.8356
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.9}\text{F}_{0.1}$	0.8359
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.7}\text{F}_{0.03}$	0.8362
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.5}\text{F}_{0.5}$	0.8363

Sumber: Zhen, dkk, 2013

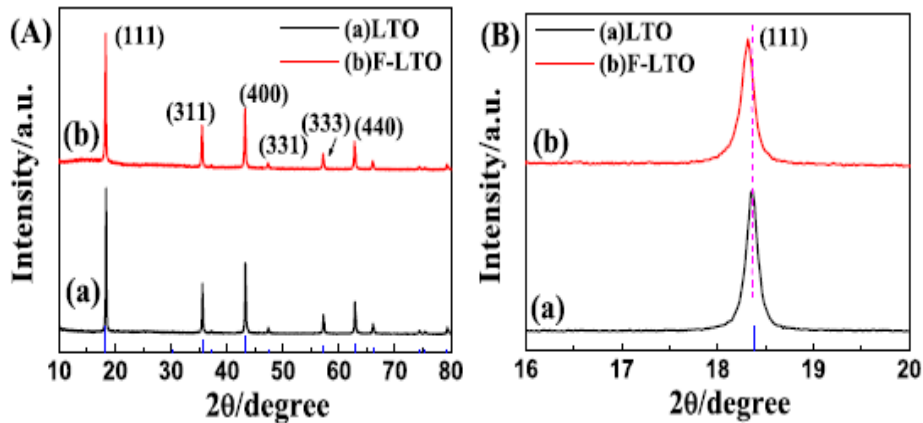
Oleh karena itu, dapat diamati bahwa parameter kisi meningkat dengan peningkatan jumlah F-doping, yang berlawanan dengan yang diharapkan oleh aturan Vegard untuk penggantian ion  $\text{O}^{2-}$  larger yang lebih besar dengan ion  $\text{F}^-$  yang lebih kecil. Struktur spinel yang diolah dapat dijelaskan sebagai berikut. Ketika ion-ion fluoride yang lebih kecil mengambil lokasi 32e dimana ion oksigen berada, titanium trivalen  $\text{Ti}^{3+}$  (0,067 nm) yang didistribusikan di situs 16d oktahedral dapat secara acak menempati situs 8b, 48f atau 16c untuk memberikan kompensasi isi ulang daya yang mengarah pada peningkatan kisi parameter . (Zhen, dkk, 2013)

Lebih lanjut, reaksi solid-state sulit untuk mengontrol morfologi dan ukuran partikel LTO. Namun demikian, tetap merupakan tantangan besar untuk mensintesis anoda LTO berstruktur nano, seperti nanosheets, dengan substitusi parsial dengan beragam keadaan ion dalam bahan anoda LTO untuk memenuhi persyaratan laju tinggi dan umur yang panjang. Penelitian lainnya berhasil mensintesis fluoride doping LTO nanosheets (F-LTO NSs). Efek doping pada struktur dan kinerja elektrokimia telah dibahas. NS F-LTO menunjukkan kemampuan tingkat yang lebih baik dan *cycling performance* dibandingkan dengan LTO NSs murni. (Yuan, dkk, 2018)



Etil alkohol absolut, tetrabutyl titanat (TBT),  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dan polyvinylidene difluoride (PVDF) memiliki *grade* analitik dan dibeli dari Shanghai Chemical Corp. Multi-wall CNTs dibeli dari Beijing DK Nano Technology Co. Ltd. French Arkema larutan elektrolit dengan 1 M  $\text{LiPF}_6$ / etilena karbonat (EC) / dietil karbonat (DMC) / etil metil karbonat (EMC) (volume 1: 1: 1) dibeli dari Guangzhou Tinci Materials Technology Co. Ltd. Bahan kimia dan pelarut lainnya adalah *grade* reagen dan tersedia secara komersial. Air terdeionisasi digunakan untuk semua percobaan. (Yuan, dkk, 2018)

Dalam prosedur sintesis yang khas, 1,7 g tetrabutyl titanat, 0,204 g  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dan 0,01 g LiF dicampur secara menyeluruh dalam 20 mL etanol pada suhu kamar. Larutan dicampur sepenuhnya menggunakan pengaduk mekanis dalam labu tertutup dengan wadah tiga leher di lingkungan kering selama sekitar 24 jam dan kemudian, 25 mL air deionisasi ditambahkan ke wadah. Setelah diaduk dengan kuat selama 30 menit, larutan *ivory* dipindahkan ke autoclave stainless berlapis Teflon 50 mL dan ditempatkan dalam oven pada suhu  $180^\circ\text{C}$  selama 36 jam. Serbuk putih yang disimpan di bagian bawah reaktor dikumpulkan dan dipisahkan dengan sentrifugasi, diikuti dengan pencucian dengan etanol selama 3 kali, dan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama 8 jam. Terakhir, prekursor dipanaskan pada  $700^\circ\text{C}$  selama 6 jam dalam tungku tabung horisontal di bawah atmosfer Ar. Sebagai perbandingan, kami juga menyiapkan nanosheet LTO murni menggunakan prosedur yang sama. Setelah material berhasil, dilakukan pengujian XRD dan hasilnya dapat dilihat pada Gambar 2.10 berikut



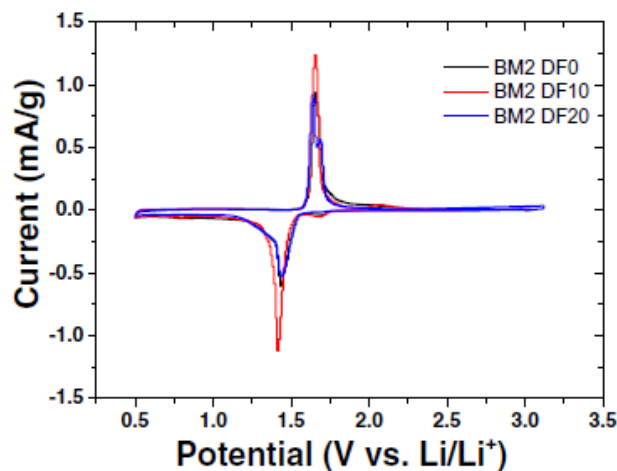
Gambar 2.10 (A) pola XRD, (B) diperbesar (111) puncak LTO NS dan F-LTO NS. (Yuan, dkk, 2018)

Pola XRD dari nanosheets lithium titanate (LTO) yang disintesis dengan dan tanpa doping F ditunjukkan pada Gambar 2.10 A. Pada Gambar 2.10 A(a), semua puncak difraksi dapat diindeks sebagai puncak karakteristik lithium titanate fase spinel (kartu JCPDS no. 49-0207). Ketika LiF digunakan sebagai dopan, F doping LTO NSs disintesis menggunakan reaksi hidrotermal yang mudah dan proses kalsinasi. Pola XRD F-LTO NS masih menunjukkan puncak difraksi LTO dan tidak ada puncak pengotor terdeteksi di F-LTO NSs (pada Gambar 2.10 A (b)). Selanjutnya, ketika posisi puncak bidang (1 1 1) diperbesar dan ditunjukkan pada Gambar 2.10 B, puncak difraksi F-LTO NSs menunjukkan sedikit pergeseran ke arah derajat yang lebih rendah, yang menunjukkan bahwa doping F telah memasuki struktur kisi dari NS LTO. (Yuan, dkk, 2018)

### 2.8.3 Metode *Coating Carbon* pada Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

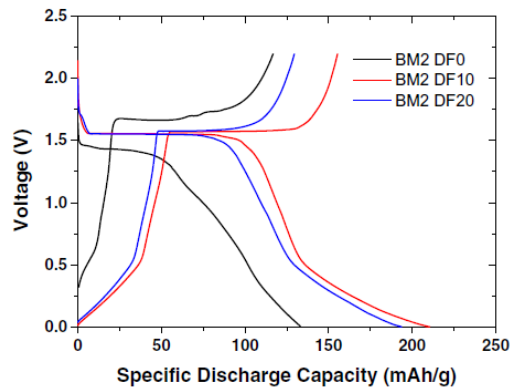
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  disintesis dengan jumlah stoikiometrik dari semua prekursor seperti 1,5g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Merck, 98%) dan 4,0g  $\text{TiO}_2$  (Merck, 98%) digiling/digerus menggunakan wet ball mill. Prekursor digiling pada 150 rpm untuk etanol 2, 3, dan 4 jam yang efektif, menjaga rasio bola terhadap serbuk 5:1. Kemudian, sampel diberi label masing-masing sebagai LTO BM2, LTO BM3 dan LTO BM4. Serbuk padat yang dihasilkan kemudian dikeringkan diudara pada suhu  $50^\circ\text{C}$  dan ditumbuk menjadi bubuk halus menggunakan mortar dan alu. Selanjutnya, prekursor dikalsinasi pada suhu  $750^\circ\text{C}$  selama 6 jam dengan tingkat pemanasan

10°C min<sup>-1</sup> di atmosfer, dan kemudian didinginkan secara alami hingga suhu kamar didalam furnace. Proses pelapisan karbon dengan pembakaran langsung gas asetilena dilakukan dengan menggunakan *torch* oksi-asetilen. Sejumlah sampel LTO tertentu dimasukkan ke dalam wadah alumina. Kemudian, torch oksi-asetilen diarahkan ke dalam wadah alumina selama 10 dan 20 menit. Sampel yang disiapkan diidentifikasi sebagai DF10 dan DF20 sesuai dengan waktu untuk LTO terkena gas asetilen. Sampel diassembly kemudian dilakukan pengujian performa elektrokimia berupa cyclic voltammetry (CV), charge/discharge (CD) dan electrochemical impedance spectroscopy (EIS) didapatkan hasil sebagai berikut.



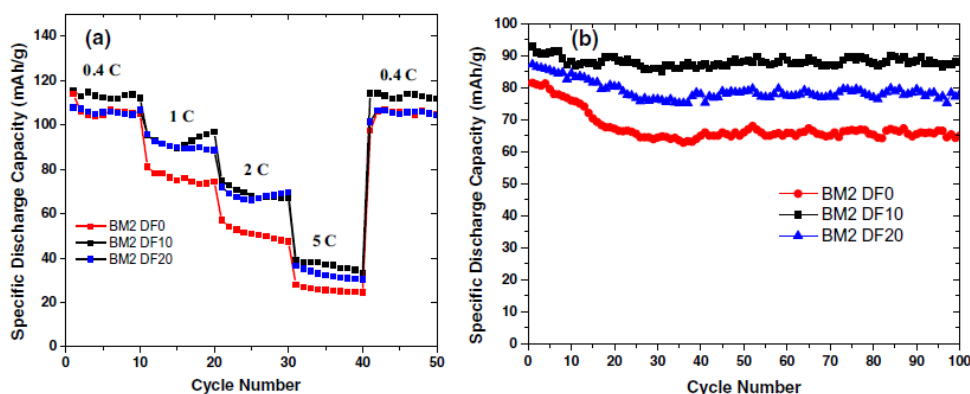
Gambar 2.11 Cyclic Voltametri  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dengan nyala langsung (*direct flaming*) selama 0, 10, dan 20 menit (Noerochim,2019)

Gambar 2.11 menunjukkan voltametri siklik (CV) untuk siklus pertama sampel LTO. Semua sampel menunjukkan puncak oksidasi dan reduksi yang tinggi dan tajam. Sudah diketahui bahwa puncak redoks yang tajam biasanya menandakan bahwa insertion/de-insertion  $\text{Li}^+$  berlangsung cepat, sementara puncak yang luas menunjukkan proses yang lambat. LTO BM2 DF10 memiliki puncak reduksi dan oksidasi tertinggi. Diindikasikan bahwa LTO BM2 DF10 memiliki konduktivitas tertinggi dibandingkan sampel lainnya. Selain itu, polarisasi LTE LTO BM2 DF10 dari *flaming* langsung adalah yang terkecil dari sampel lainnya. Polarisasi  $\Delta E$  yang rendah menunjukkan transfer ion Li dan elektron yang cepat selama proses pelepasan muatan. Untuk mengetahui hasil CD dapat dilihat pada Gambar 2.12 berikut



Gambar 2.12 Kurva Charge-Discharge LTO BM2 Tanpa Flaming Langsung Dan Dengan Flaming Langsung Asetilen Selama 10 dan 20 Menit (Noerochim,2019)

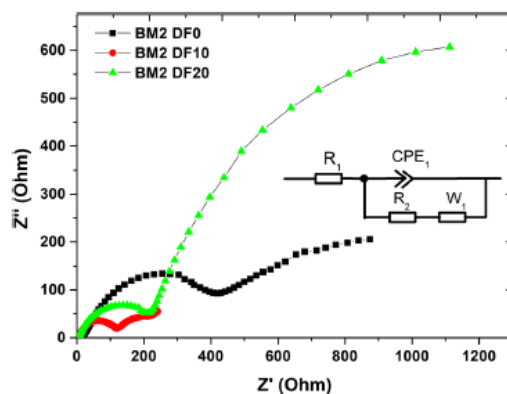
Gambar 2.12 menunjukkan kurva charge-discharge awal LTO BM2 pada 0,1C. LTO BM2 DF10 menunjukkan kapasitas luahan spesifik 210,61 mAh/g, sedangkan LTO BM2 DF20 menunjukkan kapasitas luahan spesifik 193,67 mAh/g dan LTO BM2 DF0 memiliki kapasitas luahan spesifik 133,26 mAh/g. LTO BM2 DF10 memiliki kapasitas debit spesifik lebih unggul daripada sampel lain bahkan lebih tinggi dari kapasitas debit teoritis  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (175 mAh/g). Hal ini bisa dikaitkan dengan kristalinitas tinggi fase tunggal dan polarisasi  $\Delta E$  terendah. Kemampuan laju sampel LTO BM2 sebagai fungsi kerapatan arus dari 0,4 hingga 5C ditunjukkan pada Gambar 2.13 berikut



Gambar 2.13 a Rate Capabilities, b Cycle Performance LTO BM2 Tanpa Flaming Langsung Dan Dengan Flaming Langsung Gas Asetilen Selama 10 Dan 20 Menit (Noerochim,2019)

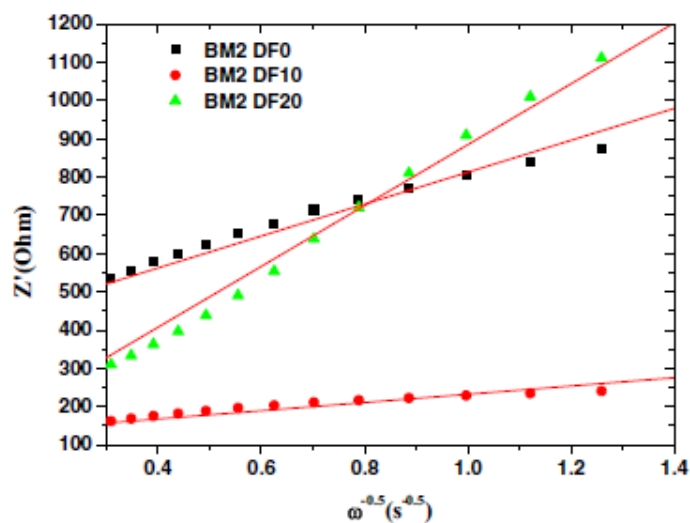
Gambar 2.13 a meskipun semua sampel LTO BM2 dengan dan tanpa flaming langsung menunjukkan penurunan drastis dalam kapasitas debit ketika meningkatkan kepadatan arus dari 1 ke 5C, kapasitas debit awal pada 0,4C dari LTO BM2 DF10 masih dapat bertahan ~ 34% pada kepadatan tinggi 5C dan dapat dipulihkan hingga lebih dari 90% ketika kepadatan saat ini kembali ke 0.4C. Kemampuan tinggi LTO BM2 DF10 ini dapat dikaitkan dengan pembentukan LTO fase tunggal dengan struktur spinel dan ukuran kristal yang lebih kecil. Ukuran kristal yang lebih kecil dari partikel LTO BM2 DF10 dan distribusi homogen partikel LTO BM2 DF10 harus lebih meningkatkan kinerja elektrokimia.

Gambar 2.13 b menunjukkan stabilitas siklus semua LTOBM2 tanpa flaming langsung dan dengan flaming langsung gas asetilena pada 1C selama 100 siklus. Terlihat jelas bahwa sampel LTO BM2 DF10 memiliki stabilitas siklus tertinggi dengan kapasitas memudar 5,2% dan kapasitas debit spesifik 88,3 mAh/g pada siklus ke-100. Sementara itu, sampel LTO BM2 DF20 dan DF0 memiliki penurunan kapasitas 10,6% dan 21,1% dengan kapasitas debit spesifik masing-masing 78,1 dan 64,3 mAh/g pada siklus ke-100. Stabilitas siklus tinggi dalam sampel LTO BM2 DF10 bisa menjadi kristalinitas tinggi dari LTO BM2 DF10 yang meningkatkan transfer Li-ion selama proses lithiation dan de-lithiation dari lithiumions. Lebih lanjut, komposisi optimal lapisan karbon pada permukaan partikel LTO memudahkan proses transfer elektron dalam elektroda. Hasil uji EIS berupa Nyquist plot tertera pada Gambar 2.14 berikut



Gambar 2.14 Nyquist Plot LTO BM2 Selama 0, 10, dan 20 Menit *Direct Flaming*. (Noerochim, 2019)

Gambar 2.14 menunjukkan plot Nyquist dari semua sampel LTO BM2 dan sirkuit ekivalen kurva. R1(Rs) menunjukkan karakteristik resistensi elektrolit, sedangkan R2(Rct) menunjukkan resistensi transfer muatan, dan elemen sudut fase konstan (CPE) mewakili batas butir kapasitif. Rct menentukan kemampuan transfer elektron sampel. Semakin tinggi Rct, semakin sulit proses transfer elektron. Gambar 2.14 menunjukkan bahwa LTO BM2 tanpa pembakaran langsung gas asetilena memiliki Rct tinggi tetapi ketika pembakaran langsung gas asetilena diterapkan, Rct tersebut secara bertahap menurun. Semua nilai Rs dan Rct ditabulasikan pada Tabel 2.13. Ini menunjukkan bahwa nyala langsung gas asetilena akan mengurangi elektron transfer muatan sampel LTO BM2 DF10 dan DF20. Ketika nyala gas asetilen secara langsung adalah 20 menit, setengah lingkaran diperoleh lebih besar dari sampel DF10. Ini bisa menjadi suhu selama pembakaran langsung menghasilkan pertumbuhan partikel sampel LTO BM2 DF20.



Gambar 2.15 Kurva Difusi Li-Ion Pada Frekuensi Rendah Untuk *Direct Flaming* Gas Asetilena (Noerchim, 2019)

Gambar 2.15 menunjukkan hubungan plot antara impedansi nyata ( $Z'$ ) dan akar kuadrat resiprokal dari frekuensi sudut ( $\omega^{-0,5}$ ) di wilayah frekuensi rendah. Koefisien difusi ion Li ( $D_{Li}$ ) dari sampel dihitung dengan Persamaan (2.9) dan (2.10) berikut

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma_w^2} \quad (2.9)$$

dimana D adalah koefisien difusi lithium-ion ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ), R adalah konstanta gas ( $8314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), T adalah suhu absolut (K), A adalah area elektroda ( $\text{cm}^2$ ), n adalah jumlah elektron yang terlibat dalam proses redoks (dalam kasus ini), C adalah konsentrasi ion litium ( $7,69 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$ ), F adalah konstanta Faraday ( $96,486 \text{ C mol}^{-1}$ ) dan  $\sigma_w$  adalah Warburg Factor, yang terkait dengan Z' dengan persamaan (2.10) berikut:

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{1/2} \quad (2.10)$$

Berdasarkan Persamaan (2.10) koefisien impedansi Warburg dihitung dan kemudian digunakan dalam Persamaan (2.9) untuk mendapatkan koefisien difusi ion lithium dari sampel yang disintesis seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.13 berikut

Tabel 2.13 Nilai  $R_s$ ,  $R_{ct}$ , dan  $D_{Li}$  untuk semua sampel LTO BM2

Sample	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$\sigma_w$ ( $\Omega\text{s}^{-0.5}$ )	$D_{Li}$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )
BM2 DF0	19.11	340.89	485.66	$1.06 \times 10^{-12}$
BM2 DF10	6.53	93.47	151.05	$1.22 \times 10^{-11}$
BM2 DF20	7.72	192.27	615.41	$1.50 \times 10^{-12}$

(Noerochim, 2019)

Hal ini menunjukkan bahwa difusi ion Lithium dari LTO BM2 DF10 memiliki difusi ion Lithium yang lebih rendah daripada sampel lain. Difusi ion lithium yang rendah menunjukkan bahwa ion lithium akan lebih mudah untuk melakukan interkalasi dan de-interkalasi yang akan dapat meningkatkan kinerja elektrokimia baterai lithium-ion (Noerochim, 2019).

Beberapa penelitian lainnya mempelajari tentang pembuatan anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  dengan menggunakan beberapa metode sintesis yang memperlihatkan peforma dari anoda baterai ion lithium. Klasifikasi dari penelitian lainnya

menggunakan metode yang berhasil untuk mensintesis doping anoda pada baterai lithium titanate oxide ada pada Tabel 2.14

Tabel 2.14 Klasifikasi Sintesis Doping Anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Penulis	Journal	Topik	Metode Sintesis	Hasil
Yanling.Qi, et al.	Electrochimica Acta Volume 54, Issue 21, 30 August 2009, Pages 4772 – 4776	Preparation and characterization of novel spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Br}_x$ anode materials	Solid state reaction	Senyawa LTO yang didoping Br dengan reaksi solid state berhasil disintesis. Senyawa-senyawa LTO yang didoping Br menunjukkan kapasitas debit yang sangat baik sebesar 172 mAh / g pada 0,5 ° C, yang sangat dekat dengan kapasitas teoretisnya (175 mAh / g).
Yudai Huang, et al.	Journal of Solid State Electrochemistry May 2012, Volume 16, Issue 5, pp 2011–2016	Synthesis and electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Cl}_x$ anode materials for lithium ion batteries	Solid state reaction	Sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{Cl}_{0.2}$ menyajikan kapasitas debit terbaik di antara semua sampel dan menunjukkan reversibilitas yang lebih baik dan stabilitas siklik yang lebih tinggi dibandingkan dengan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang murni. Ketika laju pelepasan adalah 0,5 C, sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{Cl}_{0.2}$ menyajikan kapasitas debit superior 148,7 mAh/g, sedangkan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang masih asli adalah 129,8 mAh/g; ketika laju pengosongan adalah 2 C, sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{Cl}_{0.2}$ menyajikan kapasitas pengosongan 120,7 mAh/g, sedangkan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang masih asli hanya 89,8 mAh/g.
Haifang Ni, et al.	Ionics December 2015, Volume 21, Issue 12, pp 3169–3176	Enhanced rate performance of lithium titanium oxide anode material by bromine doping	Liquid deposition reaction by high temperature treatment	Atom Br dapat memasuki struktur kisi dan memperbesar parameter kisi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Meskipun Br doping belum mengubah komposisi fase, efek yang jelas pada morfologi dan ukuran partikel telah diamati. Hasil uji elektrokimia menunjukkan bahwa



				<p>kemampuan laju <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}</math> telah jelas ditingkatkan oleh Br doping pada konsentrasi yang sesuai. Elektroda <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{Br}_{0.2}</math> yang disintesis menghadirkan kapasitas pelepasan yang jauh lebih tinggi dan stabilitas siklus yang lebih baik daripada elektroda lainnya. Kinerja elektrokimia yang sangat ditingkatkan dari <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{Br}_{0.2}</math> dapat dikaitkan dengan peningkatan dispersi nanopartikel dan peningkatan konduktivitas listrik.</p>
Zhen Zhao, et al.	Electrochimica Acta Volume 109, 30 October 2013, Pages 645-650	Synthesis and electrochemical performance of F doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion batteries	Solid state reaction	<p>Sampel <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x</math> (<math>x = 0,3</math>) menunjukkan kinerja elektrokimia yang luar biasa dalam kisaran potensial dari 0,01 hingga 2,5 V, kapasitas pembuangan yang lebih tinggi dan stabilitas siklus jangka panjang yang lebih baik dibandingkan dengan <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}</math> yang murni. Kapasitas pelepasan spesifik awal adalah 234,5 mAh/g pada kepadatan 85 mA/g, dan tetap sekitar 138 mAh/g lebih dari 500 siklus ketika kepadatan saat ini meningkat menjadi 340 mA/g. Kinerja elektrokimia yang sangat baik dapat dikaitkan dengan substitusi <math>\text{F}^-</math> ke situs <math>\text{O}^{2-}</math>, yang dapat meningkatkan jumlah pencampuran <math>\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}</math> sebagai kompensasi charge, yang mengarah pada penurunan resistensi transfer charge dan peningkatan difusi ion lithium di <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x</math>. Namun, kinerja laju <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x</math> tidak luar biasa dan kapasitasnya hanya 71,6 mA h/g pada kepadatan arus tertinggi 1,7 A/g</p>
Mandi Ji, et al.	Journal of Power	Preparation and	Solid state reaction	<p>Bahan <math>\text{La}^{3+}</math> dan <math>\text{F}^-</math> co-doped <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}</math> berhasil disintesis</p>

	Sources, Volume 263, 1 October 2014, Pages 296-303	electrochemical performance of $\text{La}^{3+}$ and $\text{F}^-$ co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion batteries		dengan reaksi solid-state. $\text{La}^{3+}$ dan $\text{F}^-$ ion telah memasuki sisi yang berbeda dari struktur kristal $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dan menghasilkan distorsi kisi yang merugikan. Kinerja siklus tingkat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dapat secara nyata ditingkatkan oleh $\text{La}^{3+}$ , $\text{F}^-$ co-doping. Hal ini dapat dijelaskan oleh fakta bahwa konduktivitas yang relatif lebih tinggi dan koefisien difusi lithium akan membantu melepaskan tekanan yang dihasilkan oleh interkalasi ion Li berulang-ulang, dan kemudian mengurangi polarisasi elektrokimia selama proses charge/discharge tingkat tinggi. $\text{La}^{3+}$ dan $\text{F}^-$ doping yang tepat tidak hanya dapat meningkatkan kapasitas buangan tetapi juga menjaga stabilitas siklus. Selain itu, doping $\text{La}^{3+}$ dan $\text{F}^-$ dapat meningkatkan kinerja elektrokimia $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pada suhu rendah. Dari sudut pandang kinerja keseluruhan, sampel La005-F03 menunjukkan kinerja elektrokimia terbaik di antara semua sampel, yang menunjukkan bahan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ doping $\text{La}^{3+}$ dan $\text{F}^-$ adalah bahan anoda yang menjanjikan untuk baterai ion lithium.
Lukman Noerochim, et al.	Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018	Synthesis of dual-phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{TiO}_2$ nanowires as anode for lithium-ion battery	Hydrothermal method	Nanowire $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{TiO}_2$ fase ganda telah berhasil disintesis dengan metode dua langkah hidrotermal yang dikombinasikan dengan proses pertukaran ion. Pola XRD menunjukkan bahwa LTO 200°C memiliki intensitas puncak tertinggi yang menunjukkan fase paling kristal. Gambar SEM menggambarkan bahwa LTO 200°C memiliki

				<p>morfologi kawat nano dengan diameter 80 nm dan panjang 10 <math>\mu\text{m}</math>. Kinerja elektrokimia paling optimal dimiliki oleh sampel LTO 200°C, dengan kapasitas spesifik tertinggi 93,22 mAh/g pada 0,1C dan mengalami pemudaran kapasitas 4,7%. KPP 200°C menunjukkan stabilitas siklus yang sangat baik di mana kapasitas pada siklus 30 tetap 96,3% dari kapasitas awal. Selain itu, LTO 200°C memiliki Rct terendah yang menunjukkan konduktivitas paling baik. Karenanya, LTO 200°C memiliki potensi besar sebagai bahan anoda untuk baterai lithium-ion.</p>
Lukman Noerochim, et al.	Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019	High electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ synthesized by ball milling and direct flaming of acetylene gas as anode for lithium-ion battery	Solid-state reaction method	<p><math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}</math> berhasil disintesis dengan metode solid-state dengan proses ball milling 2,3 dan 4 jam dan diikuti oleh pembakaran langsung gas asetilena 0, 10, dan 20 menit. Hasil XRD menunjukkan fase tunggal fase <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}</math> dengan JCPDS 04-0477. Hasil SEM menunjukkan bahwa ukuran partikel antara 0,192 dan 0,360 <math>\mu\text{m}</math> dengan bentuk partikel bundar tetapi masih ada aglomerasi karena suhu tinggi ketika nyala api gas asetilena langsung diterapkan. Alat analisa karbon menunjukkan bahwa lapisan karbon yang diinginkan masih sangat rendah, yaitu sekitar 0,6% untuk 10 menit gas asetilena dan 0,9% untuk 20 menit gas asetilena. LTO BM2 DF10 memiliki kapasitas debit spesifik tertinggi 210,61 mAh/g. Sampel LTO BM2 DF10 juga memiliki stabilitas siklus tertinggi dengan kapasitas memudar 5,2% dan</p>

				<p>kapasitas debit spesifik 88,3 mAh/g pada siklus ke-100. Hal ini disebabkan oleh satu fase elektroda LTO BM2 DF10 dan rendahnya polarisasi <math>\Delta E</math>. Tingginya kristalinitas meningkatkan transfer Li-ion selama proses lithiation dan de-lithiation lithium-ion. Lebih lanjut, komposisi optimal lapisan karbon pada permukaan partikel LTO memudahkan proses transfer elektron dalam elektroda. Ini juga ditingkatkan oleh difusi <math>R_{ct}</math> yang lebih rendah dan difusi Li-ion yang lebih tinggi dari LTO BM2 DF10 dibandingkan dengan sampel lain.</p>
Amalia	Tesis Material Metalurgi ITS	Analisis Pengaruh Waktu Pembakaran Gas Asetilen dan Waktu Milling Terhadap Hasil Sintesis dan Performa Elektrokiomisa Anoda Baterai dari Material $Li_4Ti_5O_{12}$	Solid State Reaction	<p>Material <math>Li_4Ti_5O_{12}</math> dengan waktu milling 2, 3 dan 4 jam dan waktu pemberian gas asetilen 0, 10, dan 20 menit telah berhasil disintesis dengan menggunakan metode solid state reaction. Hasil yang terbaik untuk diaplikasikan sebagai anoda baterai ion Li adalah material <math>Li_4Ti_5O_{12}</math> dengan waktu milling 2 jam dan waktu pemberian gas asetilen 10 menit. Analisis struktu kristal dengan alat uji XRD menunjukkan komposisi fasa tunggal yaitu fasa <math>Li_4Ti_5O_{12}</math> dengan JCDPDS 04-0477 pada waktu milling 2 jam dengan temperatur kalsinasi <math>750^\circ C</math> selama 6 jam. Hasil SEM menunjukkan homogenitas ukuran partikel antara 0,309 – 0,326 <math>\mu m</math> dalam sampel dengan waktu milling 2 jam sudah cukup baik dengan bentuk partikel bulat namun masih adanya aglomerasi yang disebabkan temperatur tinggi ketika proses pemberian gas</p>

				<p>asetilen. Hasil carbon analyzer menunjukkan bahwa coating carbon yang diinginkan masih sangat sedikit yakni berkisar 0,06 untuk waktu pemberian gas asetilen 10 menit dan 0,09% untuk waktu pemberian gas asetilen 20 menit. Material <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}</math> dengan waktu pemberian gas asetilen 10 menit padaa waktu milling 2 jam memiliki kapasitas discharging yang tinggi yaitu 600 mAh/g. Tingginya nilai kapasitas discharge juga didukung dengan hasil XRD yang hanya memiliki satu fasa, nilai <math>\Delta E</math> pada pengujian CV juga rendah yakni 0,17 V. Sedangkan nilai <math>R_{ct}</math> hasil pengujian EIS adalah 93,471 <math>\Omega</math>. Untuk nilai difusi ion Li material <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}</math> sebesar <math>1,22 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}</math>.</p>
--	--	--	--	---

*(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)*

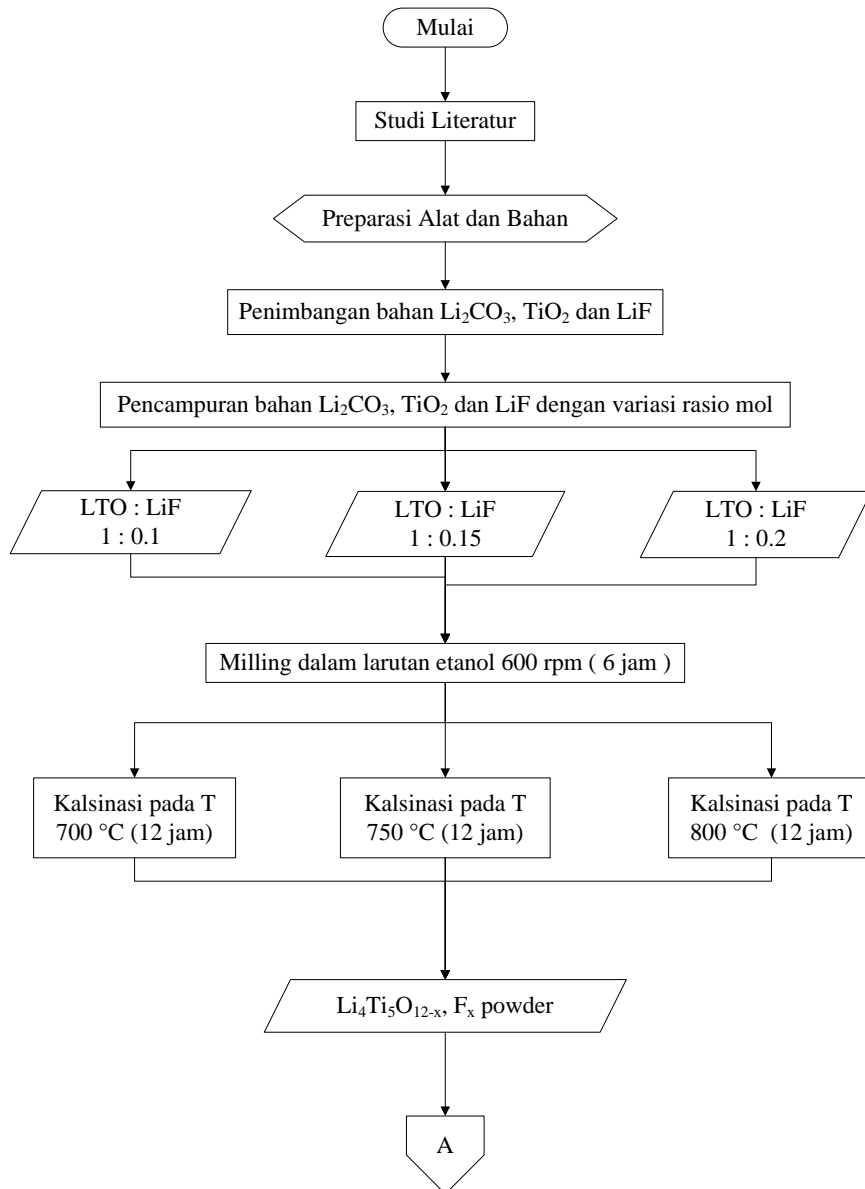
# BAB 3

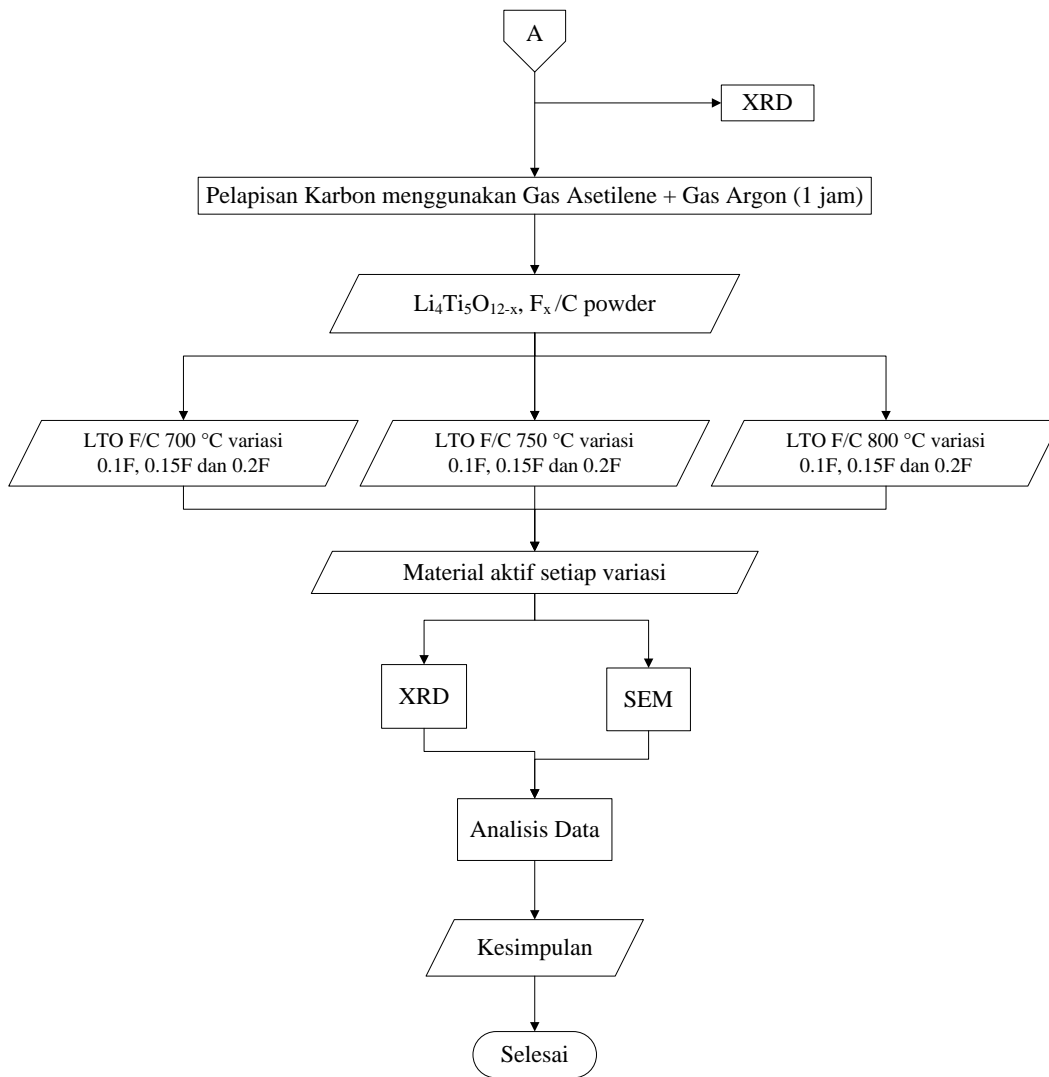
## METODOLOGI PENELITIAN

### 3.1 Diagram Alir Penelitian

Dalam pengerjaan penelitian, dibuat perencanaan urutan proses kerja secara sistematis sehingga tujuan dari penelitian dapat tercapai secara optimal. Urutan dari proses tersebut ditunjukkan pada diagram alir berikut.

#### 3.1.1 Diagram Alir Sintesis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Doping $\text{F}^-$

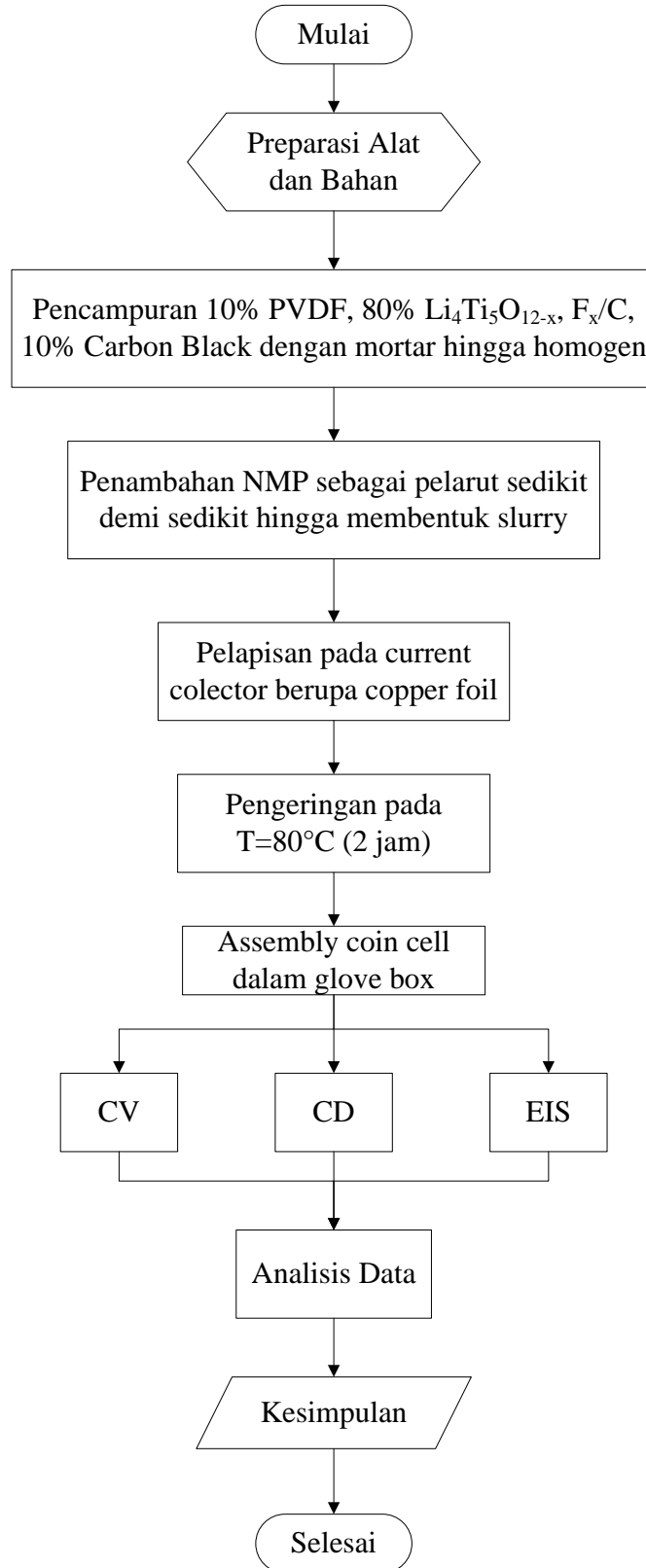




Gambar 3.1 Diagram Alir Sintesis  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Doping F



### 3.1.2 Diagram Alir Pembuatan Elektroda dan Pengujian Elektrokimia



Gambar 3.2 Diagram Alir Pembuatan Elektroda dan Pengujian Elektrokimia

## 3.2 Prosedur Penelitian

### 3.2.1 Sintesis Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x/\text{C}$

Penelitian ini menggunakan  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) dan LiF sebagai precursor anoda baterai ion lithium. Precursor dipanaskan pada temperature tertentu, maka akan menjadi material aktif. Material aktif tersebut kemudian dialirkan gas asetilen di ruang tertutup. Gas asetilen yang digunakan berfungsi sebagai sumber karbon untuk *coating*.

Hal pertama yang harus dilakukan untuk sintesis  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x/\text{C}$  adalah membersihkan semua peralatan yang akan digunakan untuk penelitian agar tidak terkontaminasi. Bubuk LTO dan LiF digunakan sebagai bahan baku dengan perbandingan unstoikiometri. Massa masing-masing serbuk ditimbang sesuai dengan variasi yang digunakan yakni 1 mol LTO atau setara dengan 4,6gram dan variasi mol doping LiF ( $x = 0.1, 0.15, 0.2$ ) dengan berat masing-masing 0,0259, 0,0389, dan 0,0519 gram. Serbuk-serbuk yang sudah ditimbang kemudian dimasukkan ke dalam suatu chamber ball mill dan menambahkan 8 mL alkohol (99%) sebagai pelarut.

Sampel disintesis menggunakan metode *solid state reaction* sederhana dengan menggunakan *low temperature ball milling* yang dilengkapi dengan bola zirconia dengan kecepatan 600 rpm selama 6 jam. Proses ini dilakukan agar kedua serbuk yang ada dalam *chamber ball milling* tercampur dan LiF dapat terdoping secara sempurna. Setelah proses *ball milling* dilakukan, kemudian material diletakkan dalam cawan alumina (*crucible*) untuk dilakukan proses kalsinasi pada temperature  $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  dan  $800^\circ\text{C}$  untuk setiap masing-masing variasi *doping*. Setelah proses kalsinasi, material precursor dilakukan *coating* dengan karbon. Material ditaruh dalam furnace, kemudian furnace dialiri gas asetilene dan argon secara bersamaan dalam kondisi vakum. Pengaturan (*setting*) furnace untuk setiap variasi temperature kalsinasi, holding selama 1 jam agar material terlapis secara sempurna. Material aktif siap digunakan.

### 3.2.2 Pembuatan *Working Electrode*

*Working electrode* dibuat dengan cara melakukan pencampuran antara bahan  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ ,  $\text{F}_x/\text{C}$ , *carbon black* dan *polyvinyl difluoride* (PVDF) yang berfungsi sebagai pengikat (*binder*) dengan perbandingan rasio masing-masing 80:10:10 (%). Bahan-bahan tersebut dilakukan proses pencampuran dengan menggunakan mortar hingga homogen. Hasil dari pencampuran ditambahkan sedikit demi sedikit pelarut *N-methylpyrrolidone* (NMP) sebanyak 1.5 ml pada anoda sampai berbentuk bubur (*slurry*). *Slurry* dilapiskan ke *current collector* (tembaga dengan tebal 100  $\mu\text{m}$ ), dikeringkan dalam oven selama 2-3 jam pada temperature 80°C. Lembaran Cu foil (elektroda) yang telah kering kemudian dilakukan rolling dengan ketebalan 100  $\mu\text{m}$  untuk meratakan ketebalan, agar ketebalan homogen. Lembaran elektroda kemudian dipotong membentuk lingkaran dengan diameter 1.5-1.6 cm sebelum disusun menjadi baterai *full cell*.

### 3.2.3 Perakitan Baterai Ion Lithium *Half-Cell*

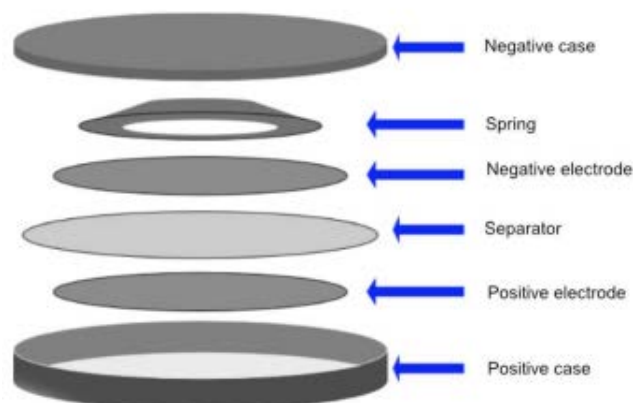
Baterai ion lithium dirakit/*assembly* di Pusat Penelitian Fisika, LIPI, Serpong. Baterai ion lithium cell dapat dirakit / disusun dengan cara mengikuti langkah-langkah berikut:

1. Elektroda yang telah berbentuk lingkaran diletakkan diatas cap positif (+) dengan lapisan *slurry* menghadap ke atas
2. Letakkan lembaran separator membrane dengan ukuran diameter kurang lebih 2 cm diatasnya, kemudian diikuti spacer, dan cap negative (-), letakkan diatas cawan petri
3. Masukkan dalam glove box, dan tunggu sekitar 30 menit. *Glove box* digunakan sebagai tempat untuk merakit/menyusun katoda, anoda, separator dan larutan elektrolit, diisi dengan gas argon agar tidak terinduksi / terkontaminasi udara dari luar yang masuk ke dalam *glove box*. Gambar 3.3 merupakan glovebox tempat untuk assembly baterai



Gambar 3.3 Glove box untuk assembly baterai

4. Didalam glove box, susunan tadi (point 1-3) mulai dirakit ulang dengan susunan yang sama.
5. Larutan elektrolit LiPF<sub>6</sub> disiapkan sebesar 1 Molar atau dengan perbandingan 1:6
6. Teteskan larutan elektrolit LiPF<sub>6</sub> diatas separator dan ditumpuk dengan lithium metal yang sudah diratakan permukaannya, diikuti dengan spacer dan cap negative (-). Susunan *assembly* dan skema bentuk dimensi spesimen seperti ditunjukkan pada Gambar 3.4



Gambar 3.4 Skema Bentuk Dimensi Spesimen (Wathanyu,2019)

7. Cek tegangan awal sebelum dilakukan proses *crimping*/penekanan dengan tekanan 1000 psi dengan menggunakan mesin *Hydraulic Crimping Machine* yang ditunjukkan pada Gambar 3.5



Gambar 3.5 Hydraulic Crimping Machine

8. Baterai ion lithium dengan anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$ ,  $\text{F}_x/\text{C}$  *halfcell* sudah siap untuk diuji performa elektrokimianya, ditunjukkan pada Gambar 3.6



Gambar 3.6 Bentuk Baterai Berupa Coin Cell

### 3.3 Bahan-Bahan dan Peralatan yang Digunakan

#### 3.3.1 Bahan Pembuatan Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}, \text{F}_x/\text{C}$

Bahan-bahan dasar yang digunakan dalam proses pembuatan anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}, \text{F}_x/\text{C}$  adalah

1. Serbuk  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Merck, 99%)
2. Serbuk  $\text{TiO}_2$  (Merck, 99%)
3. Serbuk LiF (Merck)
4. Gas Asetilene ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )
5. Alkohol

#### 3.3.2 Alat untuk Pembuatan Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}, \text{F}_x/\text{C}$

Adapun peralatan yang digunakan untuk membuat anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}, \text{F}_x/\text{C}$  pada penelitian ini adalah

1. Pot sample adalah alat yang berfungsi sebagai wadah *precursor / raw material*
2. Gelas beker merupakan wadah penampung yang digunakan untuk melarutkan bahan dasar, memanaskan cairan, memendapkan serbuk *precursor*
3. Spatula merupakan alat berbentuk sendok kecil pipih yang digunakan untuk mengambil obyek / bahan agar tidak terkontaminasi
4. Gelas ukur digunakan untuk mengukur volume cairan.
5. Neraca analitik / neraca massa digital untuk menimbang massa suatu obyek/sampel
6. *Ball mill* adalah alat yang digunakan untuk menggerus / menggiling *raw material*
7. Cawan penggerus dan mortar, digunakan untuk menggerus bahan agar bentuknya homogen dan tidak terjadi penggumpalan
8. Cawan alumina (*crucible*) adalah wadah yang berbentuk mangkuk kecil yang dilengkapi tutup dan terbuat dari porselen tahan panas (alumina) digunakan sebagai tempat untuk mereaksikan bahan kimia.
9. Furnace merupakan sebuah perangkat/alat yang digunakan untuk proses pemanasan serbuk *precursor*

### 3.3.3 Bahan-Bahan Pembuatan *Working Electrode*

Bahan-bahan dasar yang digunakan dalam proses pembuatan *working electrode* adalah

1. *Active Material* ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}, \text{F}_x/\text{C}$ )
2. *Carbon Black*
3. *Polyvinyl difluoride (PVDF)*, ketiga bahan dicampur dengan rasio (80:10:10)
4. *N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)* (Merck, 99.5%)

### 3.3.4 Alat untuk Pembuatan *Working Electrode*

Peralatan yang digunakan untuk membuat *working electrode* adalah

1. Neraca Massa Digital
2. Oven merupakan alat yang digunakan untuk mengeringkan campuran *slurry* bahan-bahan *working electrode*
3. Mortar
4. Doctor Blade adalah metode yang digunakan untuk membuat/mencetak lapisan tipis
5. *Glove box* Sebagai tempat *assembling* sel koin yang memberikan atmosfer *inert* agar elektrolit tidak teroksidasi

## 3.4 Pengujian

Pengujian dilakukan untuk mengetahui hasil penelitian sesuai dengan prediksi atau tujuan yang diinginkan. Hasil pengujian dapat memberitahu sifat-sifat / karakteristik dari suatu material. Pengujian-pengujian yang dilakukan pada penelitian ini dapat dijelaskan sebagai berikut:

### 3.4.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Pengujian ini digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal, unsur atau senyawa, penentuan komposisi dari sebuah sampel. Sampel diukur dengan difraksi sinar X (XRD, PANalytical) dengan radiasi  $\text{Cu K}\alpha$  dengan langkah  $0,02^\circ$ . Data hasil pengujian ini berupa grafik puncak intensitas terhadap sudut  $2\theta$  ( $2\theta$ ). Alat uji XRD bisa ditunjukkan pada Gambar 3.7 berikut



Gambar 3.7 Alat Uji XRD

Tahapan untuk melakukan pengujian ini sebagai berikut:

1. Holder (wadah) dibersihkan menggunakan etanol agar terhindar dari pengotor lainnya, pastikan preparasi specimen harus memiliki permukaan rata pada holder.
2. Serbuk sampel diletakkan pada holder dan ditekan agar kompak.
3. Holder diletakkan ke dalam mesin XRD. Setting pengukuran sudut dilakukan dengan rentang  $2\theta$  (10-90°).
4. Mesin XRD yang terhubung dengan komputer menampilkan hasil tembakan berupa grafik horizontal dengan puncak-puncak (peaks) grafik pada sudut tertentu.
5. Dari hasil XRD berupa *peak-peak* (puncak-puncak) tersebut kemudian diidentifikasi struktur kristal, unsur, komposisi dari sampel, *lattice parameter* dan *crystallite size*. Dengan persamaan Bragg, dapat memperoleh nilai jarak antara dua bidang kisi ( $d$ ) kemudian dapat diketahui nilai *lattice parameter*nya sesuai dengan persamaan 3.1 berikut (Cullity, 1956):

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

dimana  $n$  adalah orde difraksi,  $\lambda$  merupakan panjang difraksi (nm) dan  $d$  adalah jarak antar kisi (Å).



### 3.4.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

Morfologi dan mikro struktur dapat dipindai dengan menggunakan mikroskop electron spektroskopi SEM FEI Inspect S50. Perbesaran yang dilakukan dari 10 hingga 100.000 kali. Alat uji SEM bisa dilihat pada Gambar 3.8 berikut



Gambar 3.8 Alat Uji SEM

Langkah kerja dari pengujian SEM ini adalah :

1. Mempersiapkan sampel uji (preparasi)
2. Memberishkan permukaan sampel
3. Meletakkan sampel uji pada holder dengan menempelkan karbon tipe terlebih dahulu sebagai perekat.
4. Memasukkan sampel uji ke dalam mesin SEM
5. Hasil dari mesin SEM yang terhubung dengan computer akan ditampilkan di layar komputer.

### 3.4.3 Cyclic Voltammetry (CV)

*Cyclic voltammetry* digunakan untuk mengetahui reaksi reduksi dan oksidasi(redoks), pergerakan kinetik dari perpindahan elektron yang terjadi pada baterai ion lithium. Hasil reaksi redoks yang terjadi menunjukkan proses interkalasi dan deinterkalasi ion lithium pada kedua elektroda. *Cyclic voltametri* merupakan metode analisis yang berdasarkan pada prinsip elektrolisis dari suatu

larutan yang mengandung analit elektroaktif dan reaksi terjadi pada elektroda logam dengan larutan elektrolitnya. Elektroda pada sel elektrokimia terdiri dari elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda bantu. Elektroda kerja merupakan tempat terjadinya reaksi elektrokimia seperti arus yang dihasilkan. Umumnya elektroda kerja terbuat dari material logam, semikonduktor, atau karbon. Fungsi elektroda pembanding adalah sebagai pembanding beda potensial pada elektroda dalam sel elektrokimia. Material yang digunakan sebagai elektroda kerja adalah anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Pengujian *cyclic voltametri* dilakukan dengan menggunakan alat *Electrochemical Workstation CorrTest* dengan range tegangan 0.01-2.5 V dengan scan rate 0.1 mV/s. Proses pengujian CV dilakukan sebanyak 3 *cycle*. Alat untuk CV bisa dilihat pada Gambar 3.9 berikut



Gambar 3.9 Alat Cyclic Voltammetry *Electrochemical Workstation CorrTest*

#### 3.4.4 Charge / Discharge (CD)

Pengujian *charge-discharge* yang dilakukan untuk mengetahui kemampuan suatu material dalam menghasilkan kapasitas pada arus yang diberikan. Pengujian CD dilakukan dengan menggunakan alat Neware Coin Cell Battery Tester CT-4008-5V10mA-164 Double Range Cycler. Pengujian CD dilakukan sebanyak 5 *cycle* pada tiap variasi C. Kapasitas energi atau muatan dinyatakan dalam satuan mAh/gram. Tes CD dilakukan dengan kepadatan arus konstan. Sel baterai yang digunakan terdiri dari  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sebagai anoda, lithium metal sebagai katoda dan 1M  $\text{LiPF}_6$  sebagai elektrolit. Pada proses *charging*  $\text{Li}^+$  mengalami interkalasi masuk ke dalam material anoda ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  melepas ion  $\text{Li}^+$ )

dan ketika *discharging*  $\text{Li}^+$  mengalami de-interkalasi dari material anoda masuk ke anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Karakterisasi *charge-discharge* berfungsi untuk mengetahui kapasitas menyimpan muatan oleh suatu material. Proses pengujian dilakukan menggunakan kerapatan arus konstan. Kapasitas muatan yang diperoleh dinyatakan dalam satuan mAh/g. Kapasitas (Q) dapat dihitung berdasarkan waktu *charge-discharge* dengan menggunakan persamaan 3.2

$$Q = I \times t \quad (3.2)$$

Dimana Q merupakan kapasitas energy (mAh/g), I adalah kerapatan arus (mA) dan t merupakan waktu charge atau discharge (jam). Pengaturan waktu dibagi menjadi dua, yaitu  $t_1$  sebagai waktu *charging* dan  $t_2$  sebagai waktu *discharging*. Pengaturan jumlah waktu ( $\Delta t$ ) diperlukan untuk mengamati tegangan dari baterai  $V_{\text{OCV}}$ . Sehingga diperoleh pengamatan rekaman waktu (s), arus (mA), dan tegangan (V). Proses pengujian *charge-discharge* menggunakan alat Neware Coin Cell Battery Tester CT-4008-5V10mA-164 Double Range Cycler yang ditunjukkan pada Gambar 3.10



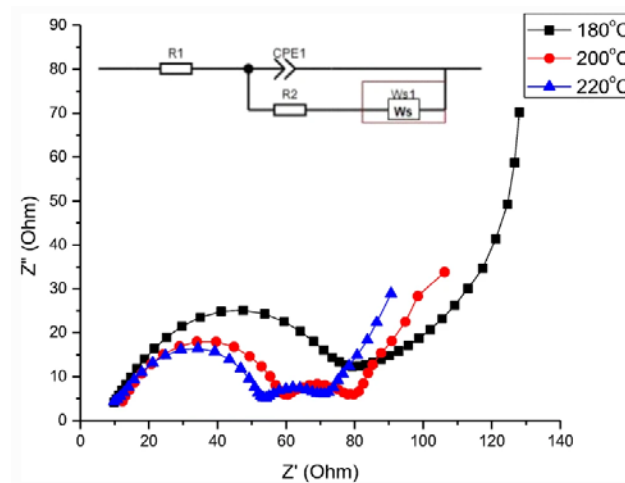
Gambar 3.10 Alat Uji Charge/Discharge

### 3.4.5 Pengujian *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

Pengujian EIS dilakukan untuk mengetahui perilaku impedansi kompleks dari material keramik komposit  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Alat yang digunakan adalah *Electrochemical Workstation CorrTest*. Parameter yang dapat dihasilkan adalah : impedansi ril, impedansi imajiner, pergeseran sudut fasa, dan impedansi total, dengan variasi spektrum frekuensi dalam skala logaritmik. Spektrum frekuensi dibangkitkan dari 4 Hz-1MHz (skala logaritmik dibagi dalam 100 titik data). Pemilihan skala log (f) penting dilakukan untuk menghasilkan sebaran f pada frekuensi rendah. Alat yang digunakan untuk pengujian EIS sama dengan alat uji cyclic voltammetry.

Berikut adalah tahapan dari proses pengukuran impedansi :

1. Siapkan coin cell, pastikan tidak kontak langsung dengan tangan.
2. Hidupkan alat *Electrochemical Workstation CorrTest*, sambungkan kabel ke alat, kemudian coin cell dijepit pada *sample holder*.
3. Rentang frekuensi yang digunakan dalam proses pengukuran diatur pada rentang (0,1Hz-100 kHz)
4. Alat uji akan menghasilkan data dari respon material terhadap rentang frekuensi yang diberikan berupa nilai impedansi riil dan impedansi imajiner
5. Jika diplotkan antara  $Z'$  dan  $Z''$  maka akan dihasilkan kurva Nyquist seperti contoh pada Gambar 3.11 dibawah ini



Gambar 3.11 Kurva Nyquist Plot (Lukman,2018)

### 3.5 Rancangan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah yang telah dipaparkan, maka penelitian ini menggunakan rancangan penelitian seperti pada Tabel 3.1

Tabel 3.1 Skema Penelitian

LTO : LiF (mol)	Ball Milling (jam)	Temperatur Kalsinasi (°C)			Coating Carbon (jam)	Karakterisasi				
		700	750	800		XRD	SEM	CV	CD	EIS
1 : 0,1	6	V	V	V	1	V	V	V	V	V
1: 0,15	6	V	V	V	1	V	V	V	V	V
1: 0,2	6	V	V	V	1	V	V	V	V	V

*(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)*

## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

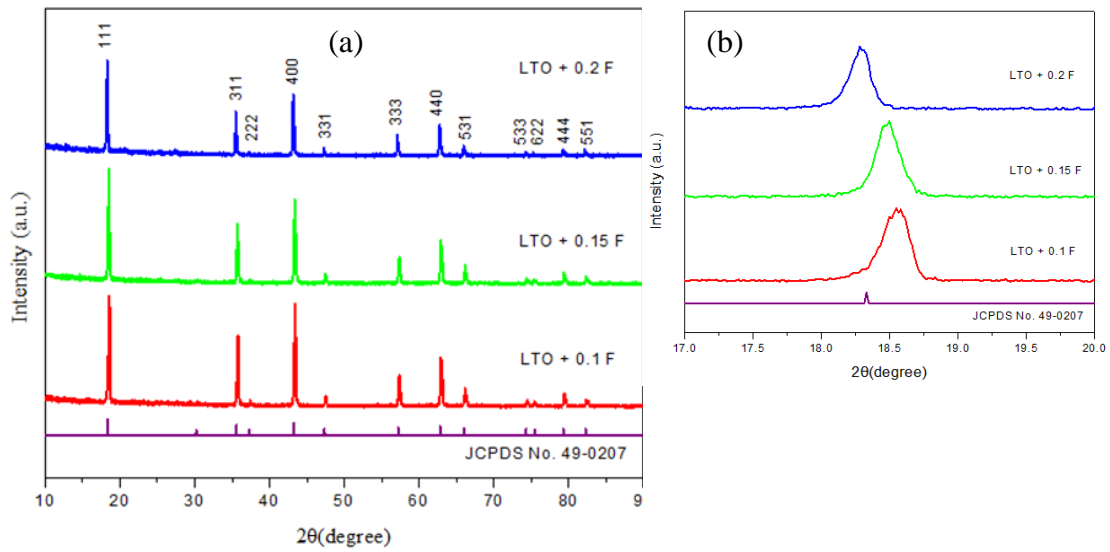
#### 4.1 Hasil dan Pembahasan

Sintesis material  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x/\text{C}$  (LTO) sebagai material anoda baterai lithium ion telah dilakukan sesuai dengan metode yang telah dijelaskan pada bab sebelumnya. Material LTO didoping menggunakan variasi mol LiF pada temperatur kalsinasi 700, 750 dan 800 °C sehingga membentuk  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$  sebagai material aktif. Material aktif tersebut kemudian dilapisi dengan karbon menggunakan gas asetilene dan argon selama satu jam, sehingga membentuk  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x/\text{C}$ . Material aktif yang terlapisi (*coating*) carbon dilakukan karakterisasi (XRD dan SEM ). Tahapan selanjutnya yaitu pembuatan *slurry*, *drying*, *cutting* dan *assembling* sehingga terbentuk baterai *coin cell*. Baterai *coin cell* dilakukan pengujian performa elektrokimia (CV, CD dan EIS). Hasil karakterisasi dan performa elektrokimia yang diperoleh akan dianalisis dan dijelaskan pada subbab ini

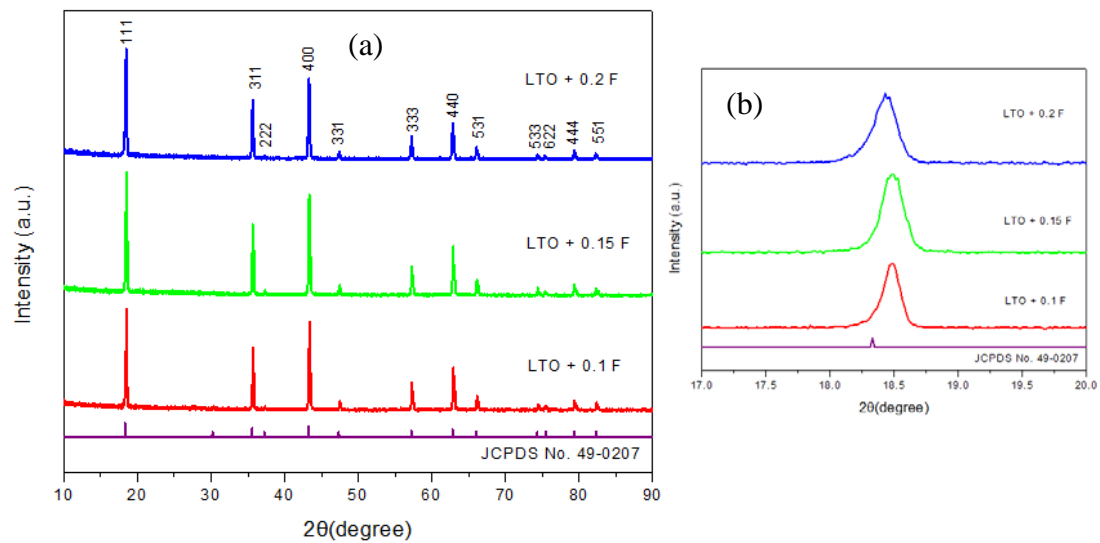
#### 4.2 Hasil Karakterisasi

##### 4.2.1 Hasil Pengujian dan Analisis *X-Ray Diffraction* (XRD)

Sampel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  diuji menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk diidentifikasi struktur kristal, unsur atau senyawa dan penentuan komposisi yang ada didalamnya. Pengamatan struktur dengan XRD dilakukan untuk mengetahui fasa apa yang terbentuk dan diinginkan serta fasa lain yang tidak diharapkan. Sampel diukur dengan difraksi sinar X (XRD, PANalytical) menggunakan radiasi C-K $\alpha$  dengan *scan step time* 10.1500 detik, posisi  $2\theta$  awal sebesar 10.0084 dan posisi akhir 89.976 dengan rentang sudut 10° sampai 90°. Data hasil pengujian ini berupa grafik puncak intensitas terhadap sudut  $2\theta$ . Pola XRD dari sampel LTO dengan variasi mol *doping* F dalam LiF yang dikalsinasi pada temperatur 700, 750 dan 800°C ditunjukkan pada Gambar 4.1, Gambar 4.2 dan Gambar 4.3 berikut.



Gambar 4.1 a) Pola XRD LTO dengan variasi doping F dan b) Pergeseran Peak dengan Variasi Penambahan Doping F pada temperatur 700°C



Gambar 4.2 a) Pola XRD LTO dengan variasi doping F dan b) Pergeseran Peak dengan Variasi Penambahan Doping F pada temperatur 750°C

Gambar 4.1a dan Gambar 4.2a menunjukkan pola XRD dari  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dengan variasi *doping* F sebesar 0.1, 0.15 dan 0.2 mol yang dikalsinasi pada temperatur 700 dan 750°C. Pola XRD yang telah diperoleh menunjukkan bahwa telah terbentuk puncak difraksi pada posisi sudut  $2\theta$  sekitar 18, 35, 43, 47, 57, 63, 66, 74, 75, 79 dan 82 °. Bidang yang terbentuk pada posisi sudut  $2\theta$  tersebut masing-masing adalah (111), (311), (222), (400), (331), (333), (440), (531), (533),

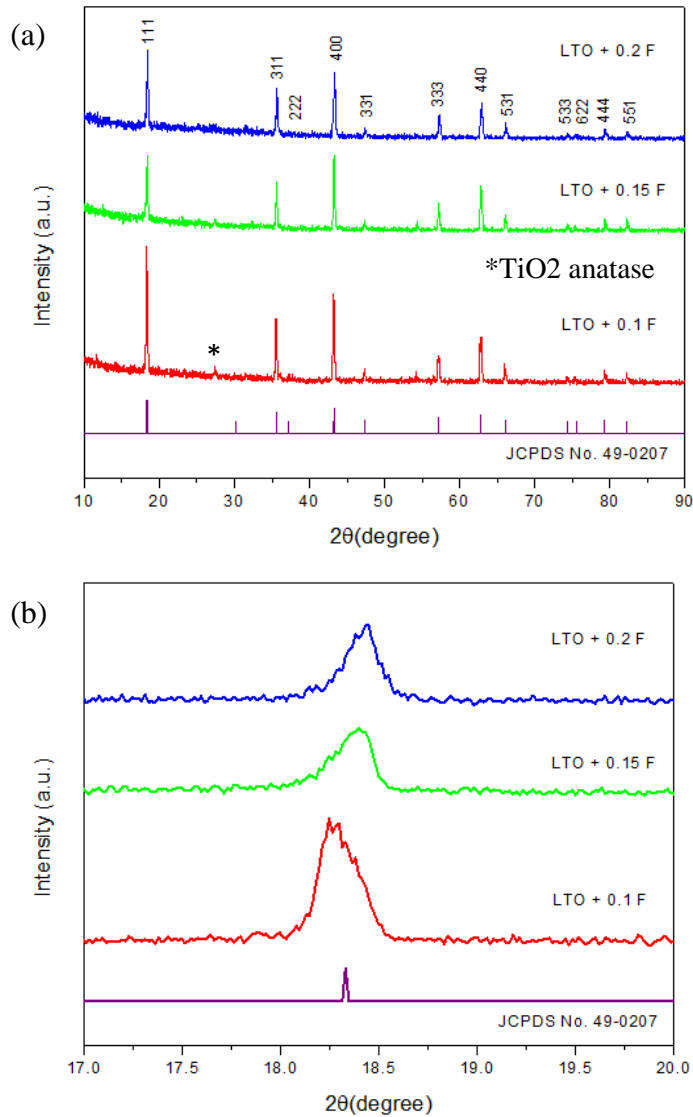


(622), (444) dan (551). Puncak-puncak grafik XRD kemudian dicocokkan dengan data JCPDS Card (*Database Joint Commite on Powder Difrraction Standards*) yang merupakan database pola refrensi XRD standar digunakan untuk mengetahui kesesuaian  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Grafik pada setiap variasi menunjukkan puncak utama dari *cubic spinel* LTO sesuai dengan JCPDS card No.49-0207. Gambar 4.1a dan Gamba4 4.2a juga menunjukkan bahwa tidak ada pengotor lain yang terbentuk dalam sampel LTO.

Gambar 4.1b dan Gambar 4.2b merupakan pengamatan pada bidang (111) yang merupakan salah satu *peak* tertinggi dari LTO dengan posisi sudut  $2\theta$  direntang  $17.0\text{-}20.0^\circ$ . Penambahan F telah berhasil dilakukan secara *substitutional* pada material LTO. Unsur F telah menyisip dalam struktur kristal LTO tanpa menyebabkan perubahan karakteristik struktur kristal. Penelitian Karulzaman (2012) menyatakan bahwa substitutional doping adalah proses masuknya element/unsur asing ke dalam sebuah host material, kemudian unsur dopan tersebut menggantikan beberapa bagian/sites dari host material yang sebelumnya. Pada substitusional doping dapat menjaga bentuk struktur kristal. Sehingga senyawa-senyawa yang didoping secara substitusi, posisi atom secara tepat berada dalam kisi kristal. Unsur F berhasil berdifusi dengan baik menggantikan posisi O yang ada pada LTO. Penambahan F tidak mempengaruhi struktur spinel LTO yang telah disintesis, hanya saja dengan adanya penambahan unsur F yang didoping melalui LiF membuat puncak (*peak*) XRD sampel berubah bergeser ke arah derajat yang lebih rendah sehingga semakin kristalin.

LTO dengan variasi 0,1; 0,15; dan 0.2 F yang dikalsinasi pada temperatur  $800^\circ\text{C}$  terdapat fasa baru berupa fasa  $\text{TiO}_2$  dimana pada sudut  $2\theta$  sekitar  $28^\circ$  terdapat puncak baru yang terbentuk meskipun nilai intensitasnya kecil. Puncak ini dihasilkan dari sejumlah kecil  $\text{TiO}_2$  yang ada dalam kisi yang dikonversi dari anatase yang tidak bereaksi karena penguapan lithium selama proses kalsinasi (Ji, 2010). Fasa  $\text{TiO}_2$  anatase dapat juga terbentuk karena proses *milling* yang terlalu lama sehingga menghasilkan energi berlebih yang akan merangsang pembentukan  $\text{TiO}_2$  anatase (Lukman, 2019). Fasa  $\text{TiO}_2$  pada temperatur  $800^\circ\text{C}$  memiliki struktur kristal yaitu anatase dan rutil. Fasa rutil merupakan fasa  $\text{TiO}_2$  yang stabil sementara fasa  $\text{TiO}_2$  anatase metastabil. Fasa ini merupakan pengotor yang

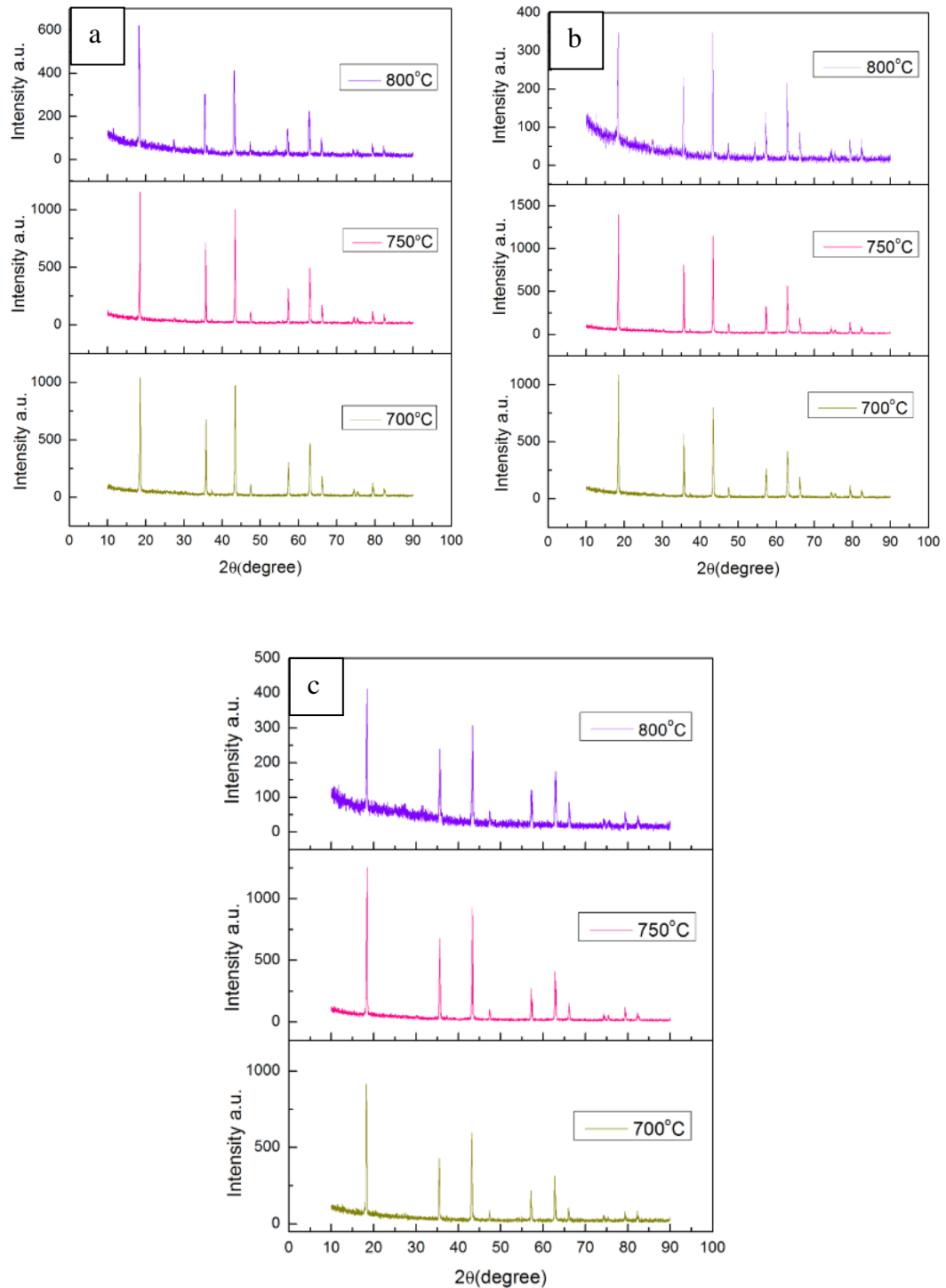
bisa muncul karena pengaruh dari temperatur kalsinasi yang terlalu tinggi. Temperatur juga bisa menyebabkan fasa yang awalnya setimbang menjadi tidak setimbang. (Yuan, 2010). Hasil XRD pada variasi ini bisa dilihat pada Gambar 4.3 berikut ini



Gambar 4.3 a) Pola XRD LTO dengan variasi doping F dan b) Pergeseran Peak dengan Variasi Penambahan Doping F pada temperatur 800°C

Pengaruh variasi temperatur pada saat proses kalsinasi juga sedikit mempengaruhi hasil dari sintesis LTO. Variasi temperatur kalsinasi yang digunakan adalah 700, 750 dan 800°C. Pengaruh variasi temperatur kalsinasi pada

LTO yang di *doping* dengan F sebesar 0,1; 0,15 dan 0,2 mol bisa dilihat pada grafik Gambar 4.4, berikut.



Gambar 4.4 a) Variasi Temperatur Kalsinasi pada LTO doping 0,1 F, b) doping 0,15 F dan c) doping 0.2 F

Gambar 4.4 menunjukkan pengaruh temperatur kalsinasi terhadap proses pembuatan LTO dengan beberapa penambahan *doping* F. Gambar 4.4 a menunjukkan variasi temperatur kalsinasi pada material LTO yang di doping 0,1 F, Gambar 4.4 b merupakan variasi temperatur kalsinasi dengan doping 0,15 F dan Gambar 4.4 c variasi temperatur kalsinasi dengan doping 0,2 F. Ketiganya menunjukkan grafik yang tidak terlalu jauh berbeda. Pada saat temperatur 700°C hingga 750°C, nilai intensitas semakin naik dari sekitar 1000 hingga 1400, sehingga kristalinitas juga tinggi. Namun nilai intensitasnya semakin berkurang dan kristalinitas menjadi lebih rendah pada variasi temperatur kalsinasi 800°C, nilai intensitas menurun hingga sekitar dibawah 600. Dengan adanya *doping*, kristalinitas material induknya (*host*) berkurang sehingga nilai intensitasnya menurun.

Penambahan unsur F tidak hanya membuat puncak mengalami pergeseran, namun juga menyebabkan terjadinya perubahan nilai parameter kisi (*lattice parameter*). Penambahan unsur F dan variasi temperatur kalsinasi juga berpengaruh pada ukuran kristal pada sampel. Ukuran kristal bisa dihitung dengan menggunakan persamaan *Debye Scherrer* sesuai dengan persamaan 4.1 berikut

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad (4.1)$$

dimana D adalah ukuran kristal dalam nm, k merupakan konstanta Scherrer biasanya bernilai 0,9,  $\lambda$  merupakan panjang gelombang dari radiasi sinar X (0,15418 nm untuk CuK $\alpha$ ), B adalah lebar setengah puncak maksimum pada puncak difraksi yang terukur pada 2 $\theta$  atau nilai FWHM ( Full Width Half Maximum) dengan satuan radian,  $\theta$  adalah sudut Bragg. Nilai dari *lattice parameter* dan ukuran kristal setiap variasi dapat dilihat pada Tabel 4.1 berikut

Tabel 4.1 Nilai *Lattice Parameter* dan *Crystallite Size* (D) setiap variasi

Sampel	Lattice Parameter a (Å)			D (Nm)		
	0,1 F	0,15 F	0,2 F	0,1 F	0,15 F	0,2F
LTO 700°C	8,284	8,312	8,364	59,818	82,263	60,952
LTO 750°C	8,313	8,322	8,323	68,279	71,288	54,547
LTO 800°C	8,376	8,332	8,323	89,603	105,938	49,443

Pada Tabel 4.1 mengindikasikan bahwa nilai lattice parameter pada temperatur yang sama bertambah seiring dengan meningkatnya jumlah penambahan F yang diberikan. Nilai lattice parameter dari LTO referensi sesuai dengan JCPDS card 40-0207 untuk a, b dan c adalah 8,3588Å.

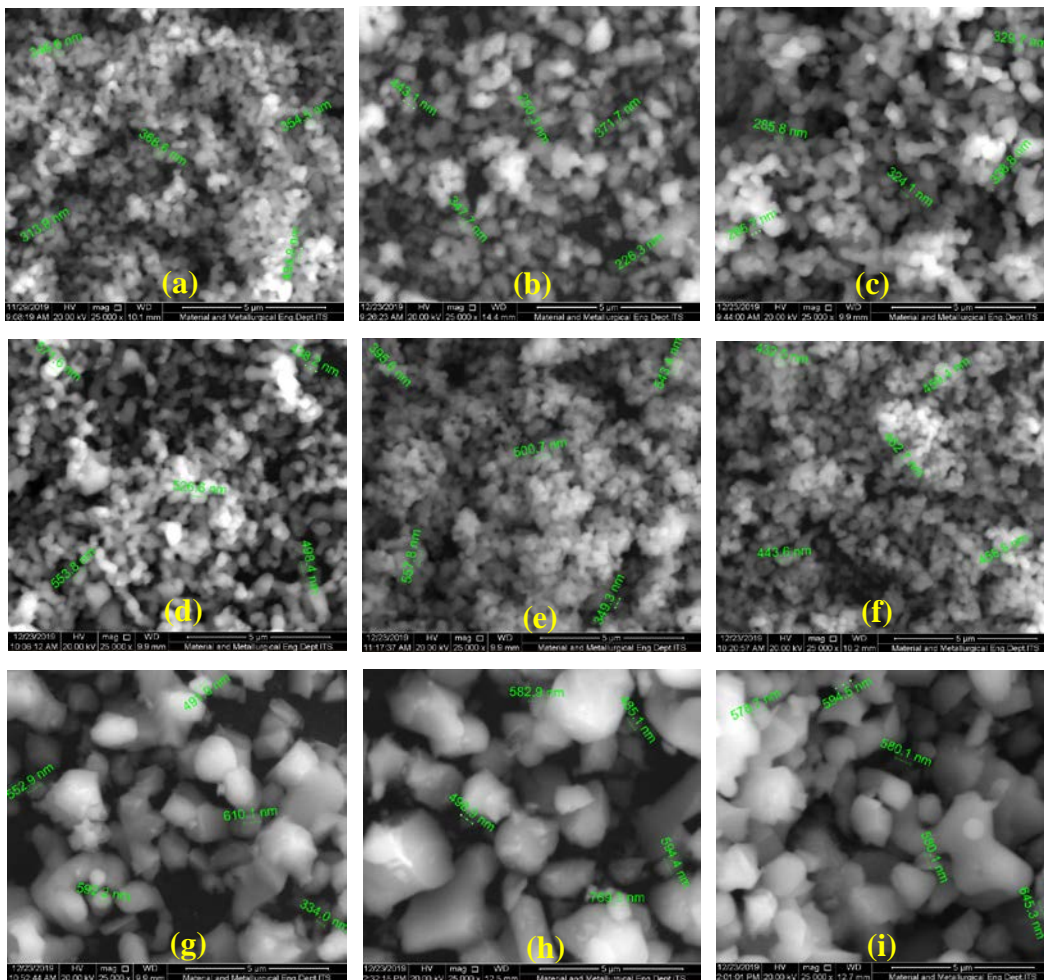
Perubahan nilai lattice parameter terjadi karena unsur F menempati posisi unsur O. Hal ini sesuai dengan yang diharapkan oleh aturan *Vegard* untuk substitusi dimana penggantian ion  $O^{2-}$  yang ukurannya lebih besar dari (0,140 nm) ion  $F^-$  yang lebih kecil (0,133 nm) (Wu, 2013). Setara dengan penelitian Scharner (1999) bahwa struktur spinel yang diolah dapat dijelaskan sebagai berikut. Ketika ion-ion fluoride yang lebih kecil mengambil lokasi 32e dimana ion oksigen berada, titanium trivalen  $Ti^{3+}$  (0,067 nm) yang didistribusikan disitus 16d oktahedral dapat secara acak menempati situs 8b, 48f atau 16c untuk memberikan kompensasi yang mengarah pada peningkatan parameter kisi. Dengan digunakannya temperatur kalsinasi 800°C, LTO yang seharusnya memiliki ukuran lattice parameter yang semakin mengecil seiring dengan jumlah penambahan *doping* F, berubah menjadi membesar. Hal ini bisa disebabkan karena proses substitusi dari ion F untuk menggantikan posisi ion O tidak berhasil secara maksimal, karena butir yang berubah membesar akibat adanya sintering sehingga aglomerasi terjadi.

Tabel 4.1 juga menunjukkan nilai ukuran kristal (*crystallite size*) pada material LTO. Ukuran kristal terendah ada pada variasi *doping* 0,2 F temperatur kalsinasi 800°C dengan nilai 49,443 Nm dan yang tertinggi ukuran kristalnya terdapat pada variasi *doping* 0,15 F pada temperatur 800°C. Ukuran kristal pada variasi 0,1F meningkat seiring dengan bertambahnya temperatur kalsinasi yang digunakan (700, 750 dan 800 °C). Kemudian terjadi anomali dimana pada variasi *doping* 0,15F nilai ukuran kristalnya menurun pada temperatur 750°C dan naik lagi pada temperatur 800°C. Pada variasi *doping* 0,2F nilai ukuran kristal menurun seiring dengan bertambahnya temperatur yang digunakan.

#### **4.2.2 Hasil Pengujian dan Analisis SEM-EDX**

Pengujian SEM-EDX dilakukan pada sampel LTO doping F dengan variasi mol 0,1, 0,15 dan 0.2 serta beberapa temperature kalsinasi yaitu 700, 750

dan 800 °C untuk mengetahui morfologi permukaan dari serbuk dan perbesaran nsur penyusun material aktif pada sampel. Alat yang digunakan untuk uji SEM pada penelitian ini menggunakan FEI Inspect S50 dengan tungsten sebagai sumber elektron dan besar *acceleration voltage* 20kV. LTO dengan variasi tersebut ditembak menggunakan elektron kemudian diamati dengan menggunakan perbesaran 25.000x untuk melihat bentuk butir dari sampel dan perbesaran 15.000x untuk pemetaan persebaran unsur yang ada pada beberapa sampel LTO menggunakan EDX. Gambar 4.5 menunjukkan hasil foto SEM dari serbuk LTO/C variasi *doping* F dengan perbesaran 25.000x.



Gambar 4.5 Hasil Uji SEM LTO Perbesaran 25.000x pada setiap variasi (a) LTO + 0,1F Kalsinasi 700°C, (b) LTO + 0,15F Kalsinasi 700°C, (c) LTO + 0,2F Kalsinasi 700°C, (d) LTO + 0,1F Kalsinasi 750°C, (e) LTO + 0,15F Kalsinasi 750°C, (f) LTO + 0,2F Kalsinasi 750°C, (g) LTO + 0,1F Kalsinasi 800°C, (h) LTO + 0,15F Kalsinasi 800°C dan (i) LTO + 0,2F Kalsinasi 800°C.

Gambar 4.5 menunjukkan hasil SEM dari spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  yang dikalsinasi pada temperatur 700, 750 dan 800°C, variasi *doping* mol F serta dilakukan pelapisan karbon menggunakan asetilen, dengan perbesaran 25.000x . Dapat dilihat dengan jelas bahwa sampel menunjukkan partikel berbentuk butir tak beraturan dengan distribusi ukuran partikel yang seragam. Banyak butir berukuran nanometer dan secara umum terlihat homogen. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 4.5a hingga Gambar 4.5f. Ukuran partikel juga cenderung mengalami kenaikan sedikit demi sedikit seiring dengan meningkatnya temperatur kalsinasi yang digunakan. Hal ini terlihat pada Gambar 4.5g, Gambar 4.5h dan Gambar 4.5i. Dengan suhu yang ditingkatkan dari 700 menjadi 800°C, partikel berubah menjadi lebih besar (Zhang,2013). Temperatur tinggi diatas 800°C menyebabkan butir teraglomerasi menjadi padat. Butiran padat tersebut dapat membuat penyisipan/ekstraksi ion  $\text{Li}^+$  dalam butir LTO bersifat homogen. Partikel padat ini tidak aktif terutama selama siklus pada kepadatan arus tinggi (*high current density*) karena peningkatan jarak difusi ion  $\text{Li}^+$ . Sebaliknya ukuran butir LTO yang kecil dan seragam dapat berkontribusi untuk meningkatkan performa elektrokimia untuk baterai ion lithium (Babu,2018). Untuk mengetahui nilai ukuran partikel dari hasil SEM diatas ditunjukkan pada Tabel 4.2 berikut

Tabel 4.2 Ukuran Partikel dari Variasi LTO/C.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$	Ukuran Partikel Rata-Rata (nm)	Standard Deviasi (nm)
Doping 0,1F; 700°C	369,68	56,84
Doping 0,15F; 700°C	327,82	89,34
Doping 0,2F; 700°C	313,02	25
Doping 0,1F; 750°C	517,72	52,39
Doping 0,15F; 750°C	469,36	92,39
Doping 0,2F; 750°C	451,4	12,89
Doping 0,1F; 800°C	514,22	112,13
Doping 0,15F; 800°C	586,12	113,41
Doping 0,2F; 800°C	595,74	28,45

Tabel 4.2 menunjukkan ukuran partikel dari masing-masing variasi LTO/C. Pentuan ukuran partikel dilakukan pada lima titik dari hasil SEM perbesaran 25.000x, kemudian dirata-rata sehingga mendapatkan nilai ukuran

partikel dengan nilai standard deviasi. Hal ini dilakukan agar dapat mengetahui ukuran dan persebaran partikel tersebut dalam satu interpretasi, homogen atau tidak. Pada temperatur 700°C dengan doping 0,1 F didapatkan nilai ukuran partikel rata-rata 369,68 nm. Kemudian kadar F ditambah 0,15 mol, didapatkan ukuran partikel 327,82 nm. Unsur F ditambah lagi menjadi 0,2 mol didapatkan ukuran partikel 313,02 nm. Pada temperatur ini dengan penambahan mol F, semakin besar unsur F yang didoping maka ukuran partikel menjadi semakin kecil. Hal yang sama juga terjadi pada temperatur 750°C. Pada temperatur 750°C dengan penambahan 0,1 F didapatkan ukuran partikel rata-rata 517,72 nm. Doping 0,15 F didapatkan ukuran partikel 469,36 nm, serta doping 0,2F dengan ukuran partikel sebesar 451,4 nm. Tidak ada perbedaan yang terlalu signifikan dalam ukuran partikel dari temperatur 700 dan 750°C. Namun pada temperatur 800°C, ukuran partikel menjadi semakin membesar seiring dengan peningkatan jumlah doping F yang digunakan, dimulai dari doping 0,1F dengan nilai ukuran partikel rata-rata 514,22 nm, doping 0,15F dengan ukuran partikel 586,12 nm dan doping 0,2F dengan ukuran partikel 595,74 nm. Dengan nilai toleransi yang tertera pada tabel menunjukkan bahwa semakin kecil nilai toleransinya maka semakin akurat. Pada variasi temperatur ini terjadi aglomerasi sehingga membuat ukuran partikel menjadi tidak homogen.

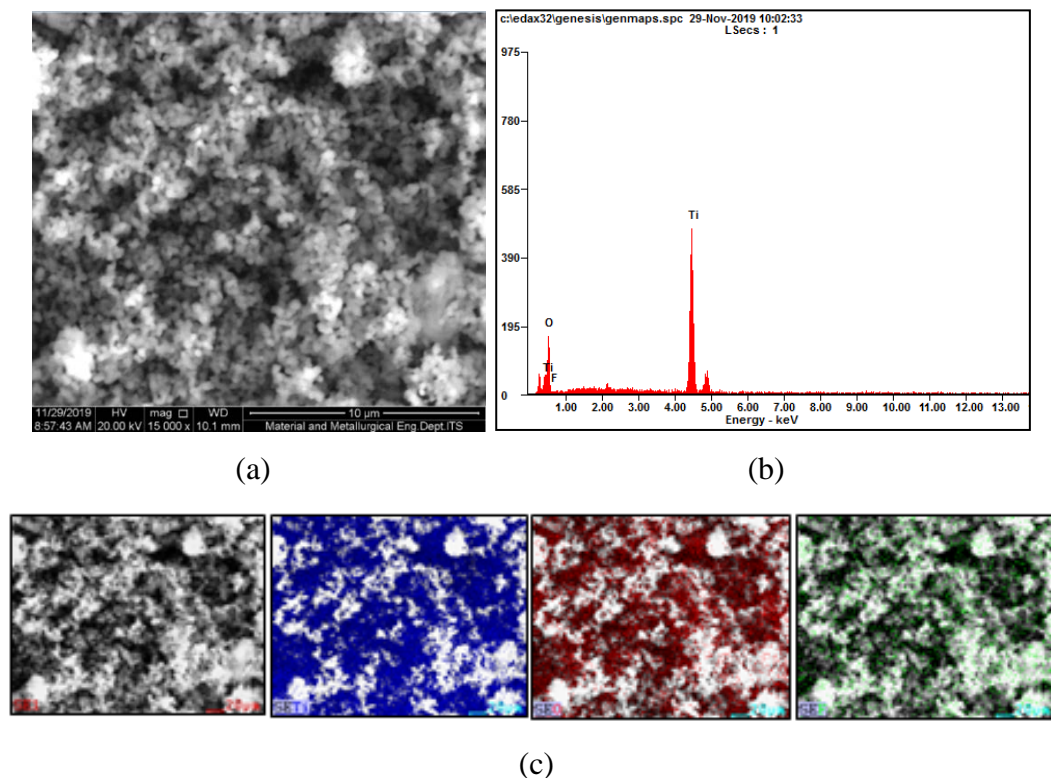
Faktor-faktor penyebab terjadinya aglomerasi saat dilakukan perlakuan *solid state reaction* dan perbedaan temperatur kalsinasi adalah karena ukuran partikel yang sangat kecil dan tak beraturan (agregat) sehingga memiliki tegangan permukaan dan kekasaran (*roughnes*) yang tinggi. Untuk mengurangi tegangan permukaan tersebut maka antar partikel menyatu secara fisik (aglomerasi) dan saling mengunci (*interlocking*). Akibat panas yang dihasilkan oleh temperatur kalsinasi, maka terjadi difusi dipermukaan antar partikel sehingga menimbulkan efek sintering. Sintering menyebabkan terjadinya peningkatan ukuran partikel.

Hasil SEM dari setiap variasi sampel menunjukkan bahwa kenaikan temperatur kalsinasi dari 700°C dan 750°C menuju temperatur 800°C akan membuat terjadinya perubahan ukuran partikel, dalam penelitian ini partikel berubah menjadi lebih besar karena teraglomerasi. Menurut Wang (2009) suhu sintesis yang lebih tinggi 750°C akan menghasilkan pertumbuhan partikel yang



tidak diinginkan (besar), yang tidak menguntungkan untuk kinerja/performa elektrokimia.

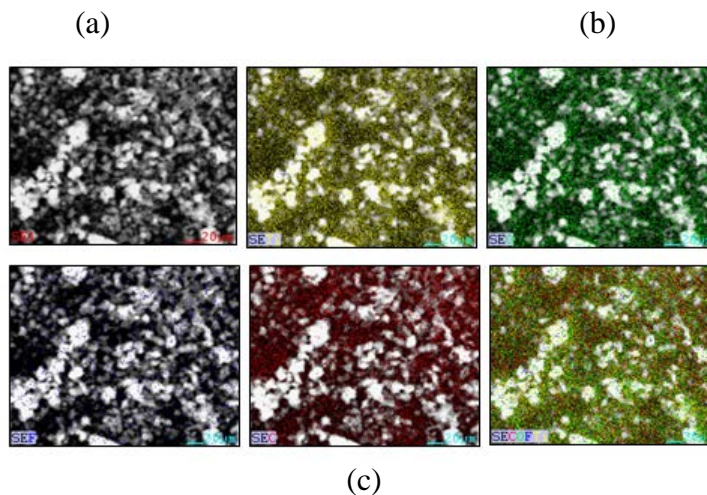
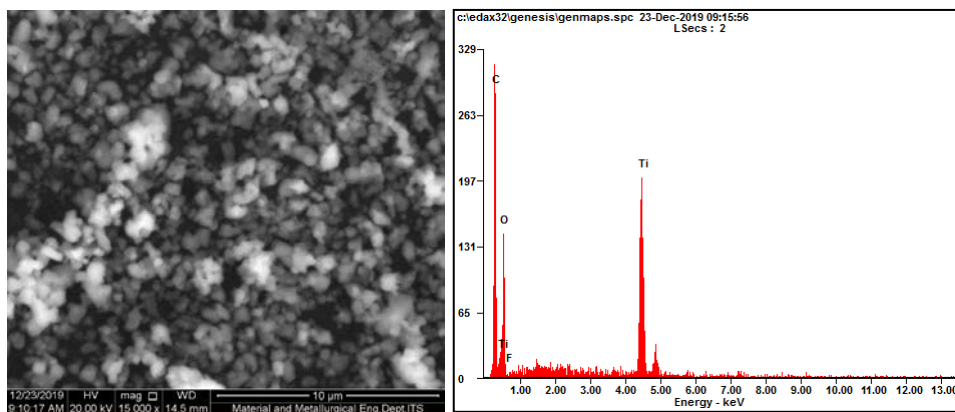
Persebaran unsur-unsur dalam sampel LTO dapat diamati dengan menggunakan EDX. LTO dengan variasi temperatur kalsinasi (700,750 dan 800°C) dan variasi *doping* F diamati dengan menggunakan SEM dan EDX dengan perbesaran 15.000x. Berdasarkan hasil EDX terdeteksi unsur utama yaitu Ti dan O serta unsur tambahan lainnya adalah unsur C dan unsur F. Unsur C didapatkan dari proses kalsinasi dengan menggunakan argon dan asetilen dengan waktu tahan (*holding*) selama 1 jam. Unsur F didapatkan dari penambahan variasi mol yang digunakan, yaitu 0,1; 0,15 dan 0,2. Hasil SEM dan EDX untuk sampel variasi doping 0,1F dengan kalsinasi 700°C ditunjukkan pada Gambar 4.6 berikut ini.



Gambar 4.6 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,1F pada temperatur 700°C

Gambar 4.6 (a) menunjukkan hasil SEM perbesaran 15.000x pada LTO/C dengan doping 0,1F yang dikalsinasi pada temperatur 700°C. Gambar 4.6 (a) menunjukkan hasil SEM dimana semua partikel terlihat homogen berbentuk

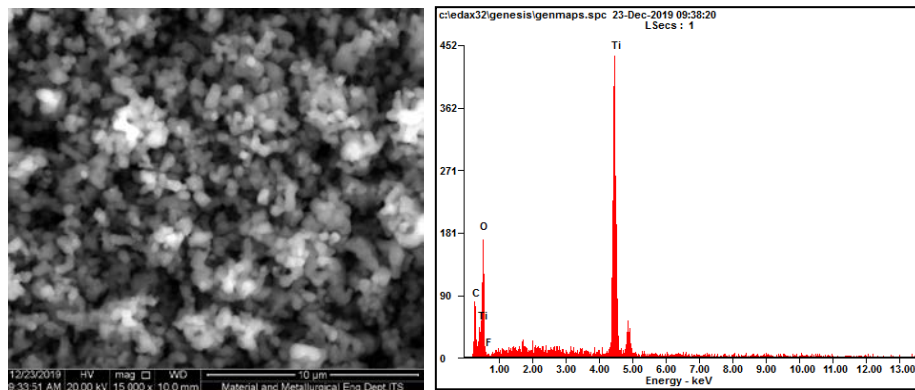
*sphere* dan tersebar secara merata. Gambar 4.6 (b) merupakan hasil EDX berupa garfik unsur-unsur yang muncul pada sampel variasi ini. Unsur-unsur yang muncul pada grafik tersebut adalah unsur Ti dengan berat 55,59%, berat unsur O 42,90%, dan unsur F sebesar 1,51%. Untuk mengetahui berat atom masing-masing unsur terdapat pada lampiran penelitian ini. Gambar 4.6 (c) merupakan persebaran unsur-unsur yang ada pada sampel variasi ini. Dimana unsur Ti ditunjukkan dengan titik-titik warna biru, unsur O dengan titik berwarna merah dan F yang berwarna hijau. Terdapat unsur lain dalam sampel variasi ini, yaitu unsur karbon (C), namun dalam jumlah yang sedikit sekitar 3,75%.



Gambar 4.7 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,15F pada temperatur 700°C

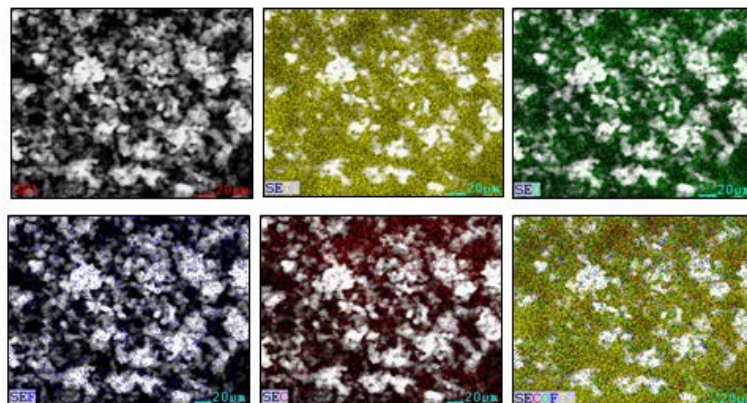
Gambar 4.7 merupakan hasil SEM dan EDX pada LTO/C dengan *doping* 0,15F yang dikalsinasi pada temperatur 700°C. Gambar 4.7 (a) hasil SEM dengan

perbesaran 15.000x dan Gambar 4.7 (b) merupakan gambar grafik hasil EDX. Hasil grafik EDX menunjukkan unsur yang terkandung dalam sampel variasi ini terdapat unsur Ti dengan persen berat (wt%) 31,97%, unsur O sebesar 40,36%, unsur F sebesar 0,61% dan unsur C dengan berat 27,05%. Nilai persen berat dari unsur Ti, O dan F pada variasi ini mengalami penurunan dari variasi sebelumnya. Gambar 4.7 (c) merupakan persebaran unsur dari Ti yang berwarna kuning, unsur O berwarna hijau, unsur F berwarna biru, unsur C berwarna merah dan gambar yang terakhir gabungan dari unsur-unsur tersebut dalam satu frame variasi yang sama. Penentuan interpretasi warna setiap unsur ini berlaku untuk variasi selanjutnya.



(a)

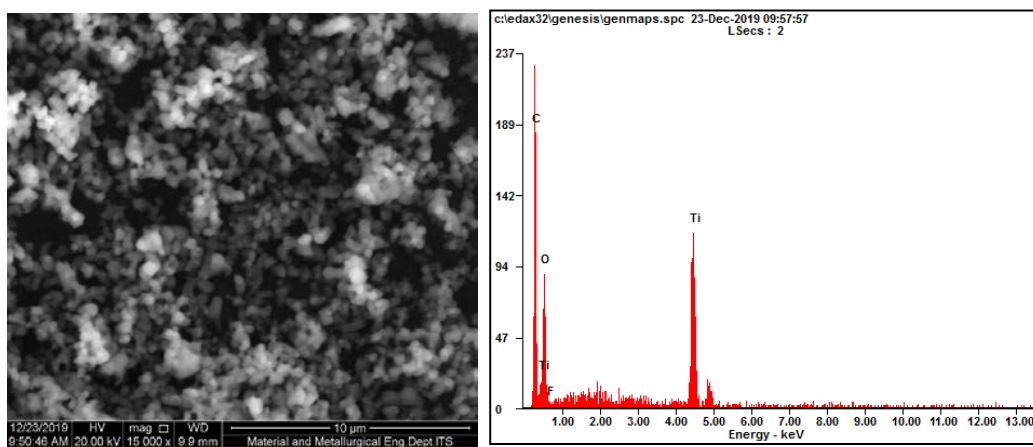
(b)



(c)

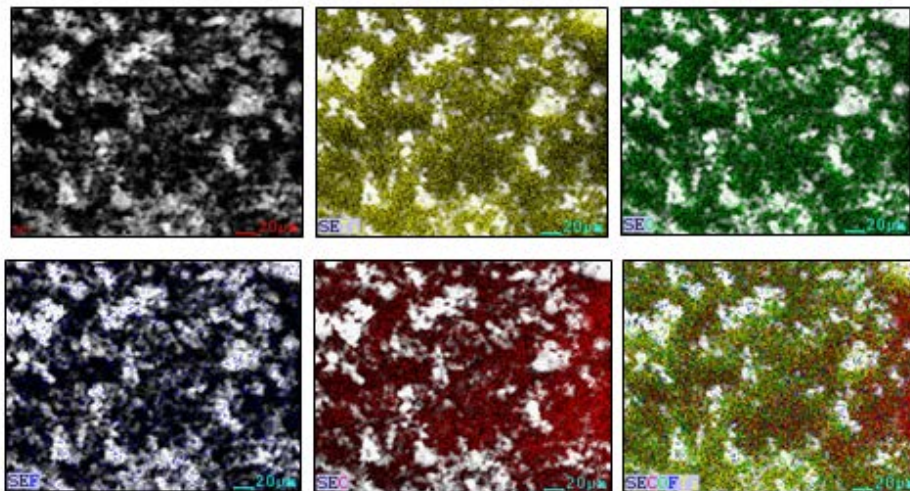
Gambar 4.8 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,2F pada temperatur 700°C

Gambar 4.8 merupakan hasil SEM dan EDX pada LTO/C dengan *doping* 0,2F yang dikalsinasi pada temperatur 700°C. Gambar 4.8 (a) hasil SEM dengan perbesaran 15.000x dan Gambar 4.8 (b) merupakan gambar grafik hasil EDX. Hasil grafik EDX menunjukkan unsur yang terkandung dalam sampel variasi ini terdapat unsur Ti dengan persen berat (wt%) 48,84%, unsur O sebesar 43,93%, unsur F sebesar 0,61% dan unsur C dengan berat 6,62%. Gambar 4.8 (c) merupakan persebaran unsur yang terdapat variasi ini



(a)

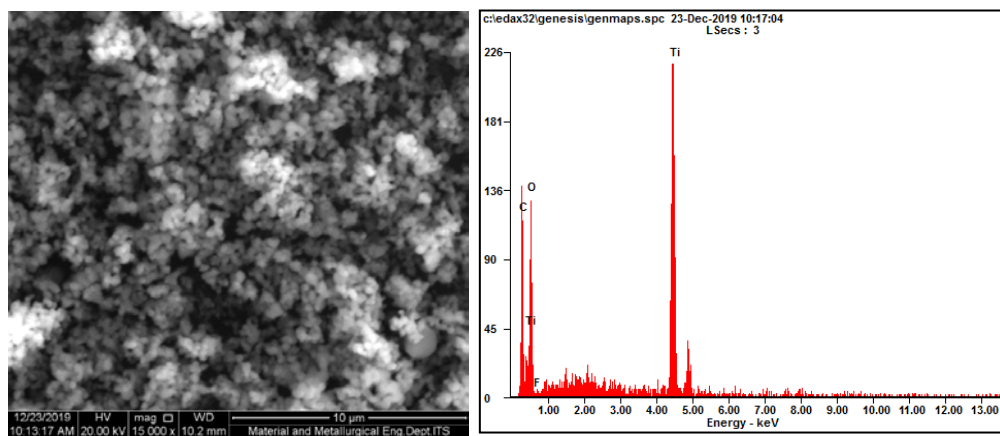
(b)



(c)

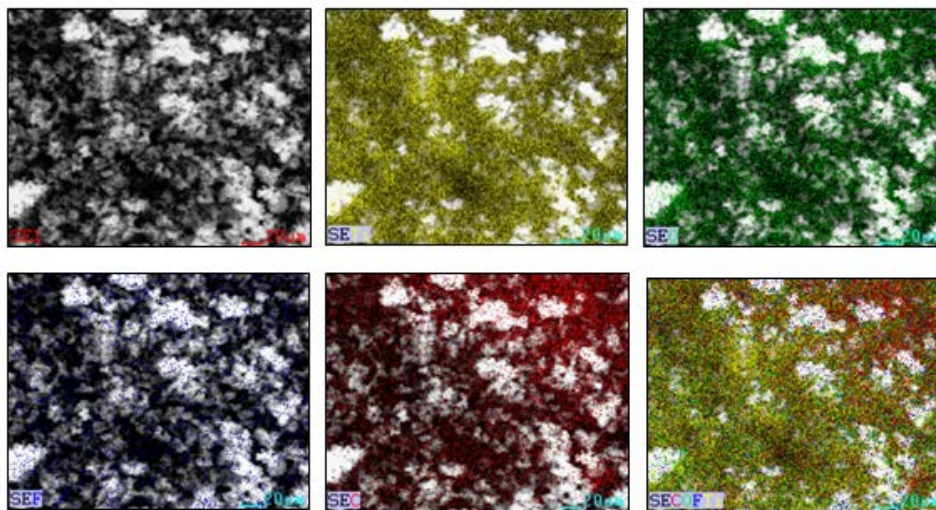
Gambar 4.9 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,1F pada temperatur 750°C

Gambar 4.9 (a) merupakan hasil SEM pada LTO/C dengan *doping* 0,1F yang dikalsinasi pada temperatur 750°C dengan perbesaran 15.000x. Gambar 4.9 (b) merupakan gambar grafik hasil EDX. Hasil grafik EDX menunjukkan unsur yang terkandung dalam sampel variasi ini terdapat unsur Ti dengan persen berat (wt%) 39,61 %, unsur O sebesar 44,93 %, unsur F sebesar 0,33 % dan unsur C dengan berat 15,12 %. Gambar 4.9 (c) merupakan persebaran unsur yang terdapat variasi ini



(a)

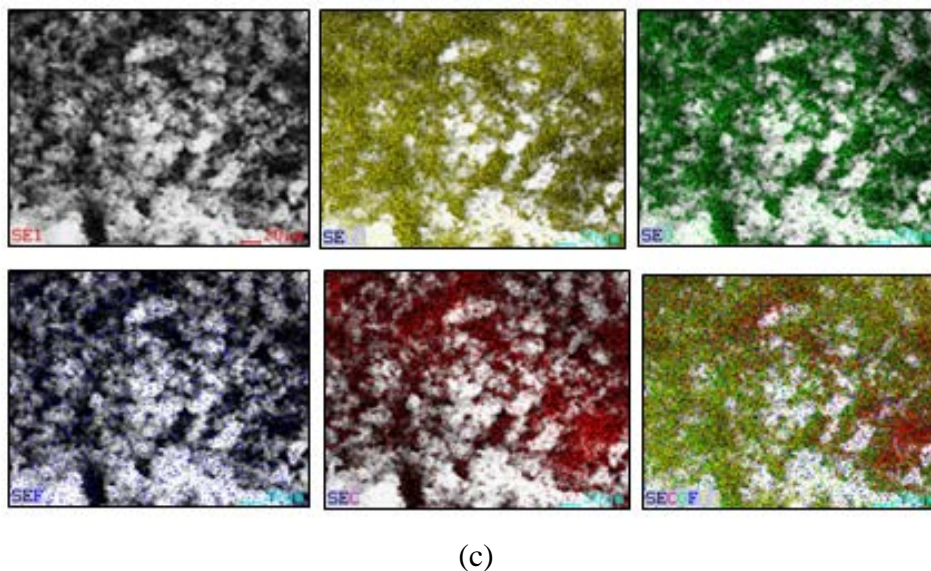
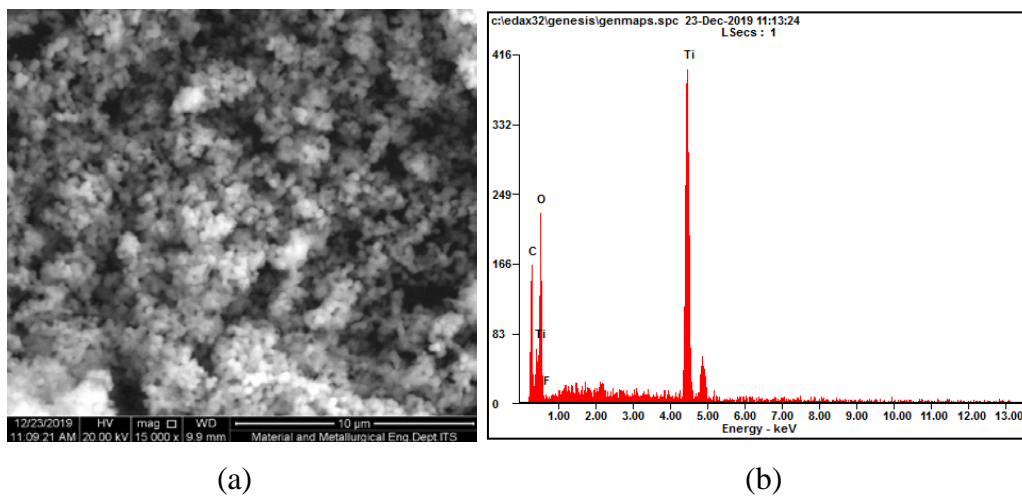
(b)



(c)

Gambar 4.10 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,15F pada temperatur 750°C

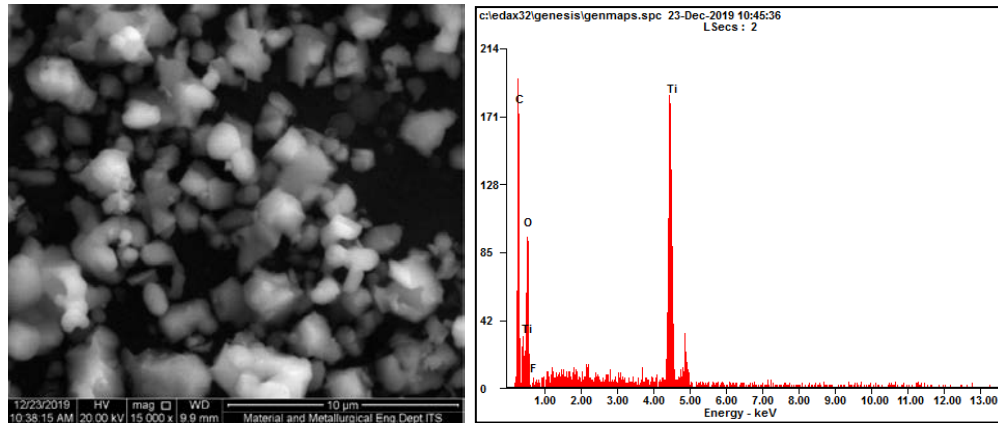
Gambar 4.10 merupakan hasil SEM dan EDX pada LTO/C dengan *doping* 0,15F yang dikalsinasi pada temperatur 750°C. Gambar 4.10 (a) hasil SEM dengan perbesaran 15.000x dan Gambar 4.10 (b) merupakan gambar grafik hasil EDX. Hasil grafik EDX menunjukkan unsur yang terkandung dalam sampel variasi ini terdapat unsur Ti dengan persen berat (wt%) 31,97 %, unsur O sebesar 40,36 %, unsur F sebesar 0,61 % dan unsur C dengan berat 27,05 %. Gambar 4.10 (c) merupakan persebaran tiap masing-masing unsur dari variasi ini.



Gambar 4.11 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C *doping* 0,2 F pada temperatur 750°C

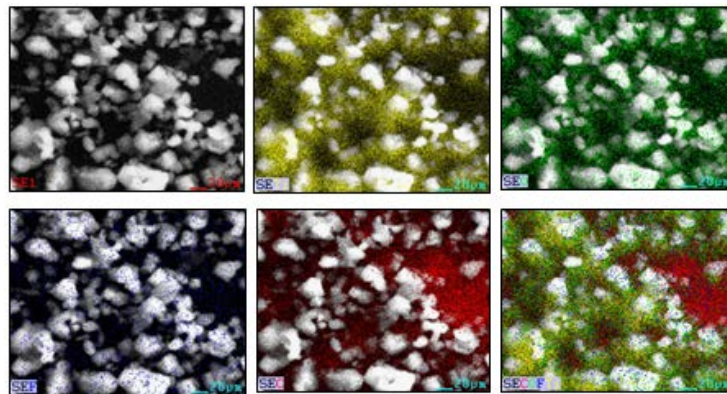
Gambar 4.11 merupakan hasil SEM dan EDX pada LTO/C dengan *doping* 0,2F yang dikalsinasi pada temperatur 750°C. Gambar 4.11 (a) hasil SEM

dengan perbesaran 15.000x dan Gambar 4.11 (b) merupakan gambar grafik hasil EDX. Hasil grafik EDX menunjukkan unsur yang terkandung dalam sampel variasi ini terdapat unsur Ti dengan persen berat (wt%) 43,11 %, unsur O sebesar 45,13 %, unsur F sebesar 1,31 % dan unsur C dengan berat 10,45 %. Gambar 4.11 (c) merupakan persebaran tiap masing-masing unsur dari variasi ini.



(a)

(b)

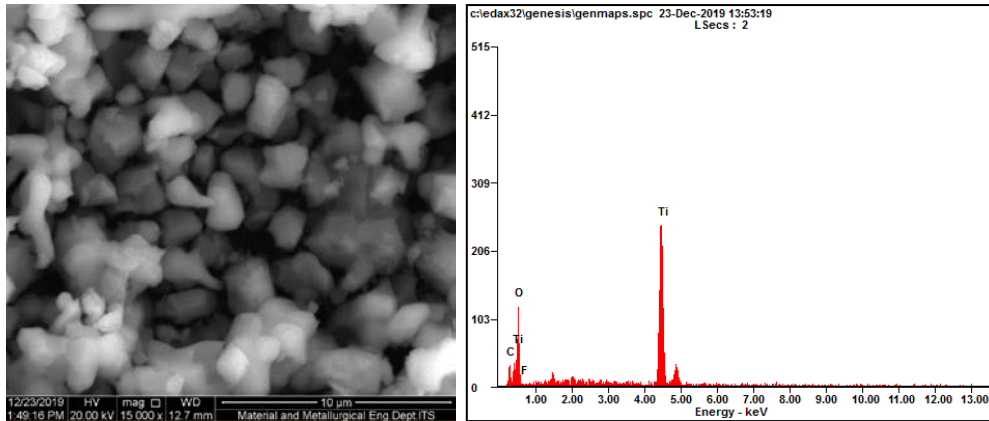


(c)

Gambar 4.12 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,1F pada temperatur 800°C

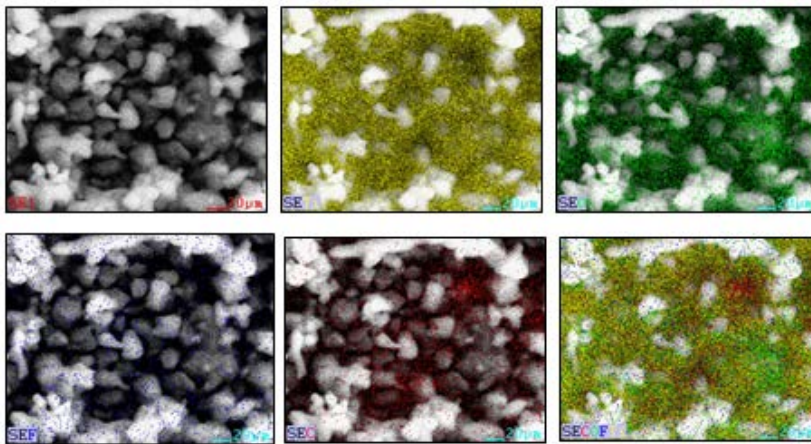
Gambar 4.12 merupakan hasil SEM dan EDX pada LTO/C dengan *doping* 0.1F yang dikalsinasi pada temperatur 800°C. Gambar 4.12 (a) hasil SEM dengan perbesaran 15.000x. Pada variasi ini juga mulai terjadi perbedaan ukuran dari butir atau partikel serbuk LTO. Partikel morfologinya mulai berubah menjadi lebih besar. Hal ini bisa disebabkan karena temperatur kalsinasi yang terlalu tinggi (800°C) sehingga membuat partikel yang awalnya berbentuk *irregular sphere*

berubah menggumpal menjadi satu. Gambar 4.12 (b) merupakan gambar grafik hasil EDX. Hasil grafik EDX menunjukkan unsur yang terkandung dalam sampel variasi ini terdapat unsur Ti dengan persen berat (wt%) 36,89 %, unsur O sebesar 39,90 %, unsur F sebesar 0,96 % dan unsur C dengan berat 22,5 %. Gambar 4.12 (c) merupakan persebaran tiap masing-masing unsur dari variasi ini.



(a)

(b)



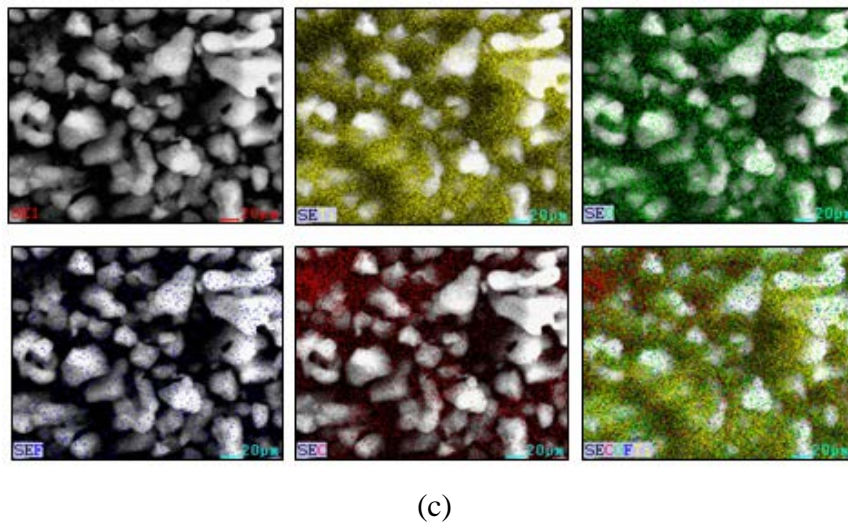
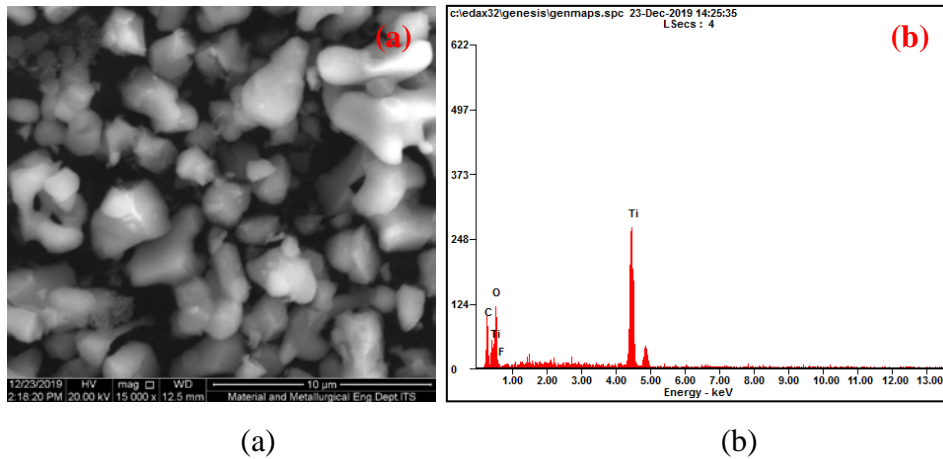
(c)

Gambar 4.13 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,15F pada temperatur 800°C

Gambar 4.13 merupakan hasil SEM dan EDX pada LTO/C dengan *doping* 0.15F yang dikalsinasi pada temperatur 800°C. Gambar 4.13 (a) hasil SEM dengan perbesaran 15.000x. Aglomerasi dari partikel-partikel serbuk LTO variasi ini terlihat semakin banyak dibanding dengan variasi sebelumnya. Gambar 4.13 (b) merupakan gambar grafik hasil EDX. Hasil grafik EDX menunjukkan



unsur yang terkandung dalam sampel variasi ini terdapat unsur Ti dengan persen berat (wt%) 50,95 %, unsur O sebesar 44,54 %, unsur F sebesar 0,68 % dan unsur C dengan berat 3,82 %. Gambar 4.13 (c) merupakan persebaran tiap masing-masing unsur dari variasi ini.



Gambar 4.14 (a) Hasil SEM perbesaran 15.000x, (b) Hasil EDX dan (c) Persebaran unsur pada LTO/C doping 0,2F pada temperatur 800°C

Gambar 4.14 merupakan hasil SEM dan EDX pada LTO/C dengan *doping* 0.2F yang dikalsinasi pada temperatur 800°C. Gambar 4.14 (a) hasil SEM dengan perbesaran 15.000x, terlihat aglomerasi dari partikel semakin banyak dan perbesarannya tersebar secara tidak merata. Gambar 4.14 (b) merupakan gambar grafik hasil EDX. Hasil grafik EDX menunjukkan unsur yang terkandung dalam sampel variasi ini terdapat unsur Ti dengan persen berat (wt%) 46,81 %, unsur O

sebesar 41,95 %, unsur F sebesar 1,21 % dan unsur C dengan berat 10,04 %. Gambar 4.14 (c) merupakan persebaran tiap masing-masing unsur dari variasi ini.

Unsur yang lebih dominan dari setiap variasi sampel adalah unsur Ti dan O. Keduanya merupakan unsur utama dari  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Sementara unsur Li keberadaannya lebih sedikit bahkan tidak dapat diukur dibandingkan dengan unsur yang lainnya. Unsur Li tidak dapat terdeteksi oleh sinar X dari EDX karena Li merupakan unsur yang sangat ringan hampir mirip dengan unsur hydrogen yang juga tidak akan terdeteksi oleh EDX. Jumlah kandungan unsur karbon (C) pada setiap variasi sampel berkisar pada 3-27%. Kandungan unsur Ti sekitar 29-55%, unsur O sekitar 39-45% dan F dengan nilai sekitar 0,61-1,51%. Adanya unsur C membuktikan bahwa *coating* karbon berhasil dilakukan, dan *doping* F juga telah berhasil masuk pada struktur LTO. Untuk mengetahui lebih detail tentang persebaran unsur dan beratnya, dapat dilihat pada Tabel 4.3 berikut

Tabel 4.3 Berat Masing-Masing Unsur Yang Ada Pada Variasi LTO

<b><math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}</math> (LTO)</b>	<b>Berat Unsur / wt (%)</b>			
	<b>Ti</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>C</b>
LTO+0.1F;700°C	55.59	42.90	1.51	3.75
LTO+0.15F;700°C	31.97	40.36	0.61	27.05
LTO+0.2F;700°C	48.84	43.93	0.61	6.62
LTO+0.1F;750°C	29.54	42.04	0.99	27.44
LTO+0.15F;750°C	39.61	44.93	0.33	15.12
LTO+0.2F;750°C	43.11	45.13	1.31	10.45
LTO+0.1F;800°C	36.89	39.90	0.96	22.25
LTO+0.15F;800°C	50.95	44.54	0.68	3.82
LTO+0.2F;800°C	46.81	41.95	1.21	10.04

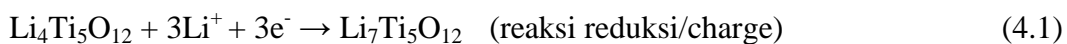
Jika dikaitkan dengan hasil XRD, hasil uji SEM pada variasi temperatur 700 dan 750°C mempunyai karakteristik yang hampir sama. Pada temperatur 700 dan 750°C intensitas dari setiap variasi dan morfologinya juga hampir mirip. Namun pada temperatur 800°C nilai intensitas semakin rendah dan partikel juga

mengalami perubahan morfologi dimana pada temperatur ini terjadi aglomerasi sehingga membuat partikel membesar.

### 4.3 Hasil Uji Performa Elektrokimia

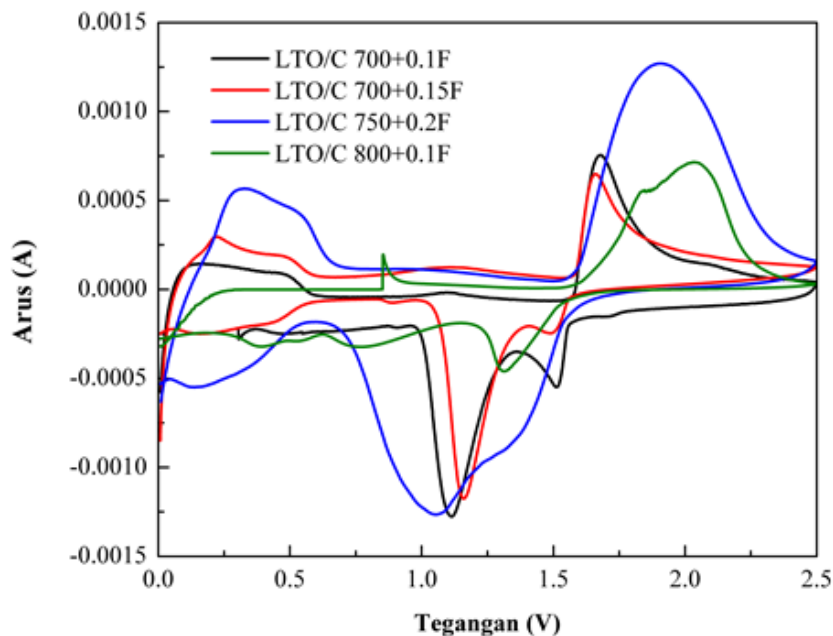
#### 4.3.1 Hasil Pengujian dan Analisis *Cyclic Voltammetry* (CV)

Pengujian CV dilakukan menggunakan alat uji CorrTest CS Studio. Pengujian CV bertujuan untuk mengetahui terjadi atau tidaknya reaksi oksidasi dan reduksi pada sel baterai. Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dapat menerima hingga 3 mol atom Li untuk membentuk  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  pada saat pengisian (*charge*). Persamaan ini reversibel setelah pengisian dan saat bahan teroksidasi kembali menjadi  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ketika pemakaian (*discharge*). Persamaan (4.1) menggambarkan reaksi reduksi dan persamaan (4.2) menggambarkan reaksi oksidasi



Bentuk kurva voltammogram pada uji CV diperoleh dari hubungan antara arus (mA) dengan tegangan (V). Respon arus merupakan hasil yang diperoleh dari proses penyapuan *scan rate* 0,1 mV/s dari nilai tegangan 0,01 V-2,5 V. Pengujian pada CV, akan menjadi salah satu parameter yang dapat digunakan untuk mengetahui prediksi kemampuan baterai saat pengujian *charge discharge* (CD).

Sembilan sampel LTO/C dengan variasi F, telah diuji CV. Dari Sembilan *cell* tersebut, terdapat empat *cell* yang dapat menghasilkan reaksi redoks. Sedangkan sampel lainnya yang telah diuji CV pula, tidak menunjukkan hasil redoks. Hal ini menandakan bahwa *cell* tersebut tidak stabil apabila diuji CD. Gambar 4.15 menunjukkan hasil kurva voltammogram pada sampel LTO/C yang telah berhasil uji CV. Sampel yang berhasil diuji CV sebagai berikut; LTO/C 700 °C dengan doping (0,1 F dan 0,15 F), LTO/C 750 °C dengan variasi doping 0,2 F, dan LTO/C 800 °C dengan variasi doping 0,1 F.



Gambar 4.15 Hasil CV LTO/C pada tiap temperature dan variasi F

Gambar 4.15 merupakan hasil kurva voltammogram yang diperoleh, *cell* baterai variasi temperatur  $700^{\circ}\text{C}$  pada variasi doping  $0,1\text{F}$  dan  $0,5\text{F}$  memiliki bentuk pasangan kurva yang serupa. *Cell* variasi temperatur  $750^{\circ}\text{C}$  pada variasi doping  $0,2\text{F}$  memiliki bentuk kurva yang melebar dan tidak tajam. Sedangkan *cell* dengan temperatur  $800^{\circ}\text{C}$  pada variasi doping  $0,1\text{F}$  juga memiliki bentuk yang tidak tajam dan melebar. Pada *cell* ini juga terdapat banyak kurva yang terjadi. Rentang tegangan  $0 - 0,5\text{V}$  telah terbentuk kurva dari respon arus yang diperoleh. Hal ini menandakan telah terjadi pergerakan ion  $\text{Li}^+$  dari  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  berubah menjadi  $\text{Li}_{8,5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Pada rentang tegangan  $1-2,5\text{V}$  terbentuk kurva voltammogram dari setiap *cell* yang berhasil di uji CV. Hal ini ditunjukkan dengan adanya reaksi perubahan struktur *spinel*  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  menjadi struktur *rock salt*  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  akibat adanya  $3\text{Li}^+$  yang bergerak. Variasi F pada temperatur  $700^{\circ}\text{C}$ , menyebabkan terjadinya penurunan bentuk kurva yang dihasilkan. Hal ini terlihat dengan bentuk CV anodik dan katodik yang menurun pada tegangan sekitar  $1,6\text{ V}$  dan  $1,2\text{ V}$  yang ditunjukkan pada Tabel 4.4 berikut

Tabel 4.4 Nilai Pengujian CV

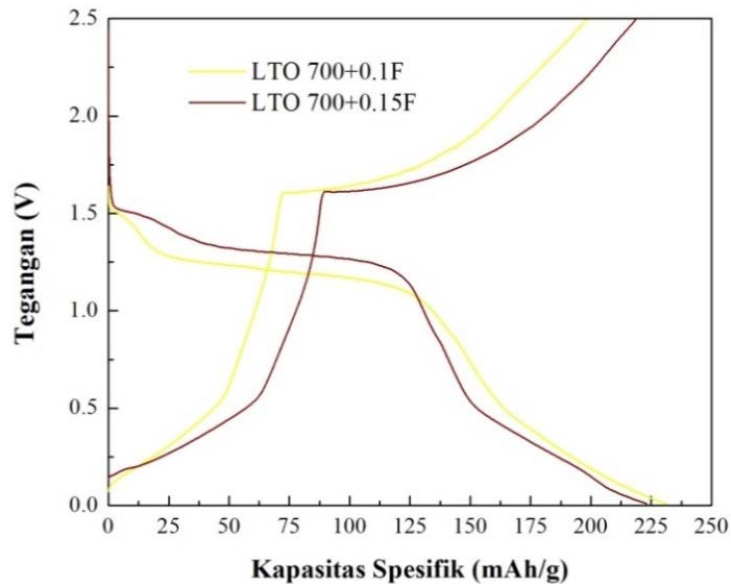
Sampel	$E_{\text{redoks}}$ (V)		$\Delta E_p$ (V)	$E^0$ (V)
	$E_{\text{pa}}$	$E_{\text{pc}}$		
LTO/C 700 °C+0,1F	1,6799	1,1132	0,56	1,39
LTO/C 700 °C+0,15F	1,6598	1,1589	0,50	1,40
LTO/C 750 °C+0,2F	1,9018	1,0521	0,85	1,48
LTO/C 800 °C+0,1F	2,0316	1,3134	0,72	1,68

Pada Tabel 4.4, diperoleh besar tegangan anodik ( $E_{\text{pa}}$ ) dan katodik ( $E_{\text{pc}}$ ) masing-masing *cell* LTO 700 °C+0,1F (1,67 V/1,11 V), LTO 700 °C+0,15F (1,65 V/1,15 V), LTO 750 °C+0,2F (1,90 V/1,05 V), dan LTO 800 °C+0,1F (2,03 V/1,31 V). Kurva voltammogram juga dapat menunjukkan besar nilai ( $\Delta E_p$ ) yang dimiliki oleh setiap *cell* baterai. Nilai  $\Delta E_p$  merupakan nilai yang menjelaskan selisih antara puncak anodik dan katodik. Berdasarkan perbedaan nilai  $\Delta E_p$  yang diperoleh, dapat dijelaskan bahwa dari keempat sampel LTO/C, sampel LTO/C 700 °C+0,15F memiliki selisih yang lebih kecil, daripada sampel lainnya. Hal ini menandakan bahwa pergerakan ion lithium lebih cepat bergerak untuk proses *charge discharge*.  $E^0$  merupakan working voltage, dimana arus yang digunakan selama proses reduksi-oksidasi berlangsung.

### 4.3.2 Hasil dan Analisis *Charge Discharge* (CD)

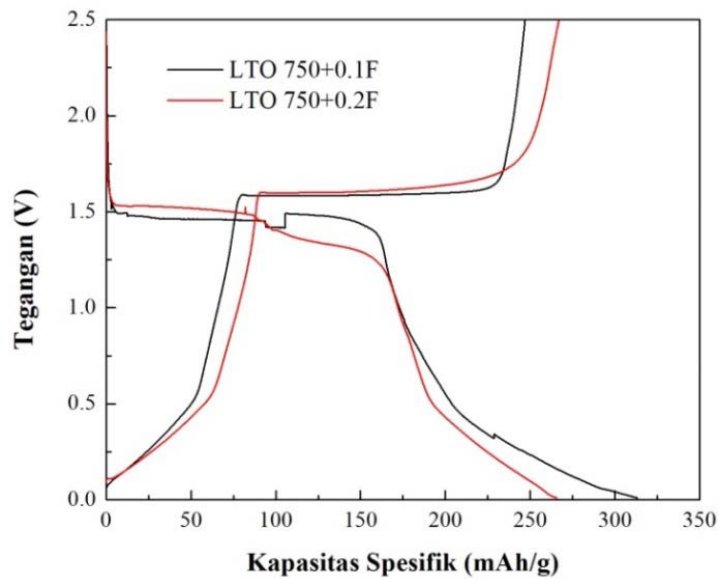
Kapasitas spesifik *charge discharge* (CD) dari sampel LTO/C dengan variasi temperatur kalsinasi 700, 750 dan 800 °C pada masing-masing (0,1, 0,15, dan 0,2F), diuji CD dengan alat *Neware Battery Testing*. *Cell* baterai diuji dengan diberikan *current rate* stabil sebesar 0,001C (0,175 mA) pada tegangan kerja 0,01 - 2,5 V sebanyak 5 *cycle*. Berdasarkan Gambar 4.25, Gambar 4.26 dan Gambar 4.27, terdapat garis yang mengarah ke bawah. Garis tersebut menunjukkan besar kapasitas saat pengosongan (*discharge*). Sedangkan garis lurus mendatar pada tegangan kerja ~1,5 merupakan garis *plateau* dari kurva CD. Garis tersebut menunjukkan kemampuan kerja dari *cell* baterai. Secara teori, semakin panjang garis *plateau*, menunjukkan semakin besar pula kemampuan kapasitas *discharge* yang dapat dihasilkan. Besar kapasitas *discharge* didasarkan karena pergerakan ion lithium yang searah dengan elektron pada sirkuit dalam dan  $e^-$  pada sirkuit

luar. Saat proses *discharge*, sebuah ion lithium berpindah dari elektroda anoda menuju ke katoda. Semakin tinggi arus yang diberikan maka semakin cepat pula elektron yang bergerak dari anoda ke katoda.



Gambar 4.16 Kapasitas spesifik *charge discharge* sampel LTO/C 700°C pada 0,1 dan 0,15F

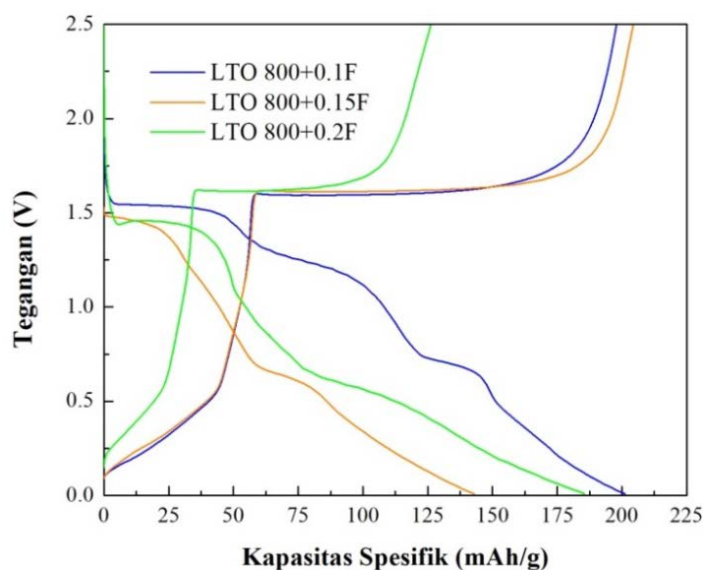
Pada Gambar 4.16, diberikan *current rate* 0,001C cycle ke-1. Kapasitas spesifik *discharge* yang dihasilkan oleh sampel LTO/C 700°C+0,1F (236,49 mAh/g) dan LTO/C 700°C+0,15F (222,66 mAh/g). Sedangkan pada variasi temperatur kalsinasi 750°C menyebabkan terjadinya perubahan pada kapasitas spesifik yang semakin besar. Pemberian *current rate* 0,001C cycle ke-1 pada LTO/C 750°C, menghasilkan kapasitas spesifik *discharge* sebesar LTO/C 750°C+0,1F (310,11 mAh/g) dan LTO/C 750°C+0,2F (265,86 mAh/g). Kapasitas *discharge* variasi ini dapat dilihat pada Gambar 4.17 berikut



Gambar 4.17 Kapasitas spesifik *charge discharge* sampel LTO/C 750°C pada 0,1 dan 0,2F

Sampel dengan penambahan 0,2F pada LTO/C 700°C dan 0,15F pada LTO/C 750°C, tidak dapat diperoleh hasil kapasitas spesifik *discharge*. Hal ini dikarenakan struktur dari LTO/C yang tidak stabil sehingga saat diberikan arus, telah terjadi perubahan struktur.

Pada *current rate* 0,001C cycle ke-1, kapasitas spesifik *discharge* yang dihasilkan oleh sampel LTO/C 800°C+0,1F (201,21 mAh/g), LTO/C 800°C+0,15F (142,87 mAh/g), dan LTO/C 800°C+0,2F (185,45 mAh/g). Berdasarkan gambar tersebut diperoleh nilai kapasitas spesifik yang besar yakni pada variasi penambahan F sebesar 0,1. Terjadi pula penurunan kapasitas spesifik *discharge* saat diberikan penambahan F sebesar 0,15 dan 0,2F. Fenomena tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.18



Gambar 4.18 Kapasitas spesifik *charge discharge* sampel LTO/C 800°C pada 0,1F, 0,15F, dan 0,2F.

Garis *plateau* yang dihasilkan pada setiap pengujian CD, menunjukkan bahwa performa cell baterai yang dihasilkan dapat digunakan untuk proses pengisian dan pengosongan. Terjadi hal serupa pada ketiga sampel variasi temperatur dengan penambahan F yang semakin banyak. Fenomena yang terjadi yaitu penurunan kapasitas *discharge*. Selain itu, berdasarkan hasil pengujian pada LTO/C 700, 750 dan 800°C, pada 0,1 F yang sama, telah terjadi penurunan kapasitas *discharge*. Hal ini disebabkan karena adanya perbedaan ukuran partikel, akibat adanya perubahan temperatur kalsinasi. Penambahan F yang menyisip dapat membantu mengurangi *size bulk* material. Sehingga, jalan ion untuk bergerak lebih pendek dan kemampuan bergerak juga lebih cepat. Namun, dikarenakan tidak semua F berhasil masuk, menyebabkan kapasitas *discharge* yang dihasilkan terjadi penurunan.

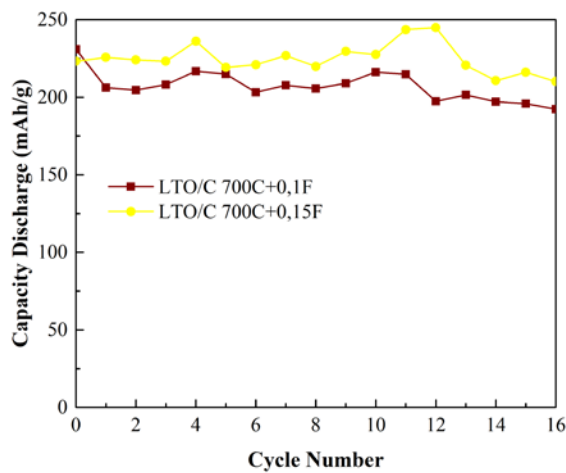
#### 4.3.2.1 Hasil dan Analisis *Charge Discharge Long Cycle Life*

Kemampuan *discharge* baterai ion lithium menjadi salah satu hal yang diperlukan untuk mengetahui performa elektrokimia. Parameter yang digunakan yakni *long cycle life*. Hal ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan *discharge* baterai ion lithium untuk digunakan berulang kali/berkelanjutan. Namun dalam penelitian ini, pengujian *long cycle life* didasarkan pada kemampuan baterai



dilakukan pengujian CD pada 5 *cycle* awal. Dapat diketahui bahwa jika *cell* pada pengujian awal mendapatkan hasil yang stabil, maka *cell* dapat diuji untuk pengujian *long cycle life*. Pada pengujian parameter ini, *cell* baterai yang memiliki performa yang baik, terjadi penurunan yang datar. Hal ini mengindikasikan bahwa baterai mampu bertahan apabila digunakan berulang kali.

Pengujian pada setiap sampel dengan temperatur 700<sup>0</sup>C dengan variasi penambahan F menunjukkan respon berupa *capacity discharge* yang dihasilkan akibatnya adanya pengujian yang berulang pada rentang tegangan 0.01 -2.5 V dengan arus 0.175 mA. Hal ini bisa dilihat pada Gambar 4.19 berikut ini



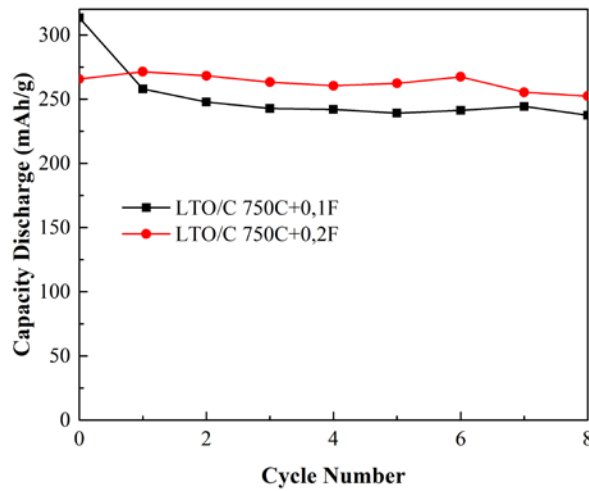
Gambar 4.19 *Cycling performance* sampel LTO/C 700<sup>0</sup>C pada variasi 0.1 dan 0.15F

Tabel 4.5 Nilai *Capacity Discharge* variasi temperatur 700<sup>0</sup>C

Sampel	<i>Capacity Discharge (mAh/g)</i>	
	Cycle 1	Cycle 16
LTO/C 700 <sup>0</sup> C+0,1F	230.94	192.31
LTO/C 700 <sup>0</sup> C+0,15F	223,18	210,15

Bedasarkan hasil yang diperoleh pada Tabel 4.5, sampel LTO/C 700<sup>0</sup>C hanya mampu dilakukan pemakaian berkelanjutan hingga 16 *cycle*. Pada penambahan 0,15F memiliki performa *long cycle life* yang lebih baik apabila dibandingkan dengan sampel dengan penambahan 0,1F. Hal ini bersesuaian dengan hasil CV yang menunjukkan bahwa sampel LTO/C 700<sup>0</sup>C+0,1F memiliki

*separation voltage* yang lebih kecil yakni sebesar 0,50 V dengan *working voltage* 1,40 V. Sedangkan LTO/C 700<sup>0</sup>C+0,15F *separation voltage* sebesar 0,56 V dengan *working voltage* 1,39 V. Selain itu, penurunan *capacity discharge* yang lebih stabil pada sampel LTO/C 700<sup>0</sup>C+0,1F juga disebabkan karena partikel yang homogen. Pengujian pada setiap sampel dengan temperatur 750 <sup>0</sup>C dengan variasi penambahan F ditunjukkan pada Gambar 4.20 berikut ini



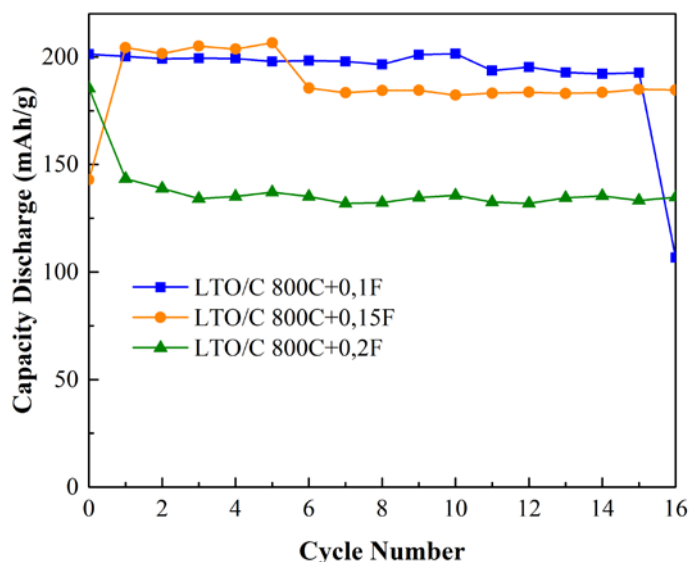
Gambar 4.20 *Cycling performance* sampel LTO/C 750 <sup>0</sup>C pada variasi 0.1 dan 0.2F

Tabel 4.6 Nilai *Capacity Discharge* variasi temperatur 750<sup>0</sup>C

Sampel	<i>Capacity Discharge (mAh/g)</i>	
	Cycle 1	Cycle 8
LTO/C 750 <sup>0</sup> C+0,1F	313.39	237.39
LTO/C 750 <sup>0</sup> C+0,2F	265.64	252.35

Bedasarkan hasil yang diperoleh pada Tabel 4.6, sampel LTO/C 750<sup>0</sup>C hanya mampu dilalukan pemakaian berkelanjutan hingga 8 *cycle*. Hal ini didasarkan pada karakter setiap sampel yang berbeda-beda dari cell sebelumnya. Perbedaan yang signifikan yang disebabkan karena semakin meningkatnya temperatur menyebabkan ukuran partikel semakin besar. Pada penambahan 0,2F memiliki performa *long cycle life* yang lebih baik apabila dibandingkan dengan sampel dengan penambahan 0,1F. Penurunan *capacity discharge* sampel LTO/C 750 <sup>0</sup>C+0.2F dari 265.64 mAh/g (cycle 1) menjadi 252.35 mAh/g (cycle 8) yang lebih stabil daripada pada sampel LTO/C 750 <sup>0</sup>C+0.1F juga disebabkan karena

partikel yang lebih homogen. Pengujian pada setiap sampel dengan temperatur  $800^{\circ}\text{C}$  dengan variasi penambahan F ditunjukkan pada Gambar 4.21 berikut



Gambar 4.21 *Cycling Performance* sampel LTO/C  $800^{\circ}\text{C}$  pada variasi 0,1, 0,15, dan 0,2F

Tabel 4.7 Nilai *Capacity Discharge* variasi temperatur  $800^{\circ}\text{C}$

Sampel	<i>Capacity Discharge (mAh/g)</i>	
	Cycle 1	Cycle 16
LTO/C $800^{\circ}\text{C}+0,1\text{F}$	201.21	106.70
LTO/C $800^{\circ}\text{C}+0,15\text{F}$	142.87	184.64
LTO/C $800^{\circ}\text{C}+0,2\text{F}$	185.45	134.69

Bedasarkan hasil pada Tabel 4.7 pengujian *cycle life* dari ketiga sampel, diketahui terjadi penurunan kapasitas di awal pada sampel penambahan 0,2F dan terjadi penurunan kapasitas pula pada *cycle* akhir dengan penambahan 0,1F. Sampel LTO/C  $800^{\circ}\text{C}$  dengan 0,15F mampu dilakukan pemakaian berkelanjutan hingga 16 *cycle* dan lebih stabil. Hal ini didasarkan pada karakter setiap sampel yang berbeda-beda dari cell sebelumnya. Penurunan *capacity discharge* yang dihasilkan disebabkan struktur LTO yang semakin jenuh, akibat adanya proses *charge discharge* selama beberapa *cycle*.

### 4.3.2 Hasil dan Analisis *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

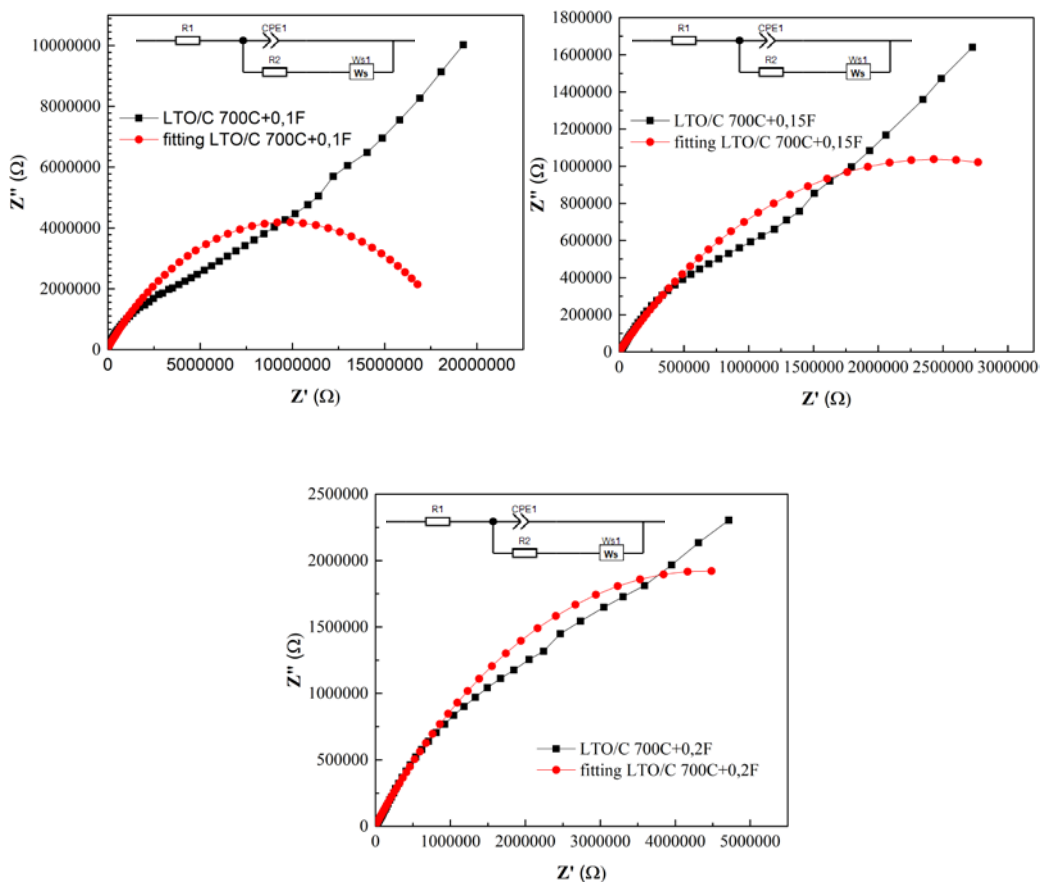
Pengujian EIS dilakukan untuk mendeteksi besar nilai impedansi yang berkaitan dengan perpindahan muatan dan konduktivitas pada setiap sel baterai. Selain itu, hasil EIS juga dapat digunakan untuk mengkonfirmasi dari hasil *cycle voltammetry* dan *charge discharge* pada pengujian sebelumnya. Pengujian EIS dilakukan dengan memberikan range frekuensi dari rendah (0,01 Hz- 100.000 Hz). Kemudian arus massa dalam elektrolit dipengaruhi oleh besaran frekuensi, dimana terdapat *control kinetic* yang sangat dominan pada frekuensi tinggi. Sedangkan pada fekuensi rendah, arus akan dipengaruhi oleh transfer massa.

Hasil *nyquist* plot EIS, merupakan gabungan bentuk kurva setengah lingkaran dan garis miring pada frekuensi rendah. Bentuk tersebut tersusun dari beberapa komponen. Pada *range* frekuensi tinggi bersesuaian dengan  $R_s$  (*solution resistance* ( $R_1$ )) yang menunjukkan adanya resistansi elektrolit dan kontak antara elektroda. Bentuk setengah lingkaran (*semicircle*) pada rentang frekuensi tinggi hingga frekuensi menengah menunjukkan *charge transfer resistance* ( $R_{ct}$ ) atau ( $R_2$ ) pada permukaan elektroda. Sedangkan garis miring/*slope line* ( $Z_w$ ) atau ( $Ws_1$ ) merupakan *warbug factor* yang menyatakan kemampuan ion  $Li^+$  untuk berdifusi saat proses pengisian dan pengosongan. Beberapa komponen pada plot *nyquist* seperti nilai  $R_s$  berhubungan dengan resistansi larutan elektrolit  $LiPF_6$  dan *resistance contact electric* yang terbentuk antara elektroda dan elektrolit. Semakin kecil nilai  $R_s$  maka kemampuan ion  $Li^+$  untuk bergerak juga semakin cepat. Untuk mengetahui nilai resistansi dari setiap sampel dapat dilihat pada Tabel 4.8 berikut.

Tabel 4.8 Nilai EIS varisai F pada setiap sampel baterai berdasarkan hasil *fitting*

Sampel	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )
LTO/C 700 °C+0,1F	6138,8	$5,2234 \times 10^6$
LTO/C 700 °C+0,15F	1578,4	$8,4472 \times 10^5$
LTO/C 700 °C+0,2F	1575,3	$1,4933 \times 10^6$
LTO/C 750 °C+0,1F	13,549	628,72
LTO/C 750 °C+0,15F	23,816	864,18
LTO/C 750 °C+0,2F	38,809	224,89
LTO/C 800 °C+0,1F	17,512	140,27
LTO/C 800 °C+0,15F	26,938	134,95
LTO/C 800 °C+0,2F	17,166	1404

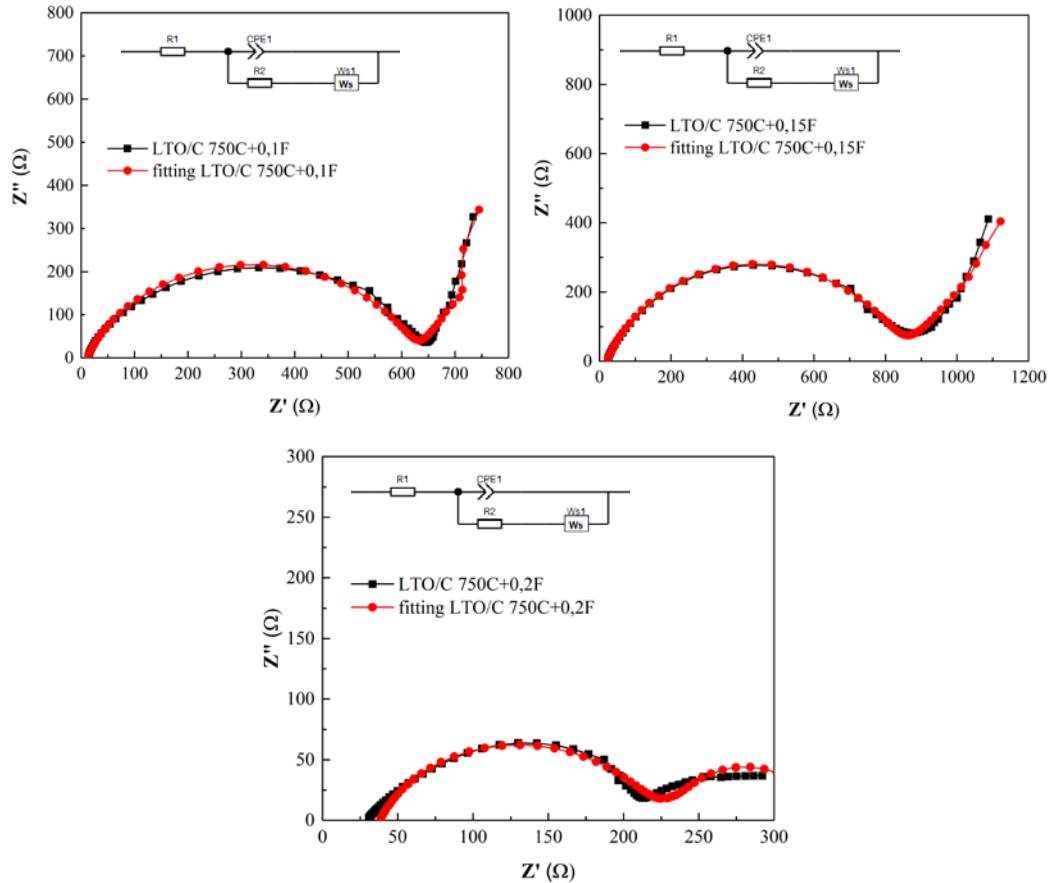
Pada Tabel 4.8, besar nilai  $R_{ct}$  yang diperoleh, menunjukkan adanya resistansi elektrolit dan kontak antara elektroda. Hal ini mempengaruhi nilai *charge discharge*. Semakin besar nilai  $R_{ct}$  maka semakin besar pula hambatan internal yang diperoleh dan sebaliknya. Plot *nyquist* variasi F pada setiap *cell* baterai dengan variasi temperatur kalsinasi yang berbeda-beda ditampilkan pada gambar Gambar 4.22 (*Nyquist plot* pada varisai F pada sampel LTO/C 700°C), Gambar 4.23 (*Nyquist plot* pada varisai F pada sampel LTO/C 750°C) dan Gambar 4.24 (*Nyquist plot* pada varisai F pada sampel LTO/C 800°C ) berikut ini.



Gambar 4.22 *Nyquist plot* pada varisai F pada sampel LTO/C 700°C

Gambar 4.22 menunjukkan *nyquist plot* LTO/C variasi F pada temperatur kalsinasi 700°C. Pada sampel LTO/C 700°C, menunjukkan bentuk yang serupa. Bentuk *semicircle* yang tidak sempurna dan terbentuk  $Z_w$  pada frekuensi yang tinggi. Berdasarkan ketiga sampel hambatan internal yang lebih kecil yaitu pada

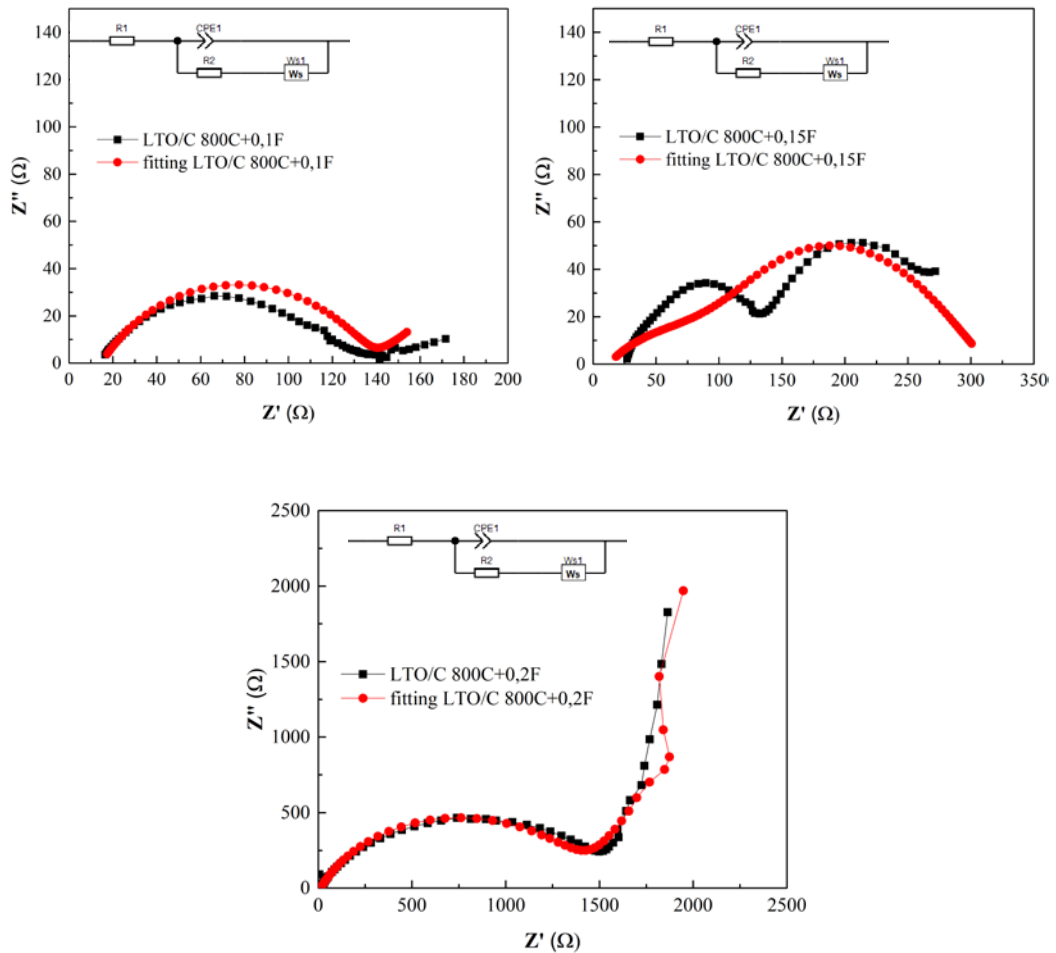
sampel LTO/C 700<sup>0</sup>C+0,15F. Varisai 0,15F yang diberikan pada LTO/C 700<sup>0</sup>C, mampu menurunkan nilai  $R_{ct}$ . *Nyquist plot* pada varisai F pada sampel LTO/C 750<sup>0</sup>C ditunjukkan pada Gambar 4.23 berikut.



Gambar 4.23 *Nyquist plot* pada varisai F pada sampel LTO/C 750<sup>0</sup>C

Gambar 4.23 merupakan *nyquist plot* pada varisai F pada sampel LTO/C 750<sup>0</sup>C. Pada sampel LTO/C 750<sup>0</sup>C, menunjukkan bentuk yang serupa dan sempurna. Pada variasi LTO/C 750<sup>0</sup>C, nilai  $R_{ct}$  yang terkecil pada sampel LTO/C 750<sup>0</sup>C+0,2F. Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak unsur F yang ditambahkan pada LTO, dapat menurunkan hambatan internal dari sampel. Unsur F yang memiliki jari-jari ionik yang kecil menggantikan posisi O. Sehingga ukuran bulk material juga semakin kecil. Pada frekuensi rendah, dari ketiga sampel terdapat slope line yang menunjukkan adanya proses pergerakan ion lithium. Hal ini menunjukkan bahwa sampel tersebut seharusnya dapat dilakukan pengujian

CD untuk mengetahui kemampuan performa elektrokimia. Hasil *Nyquist plot* pada varisai F pada sampel LTO/C 800°C ditunjukkan pada Gambar 4.24 berikut



Gambar 4.24 *Nyquist plot* pada varisai F pada sampel LTO/C 800°C

Gambar 4.24 *nyquist plot* pada varisai F pada sampel LTO/C 800°C. Pada sampel LTO/C 800°C+0,15F, memiliki hambatan internal yang ganda. Hambatan ganda yang terbentuk menunjukkan bahwa dalam cell baterai terjadi dua kali respon. Bentuk semicircle pertama menunjukkan adanya fenomena resistensi permukaan yang timbulkan akibat diberikan range frekuensi. Sedangkan pada bentuk semicircle yang kedua, menunjukkan adanya fenomena *charge-transfer* dari LTO sebagai anoda dan Li metal sebagai katoda. Kemudian pada frekuensi rendah, terdapat slope line yang rendah. Namun hal ini telah cukup menjelaskan bahwa pada sampel dengan  $R_{ct}$  ganda dapat pula dilakukan uji CD pada pengujian

sebelumnya. Pada variasi LTO/C 800°C, nilai  $R_{ct}$  yang terkecil pada sampel LTO/C 800°C+0,1F. Terjadinya perbedaan nilai hambatan disebabkan karena ketidakstabilan struktur yang diperoleh.



## **BAB 5**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

1. Hasil XRD dengan adanya doping F pada  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  membuat pergeseran peak menuju ke arah derajat yang lebih rendah sehingga membuat ukuran partikel menjadi mengecil. Nilai lattice parameter dan ukuran kristal menurun sehingga dapat meningkatkan laju ion karena jarak antar ion juga menjadi lebih kecil untuk dapat berdifusi dengan baik. Hal ini mampu meningkatkan performa anoda baterai. Hasil uji CV didapatkan pola puncak yang tajam pada variasi LTO  $700^\circ\text{C}$  *doping* 0,15F dengan nilai tegangan anodik sebesar 1,6598 V dan tegangan katodik sebesar 1,1589 V. CD didapatkan hasil nilai spesifik discharge capacity sebesar  $310,11 \text{ mAhg}^{-1}$  pada variasi  $750^\circ\text{C}$  *doping* 0,1F. Uji EIS didapatkan hasil optimum pada LTO/C  $750^\circ\text{C}$  *doping* 0,1F dengan nilai resistansi elektrolit dan kontak antar elektroda ( $R_s$ ) terkecil sebesar  $13,809 \Omega$  dan *charge transfer resistance*  $R_{ct}$  sebesar  $628,72 \Omega$ .
2. Temperatur  $700^\circ\text{C}$  mampu menghasilkan performa yang paling stabil terbukti dengan berhasilnya hasil uji CV, EIS dan CD yang tetap menunjukkan tren. Temperatur  $750^\circ\text{C}$  merupakan temperatur optimum, karena pada temperatur ini morfologi partikel tersebar secara homogen. Namun pada temperatur  $800^\circ\text{C}$  terjadi aglomerasi. Aglomerasi membuat partikel membesar, sehingga lattice parameter juga meningkat dan jarak antar ion juga semakin jauh, akibatnya laju difusi juga tidak bisa cepat. Pada variasi temperatur  $800^\circ\text{C}$  hasil performa elektrokimia tidak maksimal.

#### **5.2 Saran**

1. Temperatur kalsinasi yang digunakan tidak lebih dari  $750^\circ\text{C}$ , agar fasa impuritas tidak terbentuk.
2. Material yang telah dilakukan proses *assembling*, harus segera dilakukan pengujian CV, CD, dan EIS
3. Pengujian EDX dilakukan dengan perbesaran rendah seperti 100, agar dapat mengetahui persebaran secara lebih luas.

*(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)*

## Daftar Pustaka

- Babu. B. Vikram, Babu. K. Vijaya, Aregai. G. Tewodros, Devi. L. Seeta, Latha. B. Madhavi, Reddi. M. Sushma, Samantha. K, Veeraiah. V, (2018), "Structural And Electrical Properties Of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode Material For Lithium-Ion Batteries", *Result in Physics*, Vol. 9, hal 284-289.
- Chen. Yuan, Qian. Chen, Zhang. Pengfei, Zhao. Rongfang, Lu. Junjie, Chen. Ming, (2018), "Fluoride Doping  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanosheets As Anode Materials For Enhanced Rate Performance Of Lithium-Ion Batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 815, hal. 123-129
- Cullity, B. D., (1956), "Elements of X-Rays Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company.
- C.Q. Feng, L.Li,Z.P.Guo, D.Q. Shi, R.Zeng, X.J Zhu, (2009), "Synthesis And Properties Of Li-Ti-O Spinel", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 478, Issues 1-2, hal. 767-770.
- Fadhel. A, (2009), *Lithium Bis (Oxalato) Borate Based Electrolyte for Lithium Ion Cells*. North Carolina
- Fujiati. Heryani, (2018), *Pengaruh Suhu Kalsinasi Terhadap Struktur, Morfologi Dan Sifat Magnet Barium Heksaferit Dengan Doping Nikel Dan Cobalt*, Tesis Megister, Universitas Sumatera Utara, Medan
- Gritzner. G, (1993), *Symbol and Definition in Electrochemical Engineering*. Austria: Pure & Application Chemical.
- Gorrasi. Giuliana, Sorrentino. Andrea, (2015), "Mechanical Milling As A Technology To Produce Structural And Functional Bio-Nanocomposites", *Green Chemistry*, Vol. 17, Issue 5, hal. 2610-2625
- Higuchi. H, Matsushita. K, Ezoe. M, Shinomura. T, (1995), US Patent 5, 385, 777
- Huang. Yudai, Qi. Yanling, Jia. Dianzeng, Wang. Xingchao, Guo. Zaiping, Cho. Won Il, (2012), "Synthesis And Electrochemical Properties Of Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Cl}_x$  Anode Materials For Lithium-Ion Batteries", *J. Solid State Electrochem*, Vol. 16, Issue 5, hal. 2011–2016.
- Ji. Shuangze, Zhang. Junying, Wang. Wenwen, Huang. Yan, Feng. Zerong, Zhang. Zhongtai, Tang. Zilong, (2010), "Preparation and effects of Mg-doping on the electrochemical properties of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode material for lithium ion battery", *Materials Chemistry and Physics*, Vol 123, Issues 2-3, Pages 510-515

- Jun, Y.K. (2010), "Plasma Modified Polyethylene Separator Membrane for Lithium Ion Polymer Battery", Lithium Ion Battery. In Tech: China.
- Kamarlzaman, N dan Jaafar M, (2012), "Synthesis and Stoichiometric Analysis of a Li-Ion Battery Cathode Material", Book Chapter, Stoichiometry and Material Science, Universiti Teknologi MARA, Shah Alam, Selangor, Malaysia
- Kataoka. Kunimitsu, Takahashi, Yasuhiko, Kijima. Norihito, Akimoto. Junji, Ohshima. Ken-ichi, (2008), "Single Crystal Growth And Structure Refinement Of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ", *J Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69, hal. 1454-1456.
- Kataoka. Kunimitsu, Takahashi, Yasuhiko, Kijima. Norihito, Hayakawa. Hiroshi, Junji, Ohshima. Ken-ichi, (2009), "A single-crystal study of the electrochemically Li-ion intercalated spinel-type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 180, hal. 631-635.
- Kingo Ariyoshi, Ryoji Yamato, Tsutomu Ohzuku, (2005), "Zero-Strain Insertion Mechanism Of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  For Advanced Lithium-Ion (Shuttlecock) Batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, hal. 1125-1129.
- Maghfiroh. Amalia M, (2018), *Analisis Pengaruh Waktu Pembakaran Gas Asetilen dan Waktu Milling Terhadap Hasil Sintesis dan Performa Elektrokimia Anoda Baterai dari Material  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$* , Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Noerochim. Lukman, M. Amalia, Widyastuti, Susanti. Diah, Prihandoko. Bambang, (2019), 'High electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  synthesized by ball milling and direct flaming of acetylene gas as anode for lithium-ion battery', Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature.
- Noerochim. Lukman, Fikry. Rais, Nurdiansah. Haniffudin, Purwaningsih. Hariyati, Subhan. Ahmad, Triwibowo. Joko, Prihandoko. Bambang, (2018), 'Synthesis of Dual-Phase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-TiO}_2$  Nanowires as Anode for Lithium-Ion Battery', Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature.
- Priyono. Slamet, (2013), *Sintesis Serbuk  $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$  yang Didoping Atom Al dan Na untuk Anoda Baterai Ion Lithium*, Tesis, Universitas Indonesia, Jakarta.
- Qi. Yanling, Huang. Yudai, Jia. Dianzeng, Bao. Shu-Juan, Guo. Z.P, (2009), "Preparation And Characterization Of Novel Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Xbrx}$  Anode Materials", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, Issue 21, hal. 4772-4776.

- Sari. Tri Mala, (2015), *Pengaruh Komposisi dan Ketebalan Katoda  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Lithium Mangan Oksida) Pada Kapasitas Baterai Ion Lithium*, Final Project, Universitas Sumatera Utara, Medan.
- S. Xu, Wang. Y, Ben. L, Lyu. Y, Song. N, Yang. Z, Li. Y, Mu. L, H.-T. Yang, L. Gu, Y.- S. Hu, H. Li, Z.-H. Cheng, L. Chen, X. Huang, (2015), *Advanced Energy Materials*. 5 (22) 1501156.
- Vijayakumar. Murugesan, Kerisit. Sebastien, Rosso. Kevin M, Burton. Sarah, Sears. Jesse A, Yang. Zhenguang, Graff. Gordon L, Liu. William J, Hu. Jianzhi, (2011), "Lithium Diffusion In  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  At High Temperatures", *Power Sources*, Vol. 196, hal. 2211-2220.
- Wang, L, Liang, G.C, Ou, X.Q, Zhi, X.K, Zhang, J.P., dan Cui, J.Y, (2009), "Effect of Synthesis Temperature on The Properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Composites Prepared by Carbothermal Reduction", *Journal of Power Sources* 189, pp 423–428
- Wu. Hongbin, Chang. Sha, Liu.Xiuling, Yu. Liqiu, Wang. Guiling, Cao. Dianxue, Zhang. Yiming, Yang. Baofeng, She. Peiliang, (2013), "Sr-Doped as The Anode Material for Lithium-Ion Batteries", *Solid State Ionics* Vol 232, pages 13-18.
- Yuan. Tao, Yu. Xing, Cai. Rui, Zhou. Yingke, Shao. Zhongping, (2010), "Synthesis Of Pristine And Carbon-Coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  And Their Low Temperature Electrochemical Performance", *Power Sources* 195,49997-5004
- Zhang. Zhenwei, Cao. Liyun, Huang. Jianfeng, Wang. Dunqiang, Meng. Yan, Cai. Yingjun, (2013), "Temperature Effect on Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as Anode Materials for Lithium Ion Batteries", *Electrochimica Acta* 88, 443-446
- Zhao. Zhen, Xu. Yunlong, Ji. Mandi, Zhang. Huang, (2013), "Synthesis And Electrochemical Performance Of F Doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  For Lithium-Ion Batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 109, hal. 645–650.

*(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)*

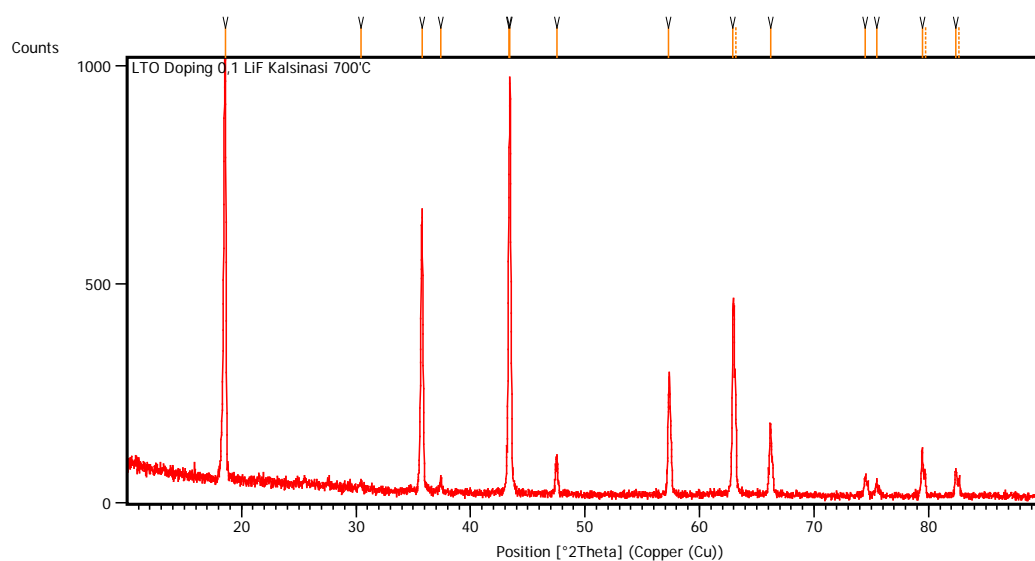
## LAMPIRAN

### 1. Pengujian XRD

Data setting alat yang digunakan dalam melakukan penelitian adalah sebagai berikut:

Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	10.0084
End Position [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	89.9764
Step Size [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [ $^{\circ}$ ]	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-273.15
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [ $\text{\AA}$ ]	1.54060
K-Alpha2 [ $\text{\AA}$ ]	1.54443
K-Beta [ $\text{\AA}$ ]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

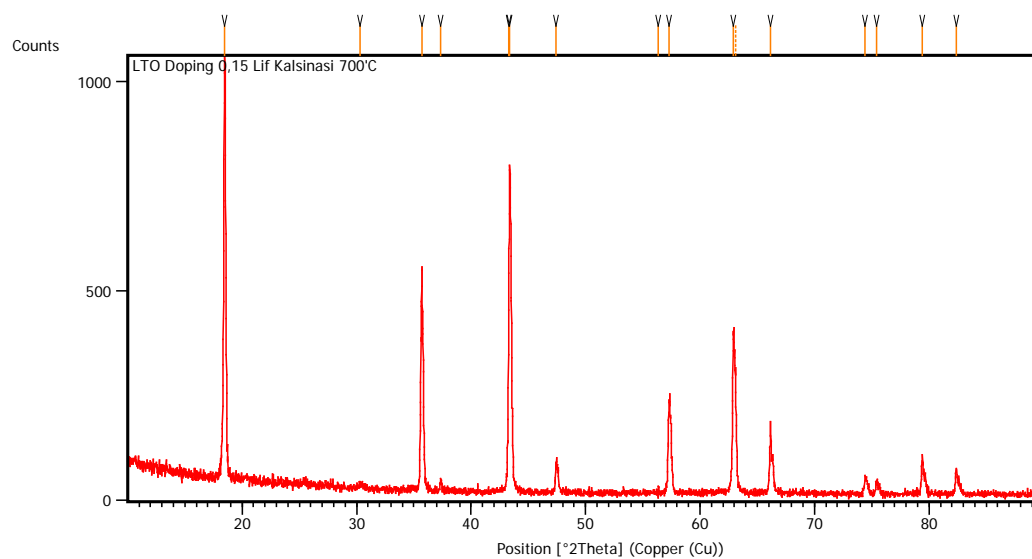
## LTO/C + 0.1F, 700°C



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.5973	898.47	0.2175	4.77123	95.23
30.4202	15.62	0.2676	2.93847	1.66
35.7883	643.68	0.1673	2.50907	68.22
37.4042	31.44	0.1004	2.40431	3.33
43.3254	614.98	0.1020	2.08673	65.18
43.4515	943.48	0.1004	2.08269	100.00
47.5629	85.39	0.1338	1.91181	9.05
57.3218	229.79	0.2342	1.60738	24.36
62.9133	388.84	0.1224	1.47608	41.21
63.1707	201.99	0.1224	1.47434	21.41
66.1998	155.55	0.1020	1.41054	16.49
74.4812	42.16	0.2040	1.27288	4.47
75.4632	32.39	0.1632	1.25873	3.43
79.4448	108.77	0.1020	1.20535	11.53
79.7138	54.56	0.1224	1.20494	5.78
82.3609	57.70	0.1428	1.16990	6.12
82.6868	40.23	0.1224	1.16901	4.26

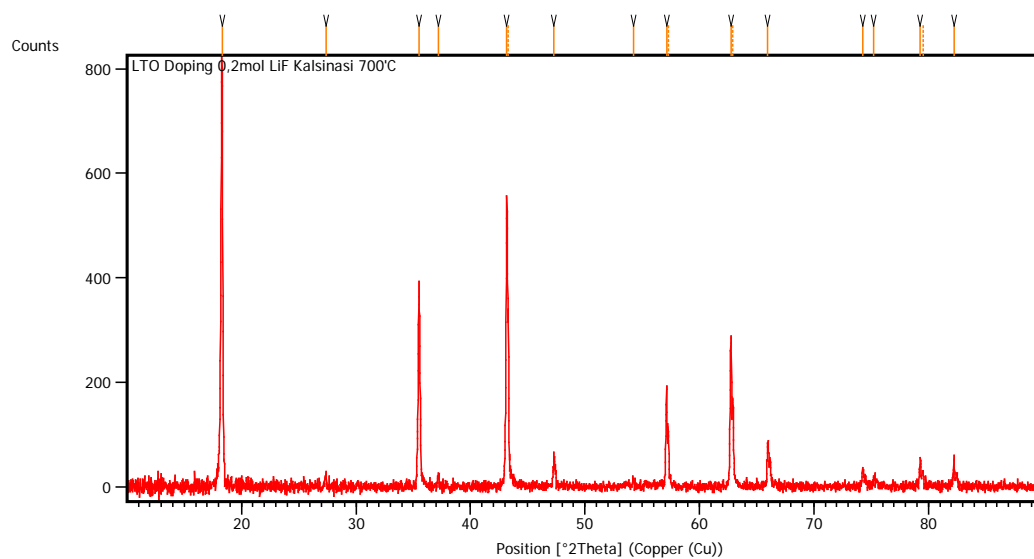


## LTO/C + 0.15F, 700°C



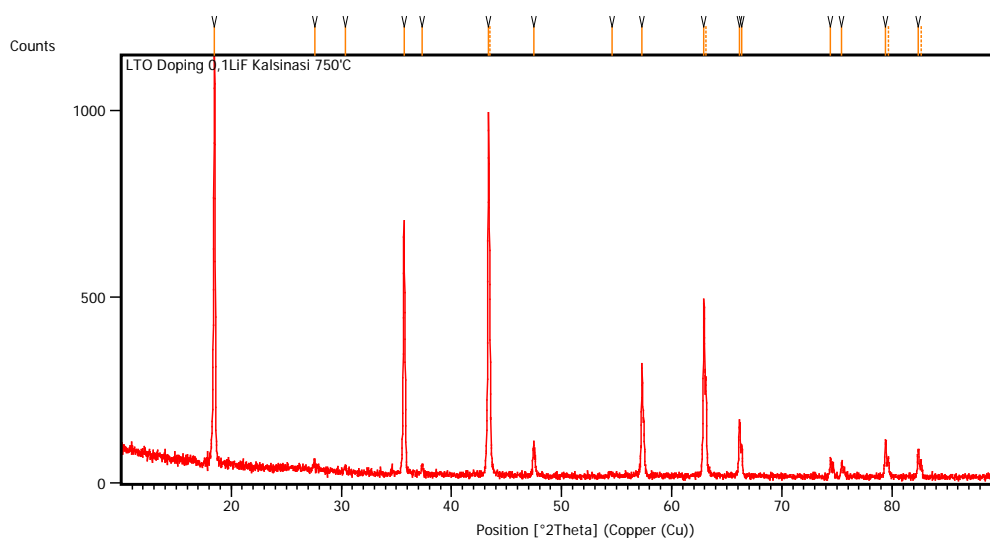
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.4761	975.93	0.1506	4.80224	100.00
30.3283	9.06	0.5353	2.94717	0.93
35.7022	502.60	0.1506	2.51493	51.50
37.3654	22.77	0.1338	2.40672	2.33
43.2876	490.68	0.0816	2.08846	50.28
43.3802	780.19	0.0669	2.08595	79.94
47.4436	69.22	0.1673	1.91634	7.09
56.3683	17.26	0.0612	1.63093	1.77
57.2959	204.62	0.1673	1.60804	20.97
62.9001	372.56	0.1428	1.47636	38.18
63.0865	286.74	0.1224	1.47611	29.38
66.1540	166.30	0.0816	1.41141	17.04
74.4190	45.36	0.1224	1.27379	4.65
75.4252	27.63	0.2040	1.25927	2.83
79.4170	89.03	0.1632	1.20570	9.12
82.3803	55.03	0.1224	1.16967	5.64

## LTO/C + 0.2F, 700°C



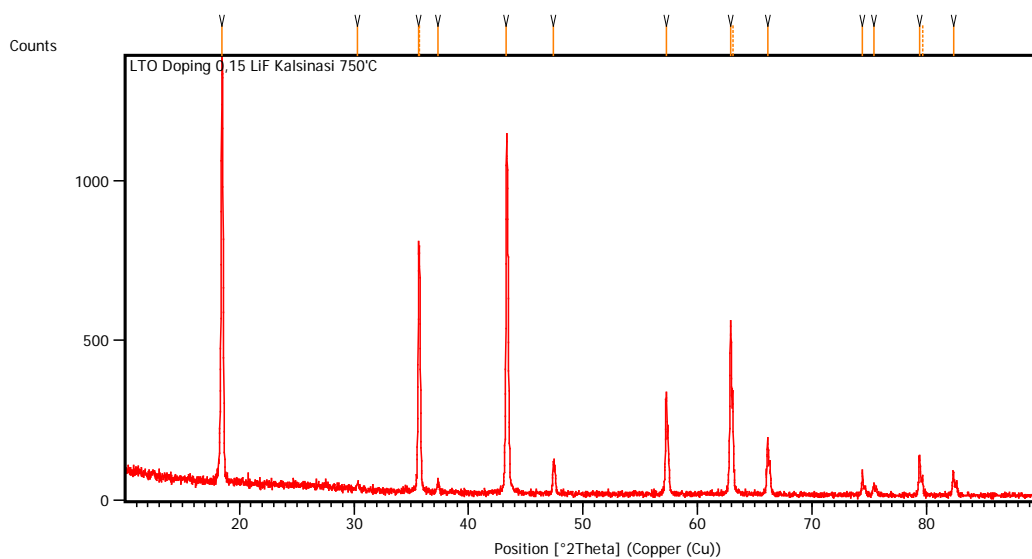
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.3145	786.83	0.1338	4.84425	100.00
27.3626	21.34	0.1004	3.25949	2.71
35.5088	393.38	0.1506	2.52818	50.00
37.2008	23.31	0.1338	2.41699	2.96
43.1727	554.24	0.1428	2.09376	70.44
43.3143	305.39	0.0816	2.09242	38.81
47.2862	53.94	0.1632	1.92076	6.86
54.2291	12.84	0.2448	1.69010	1.63
57.1426	193.39	0.1224	1.61066	24.58
57.2886	97.61	0.1020	1.61089	12.41
62.7622	284.46	0.1632	1.47927	36.15
62.9145	165.27	0.0816	1.47973	21.00
65.9786	84.82	0.1224	1.41474	10.78
74.2731	33.57	0.1224	1.27593	4.27
75.2356	14.57	0.4080	1.26198	1.85
79.2859	56.21	0.1020	1.20736	7.14
79.5249	26.69	0.1224	1.20733	3.39
82.2407	60.60	0.0612	1.17130	7.70

## LTO/C + 0.1F, 750°C



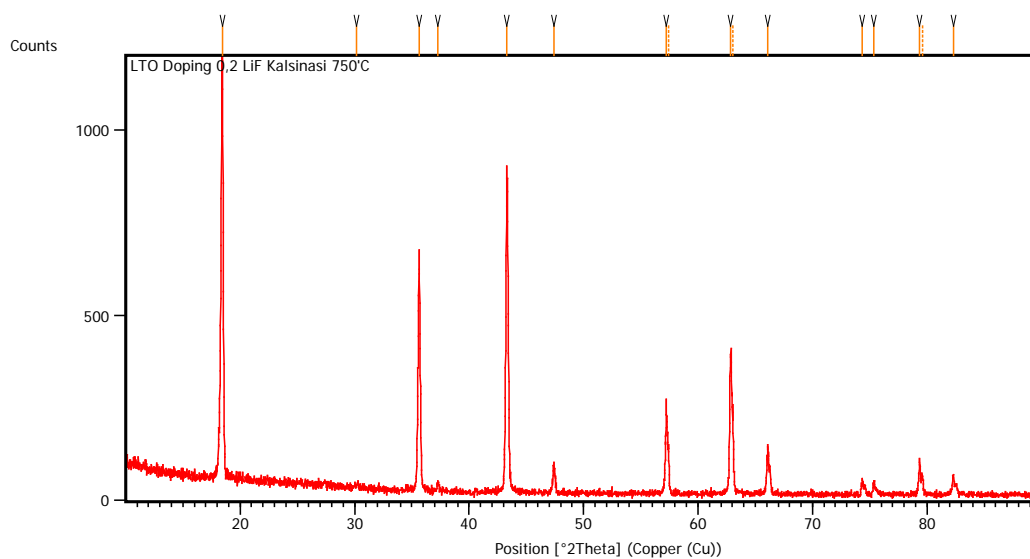
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.4841	1106.46	0.1506	4.80019	100.00
27.5983	11.69	0.4015	3.23218	1.06
30.3638	13.19	0.2342	2.94381	1.19
35.6839	657.99	0.1004	2.51618	59.47
37.3249	26.48	0.1673	2.40924	2.39
43.3636	929.77	0.1428	2.08498	84.03
43.4673	588.55	0.0816	2.08541	53.19
47.4539	80.24	0.2448	1.91437	7.25
54.5758	5.16	0.9792	1.68018	0.47
57.3154	295.54	0.0816	1.60621	26.71
62.9246	474.10	0.1428	1.47584	42.85
63.1325	228.82	0.1224	1.47514	20.68
66.1284	132.15	0.1020	1.41189	11.94
66.3809	82.69	0.1224	1.40713	7.47
74.4324	48.04	0.1428	1.27359	4.34
75.4507	41.11	0.1224	1.25891	3.72
79.4088	90.95	0.1632	1.20580	8.22
79.6819	47.65	0.1224	1.20534	4.31
82.3809	71.63	0.1224	1.16966	6.47
82.6615	38.16	0.1224	1.16930	3.45

## LTO/C + 0.15F, 750°C



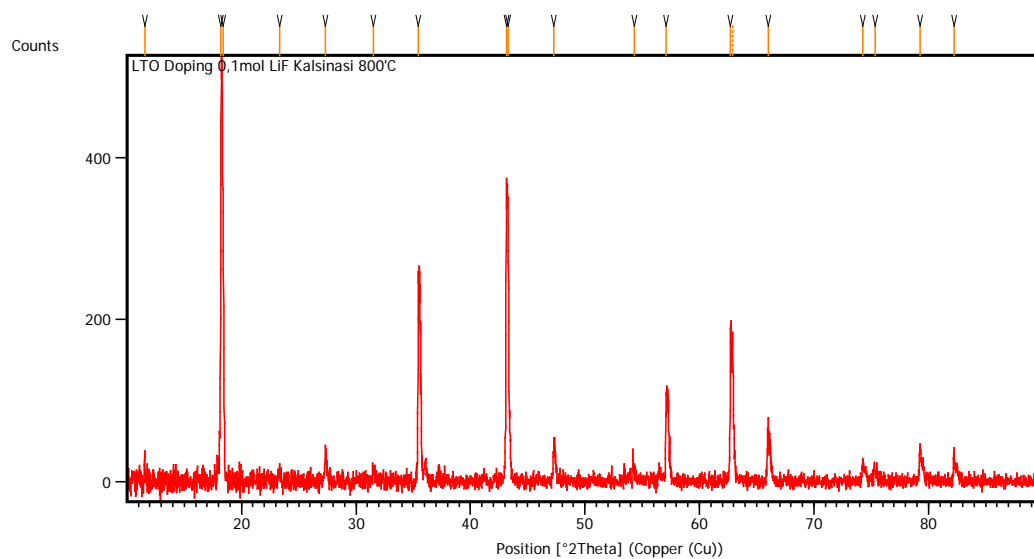
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.4571	1272.22	0.1506	4.80716	100.00
30.3184	19.68	0.2676	2.94812	1.55
35.6580	773.75	0.1020	2.51586	60.82
35.7382	723.90	0.0816	2.51664	56.90
37.3245	35.24	0.1632	2.40727	2.77
43.3145	1046.02	0.1224	2.08723	82.22
47.4063	91.40	0.1224	1.91618	7.18
57.2824	316.99	0.1224	1.60706	24.92
62.9106	543.08	0.1224	1.47614	42.69
63.0843	319.24	0.1020	1.47615	25.09
66.1405	159.38	0.1224	1.41166	12.53
74.4070	77.41	0.0816	1.27396	6.08
75.4121	36.34	0.1224	1.25946	2.86
79.3809	112.37	0.1224	1.20616	8.83
79.6705	54.26	0.1224	1.20549	4.27
82.3668	70.89	0.1020	1.16983	5.57

### LTO/C + 0.2F, 750°C



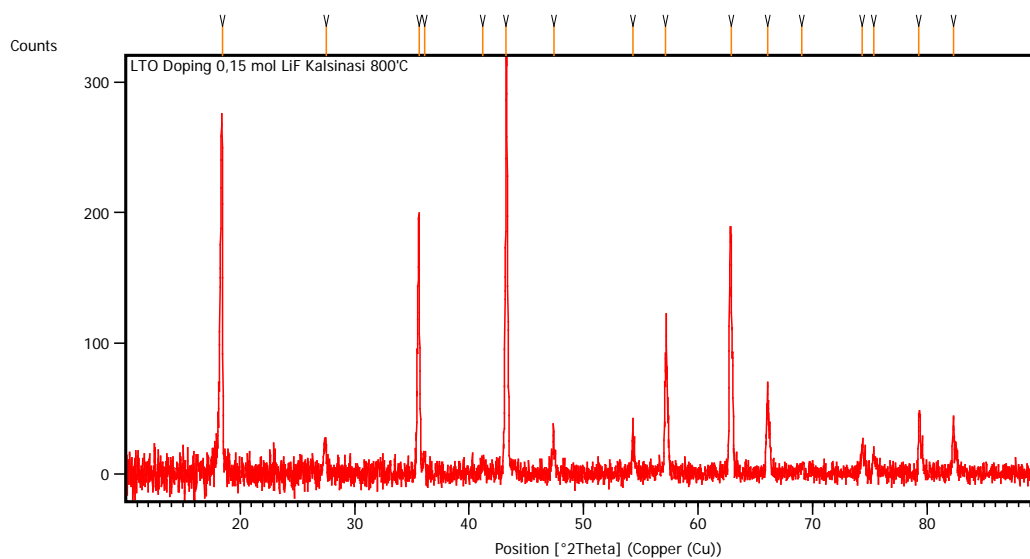
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.4511	1137.60	0.1673	4.80869	100.00
30.1957	9.65	0.4015	2.95981	0.85
35.6589	650.01	0.1338	2.51788	57.14
37.2718	24.21	0.1673	2.41255	2.13
43.3132	843.18	0.1840	2.08902	74.12
47.4094	74.84	0.2007	1.91764	6.58
57.2349	254.13	0.0816	1.60828	22.34
57.4353	117.15	0.0816	1.60712	10.30
62.8144	345.41	0.1632	1.47817	30.36
63.0474	202.80	0.1224	1.47693	17.83
66.0794	117.80	0.1632	1.41282	10.36
74.3534	38.12	0.2040	1.27475	3.35
75.3671	31.81	0.1224	1.26010	2.80
79.3498	96.81	0.1224	1.20655	8.51
79.6104	45.12	0.1632	1.20625	3.97
82.3089	56.63	0.1428	1.17051	4.98

## LTO/C + 0.1F, 800°C



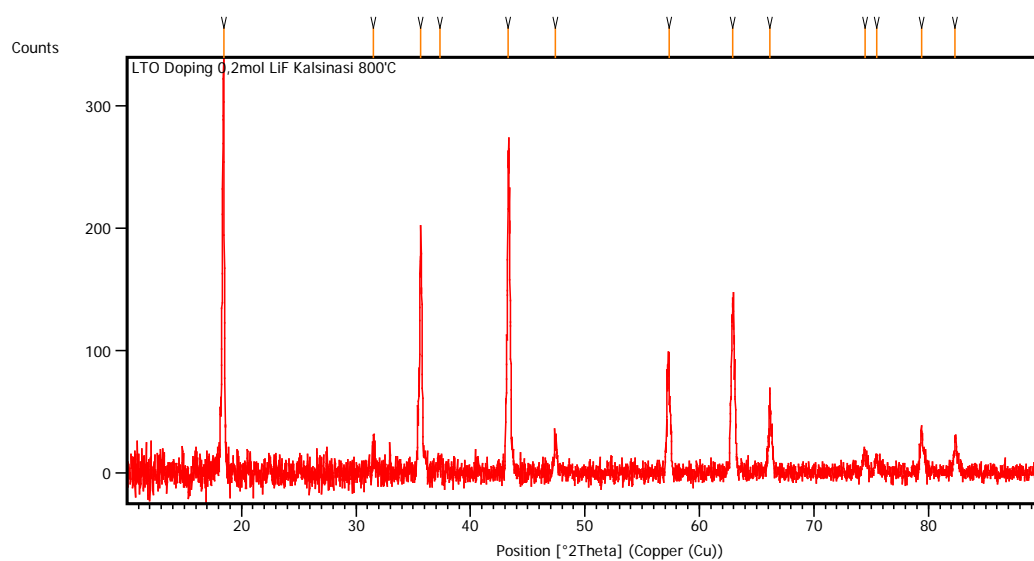
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
11.5451	32.97	0.1004	7.66496	7.14
18.2237	461.83	0.1338	4.86818	100.00
18.4099	278.65	0.1004	4.81935	60.34
23.3458	12.43	0.2007	3.81040	2.69
27.3537	34.79	0.1338	3.26053	7.53
31.5324	15.58	0.2007	2.83733	3.37
35.4581	260.21	0.0669	2.53168	56.34
43.1293	336.05	0.0816	2.09576	72.76
43.2629	350.28	0.1171	2.09133	75.85
47.2856	41.13	0.2007	1.92238	8.91
54.2891	13.50	0.4015	1.68977	2.92
57.0964	106.96	0.1004	1.61318	23.16
62.7159	181.90	0.1224	1.48025	39.39
62.9083	169.82	0.0816	1.47986	36.77
65.9892	62.96	0.1020	1.41453	13.63
74.2752	25.52	0.1428	1.27590	5.52
75.3761	9.39	0.2448	1.25997	2.03
79.2725	43.64	0.1224	1.20753	9.45
82.2356	32.91	0.1224	1.17136	7.13

## LTO/C + 0.15F, 800°C



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.4384	253.55	0.1506	4.81199	78.64
27.5032	21.59	0.2342	3.24314	6.69
35.6187	202.13	0.0502	2.52063	62.69
36.1461	13.57	0.2007	2.48505	4.21
41.1905	8.25	0.4015	2.19163	2.56
43.2492	322.41	0.1004	2.09196	100.00
47.3913	23.39	0.2007	1.91834	7.25
54.2869	31.50	0.1673	1.68984	9.77
57.1849	86.03	0.2342	1.61090	26.68
62.8732	185.46	0.0836	1.47815	57.52
66.0638	61.34	0.2007	1.41429	19.03
69.0477	6.00	0.4015	1.36028	1.86
74.3481	21.50	0.1004	1.27588	6.67
75.3184	15.92	0.3346	1.26184	4.94
79.3023	45.88	0.1224	1.20715	14.23
82.3038	38.33	0.1338	1.17153	11.89

## LTO/C + 0.2F, 800°C

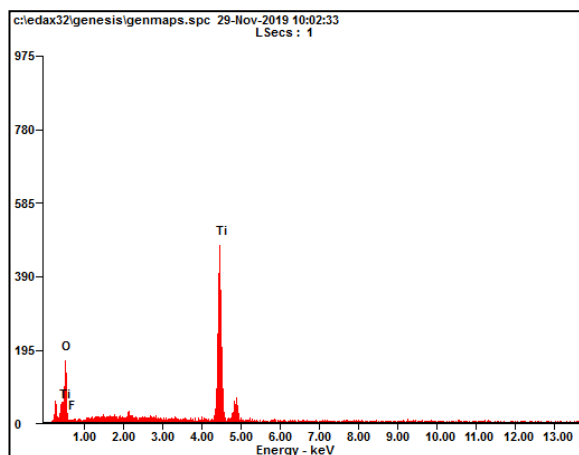


Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.4447	336.13	0.1171	4.81036	100.00
31.5463	18.21	0.2007	2.83611	5.42
35.6662	179.69	0.2007	2.51738	53.46
37.3462	6.00	0.4015	2.40791	1.79
43.3207	265.06	0.2676	2.08867	78.86
47.4290	25.51	0.1673	1.91690	7.59
57.3300	95.62	0.2342	1.60716	28.45
62.8729	130.31	0.3346	1.47816	38.77
66.1644	61.37	0.1004	1.41238	18.26
74.4637	12.89	0.4015	1.27419	3.83
75.4781	12.78	0.2342	1.25956	3.80
79.4209	31.24	0.2676	1.20665	9.29
82.3262	23.88	0.2676	1.17127	7.10



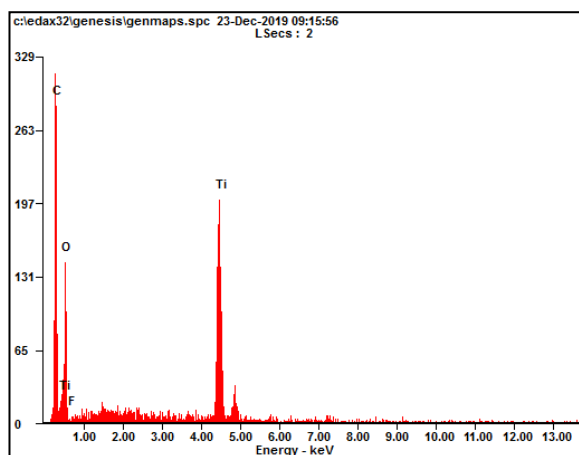
## 2. EDX

### LTO/C + 0.1F, 700°C



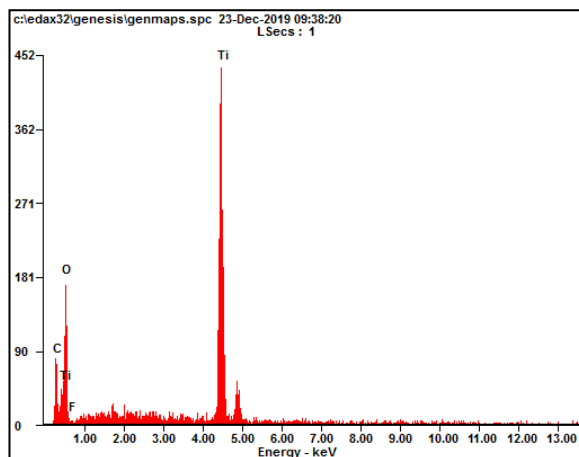
Element	Wt%	At%
<b>OK</b>	42.90	68.38
<b>FK</b>	01.51	02.03
<b>TiK</b>	55.59	29.59
<b>Matrix</b>	Correction	ZAF

### LTO/C + 0.15F, 700°C



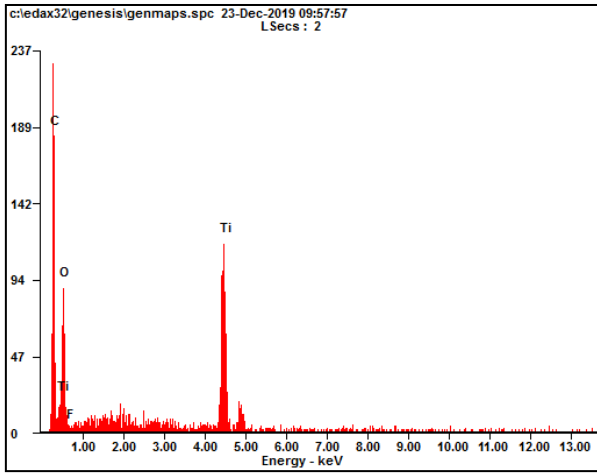
Element	Wt%	At%
<b>CK</b>	27.05	41.14
<b>OK</b>	40.36	46.08
<b>FK</b>	00.61	00.59
<b>TiK</b>	31.97	12.19
<b>Matrix</b>	Correction	ZAF

### LTO/C + 0.2F, 700°C



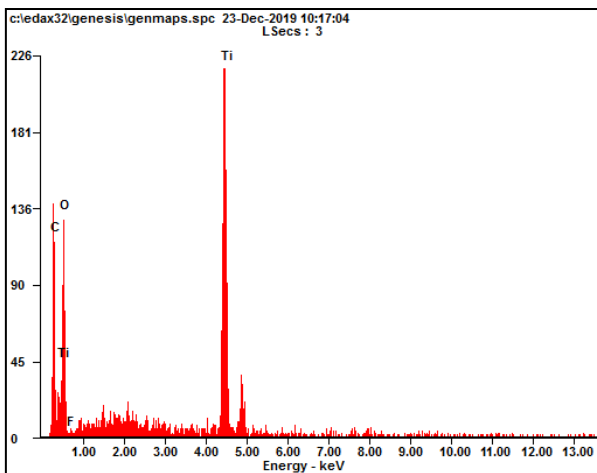
Element	Wt%	At%
<b>CK</b>	06.62	12.68
<b>OK</b>	43.93	63.14
<b>FK</b>	00.61	00.73
<b>TiK</b>	48.84	23.45
<b>Matrix</b>	Correction	ZAF

**LTO/C + 0.1F, 750°C**



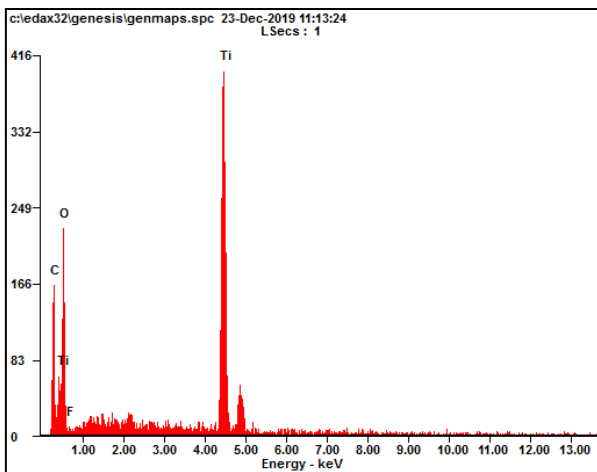
Element	Wt%	At%
CK	27.44	40.93
OK	42.04	47.09
FK	00.99	00.93
TiK	29.54	11.05
Matrix	Correction	ZAF

**LTO/C + 0.15F, 750°C**



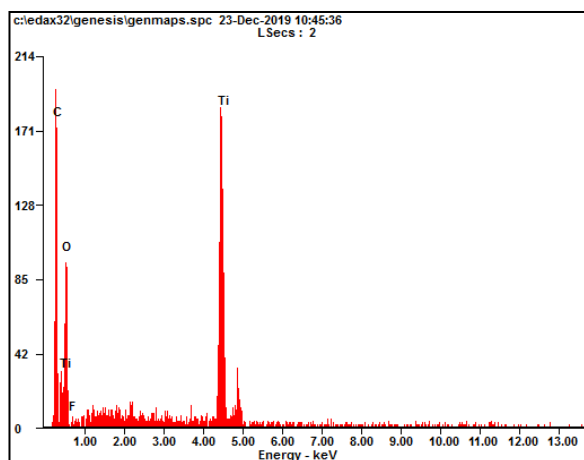
Element	Wt%	At%
CK	15.12	25.63
OK	44.93	57.18
FK	00.33	00.36
TiK	39.61	16.84
Matrix	Correction	ZAF

**LTO/C + 0.2F, 750°C**



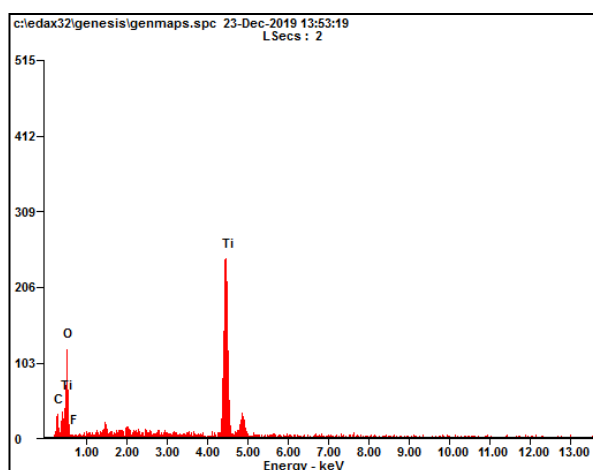
Element	Wt%	At%
CK	10.45	18.67
OK	45.13	60.54
FK	01.31	01.48
TiK	43.11	19.31
Matrix	Correction	ZAF

### LTO/C + 0.1F, 800°C



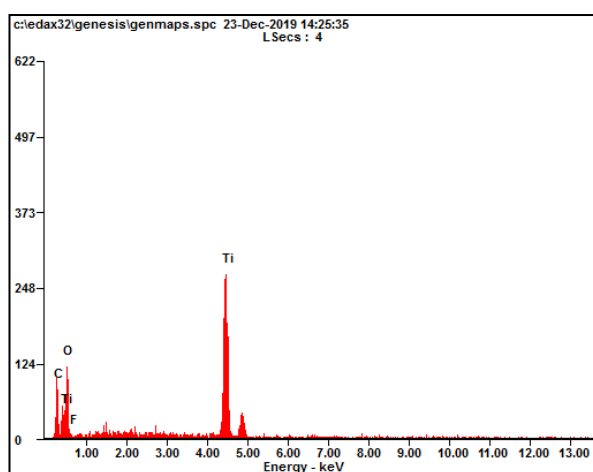
Element	Wt%	At%
<b>CK</b>	22.25	35.86
<b>OK</b>	39.90	48.27
<b>FK</b>	00.96	00.97
<b>TiK</b>	36.89	14.90
<b>Matrix</b>	Correction	ZAF

### LTO/C + 0.15F, 800°C



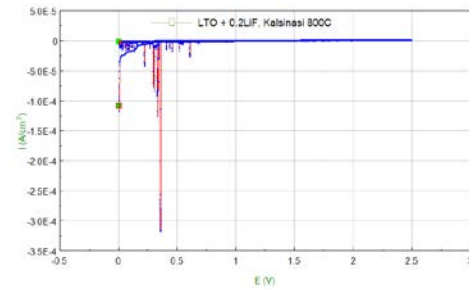
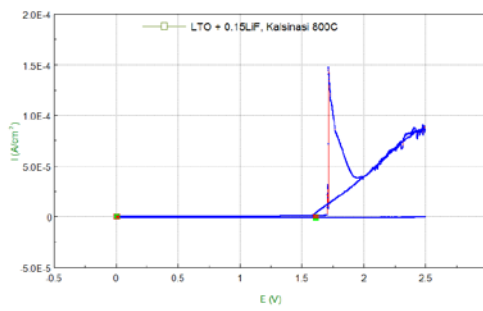
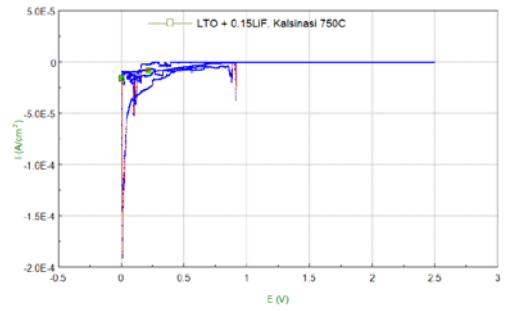
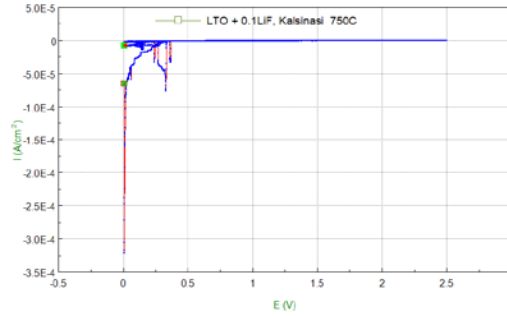
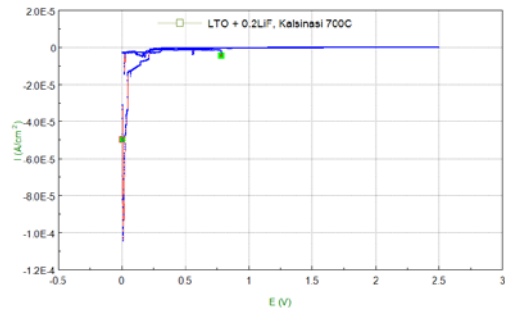
Element	Wt%	At%
<b>CK</b>	03.82	07.58
<b>OK</b>	44.54	66.25
<b>FK</b>	00.68	00.86
<b>TiK</b>	50.95	25.31
<b>Matrix</b>	Correction	ZAF

### LTO/C + 0.2F, 800°C



Element	Wt%	At%
<b>CK</b>	10.04	18.58
<b>OK</b>	41.95	58.29
<b>FK</b>	01.21	01.41
<b>TiK</b>	46.81	21.72
<b>Matrix</b>	Correction	ZAF

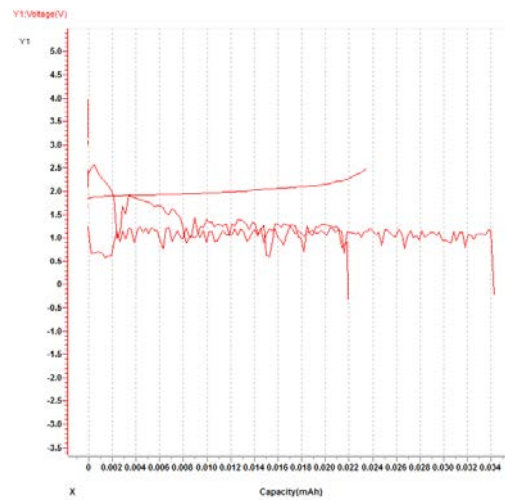
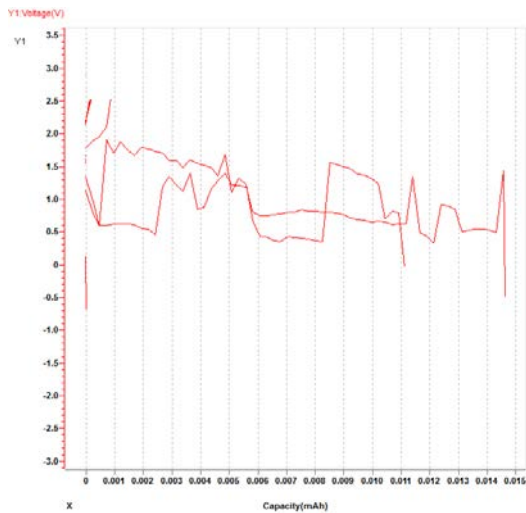
### 3. Hasil CV yang kurang bagus



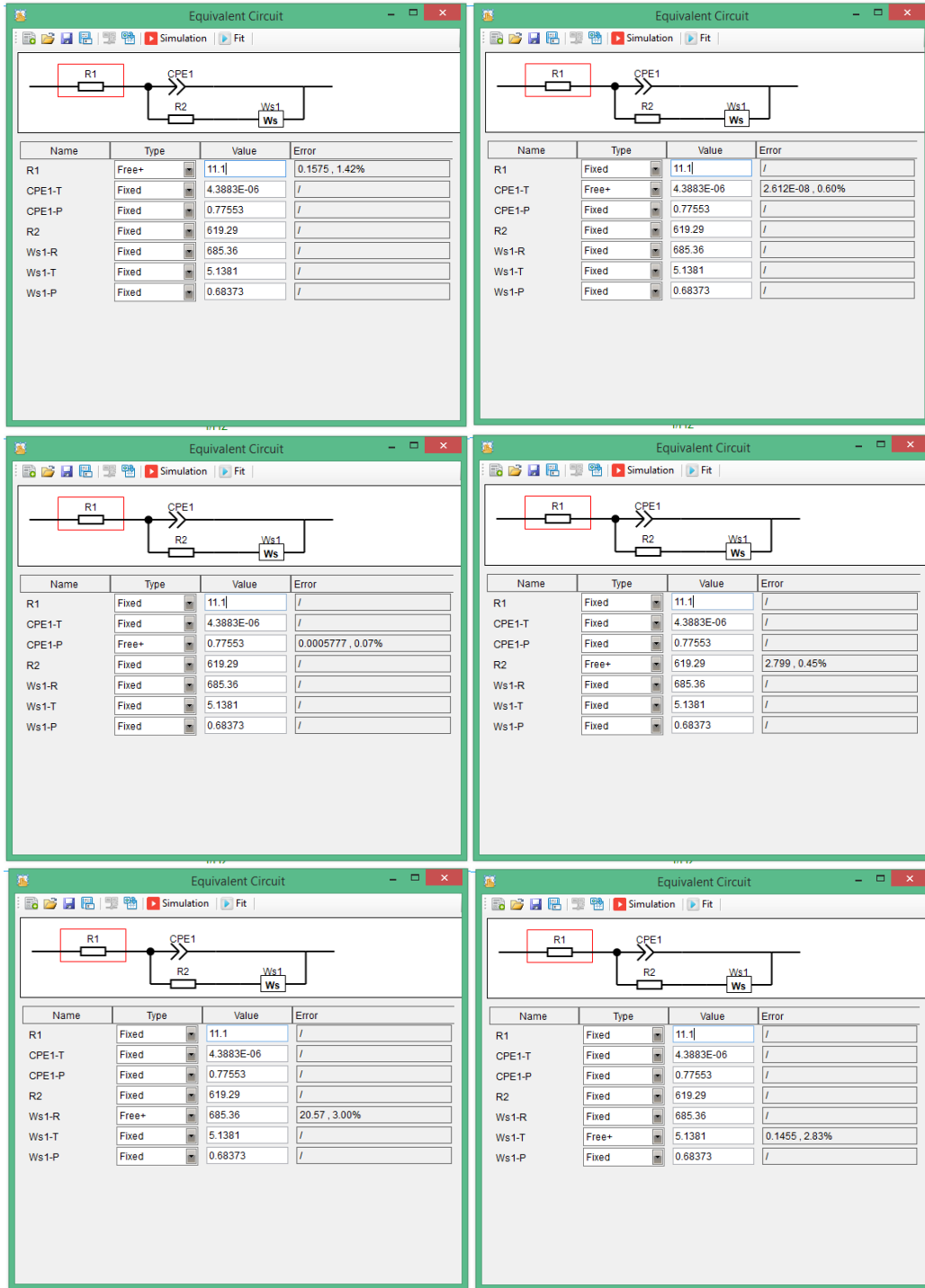
### 4. Hasil CD yang kurang bagus

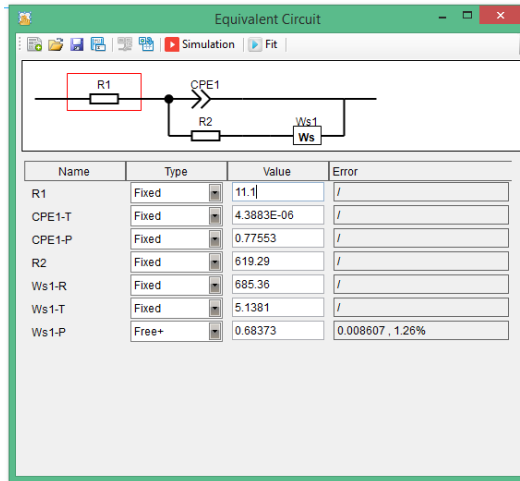
LTO + 0.2F; 700°C

LTO + 0.15F; 750°C

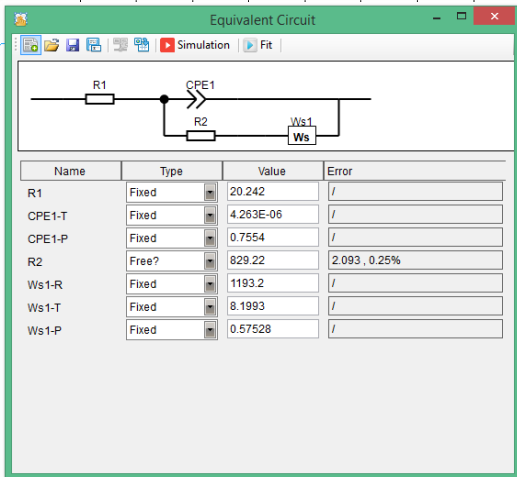
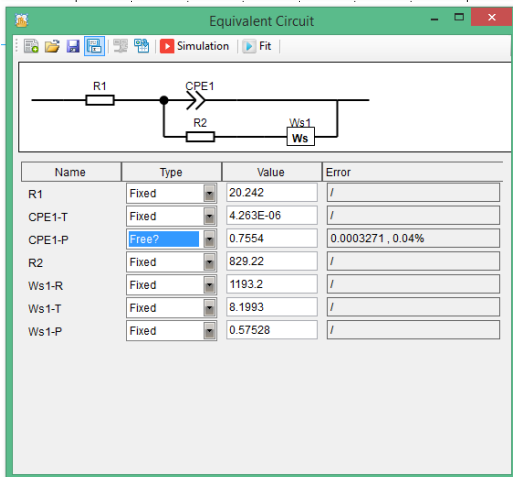
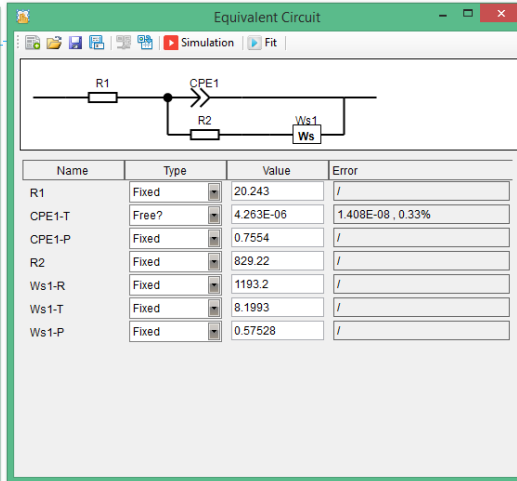
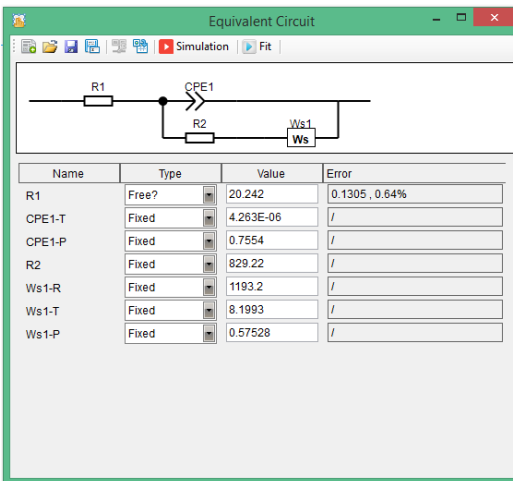


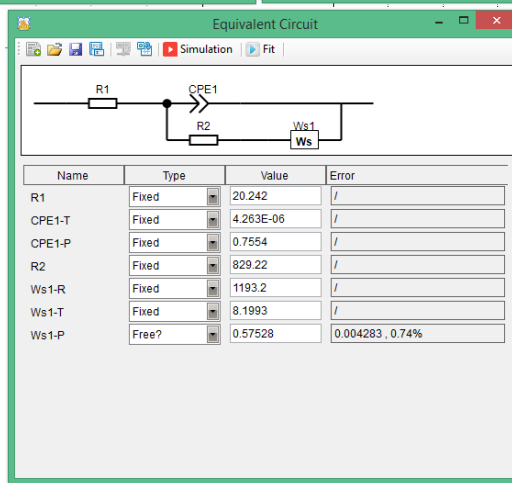
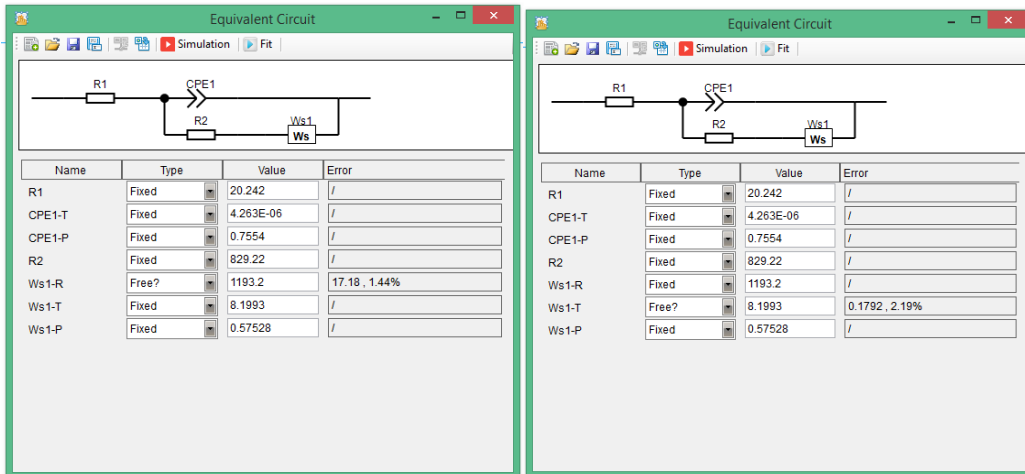
## 5. Fitting hasil EIS LTO Doping 0,1F; 750°C



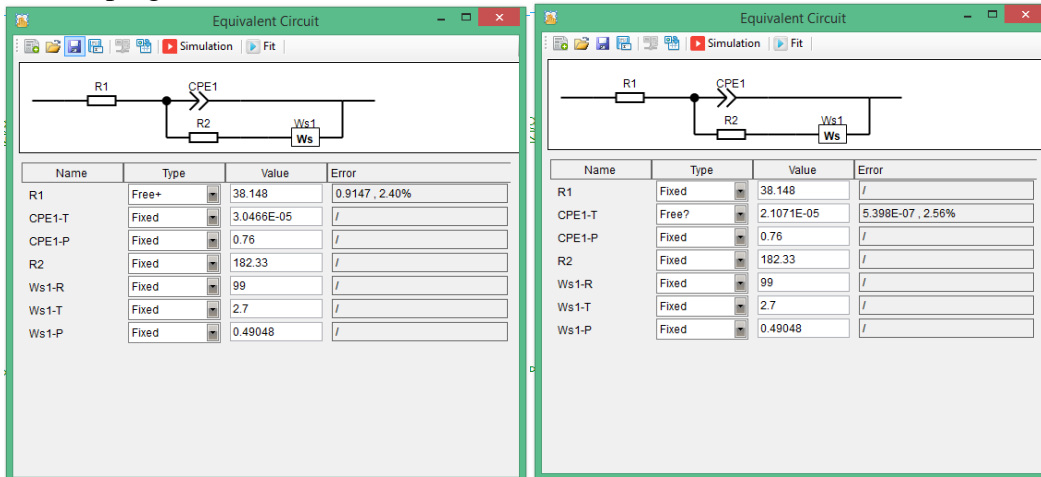


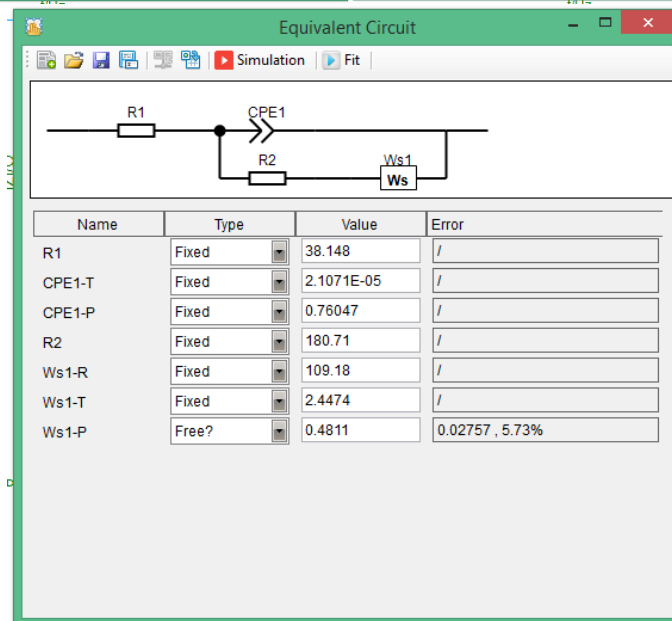
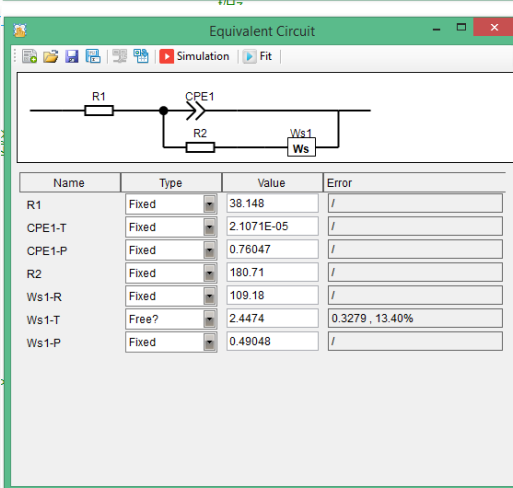
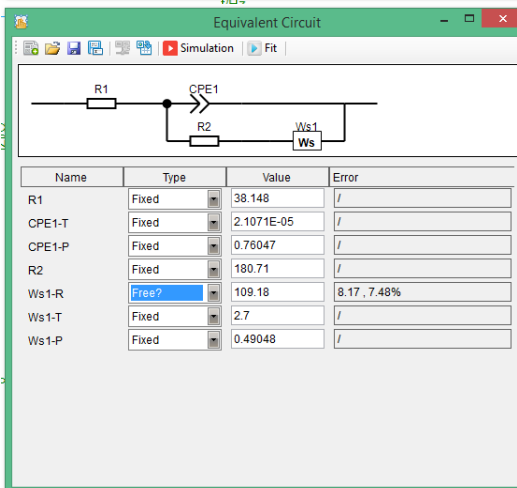
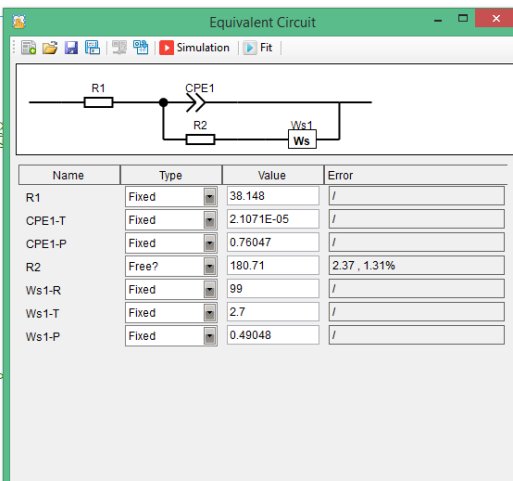
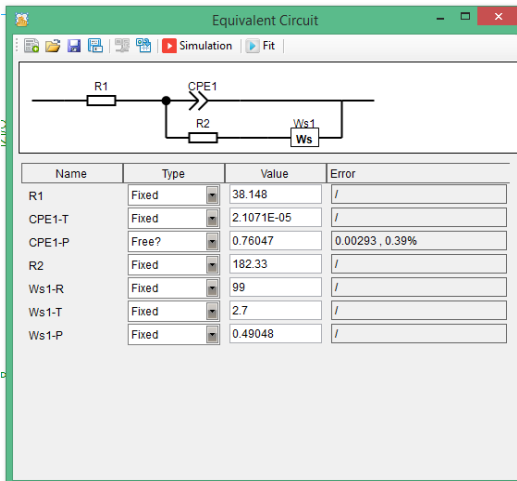
LTO doping 0,15F; 750°C





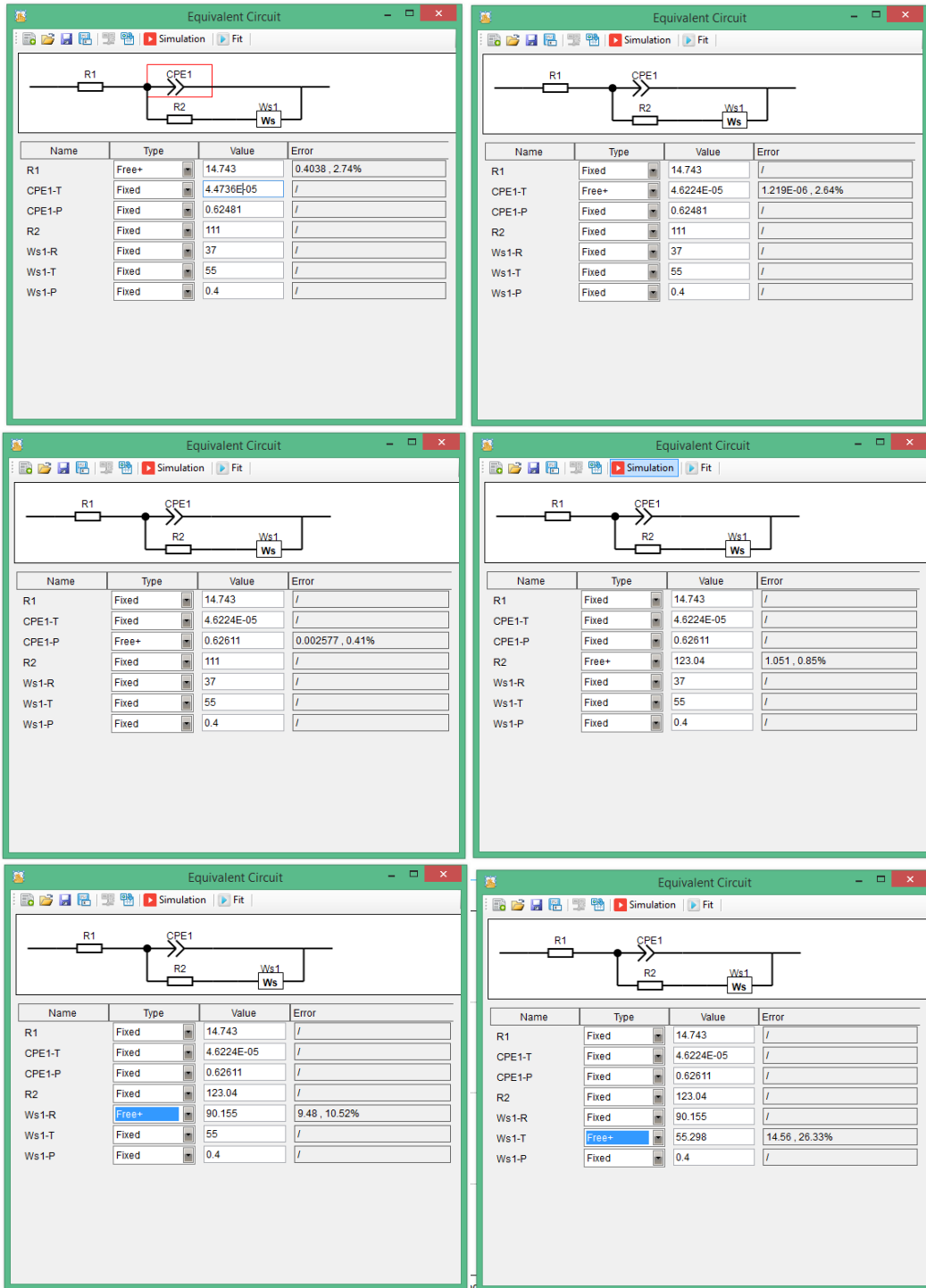
### LTO doping 0,2F; 750°C

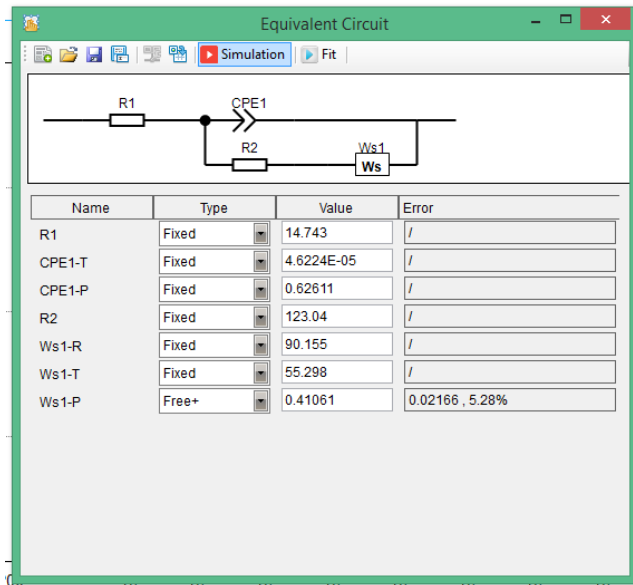




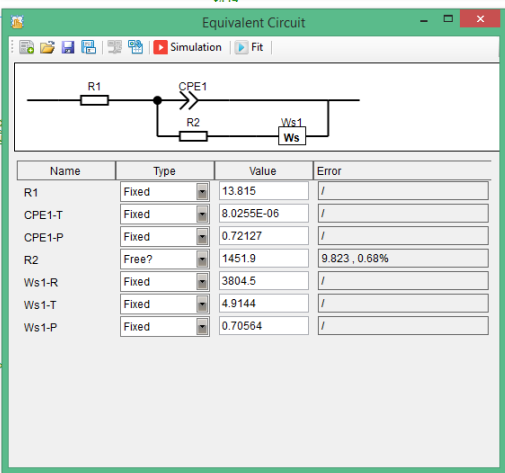
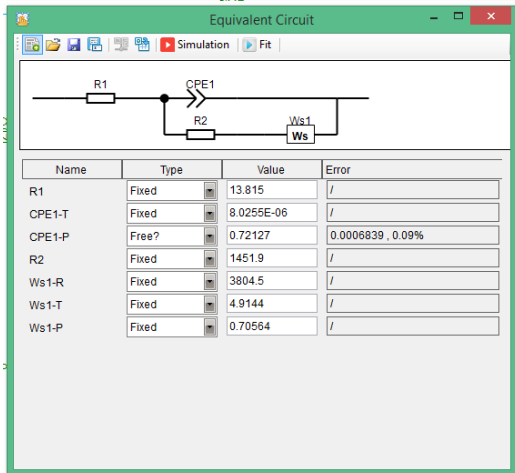
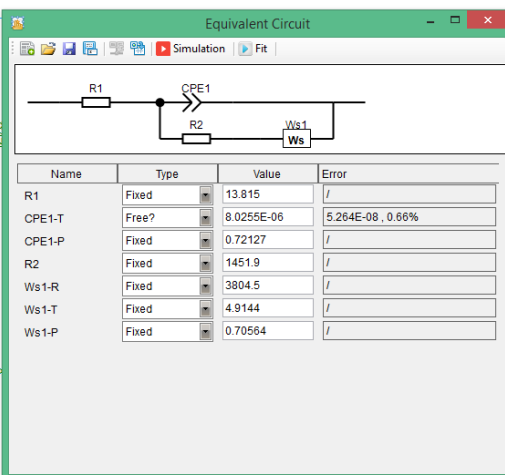
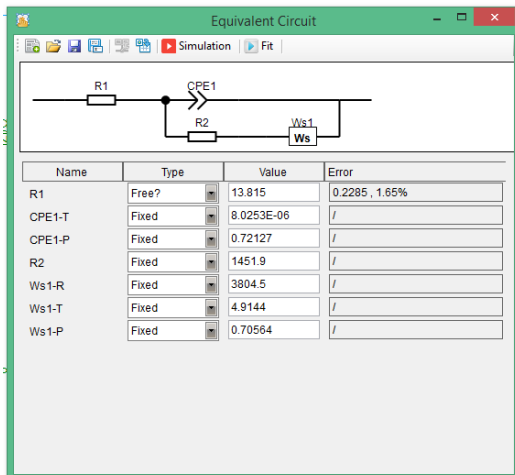


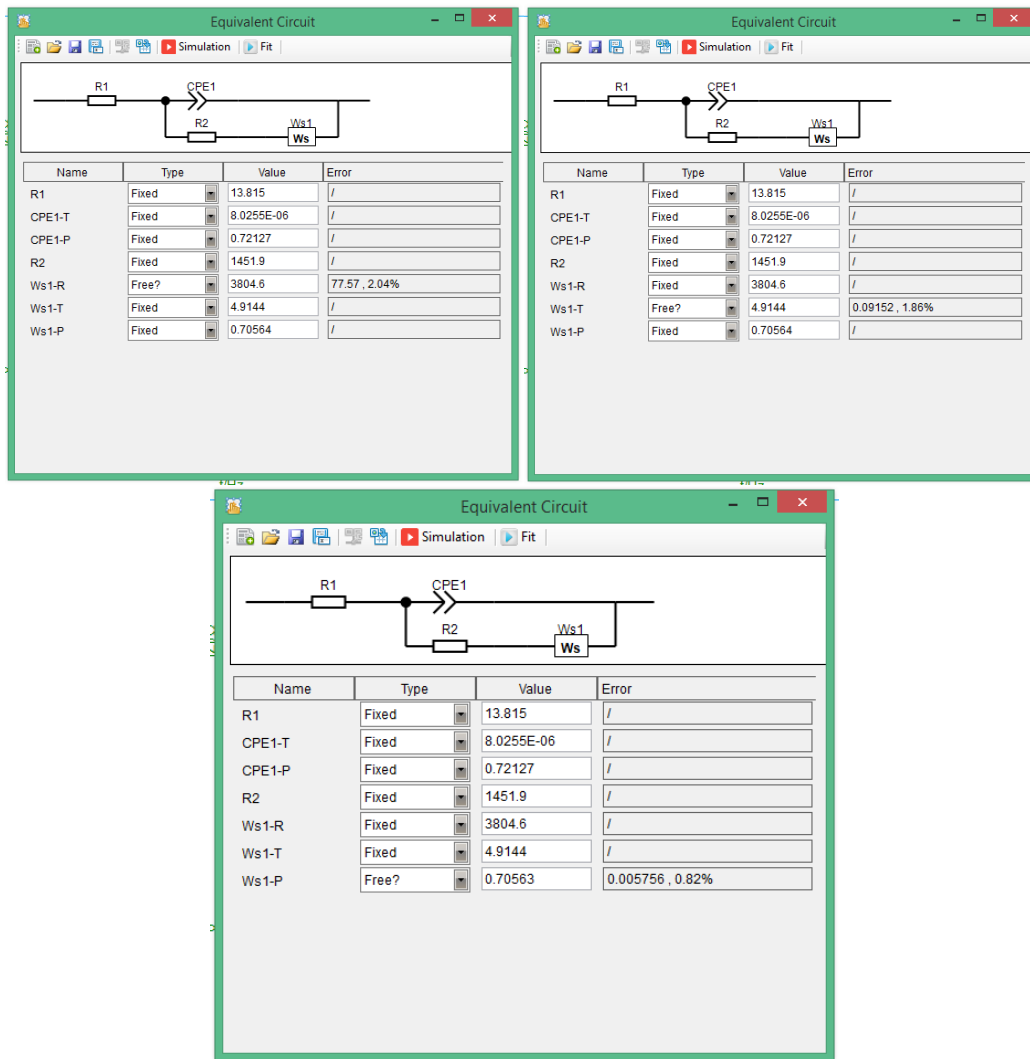
LTO doping 0,1F; 800°C





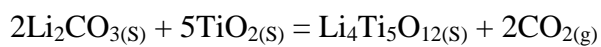
LTO doping 0,2F; 800°C





## 6. Perhitungan Massa Bahan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Persamaan Stoikiometri:



Diketahui massa atom relatif masing-masing unsur adalah:

Ar.Li = 6,941; Ar.C = 12,01; Ar.O = 16; Ar.Ti = 47,88

Maka berat molekul dari masing-masing unsur adalah:

Koefisien	Molar Mass (Mr)	Senyawa
2	73,89	$\text{Li}_2\text{CO}_3$
5	79,88	$\text{TiO}_2$
1	459,16	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
2	44	$\text{CO}_2$

Menghitung massa setiap senyawa:

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

$$\begin{aligned}\text{Massa Li}_2\text{CO}_3 &= \text{mol} \times \text{Mr} \\ &= 0,02 \times 73,89 \\ &= 1,477 \text{ gr}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa TiO}_2 &= \text{mol} \times \text{Mr} \\ &= 0,05 \times 79,88 \\ &= 3,994 \text{ gr}\end{aligned}$$

## BIOGRAFI PENULIS



Alvalo Toto Wibowo lahir di Bangkalan, pada tanggal 5 Maret 1995. Penulis meruoakan anak ke dua dari empat bersaudara. Pendidikan formal yang pernah ditempuh oleh penulis yaitu SD Negeri Pejagan 2 Bangkalan, kemudian melanjutkan di SMP Negeri 1 Bangkalan dan dan SMA Negeri 1 Bangkalan. Setelah mengenyam pendidikan dasar hingga menengah, penulis melanjutkan studi ke perguruan tinggi di Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya pada tahun 2013. Selama proses studi di perguruan tinggi, penulis aktif mengikuti organisasi kampus. Penulis menekuni bidang pengelasan pada pendidikan Diploma 4. Penulis kemudian melanjutkan studi program magister pascasarjana S2 di Departemen Teknik Material dan Metalurgi Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya pada tahun 2018 periode semester genap. Penulis melakukan penelitian tesis dengan topik baterai ion lithium dibawah bimbingan Lukman Noerochim, S.T., M.Sc. Eng., Ph.D. dan Dr. Widyastuti, S.Si., M.Si, yang berjudul “Pengaruh Doping Fluorine dan Temperatur Kalsinasi pada Material  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  dengan Metode Solid State Terhadap Performa Elektrokimia Anoda Baterai Ion Lithium”.

Alvalo Toto Wibowo  
alvalototowibowo@gmail.com  
+62 823 3294 6808