



TESIS - SF185401

**STRUKTUR KRISTAL, STUKTUR LOKAL DAN
SIFAT LISTRIK PARTIKEL $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ DENGAN
BATU BESI SEBAGAI SUMBER Fe**

AMALIA FIRDAUSI
NRP 01111850010010

Dosen Pembimbing
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

Program Magister
Bidang Keahlian Material
Departemen Fisika
Fakultas Sains dan Analitika Data
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2020



TESIS - SF185401

**STRUKTUR KRISTAL, STRUKTUR LOKAL DAN
SIFAT LISTRIK PARTIKEL $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4/\text{C}$
DENGAN BATU BESI SEBAGAI SUMBER Fe**

AMALIA FIRDAUSI
NRP 01111850010010

Dosen Pembimbing
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

Program Magister
Bidang Keahlian Material
Departemen Fisika
Fakultas Sains dan Analitika Data
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2020

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



TESIS - SF185401

**CRYSTAL AND LOCAL STRUCTURES AND
ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$
PARTICLES WITH IRONSTONE AS THE Fe
SOURCE**

AMALIA FIRDAUSI
NRP 01111850010010

Advisors
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

Master Program
Field Of Advance Material
Departement Of Physics
Faculty Of Science and Data Analytics
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2020

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Magister Sains (M.Si)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh

AMALIA FIRDAUSI

NRP: 01111850010010

Tanggal Ujian: 31 Januari 2020

Periode Wisuda: Maret 2020

Disetujui oleh:

Pembimbing:

Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.

NIP: 19660224 199002.1.001



Penguji:

Dr.M. Zainuri, M.Sc.

NIP: 19640130199002.1.001



Prof. Dr. Suasmoro, DEA

NIP: 19550210 198010.1.001



Kepala Departemen Fisika

Fakultas Sains dan Analitika Data



Dr. Gatut Yudoyono, M.T

NIP: 19640616 198903 1 004

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

STRUKTUR KRISTAL, STRUKTUR LOKAL DAN SIFAT LISTRIK PARTIKEL $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ DENGAN BATU BESI SEBAGAI SUMBER Fe

Nama : Amalia Firdausi
NRP : 01111850010010
Pembimbing : Prof. Suminar Pratapa, Ph.D

ABSTRAK

Penelitian dengan judul “Struktur Kristal, Struktur Lokal dan Sifat Listrik Partikel $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ dengan Batu Besi Sebagai Sumber Fe” telah selesai dilakukan menggunakan metode dissolusi dengan sumber Fe adalah batu besi alam yang berasal dari Tanah Laut, Kalimantan Selatan. Dopan yang digunakan adalah Cu (tembaga) dengan variasi 0, 1, 2, 3 dan 4%, sedangkan karakterisasi yang digunakan adalah uji XRD, SEM, XAS, EIS, CV (*cyclic voltammetry*) dan CD (*charge/discharge*). Analisis XRD dari semua sampel menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa LiFePO_4 olivine dan tidak menunjukkan fasa baru yang mengandung Cu. Hasil ini didukung analisis XAS yang mengkonfirmasi bahwa valensi dari Fe pada semua sampel adalah 2+. Berdasarkan hasil pengamatan SEM, morfologi dari material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ sebelum dan sesudah *didoping* menunjukkan bentuk butir yang berbeda. Sebelum *didoping*, bentuk butir berlapis dan tidak beraturan, sedangkan sesudah *didoping* bentuknya cenderung bulat. Dari pengukuran EIS didapatkan bahwa dengan penambahan *doping* Cu meningkatkan konduktivitas listrik dari material LiFePO_4 , yaitu dari orde 10^{-6} S/cm menjadi orde 10^{-5} S/cm. Sementara itu, hasil uji CV dan CD menunjukkan sifat listrik yang khas dari material LiFePO_4 . Berdasarkan uji CV dan CD, material $\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$ memiliki nilai ΔE yang paling kecil dan *charge* kapasitas spesifik yang paling tinggi, yaitu 0,28 V dan 14,53 mAh/g.

Kata Kunci : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$, struktur kristal, struktur lokal, sifat listrik

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

CRYSTAL AND LOCAL STRUCTURES AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ PARTICLES WITH IRONSTONE AS THE Fe SOURCE

Name : Amalia Firdausi
Student Identity Number : 01111850010010
Supervisor : Prof. Drs. Suminar Pratapa, M.Sc., Ph.D.

ABSTRACT

Research entitled "Crystal and Local Structure and Electrical Properties of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ Particles with Iron Stones as a Source of Fe" was completed using the dissolution method with natural iron-based Fe source from Tanah Laut, South Kalimantan. Variations of Cu doping used were 0.1, 2, 3 and 4%, while characterization in this research is XRD, SEM, XAS, EIS, CV (cyclic voltammetry) and CD (charge/discharge) tests. XRD analysis of all samples showed that the phase formed was the LiFePO_4 olivine phase and did not show a new phase containing Cu. This result is proven from the XAS analysis which confirms that the valence of Fe in all samples is 2+. Based on SEM results, the morphology of the $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ materials before and after doping showed different grain shapes. Before these materials were doped, the shape of the grains was layered and irregular, whereas after doped the shape tends to be round. EIS measurement results showed that the addition of Cu doping increases the electrical conductivity of the LiFePO_4 material. While the CV and CD test results have shown the electrical properties that are typical of the LiFePO_4 material. Based on CV and CD tests, $\text{LiFe}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{PO}_4$ material has the smallest ΔE value and the highest specific capacity charge, i.e., 0,28 V and 14,53 mAh/g respectively.

Key word : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$, Crystal Structure, Local Structure, Electrical Properties

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

KATA PENGANTAR

Puji syukur Penulis panjatkan kepada Allah SWT, yang telah melimpahkan rahmat-Nya, petunjuk-Nya atas nikmat iman, islam, dan ikhsan sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan Tesis dengan judul :

“Struktur Kristal, Struktur Lokal Dan Sifat Listrik Partikel $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4/\text{C}$ Dengan Batu Besi Sebagai Sumber Fe ”

Penulis menyadari bahwa terselesainya laporan tesis ini tidak terlepas dari bantuan dan dukungan berbagai pihak. Sehubungan dengan hal tersebut, maka penulis ingin mengucapkan terimakasih kepada :

1. Kedua orang tua Penulis, Fathor Rachman dan Masfufah, serta kakak Penulis, Farizi Rachman dan Jumie Sephie yang telah memberikan dukungan dan doa sehingga Penulis dapat menyelesaikan laporan tesis ini.
2. Bapak Prof. Suminar Pratapa, Ph.D. selaku dosen pembimbing yang telah sabar dalam membimbing dan memberikan wawasan kepada Penulis sehingga Penulis dapat menyelesaikan laporan tesis ini.
3. Bapak Dr. Ir. Bambang Prihandoko, M.T selaku pembimbing yang telah banyak membantu dan membimbing selama penelitian di LIPI, Serpong.
4. Bapak Dr. Gatut Yudoyono, MT. selaku Kepala Departemen dan segenap staf Departemen Fisika Fakultas Sains ITS yang telah memberikan kemudahan sarana selama kuliah sampai terselesainya laporan tesis ini.
5. Chaironi Latif sebagai pembimbing dari tim LFP yang telah banyak membantu Penulis dari awal penelitian hingga penulis menyelesaikan laporan tesis, serta anggota tim LFP Nihlatunnur yang telah mengerjakan penelitian bersama dan banyak membantu Penulis dari awal penelitian hingga penulis dapat menyelesaikan laporan tesis ini.
6. Ajeng selaku operator uji CV dan CD yang telah banyak membantu penulis dalam pengambilan data di LIPI, Serpong.
7. Seluruh tim penelitian bimbingan Bapak Prof. Suminar Pratapa, Ph.D., mbak Nihla, mbak Aini, Mas Alif, mbak Reni, mbak Sulis, mbak Dewi, mas Wahyu,

mbak Lila, Pak Husain dan lain-lain yang telah banyak membantu dalam hal pengolahan data maupun saran kepada Penulis.

8. Mbak Umi Nuraini dan Mbak Anisa yang telah banyak membantu dalam pengerjaan laporan tesis ini.

9. Sahabat penulis (Ila, Nusur, Irma, Mbak Otun, mbak Umi dan Kiki) yang telah memberikan semangat dan dukungan kepada penulis.

10. Dan semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian laporan tesis ini.

Penulis menyadari akan adanya kekurangan dalam penulisan laporan ini karena keterbatasan wawasan dan pengetahuan. Untuk itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun dari semua pihak agar lebih baik di masa yang akan datang. Semoga laporan penelitian ini dapat berguna dan dimanfaatkan dengan baik sebagai referensi bagi yang membutuhkan serta menjadi sarana pengembangan kemampuan ilmiah bagi semua pihak. Aamiin Ya Rabbal Alamiin.

Surabaya, Januari 2020

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	iii
LEMBAR PENGESAHAN TESIS	Error! Bookmark not defined.
KATA PENGANTAR	xi
DAFTAR ISI	xiii
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR TABEL	xvii
BAB I_PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan Penelitian.....	3
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II_TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Baterai Lithium	5
2.2 <i>Lithium Ferro Phospate (LFP)</i>	6
2.3 Material Pembentuk <i>Lithium Ferro Phospate</i>	7
2.3.1 <i>Lithium Carbonate (Li₂CO₃)</i>	8
2.4 Pengaruh Doping Cu terhadap Material LiFePO ₄	8
2.5 Sifat Listrik pada LiFePO ₄	9
2.5.1 <i>Cyclic Voltammetry (CV) dan Charge Discharge (CD)</i>	9
2.5.2 <i>EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)</i>	10
2.6 XAS (<i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i>).....	11
2.7 Penambahan karbon terhadap material LiFePO ₄	11
2.8 LFP <i>Doping</i> Cu dengan pelapisan karbon	12
BAB III_METODE PENELITIAN	15
3.1 Prosedur Penelitian.....	15
3.1.1 Sintesis LiFePO ₄ Variasi Doping Cu.....	15

3.2	Karakterisasi Material LiFePO_4	16
3.2.1	Karakterisasi menggunakan XRD (<i>X-Ray Diffractometer</i>)	16
3.2.2	Karakterisasi menggunakan SEM	18
3.3	Karakterisasi <i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i> (XAS)	18
3.4	Karakterisasi Sifat Listrik LFCP	19
3.3.2	Karakterisasi menggunakan CD (<i>Charge Discharge</i>)	19
3.3.3	Karakterisasi menggunakan CV (<i>Cyclic Voltammetry</i>)	20
3.3.4	Karakterisasi menggunakan EIS (<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)	20
3.5	Diagram Alir Penelitian	21
3.4.1	Diagram Alir Sintesis $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$	21
3.4.2	Diagram Alir Pembuatan <i>Coin Cell</i>	22
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		23
4.1	Analisis Fasa Material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 1, 2, 3$ dan 4%)	23
4.2	Analisis Bentuk dan Morfologi Serbuk $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$	26
4.3	Analisis <i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> (XAS)	28
4.3.1	Analisis XANES Material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 1, 2, 3$ dan 4%)	28
4.3.2	Analisis EXAFS Material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 3$ dan 4%)	30
4.4	Karakterisasi Sifat Elektrokimia	34
4.4.2	Hasil Pengujian <i>Cyclic Voltammetry</i> (CV)	36
4.4.3	Hasil Pengujian <i>Charge Discharge</i> (CD)	38
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		41
5.1	Kesimpulan	41
5.2	Saran	41
DAFTAR PUSTAKA		43
LAMPIRAN		49
BIODATA		53

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Tipe Baterai Ion Lithium (a) <i>Charge</i> (b) <i>Discharge</i>	6
Gambar 2.2. Struktur Kristal Lifepo ₄ (Nitta Dkk. 2015)	7
Gambar 2.3 <i>Scanning Electron Micrography</i> LiFePO ₄ <i>Doping</i> Cu (a) Tanpa Pelapisan Karbon (b) Dengan Pelapisan Karbon	13
Gambar 3. 1 Batu Besi Tanah Laut.....	16
Gambar 3. 2 <i>X-Ray Diffractometer Philips X'pert Mpd</i>	17
Gambar 3. 3 <i>Scanning Electron Microscopy (SEM)</i>	18
Gambar 3.4 Diagram Alir Penelitian LiFe _{1-x} Cu _x PO ₄	21
Gambar 3.5 Diagram Alir Pembuatan <i>Coin Cell</i>	22
Gambar 4. 1 (a) Pola-Pola XRD (Radiasi Cuk α) Material LiFe _{1-x} Cu _x PO ₄ ($x = 0, 1,$ 2, 3 Dan 4 %) dan (b) Perbesarannya untuk Bidang 311 (Ket : * = Lifepo ₄).	24
Gambar 4. 2 Contoh Pola Penghalusan Data Xrd Material LiFe _{0,99} Cu _{0,01} PO ₄ Menggunakan Perangkat Lunak <i>Rietica</i>	25
Gambar 4. 3 Citra SEM Sampel-Sampel (a) LiFePO ₄ (b) LiFe _{0,99} Cu _{0,01} PO ₄ (c) LiFe _{0,98} Cu _{0,02} PO ₄ (D) LiFe _{0,97} Cu _{0,03} PO ₄ (E) LiFe _{0,96} Cu _{0,04} PO ₄	27
Gambar 4. 4 Daerah XAMES Spektrum Fe <i>K-Edge</i> dari Material LiFe _{1-x} Cu _x PO ₄ ($x= 0,1,2, 3$ dan 4 %).....	29
Gambar 4. 5 Contoh Hasil Pencocokan Daerah <i>Pre-Edge</i> dengan Pendekatan Fungsi Gaussian Dari Material Life _{1-x} cu _x po ₄ Menggunakan Perangkat Lunak <i>Fityk</i>	30
Gambar 4. 6 Struktur Kristal LiFePO ₄ menggunakan Perangkat Lunak <i>Diamond</i> (Cif: 1101111)	31
Gambar 4. 7 Transformasi Fourier Pola Exafs Material LiFe _{0,96} Cu _{0,04} PO ₄ Pada Ruang <i>R (R-Space)</i> Menggunakan Perangkat Lunak <i>Arthemis</i>	32
Gambar 4. 8 Contoh Hasil Pencocokan Model Dan Data Eksperimen Exafs Fe <i>K-</i> <i>Edge</i> Material LiFe _{0,96} Cu _{0,04} PO ₄	33
Gambar 4. 9 <i>Nyquist Plots</i> Dari Pengukuran EIS Material Katoda LiFe _{1-x} Cu _x PO ₄ ($x = 0, 1, 2, 3,$ Dan 4%).....	36

Gambar 4. 10 Grafik <i>Cyclic Voltametry</i> Material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x= 0, 1, 2, 3,$ 4%).....	37
Gambar 4. 11 Grafik <i>Charge-Discharge</i> Material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x= 0, 1, 2, 3$ Dan 4 %)	40

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Perbandingan antara Berbagai Jenis Baterai.....	6
Tabel 2.2 Nilai Kapasitas LiFePO ₄ Doping Cu (Ajpi Dkk. 2013).....	13
Tabel 4.1 Parameter Kecocokan Data Terhitung Dan Terukur Pada Penghalusan Data XRD Material-Material LiFePO ₄ Doping Cu Menggunakan Perangkat Lunak <i>Rietica</i>	26
Tabel 4. 2 Parameter Kisi LiFePO ₄ Doping Cu	26
Tabel 4. 3 Nilai <i>Pre-Edge</i> dan <i>Edge</i> (E_0) Dari Sumber Fe Dan Material LiFePO ₄	28
Tabel 4. 4 Hasil <i>Fitting</i> Kurva EXAFS Fe <i>K-Edge</i> Material LiFe _{1-x} Cu _x po ₄ ($x =$ 0,1, 2, 3, Dan 4 %).	33
Tabel 4. 5 Konduktivitas Listrik Katoda LiFe _{1-x} Cu _x PO ₄ ($x = 0, 1, 2, 3,$ dan 4%).	35
Tabel 4. 6 Hasil Pengukuran <i>Cyclic Voltamogram</i>	38
Tabel 4. 7 Hasil Pengukuran <i>Charge Discharge</i>	39

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan industri global yang cepat menyebabkan meningkatnya populasi dan peningkatan jumlah kendaraan di dunia, sehingga konsumsi akan energi bahan bakar fosil mengalami lonjakan pula. Dengan keadaan ini, masalah yang sering dihadapi oleh pabrik kendaraan dapat diringkas menjadi (a) mencegah polusi udara, (b) mengurangi emisi CO₂ (c) mengembangkan kendaraan yang dapat berjalan pada berbagai sumber energi alternatif untuk minyak bumi. Salah satu cara yang efektif untuk mengatasi masalah ini adalah dengan mengembangkan kendaraan listrik seperti HEVs, PHEVs, *electric vehicles* (EVs), dan *fuel cell hybrid vehicles* (FCHEVs) (Mizuno, Yada, dan Iba 2014). Kendaraan listrik tersebut memerlukan sumber energi listrik, salah satunya dari baterai.

Selama dua dekade terakhir, baterai ion lithium telah menjadi pilihan sebagai pemberi daya untuk perangkat elektronik portabel dalam kehidupan sehari-hari dan mulai digunakan sebagai sumber energi kendaraan listrik. Baterai jenis ini berkembang sangat pesat sejak pertama kali diperkenalkan oleh SONY di tahun 1991 dan permintaan baterai ion lithium yang dapat diisi ulang (*rechargeable batteries*) dengan kinerja tinggi ini meningkat secara drastis (S. Wang dkk. 2013).

Salah satu komponen baterai lithium adalah katoda. Beberapa penelitian material katoda yang telah dikembangkan untuk baterai jenis ion lithium yaitu LiCoO₂ (*lithium cobalt oxide*), LiMn₂O₄ (*lithium mangan oxide*) dan LiFePO₄ (*lithium ferro phosphate*) (Chew dkk. 2009). Dari ketiga katoda tersebut, LiCoO₂ memiliki kapasitas spesifik tertinggi sebesar 220 mAh/g dan konduktivitas listrik tertinggi (10⁻³ S/cm), namun material ini harganya mahal serta tidak ramah lingkungan karena mengandung logam berat Co (Ritchie 2001). Sedangkan LiMn₂O₄ merupakan material yang memiliki keunggulan ramah lingkungan, mudah dibuat dan harganya terjangkau. Material ini juga memiliki kekurangan berupa kapasitas spesifik dan konduktivitas yang rendah, yaitu 148 mAh/g dan 10⁻⁵ S/cm (Wu, Ren, dan Li 2011). Dibandingkan kedua material tersebut, LiFePO₄

merupakan material yang paling gencar dikembangkan saat ini karena ramah lingkungan, bahan dasarnya relatif murah dan melimpah di alam, kapasitas spesifik sedang (170 mAh/g) dan tidak beracun (Kumar dkk. 2009).

Penelitian tentang katoda LiFePO_4 sudah dilakukan oleh tim riset Fisika ITS sejak tahun 2015 menggunakan mineral alam berupa batu besi dari Tanah Laut, Kalimantan Selatan. Hal ini dilakukan untuk memanfaatkan batu besi yang tersedia cukup banyak di Indonesia, dimana banyak ditemukan di daerah Kalimantan Selatan, Aceh, Sulawesi Tengah dan Sulawesi Selatan (Muyasaroh 2019). Batu besi dari Tanah Laut dipilih karena memiliki kandungan Fe yang cukup tinggi, yaitu sekitar 89,84% (Islam 2016).

Sejak dikembangkan pada tahun 1997, penelitian mengenai katoda LiFePO_4 telah dilakukan dengan berbagai metode yang berbeda, yaitu metode kopresipitasi (Park dkk. 2004), metode hidrotermal (Chen dan Whittingham 2006), metode *sol-gel* (Yingtang Zhang, Xin, dan Yao 2018), metode *solid state* (Wu, Ren, dan Li 2011) dan lain-lain. Selanjutnya pada tahun 2019, Muyasaroh telah melakukan sintesis LiFePO_4 menggunakan metode dissolusi dengan sumber Fe berbasis batu alam. Metode ini dipilih karena menggunakan bahan yang relatif murah. Metode dissolusi merupakan metode sintesis pelarutan kimia dengan prinsip melarutkan padatan ke dalam suatu larutan tanpa merubah keadaan asli padatan tersebut (Pratapa dkk. 2019).

Material LiFePO_4 selain memiliki kelebihan juga memiliki beberapa kekurangan, yaitu konduktivitas listrik rendah (10^{-9} S/m) dan difusi ion lithium yang lamban (Padhi, Nanjundaswamy, dan Goodenough 1997). Beberapa cara yang dapat dilakukan untuk meningkatkan kinerja elektrokimia dari LiFePO_4 yaitu dengan pelapisan karbon, reduksi ukuran partikel dan penambahan dopan (Satyavani, Srinivas Kumar, dan Subba Rao 2016). Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan sintesis material katoda LiFePO_4 dengan doping Cu untuk mengetahui pengaruh struktur kristal, mikrostruktur dan struktur lokal pada serbuk LiFePO_4 (Muyasaroh 2019). Namun, dalam penelitian tersebut belum menganalisis sifat listrik dari material LiFePO_4 , sehingga perlu dilakukan penelitian lanjutan dengan menambahkan uji performa baterai untuk mengetahui

pengaruh dari struktur kristal, mikrostruktur dan struktur lokal terhadap sifat listriknya.

Penambahan Cu atau *doping* Cu diharapkan dapat meningkatkan gerak kinetiknya dalam kapasitas pengiriman dan *cycling life* (siklus hidup) untuk mereduksi ukuran (Ajpi dkk, 2013). *Doping* Cu dipilih karena memiliki jari-jari atom yang lebih besar dibandingkan dengan Fe, sehingga diharapkan dapat menghasilkan nilai volume sel yang lebih besar dan dapat meningkatkan sifat listrik dari material yang dihasilkan. Karena alasan tersebut, penelitian ini melanjutkan penelitian dari Muyasaroh (2019) tentang *doping* Cu untuk optimalisasi kinerja katoda LiFePO_4 dengan melihat performa listrik dari LiFePO_4 *doping* Cu.

1.2 Tujuan Penelitian

1. Mensintesis katoda $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ dengan metode dissolusi menggunakan sumber Fe berbasis batu besi alam.
2. Mengungkapkan pengaruh variasi *doping* Cu terhadap struktur kristal, struktur lokal dan mikrostruktur LFP.
3. Mengungkapkan pengaruh variasi *doping* Cu terhadap performa baterai dengan LFP yang dihasilkan pada poin 1 sebagai katoda.

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dari penelitian ini adalah sintesis partikel LFP *doping* Cu dengan variasi 0, 1, 2, 3 dan 4%. Analisis yang dilakukan berdasarkan data hasil uji XRD, SEM, XAS, EIS, CD dan CV.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan mampu memberikan informasi dan pengetahuan mengenai proses sintesis, struktur kristal, struktur lokal dan uji performa baterai LFP *doping* Cu dengan variasi 0, 1, 2, 3 dan 4% menggunakan sumber Fe berbasis batu alam.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

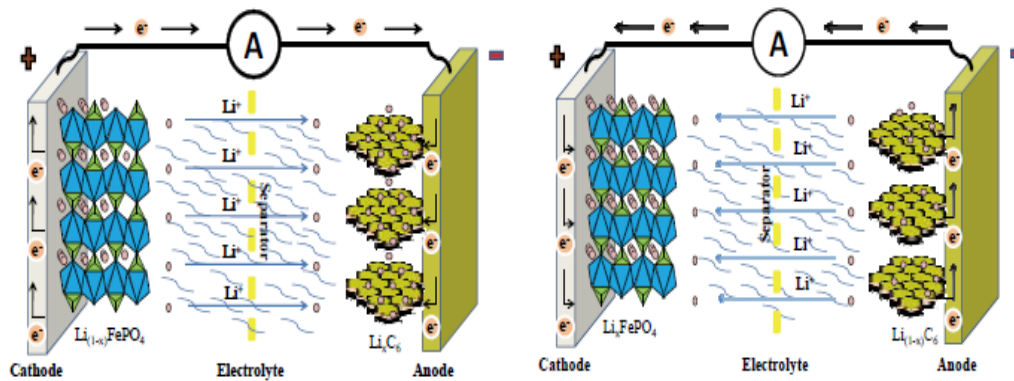
BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Baterai Lithium

Sejak dikenalkan oleh SONY pada tahun 1991, baterai ion lithium telah membuat kemajuan secara signifikan dalam hal sifat elektrokimia berupa kapasitas, daya dan stabilitas siklusnya. Selain itu baterai jenis ini memiliki kepadatan energi tertinggi dibandingkan baterai sekunder lainnya seperti nikel-kadmium dan nikel-logam hibrida (N dan H 2016).

Baterai ion lithium yang standar terdiri dari anoda, katoda dan elektrolit seperti pada gambar 2.1. Pada baterai ini terjadi proses elektrokimia, yaitu perubahan energi kimia menjadi energi listrik melalui proses oksidasi-reduksi saat kondisi *charging* dan *discharging*. Proses pengisian atau *charging* merupakan peristiwa aliran elektron dari sumber tegangan mengalir dari katoda ke anoda. Elektron yang diberikan akan bergerak melalui rangkaian luar menuju anoda. Pada saat kondisi *charging* katoda akan menjadi lebih negatif dan anoda menjadi lebih positif sehingga kation akan bergerak ke kutub negatif, sedangkan anion akan bergerak ke kutub positif. Untuk kesetimbangan muatan, material katoda akan terionisasi menghasilkan ion lithium bermuatan positif (Li^+) dan bermigrasi ke dalam elektrolit menuju komponen anoda. Ion lithium akan masuk ke dalam anoda melalui mekanisme interkalasi. Pada proses ini, baterai akan menyimpan energi kimia. Pada proses *discharging* (pengosongan) akan terjadi aliran ion dan elektron dengan arah berlawanan dari proses *charging* (pengisian). Muatan listrik dalam elektron mengalir dari kutub anoda. Selanjutnya, untuk mengimbangi pergerakan ini, ion-ion lithium yang berasal dari kutub anoda mengalir melalui elektrolit dan menembus pori-pori separator menuju kutub anoda. Kejadian ini terus menerus hingga seluruh muatan ion di katoda habis atau mengalami kesetimbangan muatan. Setelah baterai kosong atau habis, proses *charging* kembali dilakukan. Proses *charging* dan *discharging* ini dapat dilihat pula di

gambar 2.1 (Topracki dkk. 2010). Selanjutnya tabel 2.1 menunjukkan perbandingan berbagai jenis baterai . Terlihat bahwa baterai jenis ion lithium memiliki performa yang lebih baik disbanding jenis baterai lainnya (Wu, Ren, dan Li 2011)



Gambar 2.1. Tipe baterai ion lithium (a) *charge* (b) *discharge*

Tabel 2.1 Perbandingan antara berbagai jenis baterai

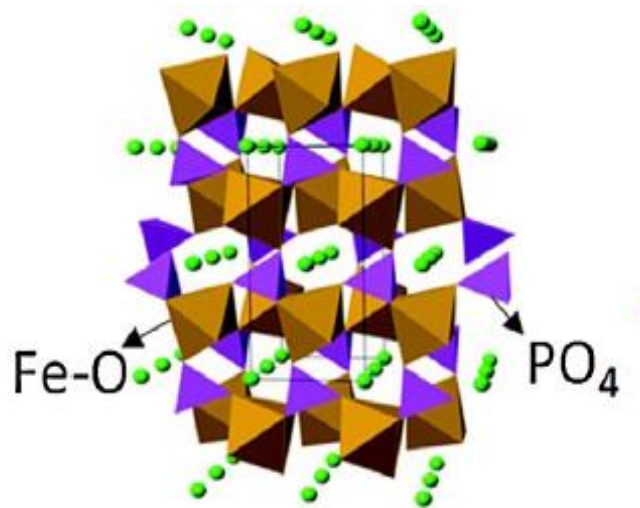
Katoda	<i>Li-ion</i>	<i>Pb-Acid</i>	<i>Ni-Cd</i>	<i>Ni-MH</i>
<i>Lifetime/Cycle</i>	500~1000	200~500	500	500
<i>Working potential/V</i>	3,6	1,0	1,2	1,2
<i>Specific energy/Wh kg⁻¹</i>	100	30	60	70
<i>Specific energy/Wh L⁻¹</i>	240	100	155	190

2.2 *Lithium Ferro Phosphate (LFP)*

Lithium ferro phosphate (LFP) memiliki dua tipe utama yaitu tipe yang berstruktur $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON) dan tipe yang berstruktur olivine yaitu LiFePO_4 . Jika dibandingkan antara $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan LiFePO_4 sebagai material pembentuk katoda menunjukkan keduanya memenuhi kriteria sebagai material katoda pada baterai ion litium karena keduanya memiliki reversibilitas yang baik untuk pasangan redoks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (P. Zhang dkk. 2009). LiFePO_4 mulai diperkenalkan oleh Padhi dkk pada tahun 1997 sebagai material katoda untuk baterai ion litium (Padhi, Nanjundaswamy, dan Goodenough, 1997).

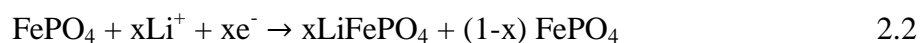
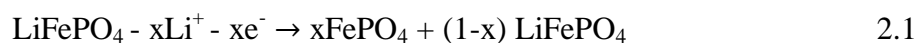
LiFePO_4 memiliki keunggulan berupa biayanya yang murah, ramah lingkungan, kapasitas teoritis yang tinggi (~170 mAh/g), tegangan

charge/discharge sekitar 3,4 V vs Li/Li⁺, stabilitas termal dan siklus yang cukup baik (Kumar dkk. 2009). LiFePO₄ (olivine) memiliki fase kristal orthorhombic dengan *space group* Pnmb dengan parameter kisi a, b dan c masing-masing 0,6008 nm, 1,0334 nm dan 0,4693 nm (Padhi, Nanjundaswamy, dan Goodenough, t.t.). Ini merupakan *hexagonally close packed*, kerangka kitalnya terdiri dari FeO₆ oktahedra dan PO₄ tetrahedra, serta Fe dan Li menempati ruang oktahedron (Ni dkk. 2005). Struktur kristal LiFePO₄ (olivine) dapat dilihat di gambar 2.2.



Gambar 2.2. Struktur kristal LiFePO₄ (Nitta dkk. 2015)

Proses interkalasi ion lithium pada proses *charge* dan *discharge* LiFePO₄ ditunjukkan oleh persamaan 2.1 dan 2.2. Persamaan 2.1 menunjukkan proses ekstraksi ion lithium dari LiFePO₄ untuk mengisi katoda, sedangkan persamaan 2.2 menunjukkan penyisipan ion lithium ke FePO₄ pada proses *discharge* (Wu, Ren, dan Li 2011).



2.3 Material Pembentuk *Lithium Ferro Phosphate*

Material pembentuk LiFePO₄ dengan metode dissolusi terdiri dari Li₂CO₃, NH₄H₂PO₄, sumber Fe, Cu dan asam sitrat (C₆H₈O₇).

2.3.1 *Lithium Carbonate* (Li_2CO_3)

Karakteristik dari Li_2CO_3 yaitu butiran atau serbuk berwarna putih, memiliki titik lebur 720°C (1330°F), kelarutan dalam air yaitu 1,3 g/100 cc pada suhu 20°C , berat molekul 73,89 g/mol dan titik didid terdekomposisi pada suhu 1310°C (2390°F) (MSDS 2001).

2.3.2 *Ammonium dihydrogen phosphate* ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)

Ammonium dihydrogen phosphate merupakan bahan yang memiliki karakteristik berbentuk kristal granular, berwarna putih, tidak berbau, memiliki berat molekul 115 g/mol, densitas 1,619 g/ml, titik leleh 190°C , mudah larut dalam air serta tidak larut dalam aseton dan alkohol (MSDS 2001).

2.3.3 **Bijih Besi**

Bijih besi merupakan hasil tambang yang besar di Indonesia. Bijih besi ini biasanya terdapat dalam bentuk *magnetite* (Fe_3O_4), *hematite* ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) atau *maghemite* ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) yang mengandung silicon, titanium dan unsur-unsur lain dengan kadar sedikit. Produk nyata yang dapat dibuat dari bijih besi adalah pigmen, baja, besi dan lain sebagainya (Septityana dkk. 2013).

2.3.4 **Tembaga (Cu)**

Tembaga (Cu) merupakan logam berbentuk kristal dengan warna kemerahan. Pada tabel periodic unsur kimia, Cu memiliki nomer atom 29 dan mempunyai berat atom 63,546. Unsur tembaga di alam dapat ditemukan dalam bentuk logam bebas, akan tetapi lebih banyak ditemukan dalam bentuk persenyawaan atau sebagai senyawa padat dalam bentuk mineral (Prihatiningsih 2007).

2.4 **Pengaruh Doping Cu terhadap Material LiFePO_4**

Lapisan karbon dapat meningkatkan konduktivitas antar partikel, tetapi memiliki sedikit pengaruh pada konduktivitas internal LiFePO_4 . Ketika ukuran partikel LiFePO_4 tidak cukup kecil, ini menyebabkan sulitnya mendapatkan laju tinggi dari kinerja *charge* dan *discharge*. Oleh karena itu, meningkatkan konduktivitas intra-partikel dengan dengan doping ion merupakan hal yang penting (Yong Zhang dkk. 2012).

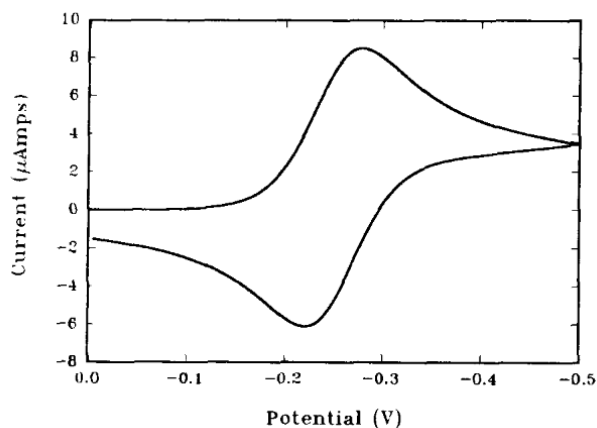
Doping merupakan suatu proses penambahan/substitusi dopan dalam jumlah tertentu pada suatu material dengan tujuan merekayasa sifat suatu material agar mendapatkan sifat yang diinginkan. *Doping* dapat menimbulkan perubahan struktur, karena substitusi partikel *doping* yang ukuran jari-jarinya berbeda (Hariyanto, A. Baqiya, dan Darminto 2012). Dalam kasus doping Fe^{2+} dengan Cu^{2+} , Cu^{2+} memiliki jari-jari sebesar 0,077 nm dan Fe^{2+} sebesar 0,070 nm sehingga dapat mengakibatkan perubahan pada parameter kisi dan volume sel, yaitu semakin besar (Muyasaroh 2019).

2.5 Sifat Listrik pada LiFePO_4

Beberapa studi pernah yang dilakukan untuk mengetahui sifat listrik pada LiFePO_4 yaitu dengan CV, CD dan EIS.

2.5.1 *Cyclic Voltammetry (CV) dan Charge Discharge (CD)*

Studi CV dilakukan pada material LiFePO_4 *doping* Cu dengan tujuan untuk menyelidiki kinetika difusi lithium dalam komposit olivine yang tersubstitusi (Takahashi 2002). Pengujian *charge/discharge* (CD) digunakan untuk mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan energi. Studi mengenai CV (*cyclic voltammograms*) dan CD (*charge discharge*) pada katoda LiFePO_4 *doping* Cu pernah dilaporkan oleh Jayaprakash, Kalaiselvi, dan Periasamy (2008). Kapasitas reversibel yang diperoleh berdasarkan hasil uji CD adalah ~105 mAh/g dengan karakteristik retensi kapasitas yang baik.

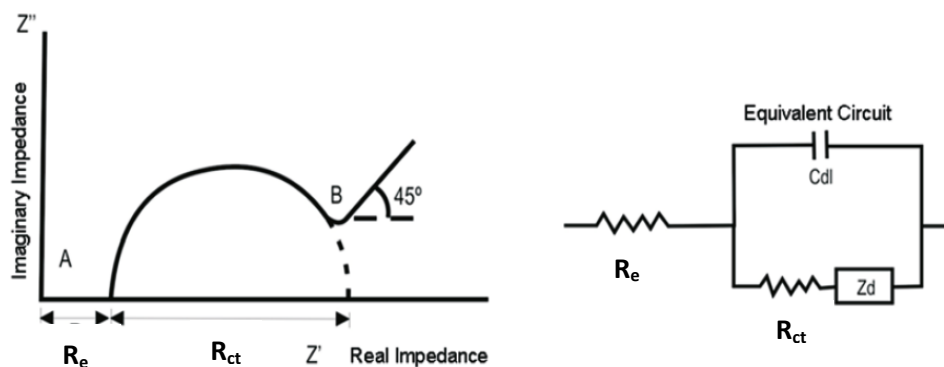


Gambar 2. 3 Representasi arus-potensial hasil uji CV (*Cyclic Voltammetry*)

Cyclic Voltammetry merupakan suatu teknik analisis kuantitatif dan kuantitatif yang dapat memberikan hasil reaksi yang terjadi di dalam sel elektrokimia. Pada *cyclic voltammetry*, respon arus diukur sebagai fungsi potensial (voltase). Pemberian potensial dilakukan secara bolak balik sehingga informasi reduksi dan oksidasi dapat teramati dengan baik (Gosser dan Jr 1993). Gambar 2.3 merepresentasikan hasil uji CV berdasarkan hubungan arus-potensial

2.5.2 EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) digunakan untuk mendapatkan nilai impedansi pada katoda LFP. Karakteristik kurva EIS yang baik yaitu hasil grafiknya akan membentuk pola busur setengah lingkaran (*semicircle*) dan garis lurus. *Semicircle* pada EIS berhubungan dengan besarnya nilai hambatan elektrolit (R_e) dan hambatan *charge transfer* (R_{ct}). Sedangkan garis lurus mengindikasikan adanya difusi/proses interkalasi-de interkalasi lithium (Sari 2018). Hambatan elektronik berhubungan dengan nilai R_{ct} , sedangkan R_e berhubungan dengan hambatan ionik.



Gambar 2.4 Nyquist plots dan rangkaian ekuivalentnya

Gambar 2.4 menunjukkan *Nyquist plots* dan rangkaian dari pengukuran EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Diameter dari *semicircle* merepresentasikan hambatan *charge transfer* (R_{ct}) yang ekuivalen dengan hambatan polarisasi (R_p) (Ribeiro, Souza, dan Abrantes 2015). Selanjutnya nilai konduktivitas elektronik (σ) dirumuskan sebagai berikut :

$$\sigma = \frac{1}{R_{ct}} \frac{t}{A} \quad 2.3$$

dimana R_{ct} merupakan hambatan *charge transfer*, t adalah ketebalan katoda dan A merupakan luas permukaan elektroda. Selain itu, nilai rapat arus (i°) juga didapatkan dari persamaan :

$$i^\circ = \frac{RT}{nFR_{ct}} \quad 2.4$$

dimana R merupakan tetapan gas ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T adalah temperatur mutlak dalam kelvin ($298,15 \text{ K}$), n adalah jumlah transfer elektron per molekul selama interkalasi dan F konstanta faraday ($96.500 \text{ C mol}^{-1}$) (Ji dkk. 2014).

2.6 XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy)

Spektrum XAS terdiri dari dua bagian, yaitu daerah XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy*) dan daerah EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). XAS merupakan perangkat untuk mempelajari struktur material pada skala atomik dan molekular maupun struktur lokal yang terkandung dalam suatu material (Bunker 2010).

Ketika sinar-x menumbuk material, osilasi medan listrik dari radiasi elektromagnetik berinteraksi dengan elektron yang terikat dalam atom. Radiasi tersebut akan tersebar oleh elektron-elektron, atau diserap dan mengeksitasi elektron. Sinar-X monokromatik yang datang secara paralel dengan intensitas datang I_0 melewati material (sampel) dengan ketebalan t akan mengalami pengurangan intensitas I . Keadaan ini merupakan Hukum Beer-Lambert yang ditunjukkan oleh persamaan 2.6 dan 2.7.

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad 2.6$$

Dalam hal ini I_0 merupakan intensitas sinar-X pada material, I merupakan intensitas sinar-X yang ditransmisikan melalui material, μ merupakan koefisien penyerapan linier dan t adalah ketebalan material. Sehingga persamaan 2.6 dapat disederhanakan menjadi persamaan 2.7 (Iwasawa, Asakura, dan Tada 2016).

$$\mu t(E) = \ln(I_0/I) \quad 2.7$$

2.7 Penambahan karbon terhadap material LiFePO_4

Pelapisan karbon pada permukaan partikel LiFePO_4 merupakan cara yang efektif untuk meningkatkan kinerja elektrokimia. Penambahan karbon selama

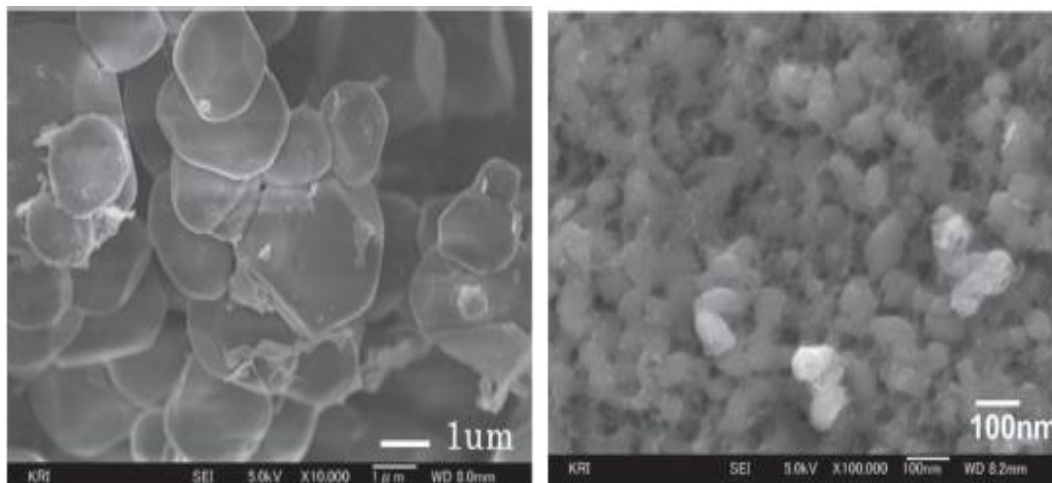
sintesis LiFePO_4 memiliki keuntungan sebagai berikut : (i) partikel tidak mengalami penggumpalan dan dapat tersebar secara merata; (ii) struktur karbon yang berpori mencegah pertumbuhan partikel LiFePO_4 ; (iii) meningkatkan konduktivitas elektronik dan koefisien difusi ion Li dalam LiFePO_4 (M.-R. Yang, Teng, dan Wu 2006); (iv) karbon dapat berperan sebagai agen pereduksi, menghindari oksidasi besi (II) (L. Wang dkk. 2009). Hingga saat ini banyak sumber karbon yang telah digunakan, yaitu *carbon black*, *acetylene black*, *carbon xerogel*, *carbon-nanotube*, glukosa, sukrosa, asam askorbat, asam sitrat, formaldehida, asam aditpat, asam malonat, asam karboksilat, asam glikolat, etilena glikol, *hexadecylamine*, *polyetheraminet*, *polyvinyl alcohol*, *polyvinylbutyral*, *polacrylic acid*, dan lain-lain (Yong Zhang dkk. 2012).

Beberapa peneliti menemukan bahwa material LiFePO_4/C menunjukkan *physical structure* yang baik dan kapasitas reversibel yang besar dengan laju pengisian atau pengosongan yang lebih rendah. Namun, menurut Liu dkk. (2008), kapasitas tingkat tinggi dan stabilitas siklus dari bahan LiFePO_4/C masih belum memuaskan. Dominko dkk. (2005) mempelajari pengaruh ketebalan lapisan karbon pada kinerja elektrokimia komposit LiFePO_4/C . Hasil menunjukkan bahwa jumlah karbon tidak hanya mempengaruhi ketebalan lapisan karbon, tetapi juga mempengaruhi densitas dan kapasitas reversibel dari bahan komposit (Yong Zhang dkk. 2012).

2.8 LFP Doping Cu dengan pelapisan karbon

Penelitian terkait LFP *doping* Cu dengan *coating* karbon telah dilakukan oleh Ajpi dkk. (2013) menggunakan metode *sol gel*. Mereka membandingkan LFP *doping* Cu *coating* karbon dengan LFP *doping* Cu tanpa *coating* karbon. Hasilnya menunjukkan bahwa dengan *coating* karbon menyebabkan pola difraksi lebih amorf, namun keberadaannya tidak mempengaruhi struktur LiFePO_4 yang *didoping* Cu. Gambar 2.5 menunjukkan hasil SEM dari LiFePO_4 *doping* Cu dengan pelapisan karbon maupun tanpa pelapisan karbon. Bentuk partikel dari LiFePO_4 *doping* Cu tanpa pelapisan karbon adalah bulat dengan kristalinitas tinggi dan ukurannya sekitar 1-5 μm . Sedangkan LiFePO_4 *doping* Cu dengan lapisan karbon memiliki ukuran partikel antara 50-100 nm dengan distribusinya lebih seragam (*uniform*) dan lebih sempit. Karenanya, karbon menghambat

pertumbuhan partikel sehingga menghasilkan distribusi ukuran partikel yang homogen dengan ukuran partikel rata-rata di bawah 100 nm. Karbon telah memerankan hal penting dalam mengendalikan ukuran partikel. Partikel berukuran nano akan mempersingkat panjang difusi ion Li dalam proses *charge* dan *discharge* untuk meningkatkan konduktivitas ion material (Ajpi dkk. 2013).



Gambar 2.5 *Scanning Electron Micrography* LiFePO₄ doping Cu (a) tanpa pelapisan karbon (b) dengan pelapisan karbon (Ajpi dkk. 2013)

Nilai kapasitas dari katoda LiFePO₄ doping Cu dengan pelapisan dan tanpa pelapisan karbon dilaporkan oleh Ajpi dkk (2013) ditampilkan dalam tabel 2.1 berikut. Perbedaan pada nilai kapasitas ini terkait keberadaan karbon, dimana hal ini mengkonfirmasi perannya dalam mengoptimalkan morfologi LiFePO₄ doping Cu yang kemudian meningkatkan kinematika proses elektrokimia (Ajpi dkk. 2013). LiFePO₄ yang didoping Cu dengan pelapisan karbon terbukti lebih baik dibandingkan dengan LiFePO₄ yang didoping Cu tanpa pelapisan karbon karena meningkatkan konduktivitas elektronik.

Tabel 2.2 Nilai Kapasitas LiFePO₄ doping Cu (Ajpi dkk. 2013)

	No. Siklus (<i>cycle no.</i>)	Kapasitas pengisian (<i>charge</i>)		Kapasitas Pengosongan (<i>discharge</i>)		Efisiensi
		mAh	mAh/g	mAh	mAh/g	
Dengan pelapisan	1	4,083	95,0	3,970	92,3	0,97
	2	4,395	102,2	4,408	102,5	1,00
Tanpa pelapisan	1	0,77	23	0	0	-
	2	1,25	37	1,24	36	0,99

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Prosedur Penelitian

3.1.1 Sintesis LiFePO_4 Variasi Doping Cu

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah batu besi yang diambil di daerah Tanah Laut, Kalimantan selatan seperti pada gambar 3.1. Sintesis LFP diawali dengan membuat larutan FeCl, yaitu 8 gram batu besi ditumbuk menjadi kerikil dan dilarutkan dengan 100 ml HCl 37% dengan kecepatan 6 selama 2,5 jam pada temperatur 100°C. Larutan disaring menggunakan kertas saring untuk memisahkan material non-logam dan dibiarkan selama sehari semalam. Selanjutnya 1,92 gram LiCO_3 dilarutkan dengan 10 ml HCl 37% dan distirrer dengan kecepatan 6 pada suhu 100°C. Larutan tersebut dinamakan LiCl. Selanjutnya 8 gram $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dilarutkan dengan 60 ml akuades membentuk larutan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Kemudian dibuat larutan CuCl sesuai dengan variasi persentase yang digunakan. Serbuk Cu dilarutkan dengan 3 ml H_2O_2 7%, 7 ml akuades dan 6 ml HCl 37%, distirrer selama 30 menit. Variasi dopant yang digunakan adalah 0,1, 2, 3 dan 4%. Setelah semua larutan dibuat, larutan-larutan tersebut dicampur satu persatu. Larutan FeCl yang digunakan untuk variasi doping Cu dikurangi sebanyak persentase dopant yang digunakan. Larutan FeCl distirrer dengan kecepatan 6 dan ditetesi dengan CuCl, dilanjutkan dengan larutan LiCl, terakhir dengan larutan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Setelah semua larutan tercampur, dilakukan pengenceran dengan menambahkan akuades sampai seluruh larutan mencapai 500 ml. Selanjutnya dilakukan proses titrasi dengan larutan NH_4OH (*ammonium solution*) sampai pH mencapai 4. Larutan dinaikkan temperaturnya hingga mencapai 100°C selama 1 jam. Kemudian dilakukan pengeringan dengan temperatur 350°C selama satu jam dan diturunkan menjadi 300°C sampai material kering. Pada proses ini terbentuk prekursor LFP.



Gambar 3. 1 Batu besi Tanah Laut

Prekursor LFP ditumbuk dan digerus menggunakan mortar. Setelah halus, dilakukan proses kalsinasi pada lingkungan gas *inert* menggunakan gas nitrogen selama 10 jam dengan temperatur 700°C.

3.2 Karakterisasi Material LiFePO_4

Pada penelitian ini dilakukan beberapa karakterisasi dan didapatkan data untuk dianalisis. Alat pengujian sampel yang digunakan adalah XRD, XAS, SEM, CV dan CD.

3.2.1 Karakterisasi menggunakan XRD (*X-Ray Diffractometer*)

Karakterisasi pertama menggunakan alat *X-ray diffractometer*. Hasil uji yang didapatkan berupa pola XRD, digunakan untuk mengidentifikasi fasa yang terbentuk dari sampel baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Pengujian XRD dilakukan di departemen Teknik Material dan Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember menggunakan alat *X-Ray Diffractometer Philips X'pert MPD (Multi Purpose Diffractometer)* seperti pada gambar 3.2. Sudut 2θ yang digunakan adalah 10° - 70° , dengan data step 0,016711 dan target Cu yang digunakan yaitu $\text{Cu K}\alpha_1$ 1.540598 Å dan $\text{Cu K}\alpha_2$ 1.544426 Å.



Gambar 3. 2 *X-Ray Diffractometer Philips X'pert MPD*

Identifikasi material LFCP secara kualitatif dilakukan menggunakan perangkat lunak *Match!*, yaitu untuk mengetahui fasa yang terbentuk pada sampel, terutama untuk mengetahui apakah fasa LiFePO_4 olivin sudah terbentuk atau tidak. Setelah fasa terbentuk, dilanjutkan dengan identifikasi secara kuantitatif menggunakan metode *Rietveld*. Metode *Rietveld* merupakan metode pencocokan tak linier kurva polar terhitung (model) dengan pola difraksi terukur yang didasarkan pada data struktur kristal dengan menggunakan metode kuadrat terkecil (*least-squares*) (Rietveld, 1967). Metode ini digunakan untuk mengetahui karakter fisis material berdasarkan data pola XRD yang terbentuk. Perangkat lunak yang digunakan pada metode ini adalah *Rietica*, yaitu untuk mengetahui persentase LiFePO_4 dan pengotor yang terbentuk pada sampel. Selain itu, didapat pula informasi berupa parameter kisi dan volume sel dari sampel. Terakhir, digunakan perangkat lunak MAUD untuk mengetahui ukuran kristal dari material LFCP.

3.2.2 Karakterisasi menggunakan SEM

Analisis SEM (*Scanning Electron Microscopy*) berfungsi untuk mempelajari topografi material yang meliputi tekstur atau sifat permukaan, morfologi, bentuk, ukuran dan susunan partikel penyusun material yang berada pada permukaan sampel. Pada penelitian ini, SEM digunakan untuk mengetahui morfologi dari sampel LFCP. Pengujian dilakukan di Laboratorium Energi (LPPM) yang ada di Institut Teknologi Sepuluh Nopember, seperti pada gambar 3.3 berikut.



Gambar 3. 3 *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

3.3 Karakterisasi X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS)

Pengujian XAS dilakukan menggunakan radiasi sinkrotron di *beamline 8 SLRI (Synchrotron Light Research Institute)*, Nakhon Ratchasima, Thailand dengan mode transmisi. *Beamline 8* memiliki rentang energi sebesar 1,25- 10 keV. Sebelum pengujian XAS, dilakukan preparasi sampel berupa serbuk diletakkan di mika yang terdapat perekatnya. Selanjutnya sampel diletakkan di *sample holder*. Pengukuran XAS terdiri dari XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) dan EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) .

Data hasil uji XAS diolah menggunakan perangkat lunak *Athena*. Untuk data XANES, dianalisis menggunakan perangkat lunak ini untuk dinormalisasi dan mendapatkan nilai *pre-edge* dan *edge* (E_0). Sedangkan data EXAFS

menggunakan perangkat lunak *Athena* terlebih dahulu dan dilanjutkan dengan perangkat lunak *Arthemis* untuk proses *fitting*.

3.4 Karakterisasi Sifat Listrik LFCP

Pada penelitian ini dilakukan pengujian CD, CV dan EIS untuk mengetahui performa dari baterai katoda LFCP. Pengujian ini dilakukan di Laboratorium Fisika Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI), Serpong. Sebelum diuji, sampel LFCP dibuat dalam bentuk *coin cell*.

3.3.1 Pembuatan *Coin Cell*

Serbuk LFCP digerus dan disaring, kemudian dikeringkan di dalam oven. Setelah kering, serbuk tersebut disiapkan bersama dengan serbuk PVDF dan super P dengan perbandingan 80 : 10 : 10. Untuk pembuatan *coin cell*, pertama 3 ml larutan DMAC dipanaskan pada temperatur 70°C dengan kecepatan 320 rpm selama ± 15 menit. Kedua, serbuk PVDF sebagai *binder* ditambahkan sedikit demi sedikit hingga semua larutan tercampur dan ditunggu selama 15 menit. Ketiga, serbuk super P sebagai sumber karbon ditambahkan sedikit demi sedikit hingga semua terlarut dan ditunggu selama 15 menit. Terakhir, ditambahkan serbuk LFCP dan ditunggu hingga menjadi *slurry*. Setelah itu, *slurry* dilapisi pada Aluminium foil menggunakan alat *Doctor Blade* dengan ketebalan 2 μm dan dikerikan pada temperatur 80°C selama ± 1 jam. Pada proses ini terbentuk lembaran katoda. Selanjutnya dilakukan proses *assembly* baterai setengah sel dengan menggabungkan lembaran katoda, separator, metal lithium dan elektrolit LiPF_6 di dalam *glove box*.

3.3.2 Karakterisasi menggunakan CD (*Charge Discharge*)

Uji CD (*charge/discharge*) digunakan untuk menentukan kapasitas muatan sel baterai pada material katoda LFP yang telah dibuat. Pengujian *Charge/Discharge Capacity* merupakan teknik pengujian elektrokimia untuk mengukur arus akibat perubahan tegangan dari pemberian arus konstan. Uji ini digunakan untuk mengetahui kapasitas sel baterai menggunakan WBCS 3000 di laboratorium Fisika LIPI dengan *scan rate* yang diberikan 0,1 C. Pengujian CD ini digunakan 2 jenis rate arus yang berbeda yakni 25 μA dan 50 μA . Sedangkan pemberian batas tegangan cut-off C/D berada diatas dan dibawah tegangan sampel

baterai saat open circuit, yakni berkisar antara 2-4 V. Selanjutnya setelah dilakukan pengujian CD diteruskan dengan pengujian CV.

3.3.3 Karakterisasi menggunakan CV (*Cyclic Voltammetry*)

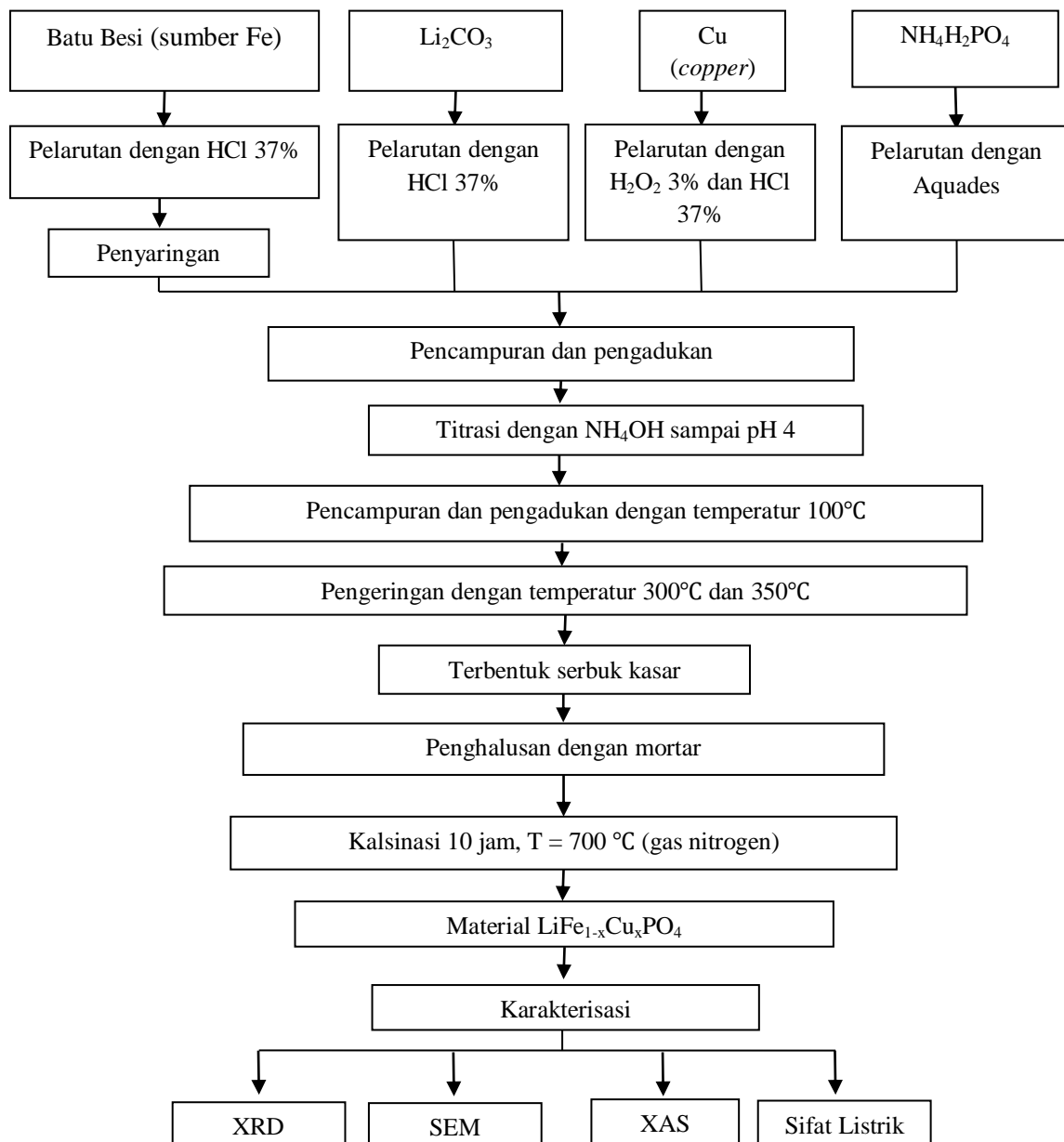
Uji CV (*cyclic voltammetry*) digunakan untuk menentukan *working voltage* dan melihat puncak oksidasi-reduksi pada baterai. Pengujian CV menggunakan alat *Automatic Battery Cycler Ver. 3.2 (WBCS3000)* dengan rentang tegangan *cut off* 2,5-4,2 V di laboratorium Fisika LIPI, Serpong. *Cyclic Voltammetry* merupakan teknik elektrokimia yang digunakan untuk mengukur terjadinya reaksi redoks, kinetika dari transfer elektron dan transisi fase dari sebuah sel baterai.

3.3.4 Karakterisasi menggunakan EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

Uji EIS digunakan untuk mempelajari dinamika difusi ion lithium ke dalam serbuk katoda baterai. EIS merupakan suatu pengujian ekperimental elektrokimia non-destruktif pada berbagai jenis baterai. Alat yang digunakan adalah LCR meter, HIOKI 3532-50 *Chemical Impedance Meter LCR HiTESTER*. Parameter yang dapat dihasilkan berupa impedansi riil, impedansi imajiner, pergeseran sudut fasa, dan impedansi total, dengan menggunakan variasi spektrum frekuensi dalam skala logaritmik.

3.5 Diagram Alir Penelitian

3.4.1 Diagram Alir Sintesis $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$

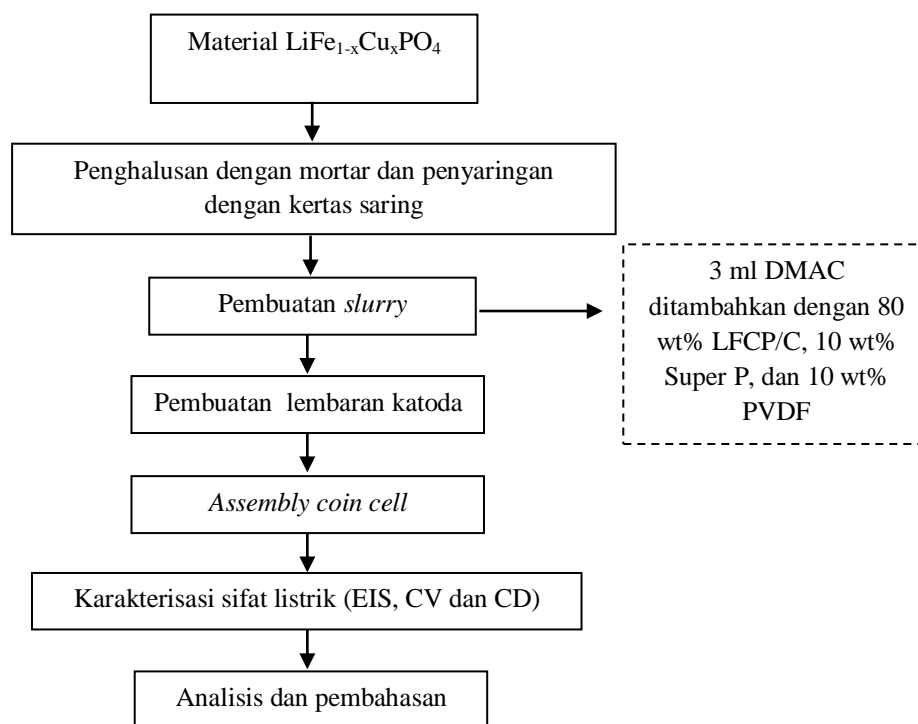


Gambar 3.4 Diagram alir penelitian $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$

Gambar 3.4 merupakan diagram alir Sintesis dari $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$. Variasi yang digunakan untuk Cu adalah 0,1, 2, 3 dan 4%. Sehingga sampel yang didapatkan berupa LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$ dan $\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$.

3.4.2 Diagram Alir Pembuatan *Coin Cell*

Gambar 3.5 menunjukkan diagram alir pembuatan *coin cell* untuk diuji sifat listrk.



Gambar 3.5 Diagram alir pembuatan *coin cell*

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisis Fasa Material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 1, 2, 3$ dan 4%)

Gambar 4.1 menunjukkan pola difraksi sinar-x (XRD) dari material LiFePO_4 *doping* Cu (*copper*) dengan persentase 0, 1, 2, 3 dan 4%. Data XRD selanjutnya dianalisis secara kualitatif maupun kuantitatif. Analisis secara kualitatif dilakukan menggunakan perangkat lunak *Match!* untuk mengidentifikasi fasa yang terbentuk pada sampel, dan didapatkan pada sampel terbentuk LiFePO_4 fasa olivine dengan struktur ortorombik (*space group: Pnma*) sesuai dengan PDF nomer 96-110-1112. Data XRD tidak menunjukkan fasa baru yang mengandung Cu, mengindikasikan bahwa Cu masuk ke dalam struktur LiFePO_4 (H.-C. Liu, Wang, dan Hsieh 2017). Penjelasan mengenai hal ini akan dilakukan secara kuantitatif pada bagian berikutnya.

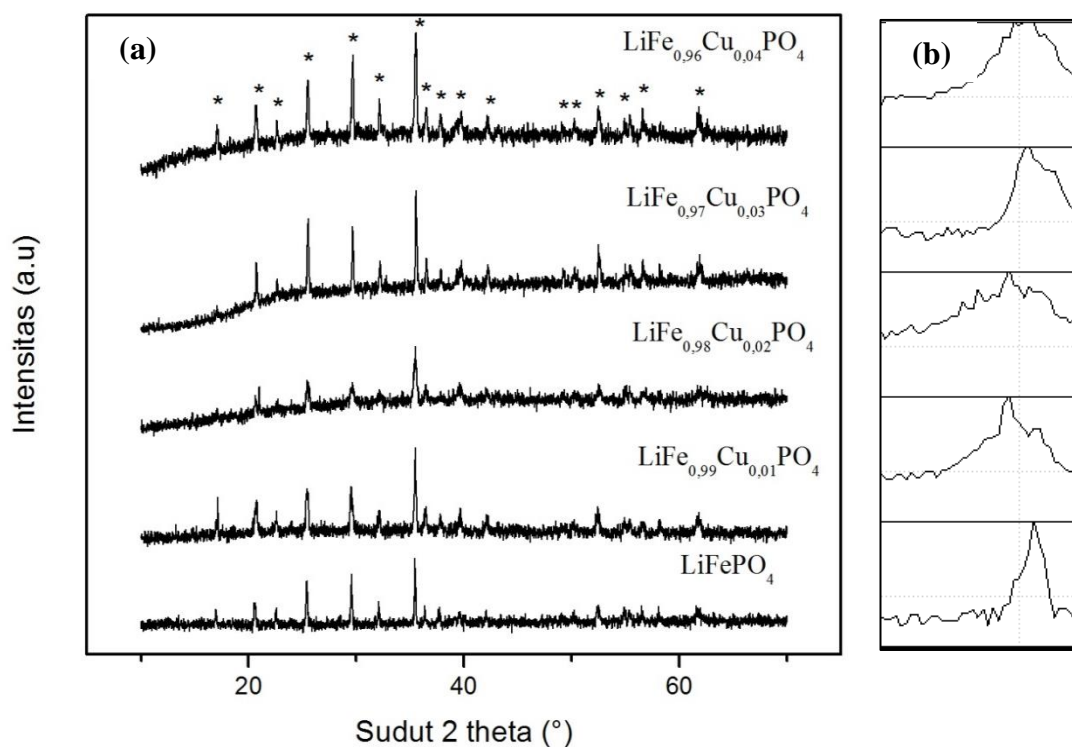
Untuk memverifikasi keberhasilan *doping* dapat dilihat pola perbesaran dari Gambar 4.1. Semakin banyak jumlah Cu yang diberikan, posisi puncak bergeser ke sudut 2θ yang lebih kecil (ke kiri). Persamaan hukum Bragg dirumuskan sebagai berikut:

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}; d_{hkl} = \frac{a^2}{h^2} + \frac{b^2}{k^2} + \frac{c^2}{l^2} \quad (4.1)$$

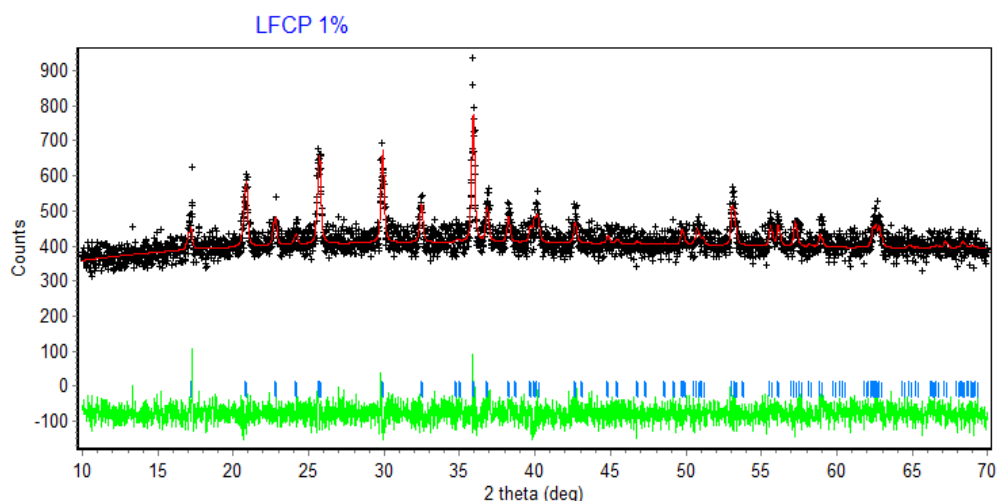
Berdasarkan Persamaan 4.1, diketahui bahwa sudut θ_{hkl} berbanding terbalik dengan parameter kisi (a , b dan c), sehingga substitusi atom yang lebih besar menyebabkan parameter kisi menjadi lebih besar dan mengakibatkan pergeseran 2θ semakin kecil (Hariyanto, A. Baqiya, dan Darminto 2012). Pada kasus ini jari-jari atom Cu^{2+} (73 Å) sebagai dopan lebih besar dari atom Fe^{2+} (70 Å) (Muyasaroh 2019). Berdasarkan pola pergeseran puncak pada Gambar 4.1, puncak-puncak LiFePO_4 mengalami pergeseran ke kiri dengan penambahan *doping* 1 dan 2% Cu, sesuai dengan Persamaan 4.1. Namun, pergeseran sudut 2θ cenderung fluktuatif dengan penambahan *doping* 3% dan 4% Cu. Hal ini akan dikaitkan dengan nilai parameter kisi dan volum sel kristal.

Hasil analisis ini juga perlu dibuktikan dengan analisis kuantitatif melalui metode *Rietveld* menggunakan perangkat lunak *Rietica*. Analisis *Rietveld*

merupakan merupakan metode pencocokan tak linier kurva pola difraksi terhitung (model) dengan pola difraksi terukur yang didasarkan pada data struktur kristal dengan menggunakan metode kuadrat terkecil (*least-squares*). Syarat umum keberhasilan *Rietica* dapat diterima adalah jika nilai dari χ^2 (GoF) kurang dari 4%, R_p (*R-profile*), R_{wp} (*R-weighted profile*) dan R_{exp} (*R-expected*) memiliki nilai kurang dari 20%, serta *R-Bragg factor* memiliki nilai kurang dari atau sama dengan 5. Tabel 4.1 menunjukkan parameter kecocokan dari hasil analisis metode *Rietveld* dan nilai yang diperoleh telah sesuai dengan syarat umum keberhasilan *Rietica*. Gambar 4.2 menunjukkan contoh pola penghalusan *Rietveld* menggunakan perangkat lunak *Rietica* pada material $\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$. Pola berwarna merah merupakan data terhitung (model), pola berwarna hitam merupakan data terukur hasil eksperimen dan pola berwarna hijau menunjukkan perbedaan keduanya. Pola berwarna hijau cenderung membentuk garis lurus, menunjukkan kecocokan dari data hasil eksperimen dengan data terukur (model).



Gambar 4. 1 (a) Pola-pola XRD (radiasi $\text{CuK}\alpha$) material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 1, 2, 3$ dan 4 %) dan (b) perbesarannya untuk bidang 311 (ket : * = LiFePO_4).



Gambar 4. 2 Contoh pola penghalusan data XRD material $\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$ menggunakan perangkat lunak *Rietica*

Nilai parameter kisi dapat dilihat pada Tabel 4.2. Berdasarkan analisis tersebut, nilai volum sel dari material LiFePO_4 meningkat seiring dengan penambahan *doping* Cu, yaitu sebesar 1,34 dan 0,62 Å masing-masing untuk penambahan *doping* 1% Cu dari $\text{LiFe}_0\text{Cu}_0\text{PO}_4$ dan $\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$. Hal ini mengkonfirmasi bahwa Cu berhasil mensubstitusi Fe pada material LiFePO_4 . Namun, nilai volum sel pada material $\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$ dan $\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$ mengalami penurunan dibandingkan $\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$. Kondisi ini dimungkinkan karena pengaruh proses pendopingan yang belum sempurna sehingga sebagian dari Cu mensubstitusi Li dan menyebabkan penurunan volum sel, karena jari-jari Cu^{2+} (73Å) lebih kecil daripada Li^+ (76 Å) (Prihandoko dkk. 2019; R. Yang dkk. 2009). Peningkatan volum sel dari material *doping* Cu diharapkan dapat meningkatkan performa LiFePO_4 pada proses pengisian dan pengosongan muatan. Volum sel yang besar membuat rongga LiFePO_4 semakin besar sehingga dapat mempercepat pergerakan ion Li^+ selama proses *charge/discharge*. Hal ini akan dibuktikan dengan pengujian performa baterai dengan uji CV dan CD.

Tabel 4.1 Parameter kecocokan data terhitung dan terukur pada penghalusan data XRD material-material LiFePO_4 *doping* Cu menggunakan perangkat lunak *Rietica*.

Sampel	R-Bragg Factor	χ^2 (GoF)	R_p	R_{wp}	R_{exp}
$\text{LiFe}_0\text{Cu}_0\text{PO}_4$	2,44	1,19	4,98	6,24	5,71
$\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$	1,59	1,25	4,36	4,91	4,90
$\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$	1,28	1,27	4,41	5,6	4,96
$\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$	3,56	1,99	5,2	6,92	4,91
$\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$	1,98	1,32	3,85	4,86	4,22

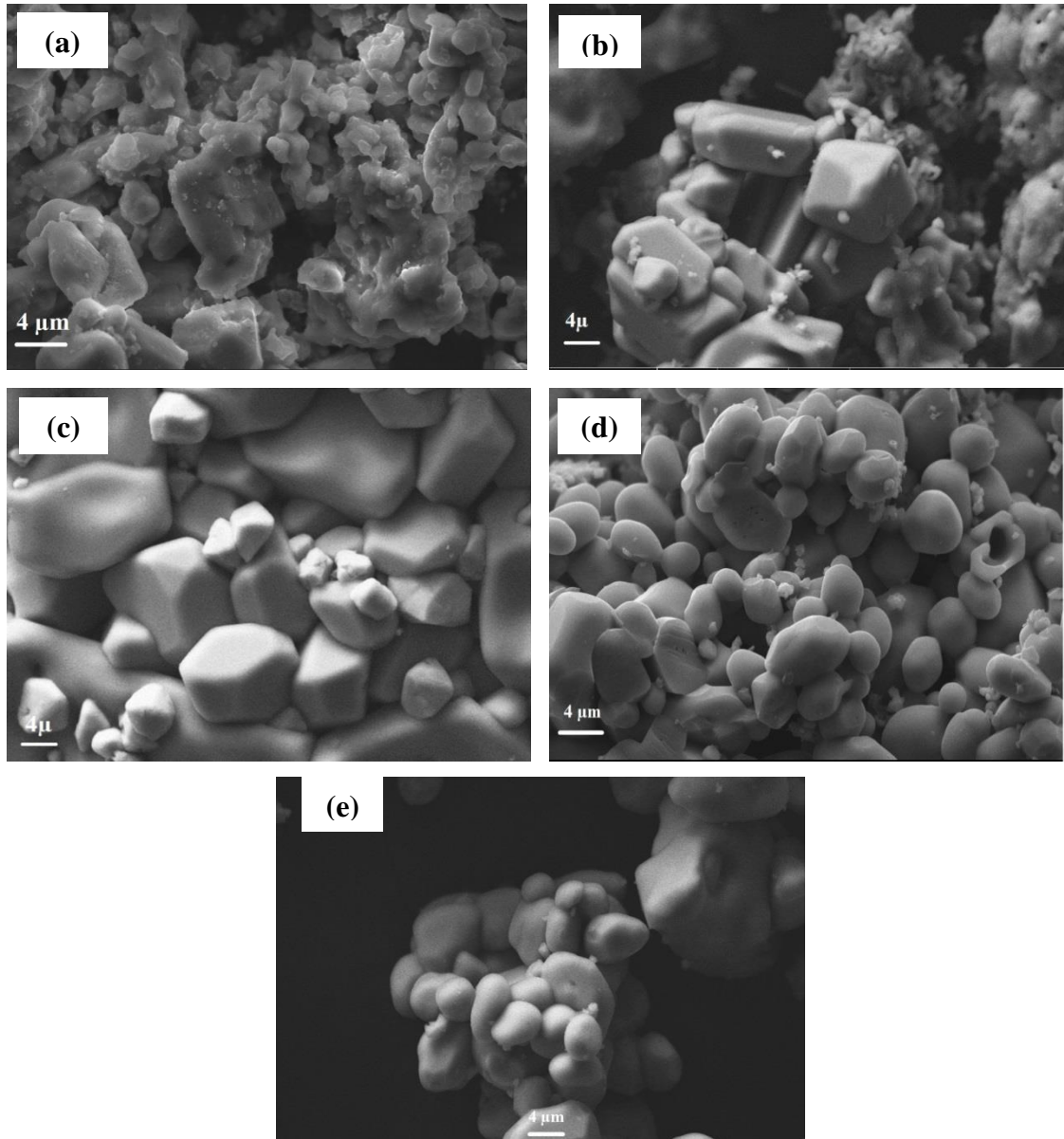
Tabel 4. 2 Parameter kisi LiFePO_4 *doping* Cu

Sampel	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
$\text{LiFe}_0\text{Cu}_0\text{PO}_4$	10,1811	5,9221	4,6298	279,15
$\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$	10,1958	5,9361	4,6345	280,49
$\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$	10,2385	5,9374	4,6246	281,11
$\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$	10,2019	5,9328	4,6345	280,51
$\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$	10,1959	5,9259	4,6326	279,90

4.2 Analisis Bentuk dan Morfologi Serbuk $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$

Gambar 4.3 menunjukkan morfologi dari material LiFePO_4 *doping* Cu 1, 2, 3 dan 4 % dengan SEM. Morfologi partikel serbuk-serbuk tersebut berbeda. Pada material LiFePO_4 tanpa *doping*, terlihat butirnya berlapis dan tidak beraturan. Sementara itu, sampel $\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$ terlihat *semi-spherical* (semi bulat) dan memanjang, serta butirnya cenderung besar dan beraglomerasi. Sedangkan sampel $\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$ menunjukkan bentuk *spherical-like* (seperti bulat), batang (*rod*) dan sedikit beraglomerasi, seperti yang diamati oleh peneliti lain (Ni dkk. 2005). Penambahan *doping* 2% Cu ini menunjukkan batas butir yang lebih jelas. Selanjutnya, sampel-sampel $\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$ dan $\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$ menunjukkan bentuk butir yang hampir sama dengan penambahan *doping* 1% dan 2%, namun cenderung lebih bulat dan lebih homogen, serta batas butirnya lebih jelas. Hasil ini bersesuaian dengan literatur bahwa LiFePO_4 *doping* Cu menunjukkan morfologi berupa bentuk batang (*rod*)

yang bulat (*spherical*) (Muruganatham dkk.). Morfologi yang berbeda-beda ini akan dikaitkan dengan sifat elektrokimianya.



Gambar 4. 3 Citra SEM sampel-sampel (a) LiFePO_4 (b) $\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$ (c) $\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$ (d) $\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$ (e) $\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$

4.3 Analisis X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

4.3.1 Analisis XANES Material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 1, 2, 3$ dan 4%)

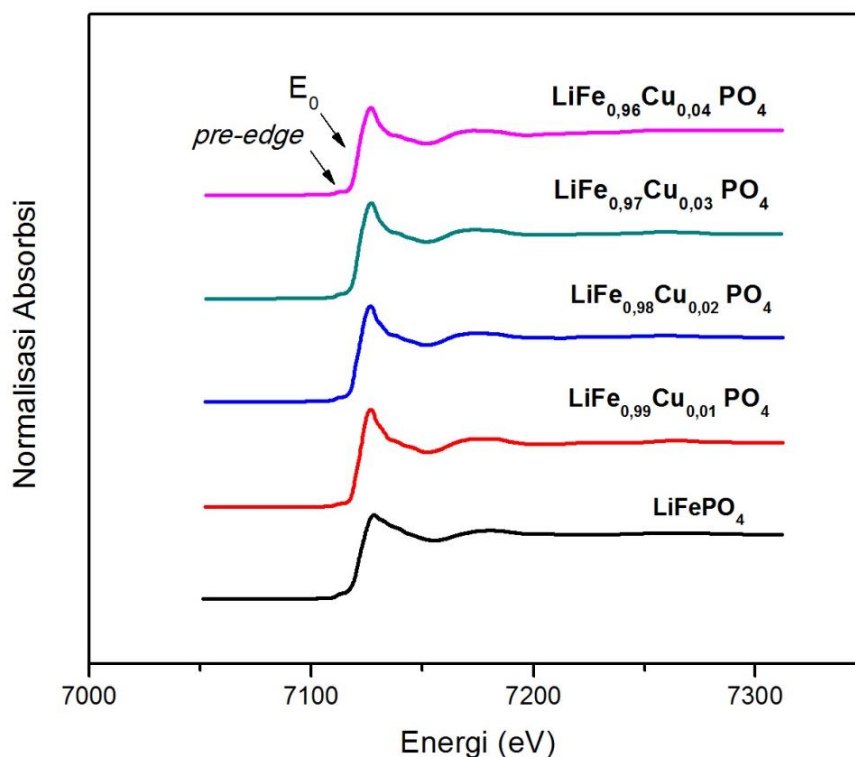
Teknik XAS digunakan untuk menyelidiki variasi elektronik dan struktural dari perbedaan perlakuan pada proses sintesis LiFePO_4 karena interaksi yang kuat antara fotoelektron tereksitasi dan potensi yang dihasilkan oleh atom tetangga di sekitar pusat Fe di material yang digunakan (T. Zhao dkk. 2010). Analisis struktural lebih lanjut dari material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ dilakukan dengan menggunakan data *X-ray absorption near edge* (XANES). Gambar 4.4 menunjukkan spektrum XANES dari hasil normalisasi pada daerah *pre-edge* dan *edge* dari material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ menggunakan Fe *K-edge*. *X-ray Absorption Near Edge Structure* (XANES) berkaitan dengan proses eksitasi elektron dari inti ke keadaan terikat dan kuasi-terikat. Proses ini sensitif terhadap keadaan oksidasi (valensi) dan koordinasi simetri atom penyerap (Iwasawa, Asakura, dan Tada 2016). Secara kualitatif spektrum-spektrum pada Gambar 4.4 memiliki pola yang mirip, mengindikasikan bahwa material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ memiliki keadaan oksidasi yang serupa (Muyasaroh 2019).

Tabel 4. 3 Nilai *pre-edge* dan *edge* (E_0) dari sumber Fe dan material LiFePO_4

Sampel	E_0 <i>pre-edge</i> (eV)	E_0 (eV)
FeO	7112,2	7121,6
Fe ₂ O ₃	7114,5	7126,4
LiFe _{0,99} Cu _{0,01} PO ₄	7112,8	7121,1
LiFe _{0,98} Cu _{0,02} PO ₄	7112,2	7121,4
LiFe _{0,97} Cu _{0,03} PO ₄	7112,9	7121,4
LiFe _{0,96} Cu _{0,04} PO ₄	7112,0	7121,1

Puncak *pre-edge* terletak di sisi energi lebih rendah dari absorpsi *edge* yang naik tajam seperti pada Gambar 4.4. Puncak ini merupakan karakteristik yang berguna untuk menentukan keadaan oksidasi dan lingkungan koordinasi, (G. X. Wang dkk. 2006). Pada penelitian ini menggunakan absorber Fe yang terdiri atas Fe^{2+} dan Fe^{3+} . Konfigurasi elektron pada Fe^{2+} adalah $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$, sedangkan Fe^{3+} adalah $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$. Pada daerah *pre-edge*, elektron mengalami transisi dari $1s$ ke $3d$ (Negara 2017). Gambar 4.5 menunjukkan hasil pencocokan dari material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ dengan pendekatan fungsi Gaussian menggunakan perangkat lunak *Fityk* pada daerah *pre edge*.

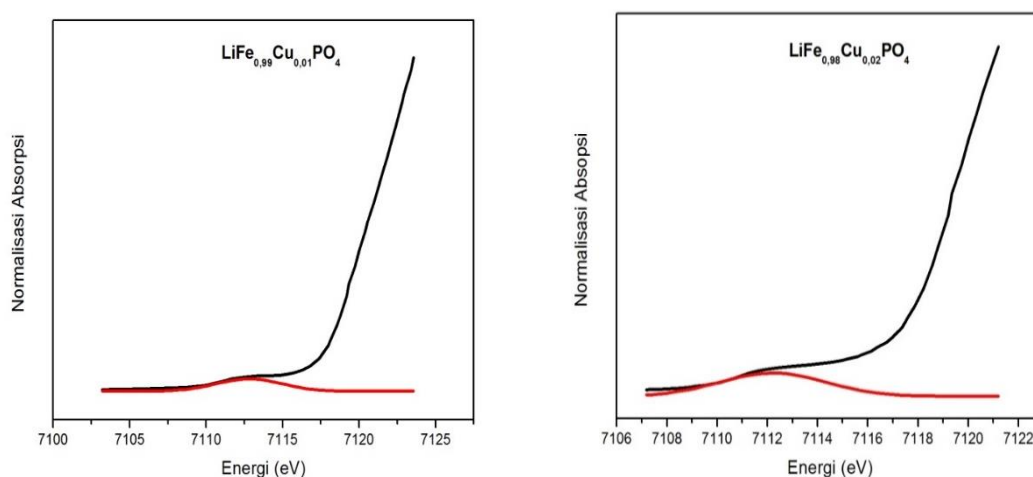
Gambar ini mengkonfirmasi puncak dari daerah *pre-edge* sesuai dengan tabel 4.3. Tabel 4.3 berisi informasi nilai E_0 *pre-edge* dan E_0 dari material besi oksida standar (FeO dan Fe₂O₃) maupun material LiFe_{1-x}Cu_xPO₄ ($x = 0, 1, 2, 3$ dan 4%) yang bertujuan untuk mengkonfirmasi keadaan oksidasi dari Fe. Berdasarkan tabel tersebut, diketahui daerah *pre-edge* dari FeO yang memiliki bilangan oksidasi 2+ adalah ~ 7112 eV, sedangkan Fe₂O₃ yang memiliki bilangan oksidasi 3+ berada pada daerah ~ 7114 eV. Puncak *pre-edge* dari material LiFe_{1-x}Cu_xPO₄ ($x = 1,2,3$ dan 4) setara/ekivalen dengan Fe²⁺ (FeO), menunjukkan bahwa LiFePO₄ *doping* Cu memiliki fasa olivine sesuai dengan hasil XRD. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Fang dkk. (2013) bahwa daerah *pre-edge* dari LiFePO₄ dengan valensi 2+ adalah 7112 eV.



Gambar 4. 4 Daerah XANES spektrum Fe K-edge dari material LiFe_{1-x}Cu_xPO₄ ($x= 0,1,2, 3$ dan 4 %)

Selain *pre-edge*, terdapat daerah *edge*, yaitu daerah yang ditandai adanya kenaikan absorpsi yang tajam disertai diskontinuitas. Kenaikan ini terjadi akibat penyerapan sinar-X oleh elektron-elektron atom Fe pada kulit K karena

energi foton sesuai dengan energi ikat elektron pada kulit tersebut ($E=E_0$). Setelah itu terjadi eksitasi elektron dari 1s (kulit K) ke *unoccupied states* (Negara 2017). Menurut Tabel 4.3, nilai penyerapan *edge* pada semua sampel *doping* berada pada rentang 7121 eV. Nilai E_0 merupakan energi yang dibutuhkan untuk elektron melakukan transisi dari 1s ke 4s. Dalam hal ini daerah *edge* mendukung bahwa material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 1, 2, 3$ dan 4%) memiliki nilai puncak yang sama dengan FeO. Dengan demikian, pada daerah *pre-edge* maupun *edge* dari spektra XANES telah mengkonfirmasi bahwa valensi dari semua sampel adalah Fe^{2+} . Namun perlu dicatat bahwa pada penelitian ini belum digunakan absorber Cu (Cu K- *edge*) untuk memastikan valensi dari *dopan* Cu. Berdasarkan tabel 4.3 juga diketahui bahwa dibandingkan ketiga sampel lainnya, sampel $\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$ memiliki puncak *pre-edge* dan *edge* yang paling mendekati FeO.

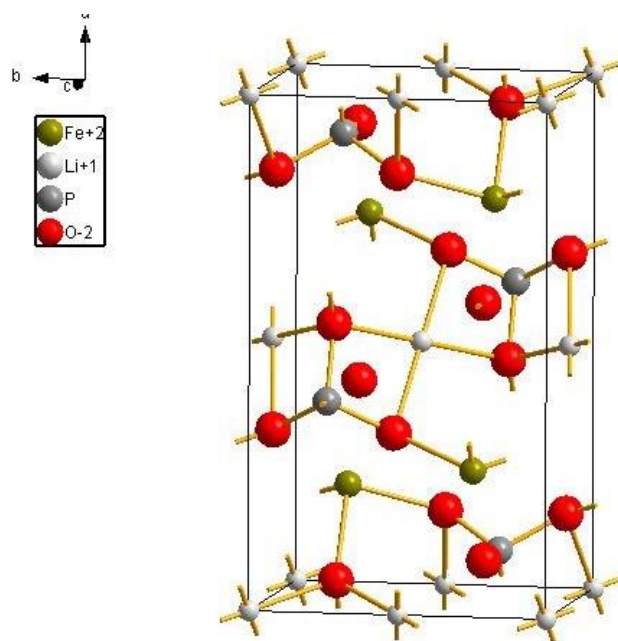


Gambar 4. 5 Contoh hasil pencocokan daerah *pre-edge* dengan pendekatan fungsi Gaussian dari material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ menggunakan perangkat lunak *Fityk*.

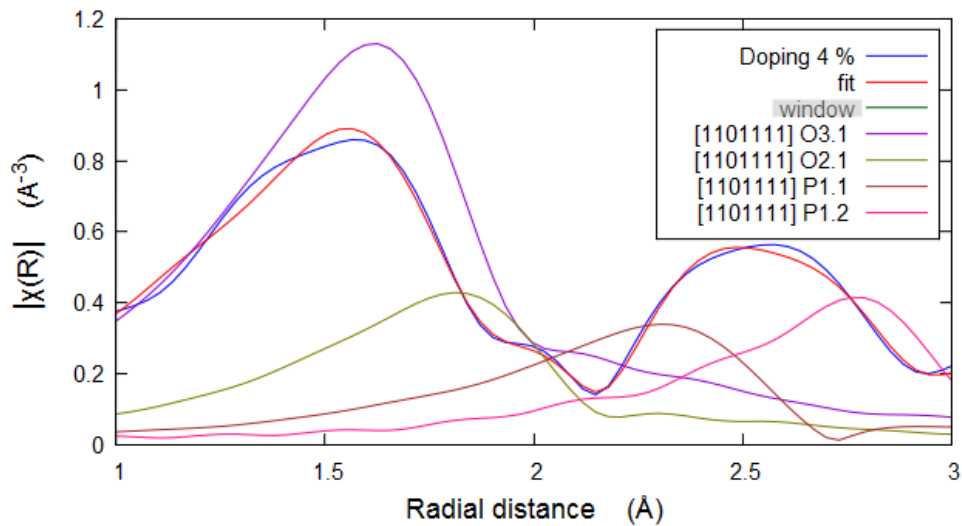
4.3.2 Analisis EXAFS Material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 3$ dan 4 %)

Analisis EXAFS dalam penelitian ini digunakan untuk mengetahui struktur lokal dari material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$, yaitu atom-atom tetangga terdekat dari Fe. Analisis spektrum data EXAFS menggunakan perangkat lunak *Athena* untuk melakukan proses normalisasi data osilasi EXAFS, dilanjutkan dengan perangkat lunak *Artemis* yang berbasis FEFF untuk melakukan proses pencocokan (*fitting*) dengan model. Struktur kristal dari LiFePO_4 berdasarkan referensi (CIF: 1101111)

dapat dilihat pada Gambar 4.6. Diketahui bahwa tetangga terdekat pertama dari atom Fe adalah atom O, seperti pada penelitian Tabassam dkk. (2012) bahwa jarak Fe-O adalah sekitar 2,1 Å. Struktur ini digunakan untuk analisis lebih lanjut data EXAFS, yaitu mengetahui struktur kristal dan dimasukkan sebagai data referensi dalam perangkat lunak *Artemis*. Analisis kuantitatif dilakukan pada dua puncak pertama yang muncul dalam fungsi struktur radial antara 0-3 Å. Gambar 4.7 merupakan transformasi Fourier dalam ruang R (*R-space*) dari material $\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$ yang menampilkan posisi atom Fe-O dan Fe-P. Berdasarkan Gambar 4.7 diketahui bahwa tetangga terdekat dari atom penyerap Fe yaitu Fe-O3.1 dan Fe-O2.1, keduanya berada di posisi *R* yang hampir sama (berimpit), yang artinya jarak keduanya dengan Fe sebagai absorber tidak berbeda jauh. Atom tetangga terdekat lainnya adalah P, yaitu Fe-P1.1 dan Fe-P.2 (Muyasaroh 2019). Informasi lebih lanjut mengenai data hasil EXAFS ditunjukkan oleh Tabel 4.4.



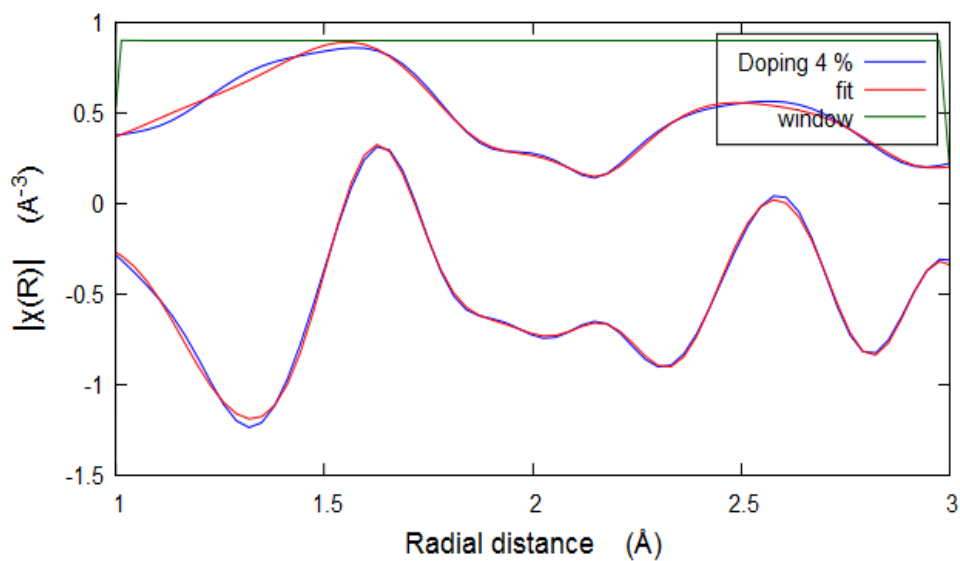
Gambar 4. 6 Struktur kristal LiFePO_4 menggunakan perangkat lunak *Diamond* (CIF: 1101111)



Gambar 4. 7 Transformasi Fourier pola EXAFS material $\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$ pada ruang R (R -space) menggunakan perangkat lunak *Artemis*.

Tabel 4.4 memberikan informasi hasil *fitting* data EXAFS dengan perangkat lunak *Artemis* pada material LiFePO_4 *doping* Cu 0, 3 dan 4%. Parameter kecocokan dari EXAFS dapat diterima jika R -factor kurang dari 0,02 (2%), ΔR (\AA) kurang dari 0,5, σ^2 kurang dari 0,02, ΔE_0 kurang dari 10 eV dan SO^2 memiliki rentang 0,7 hingga 1,1. Informasi yang didapatkan berupa Z_a - Z_b , CN, R , dan σ^2 . Z_a - Z_b merupakan korelasi absorber dan hamburan atom, CN adalah bilangan koordinasi, R adalah jarak antar atom, serta σ^2 adalah parameter *disorder Debye-Waller* (Deb dkk. 2005). Tampak bahwa dengan *doping* Cu 3 dan 4%, jarak atom Fe dengan O maupun P cenderung memanjang. Pemanjangan jarak antar atom disebabkan karena *doping* ion Cu pada material LiFePO_4 yang akan menurunkan interaksi dalam ikatan Cu-O dibandingkan Fe-O (Muyasaroh 2019). Keadaan ini berhubungan dengan jari-jari atom Cu^{2+} yang lebih besar daripada Fe^{2+} . Penelitian serupa juga dilakukan oleh Tabassam dkk. (2012) dengan *doping* Ni terhadap Fe dalam LiFePO_4 . Pada penelitian tersebut dilaporkan bahwa situs Fe-O oktahedral mengalami distorsi memendek karena jari-jari atomik dari Ni lebih kecil dari Fe. Selanjutnya, pengaruh pemanjangan jarak antar atom terhadap sifat listrik material akan dilihat berdasarkan data CD, CV dan EIS. Contoh hasil pencocokan data EXAFS material $\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$ dengan model ditunjukkan oleh Gambar 4.8. Pada gambar tersebut, garis berwarna biru menunjukkan data

EXAFS hasil eksperimen setelah dinormalisasi, sedangkan garis berwarna merah menunjukkan pencocokan dengan model.



Gambar 4. 8 Contoh hasil pencocokan model dan data eksperimen EXAFS Fe *K-edge* material $\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$

Tabel 4.4 Luaran *fitting* kurva EXAFS Fe *K-edge* material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,1, 2, 3,$ dan 4%).

Z_a-Z_b	CN	R (Å)	σ^2 (Å ²)	<i>R-factor</i>
LiFePO_4				
Fe-O3.1	2	2,0468	0,00658	0,0210
Fe-O2.1	1	2,2121	0,00396	
Fe-P1.1	1	2,8357	0,00550	
Fe-P1.2	1	3,2517	0,00225	
$\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$				
Fe-O3.1	2	2,08961	0,00849	0,0067
Fe-O2.1	1	2,24646	0,00941	
Fe-P1.1	1	2,83963	0,00722	
Fe-P1.2	1	3,26212	0,00390	

LiFe _{0,96} Cu _{0,04} PO ₄				
Fe-O3.1	2	2,09035	0,00898	
Fe-O2.1	1	2,28497	0,00706	
Fe-P1.1	1	2,83549	0,01001	0.0074
Fe-P1.2	1	3,25918	0,00360	

4.4 Karakterisasi Sifat Elektrokimia

Karakterisasi sifat elektrokimia dari material dilakukan dengan pengujian performa baterai berupa pengukuran EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*), *cyclic voltammetry* dan *charge discharge*. Pengujian dilakukan dengan membuat koin setengah sel menggunakan material katoda LiFe_{1-x}Cu_xPO₄ ($x = 0, 1, 2, 3$ dan 4%).

4.4.1 Hasil Pengujian EIS

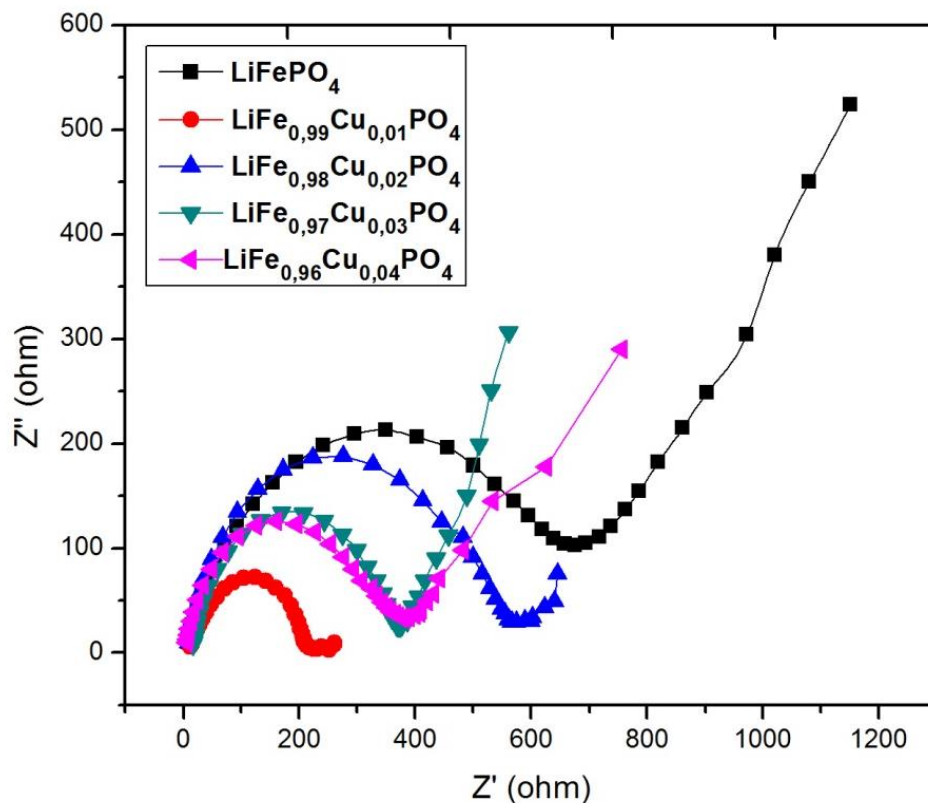
Gambar 4.9 menunjukkan *Nyquist plots* hasil pengukuran EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Kurva hasil EIS dapat dikatakan memiliki karakteristik yang baik jika hasil grafiknya membentuk pola busur setengah lingkaran (*semicircle*) dan garis lurus. *Nyquist plots* menunjukkan *semicircle* dari rentang frekuensi tinggi ke medium dan *straight line* (garis lurus) di rentang frekuensi rendah (Ji dkk. 2014; Yuan dkk. 2016). *Semicircle* dalam pengujian ini berhubungan dengan besarnya nilai hambatan elektron (R_e) dan hambatan *charge transfer* (R_{ct}) dari elektroda. Semua sampel LiFe_{1-x}Cu_xPO₄ ($x = 0, 1, 2, 3$ dan 4%) telah membentuk pola busur setengah lingkaran dengan diameter yang berbeda-beda. Berdasarkan Gambar 4.10, material LiFe_{0,99}Cu_{0,01}PO₄ memiliki diameter *semicircle* paling kecil yang berarti resistansinya juga kecil (N. Zhao dkk. 2016), mengindikasikan kemampuan ion *lithium* berdifusi paling baik. Sebaliknya, material LiFePO₄ yang tidak *didoping* memiliki diameter paling besar sehingga nilai impedansinya paling tinggi. Selain itu, terlihat perbedaan tinggi puncak dari kurva sampel sebelum dan sesudah *didoping*. Sampel LiFePO₄ tanpa *doping* memiliki puncak yang paling tinggi. Hal ini berhubungan dengan sifat kapasitif dari material, yaitu kemampuan material untuk menyimpan ion Li di dalam strukturnya. Semakin tinggi puncak kurva

semicircle, maka sifat kapasitifnya semakin rendah. Sehingga berdasarkan kurva hasil EIS, material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ memiliki sifat kapasitif yang lebih baik dibandingkan tanpa *doping*. Dari semua sampel, material $\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$ memiliki sifat kapasitif yang paling baik.

Tabel 4.5 menunjukkan R_{ct} dan nilai konduktivitas dari $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$. Hambatan *charge transfer* direpresentasikan dari diameter *semicircle* pada diagram *Nyquist* (Ribeiro, Souza, dan Abrantes 2015). Dalam hal ini dibuat persamaan lingkaran menyesuaikan bentuk lingkaran dari *Nyquist plots*, sehingga didapatkan R_{ct} sebagai diameter. Berdasarkan data tersebut, tampak bahwa penambahan *doping* Cu meningkatkan konduktivitas listrik material. Konduktivitas material LiFePO_4 sebelum *didoping* memiliki orde 10^{-6} S/cm, sedangkan semua sampel yang *didoping* Cu memiliki orde 10^{-5} S/cm. Hal ini berhubungan dengan sifat material Cu yang memiliki konduktivitas lebih tinggi [6×10^7 (Ω/m) $^{-1}$] dibanding Fe [1×10^7 (Ω/m) $^{-1}$] (Callister 2007). Seiring penambahan persentase *doping*, konduktivitas listrik material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ juga meningkat, kecuali pada material $\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$ yang memiliki konduktivitas tertinggi hingga $2,97 \times 10^{-5}$. Selain konduktivitas listrik, diagram *Nyquist* memberikan informasi terkait konduktivitas ionik pada elektrolit seperti pada tabel 4.5. Nilai konduktivitas listrik yang tinggi pada material $\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$ berbanding terbalik dengan konduktivitas ioniknya yang cukup rendah, yaitu $9,44 \times 10^{-4}$. Hal ini dapat berpengaruh terhadap performa baterai lainnya, yaitu kapasitas spesifik baterai (Triwibowo 2011). Keterkaitan sifat listrik dengan struktur lokal LFP belum dapat dikaji lebih dalam, karena hanya lingkungan lokal seputar Fe saja yang sudah ditentukan, sementara di seputar Cu belum tersedia.

Tabel 4.5 Konduktivitas listrik katoda $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 1, 2, 3, \text{ dan } 4\%$)

Sampel	R_e (Ω)	R_{ct} (Ω)	Konduktivitas ionik (S/cm)	Konduktivitas listrik (S/cm)
$\text{LiFe}_0\text{Cu}_0\text{PO}_4$	7	780	$7,15 \times 10^{-4}$	$7,26 \times 10^{-6}$
$\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$	12	214	$9,44 \times 10^{-4}$	$5,29 \times 10^{-5}$
$\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$	8	620	$1,29 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-5}$
$\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$	17	390	$6,66 \times 10^{-4}$	$2,90 \times 10^{-5}$
$\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$	6	380	$1,82 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-5}$

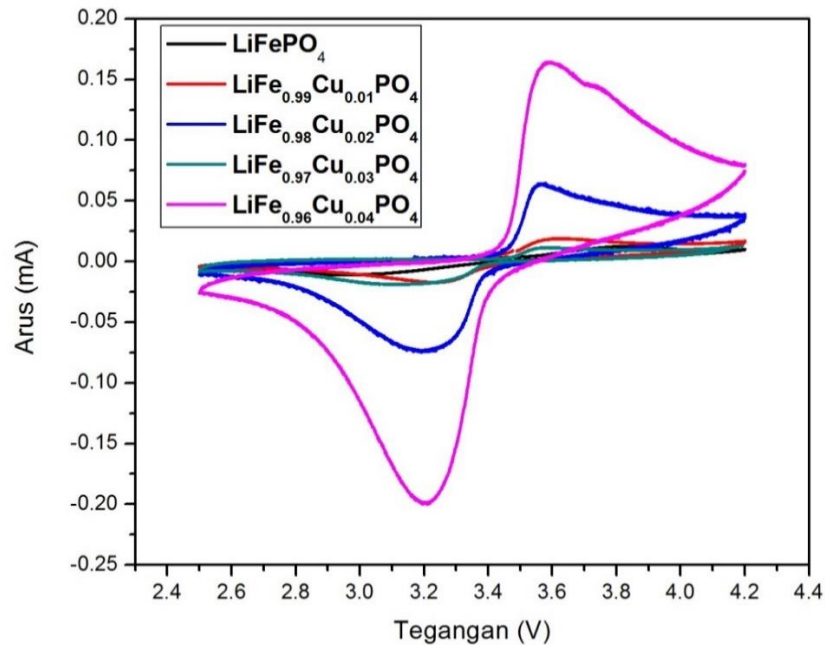


Gambar 4. 9 Nyquist plots dari pengukuran EIS material katoda $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 1, 2, 3,$ dan 4%)

4.4.2 Hasil Pengujian *Cyclic Voltammetry* (CV)

Untuk mengetahui *working voltage* dari material katoda LiFePO_4 digunakan pengujian *cyclic voltammetry*. Gambar 4.10 menunjukkan hasil uji CV dengan *scan rate* $0,1 \text{ mV/s}$, yaitu grafik hubungan antara tegangan (V) dengan arus uji (mA). Pada pengujian ini, respon arus diukur sebagai fungsi tegangan, dengan pemberian tegangan dilakukan secara bolak balik, sehingga diperoleh informasi berupa puncak reduksi dan oksidasi. Material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ berperan sebagai katoda bersama *lithium metallic* yang berperan sebagai anoda dengan tegangan yang lebih rendah, serta LiPF_6 berperan sebagai elektrolit. Berdasarkan gambar tersebut, terlihat semua sampel membentuk kurva puncak reduksi dan oksidasi. Puncak oksidasi dan reduksi pada hasil uji CV mengindikasikan kenaikan bilangan oksidasi ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) dan penurunan bilangan oksidasi ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) ketika dalam kondisi *charging/discharging* (H.-C. Liu, Wang, dan

Hsieh 2017; R. Yang dkk. 2009). Pada kondisi *charging* terjadi proses interkalasi, yaitu ion *lithium* melakukan migrasi dari katoda ke anoda melalui elektrolit. Sedangkan pada kondisi *discharging* terjadi sebaliknya. Kurva *cyclic voltammetry* tidak membentuk puncak baru pada rentang tegangan 2,5 – 4,2 V yang mengindikasikan bahwa Cu tidak berpartisipasi dalam reaksi oksidasi dan reduksi.



Gambar 4. 10 Pola *Cyclic Voltametry* material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x= 0, 1, 2, 3, 4\%$)

Menurut Gambar 4.10, puncak oksidasi pada LiFePO_4 terbentuk pada 3,78 V, sedangkan puncak reduksi terbentuk pada 3,00 V. Jadi, perbedaan antara puncak anodik dan katodik adalah 0,78 V. Pendopongan Cu pada LiFePO_4 menunjukkan puncak oksidasi dan reduksi yang lebih tajam dibandingkan tanpa *doping*, mengindikasikan reaksi interkalasi dan de-interkalasi ion *lithium* yang lebih kuat pada elektroda $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$. Tabel 4.6 menunjukkan posisi puncak oksidasi dan reduksi maupun selisih potensial tegangan (ΔE). Selisih potensial tegangan secara kualitatif menentukan tingkat reversibilitas dan kinetik ion Li^+ saat proses transfer muatan. Dengan kata lain, nilai ΔE yang semakin kecil merepresentasikan reversibilitas yang lebih baik dan kinetik transfer ion yang lebih tinggi saat proses interkalasi dan de-interkalasi (H.-C. Liu, Wang, dan Hsieh

2017). Terlihat dari Tabel 4.6 bahwa dengan penambahan persentase *doping* Cu hingga 2% seiring dengan berkurangnya nilai ΔE . Nilai ΔE naik pada penambahan *doping* Cu 3 dan 4%, namun masih lebih kecil dibandingkan LiFePO_4 tanpa *doping*. Hal ini bersesuaian dengan data hasil XRD, yaitu bahwa volum sel sampel $\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$ dan $\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$ turun, namun masih lebih tinggi dibandingkan LiFePO_4 tanpa *doping*. Situasi ini mempengaruhi difusi ion *lithium*. Berdasarkan data ini, dapat diindikasikan bahwa penambahan *doping* Cu cukup efektif dalam meningkatkan difusi ion *lithium*.

Tabel 4.6 Luaran Pengukuran *Cyclic Voltamogram* material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 1, 2, 3, 4\%$)

Sampel	Puncak oksidasi		Puncak reduksi		ΔE (V)
	Tegangan (V)	Arus (mA)	Tegangan (V)	Arus (mA)	
LiFePO_4	3,78	0,012	3,00	-0,010	0,78
$\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$	3,57	0,017	3,28	-0,015	0,29
$\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$	3,53	0,058	3,25	-0,069	0,2777
$\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$	3,55	0,011	3,16	-0,018	0,3864
$\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$	3.54	0.149	3.21	-0.199	0.3314

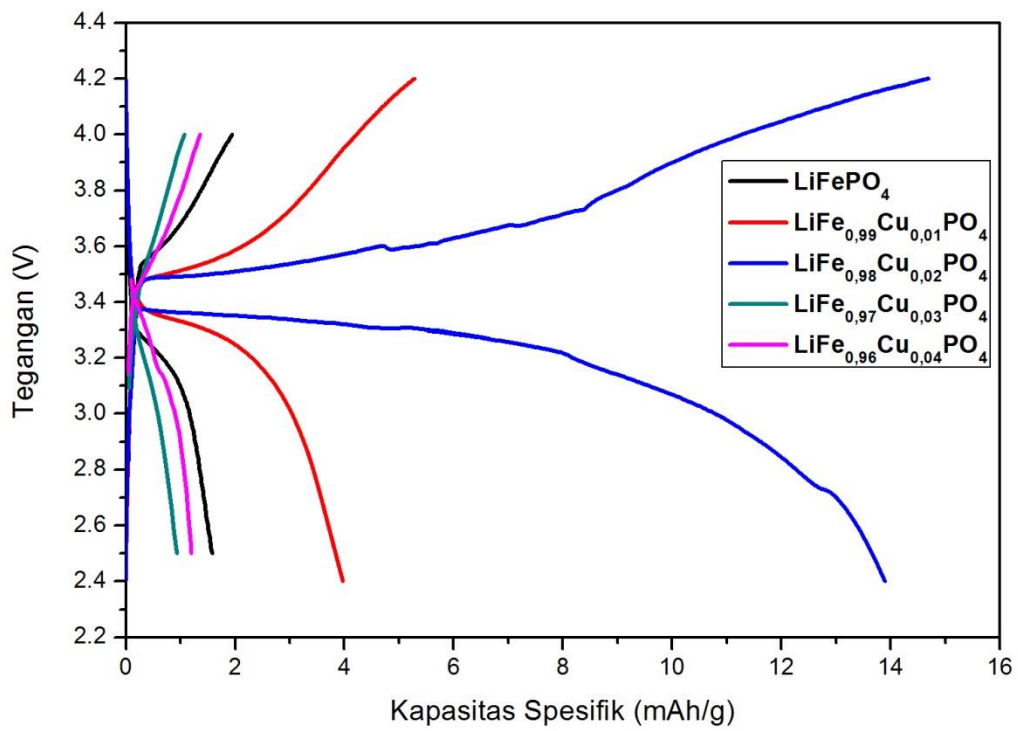
4.4.3 Hasil Pengujian *Charge Discharge* (CD)

Hasil pengujian *charge discharge* (CD) dengan *scan rate* 0,1 C terlihat pada Gambar 4.11. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui kapasitas spesifik muatan material katoda $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 1, 2, 3$ dan 4%), yaitu kemampuan suatu material aktif dalam menyimpan energi. Pada pengujian ini, kapasitas spesifik muatan dinyatakan dalam mAh/g. Mekanisme reaksi yang terjadi pada pengujian ini adalah pada saat *charging* di anoda, ion Li berinterkalasi masuk ke *host* anoda, sedangkan saat *discharging* terjadi de-interkalasi ion *lithium* yang berarti ion Li keluar dari *host* anoda. Gambar 4.11 menunjukkan hasil uji dengan *range* tegangan dimulai dari 2,2 V hingga 4,2, dan tegangan kerja sekitar 3,4 V kecuali sampel LiFePO_4 dan $\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$ yang sekitar 3,3 V. Tegangan khas dari LiFePO_4 sekitar 3,4 V sesuai dengan reaksi reduksi berdasarkan pasangan $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ selama proses penyisipan ion *lithium* (Yuan dkk. 2016). Berdasarkan Tabel 4.7 diketahui bahwa material $\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$ memiliki tegangan kerja yang paling tinggi. Pada proses *charging*, ion-ion *lithium* berpindah dari anoda ke

katoda hingga tegangan maksimumnya mencapai 4,2 V, sebaliknya pada proses *discharge* tegangan minimumnya sebesar 2,2 V. Nilai kapasitas spesifik berdasarkan Gambar 4.12 ditampilkan dalam Tabel 4.7. Nilai kapasitas spesifik muatan semakin bertambah seiring dengan penambahan doping 1 dan 2%, baik saat *charge* maupun *discharge*. Namun, nilai ini turun dengan penambahan *doping* 3 dan 4%. Hasil ini diduga berkaitan dengan data XRD yang menunjukkan bahwa pada kedua sampel tersebut struktur kristalnya (terkait volum sel) kurang stabil. Pada kedua komposisi Cu tersebut, ion Cu^{2+} menggantikan Li^+ dalam posisi dari kisi kristal LiFePO_4 oktahedral, bukan Fe^{2+} . Keberadaan dopan Cu^{2+} menyebabkan perubahan kecil pada sel parameter dan dapat membentuk cacat kristal, sehingga meningkatkan konduktivitas listrik dari material karena perbedaan jari-jari Li^+ dan Cu^{2+} . Namun, jika kandungan Cu melebihi tingkat tertentu, jumlah Li^+ akan menurun dalam proses pengisian dan pengosongan sehingga menurunkan kinerja elektromia. Hal ini menyebabkan turunnya kapasitas spesifik pada proses *charge* dan *discharge* (Chang dkk. 2010). Oleh karena itu, diperlukan penambahan *doping* Cu yang tepat agar meningkatkan kapasitas spesifik dari material LiFePO_4 . Untuk kelima sampel yang diuji pada penelitian ini, nilai spesifik tertinggi dimiliki oleh sampel $\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$. Perlu dicatat bahwa nilai kapasitas spesifik yang dihasilkan dengan material katoda ini masih tergolong rendah. Hal ini disebabkan karena material ini belum dilapisi dengan karbon yang fungsinya untuk meningkatkan laju difusi ion *lithium*, seperti yang dilakukan oleh Ajpi dkk (2013), nilai kapasitas spesifik sampel yang didoping Cu meningkat dari 23 mAh/g menjadi 92 mAh/g sebelum dan sesudah dilapisi karbon. Namun karakteristik LiFePO_4 yang telah disintesis pada penelitian ini menunjukkan karakteristik sifat elektrokimia yang menjanjikan.

Tabel 4.7 Luaran Pengukuran *Charge Discharge* material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x= 0, 1, 2, 3, 4\%$)

Sampel	Kapasitas Spesifik (mAh/g)		Tegangan Kerja (V)
	<i>Charge</i>	<i>Discharge</i>	
LiFePO_4	1,93	1,57	3,37
$\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$	5,22	3,91	3,46
$\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$	14,53	13,73	3,49
$\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$	1,08	0,93	3,34
$\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$	1,37	1,19	3,41



Gambar 4. 11 Pola *Charge-Discharge* material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 1, 2, 3$ dan 4 %)

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut.

1. Material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,1,2,3$, dan 4%) telah berhasil disintesis menggunakan metode *dissolusi* dan menghasilkan fasa LiFePO_4 olivine.
2. Pengaruh struktur kristal dari *doping* Cu dapat dilihat dari volume sel material. Nilai volume sel meningkat dengan penambahan *dopant* hingga 2% , dan cenderung fluktuatif pada material $\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$ dan $\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$.
3. Analisis XANES menunjukkan bahwa material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ memiliki bilangan oksidasi Fe^{2+} sesuai dengan data XRD. Sedangkan analisis EXAFS menunjukkan bahwa dengan penambahan *doping* Cu, terjadi pemanjangan jarak antara atom Fe dan O maupun P.
4. Hasil uji EIS menunjukkan bahwa material LiFePO_4 mengalami peningkatan konduktivitas listrik setelah *didoping* Cu. Nilai tertinggi dimiliki oleh material $\text{LiFe}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$, yaitu $5,29 \times 10^{-5}$ S/cm. Sedangkan uji CV dan CD telah menunjukkan karakteristik sifat elektrokimia yang khas dari material LiFePO_4 . Sifat elektrokimia yang paling balik berdasarkan uji CV dan CD adalah material $\text{LiFe}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{PO}_4$, yaitu memiliki nilai selisih potensial tegangan (ΔE) paling kecil sebesar $0,28$ V, sedangkan kapasitas spesifiknya sebesar $14,53$ mAh/g selama proses *charge*.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian ini, disarankan beberapa hal untuk penelitian selanjutnya yaitu perlunya pengujian XAS dengan menggunakan absorber Cu untuk mengetahui bilangan oksidasi dari Cu yang merupakan bilangan multivalent dan penambahan *coating* karbon dalam sintesis material agar menghasilkan sifat listrik yang baik.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Ajpi, Cesario, Giovana Diaz, Heidy Visbal, dan Kazuyuki Hirao. 2013. "Synthesis and characterization of Cu-doped LiFePO_4 with/ without carbon coating for cathode of lithium-ion batteries." *Journal of the Ceramic Society of Japan* 121 (5): 441–43.
- Bunker, Grant. 2010. *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge University Press.
- Callister, William D. 2007. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7. ed. New York, NY: Wiley.
- Chang, Zhao-Rong, Hao-Jie Lv, Hongwei Tang, Xiao-Zi Yuan, dan Haijiang Wang. 2010. "Synthesis and Performance of High Tap Density LiFePO_4/C Cathode Materials Doped with Copper Ions." *Journal of Alloys and Compounds* 501 (1): 14–17. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.112>.
- Chew, S. Y., T. J. Patey, O. Waser, S. H. Ng, R. Büchel, A. Tricoli, F. Krumeich, dkk. 2009. "Thin nanostructured LiMn_2O_4 films by flame spray deposition and in situ annealing method." *Journal of Power Sources*, Selected Papers presented at the 14th International Meeting On Lithium Batteries (IMLB-2008), 189 (1): 449–53. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.085>.
- Deb, Aniruddha, Uwe Bergmann, S. P. Cramer, dan Elton J. Cairns. 2005. "Structural Investigations of LiFePO_4 Electrodes and in Situ Studies by Fe X-Ray Absorption Spectroscopy." *Electrochimica Acta*, Electrochemistry: from Nanostructures to Power Plants, 50 (25): 5200–5207. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.086>.
- Dominko, R., M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, dan J. Jamnik. 2005. "Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Composites." *Journal of The Electrochemical Society* 152 (3): A607. <https://doi.org/10.1149/1.1860492>.
- Fang, Hui, Gan Liang, Liang Zhao, Timothy Wallace, Hanu Arava, Lu-Lu Zhang, Alexander Ignatov, dan Mark C. Croft. 2013. "Electrochemical Properties of Cathode Material LiFePO_4 with Ti Substitution." *Journal of The Electrochemical Society* 160 (5): A3148–52. <https://doi.org/10.1149/2.024305jes>.
- Gosser, David K, dan Jr. 1993. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. New York: VCH Publisher.
- Hariyanto, Malik A. Baqiya, dan Darminto. 2012. "Efek Doping Ni dalam Sintesis Material Multiferroik BiFeO_3 Berbasis Pasir Besi dengan Metode Kopresipitasi." *JURNAL SAINS DAN SENI ITS* 1.
- Islam, Humaatul. 2016. "Sintesis nanopartikel LiFePO_4 berbasis batu alam tanah laut, Kalimantan Selatan." Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Iwasawa, Y, K Asakura, dan M Tada. 2016. *XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials and Surfaces*. 1 st. New York.
- Jayaprakash, N, N Kalaiselvi, dan P Periasamy. 2008. "Synthesis and Characterization of $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (M = Cu, Sn; X = 0.02) Cathodes - A

- Study on the Effect of Cation Substitution in LiFePO₄ Material.” *Int. J. Electrochem. Sci.* 3: 13.
- Ji, Mandi, Yunlong Xu, Zhen Zhao, Huang Zhang, Dong Liu, Chongjun Zhao, Xiuzhen Qian, dan Chunhua Zhao. 2014. “Preparation and Electrochemical Performance of La³⁺ and F⁻ Co-Doped Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material for Lithium-Ion Batteries.” *Journal of Power Sources* 263 (Oktober): 296–303. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.051>.
- Kumar, Arun, R. Thomas, N. K. Karan, J. J. Saavedra-Arias, M. K. Singh, S. B. Majumder, M. S. Tomar, dan R. S. Katiyar. 2009. “Structural and Electrochemical Characterization of Pure LiFePO₄ and Nanocomposite C-LiFePO₄ Cathodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries.” *Journal of Nanotechnology* 2009: 1–10. <https://doi.org/10.1155/2009/176517>.
- Liu, Hsueh-Chun, Yen-Ming Wang, dan Chu-Chin Hsieh. 2017. “Optimized Synthesis of Cu-Doped LiFePO₄/C Cathode Material by an Ethylene Glycol Assisted Co-Precipitation Method.” *Ceramics International* 43 (3): 3196–3201. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.144>.
- Liu, Hui, Yi Feng, Zenghui Wang, Ke Wang, dan Jingying Xie. 2008. “A PVB-Based Rheological Phase Approach to Nano-LiFePO₄/C Composite Cathodes.” *Powder Technology* 184 (3): 313–17. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.09.002>.
- Mizuno, Fuminori, Chihiro Yada, dan Hideki Iba. 2014. “Solid-State Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles.” Dalam *Lithium-Ion Batteries*, 273–91. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59513-3.00012-1>.
- MSDS. 2001. “Material Safety Data,” 2001.
- Muruganantham, Rasu, Marimuthu Sivakumar, Renganpillai Subadevi, dan Wei-Ren Liu. t.t. “Studies on Chemical and Physical Properties of LiFeMPO₄ (M=Cu, La) by Polyol Route,” 7.
- Muyasaroh, Anisa Fitri. 2019. “Struktur Kristal dan Struktur Lokal Serbuk LiFe_{1-x}Cu_xPO₄ Variasi Waktu Penggilingan.” Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- N, Bensalah, dan Dawood H. 2016. “Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries.” *Journal of Material Science & Engineering* 5. <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000258>.
- Negara, Vamellia Sari Indah Negara. 2017. “Struktur Kristal Dan Struktur Lokal Serbuk LiFePO₄ Hasil Sintesis Metode Sol Gel.” Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Ni, J.F., H.H. Zhou, J.T. Chen, dan X.X. Zhang. 2005. “LiFePO₄ Doped with Ions Prepared by Co-Precipitation Method.” *Materials Letters* 59 (18): 2361–65. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.080>.
- Nitta, Naoki, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, dan Gleb Yushin. 2015. “Li-Ion Battery Materials: Present and Future.” *Materials Today* 18 (5): 252–64. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- Padhi, A.K, K.S Nanjundaswamy, dan J.B Goodenough. t.t. “Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries.” *J. Electrochem. Soc* 144: 4 April 1997.

- Park, K.S., K.T. Kang, S.B. Lee, G.Y. Kim, Y.J. Park, dan H.G. Kim. 2004. "Synthesis of LiFePO_4 with Fine Particle by Co-Precipitation Method." *Materials Research Bulletin* 39 (12): 1803–10. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.07.003>.
- Pratapa, Suminar, Ella A.D. Kiswanti, Dien R. Diana, Yufi Hariyani, Lisma D.K. Sari, Musyarofah Musyarofah, Triwikantoro Triwikantoro, dan Malik A. Baqiya. 2019. "Synthesis of High-Purity Ceramic Nano-Powders Using Dissolution Method." Dalam *Ceramic Materials - Synthesis, Characterization, Applications and Recycling*, disunting oleh Dolores Eliche Quesada, Luis Perez Villarejo, dan Pedro Sánchez Soto. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.81983>.
- Prihandoko, Bambang, Mochamad Zainuri, Nindita Kirana, Slamet Priyono, dan Ilma Nuroniah. 2019. "Synthesis and Characterization of Active Cathode Material of $\text{LiFeSi}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4/\text{C}$ with Variation of Doping Si Ions." *Materials Today: Proceedings* 13: 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.187>.
- Ribeiro, D.V., C.A.C. Souza, dan J.C.C. Abrantes. 2015. "Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to Monitoring the Corrosion of Reinforced Concrete." *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais* 8 (4): 529–46. <https://doi.org/10.1590/S1983-41952015000400007>.
- Ritchie, A. G. 2001. "Recent developments and future prospects for lithium rechargeable batteries." *Journal of Power Sources*, Proceedings of the 22nd International Power Sources Symposium, 96 (1): 1–4. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00673-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00673-X).
- Sari, Suci Purnama. 2018. "Sintesis dan Karakterisasi Katoda Komposit $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ dengan Bahan Prekursor ion Fe Batuan Besi Tanah Laut." Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Satyavani, T.V.S.L., A. Srinivas Kumar, dan P.S.V. Subba Rao. 2016. "Methods of Synthesis and Performance Improvement of Lithium Iron Phosphate for High Rate Li-Ion Batteries: A Review." *Engineering Science and Technology, an International Journal* 19 (1): 178–88. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.06.002>.
- Septityana, Kukuh Dwi, Nurul Taufiqu Rochman, Tito Prastyo, Dwi Wahyu Nugroho, dan Radyum Ikono. 2013. "Sintesis dan Karakterisasi Pigmen Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dari Bijih Besi Alam melalui Metode Presipitasi" 1 (4): 6.
- Tabassam, Lubna, Gabriele Giuli, Arianna Moretti, Francesco Nobili, Roberto Marassi, Marco Minicucci, Roberto Gunnella, Luca Olivi, dan Andrea Di Cicco. 2012. "Structural Study of $\text{LiFePO}_4\text{-LiNiPO}_4$ Solid Solutions." *Journal of Power Sources* 213 (September): 287–95. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.036>.
- Takahashi, M. 2002. "Reaction Behavior of LiFePO_4 as a Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries." *Solid State Ionics* 148 (3–4): 283–89. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00064-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00064-4).
- Topracki, Ozan, Hatice A.K. Topracki, Liwen Ji, dan Xiangwu Zhang. 2010. "Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO_4 Powders for

- Lithium-Ion Batteries.” *KONA Powder and Particle Journal* 28 (0): 50–73. <https://doi.org/10.14356/kona.2010008>.
- Triwibowo, Joko. 2011. “Rekayasa Bahan $\text{LiTiMnyFez(PO}_4)_3$ sebagai Katoda Solid Polymer Battery (SPB) Litium.” Universitas Indonesia.
- Wang, G. X., S. Bewlay, S. A. Needham, H. K. Liu, R. S. Liu, V. A. Drozd, J.-F. Lee, dan J. M. Chen. 2006. “Synthesis and Characterization of LiFePO_4] and $\text{LiTi}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}\text{PO}_4$ Cathode Materials.” *Journal of The Electrochemical Society* 153 (1): A25. <https://doi.org/10.1149/1.2128766>.
- Wang, L., G.C. Liang, X.Q. Ou, X.K. Zhi, J.P. Zhang, dan J.Y. Cui. 2009. “Effect of Synthesis Temperature on the Properties of LiFePO_4/C Composites Prepared by Carbothermal Reduction.” *Journal of Power Sources* 189 (1): 423–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.032>.
- Wang, Shuping, Hongxiao Yang, Lijun Feng, Simou Sun, Jinxin Guo, Yanzhao Yang, dan Huiying Wei. 2013. “A Simple and Inexpensive Synthesis Route for LiFePO_4/C Nanoparticles by Co-Precipitation.” *Journal of Power Sources* 233 (Juli): 43–46. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.124>.
- Wu, Borong, Yonghuan Ren, dan Ning Li. 2011. “ LiFePO_4 Cathode Material.” *Electric Vehicles - The Benefits and Barriers*, September. <https://doi.org/10.5772/18995>.
- Yang, Mu-Rong, Tsung-Hsien Teng, dan She-Hung Wu. 2006. “ $\text{LiFePO}_4/\text{Carbon}$ Cathode Materials Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis.” *Journal of Power Sources* 159 (1): 307–11. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.113>.
- Yang, Rong, Xiaoping Song, Mingshu Zhao, dan Fei Wang. 2009. “Characteristics of $\text{Li}_{0,98}\text{Cu}_{0,01}\text{FePO}_4$ Prepared from Improved Co-Precipitation.” *Journal of Alloys and Compounds* 468 (1–2): 365–69. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.072>.
- Yuan, Hao, Xianyou Wang, Qiang Wu, Hongbo Shu, dan Xiukang Yang. 2016. “Effects of Ni and Mn Doping on Physicochemical and Electrochemical Performances of LiFePO_4/C .” *Journal of Alloys and Compounds* 675 (Agustus): 187–94. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.065>.
- Zhang, Peixin, Xinyang Li, Zhongkuan Luo, Xiaoqian Huang, Jianhong Liu, Qiming Xu, Xiangzhong Ren, dan Xun Liang. 2009. “Kinetics of Synthesis Olivine LiFePO_4 by Using a Precipitated-Sintering Method.” *Journal of Alloys and Compounds* 467 (1–2): 390–96. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.005>.
- Zhang, Yingtang, Pengyang Xin, dan Qiufeng Yao. 2018. “Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Synthesized by Sol-Gel Method as Cathode for Aqueous Lithium Ion Batteries.” *Journal of Alloys and Compounds* 741 (April): 404–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.083>.
- Zhang, Yong, Qing-yuan Huo, Pei-pei Du, Li-zhen Wang, Ai-qin Zhang, Yan-hua Song, Yan Lv, dan Guang-yin Li. 2012. “Advances in New Cathode Material LiFePO_4 for Lithium-Ion Batteries.” *Synthetic Metals* 162 (13–14): 1315–26. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.04.025>.
- Zhao, Nannan, Yongsheng Li, Xiaoke Zhi, Li Wang, Xinxin Zhao, Yamian Wang, dan Guangchuan Liang. 2016. “Effect of Ce^{3+} Doping on the Properties of

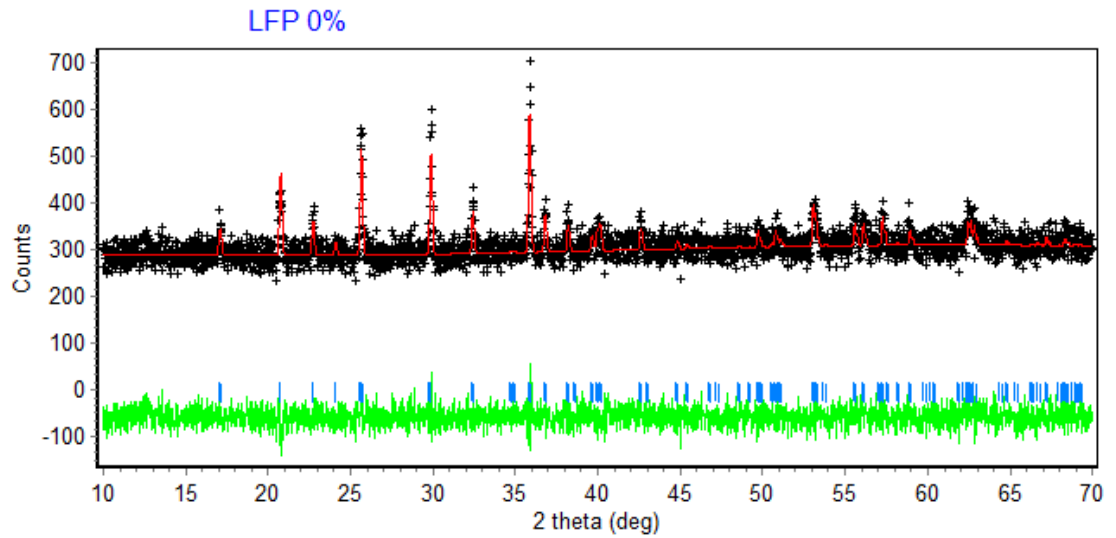
LiFePO₄ Cathode Material.” *Journal of Rare Earths* 34 (2): 174–80.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60011-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60011-X).

Zhao, Ting, Wangsheng Chu, Haifeng Zhao, Xianqing Liang, Wei Xu, Meijuan Yu, Dingguo Xia, dan Ziyu Wu. 2010. “XAS Study of LiFePO₄ Synthesized by Solid State Reactions and Hydrothermal Method.” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 619 (1–3): 122–27.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.01.066>.

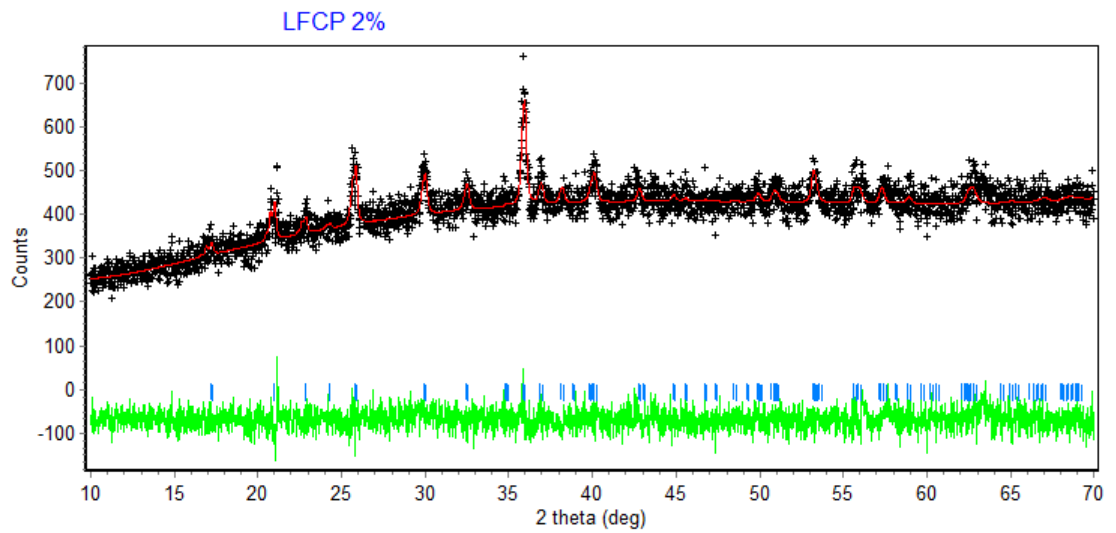
“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN

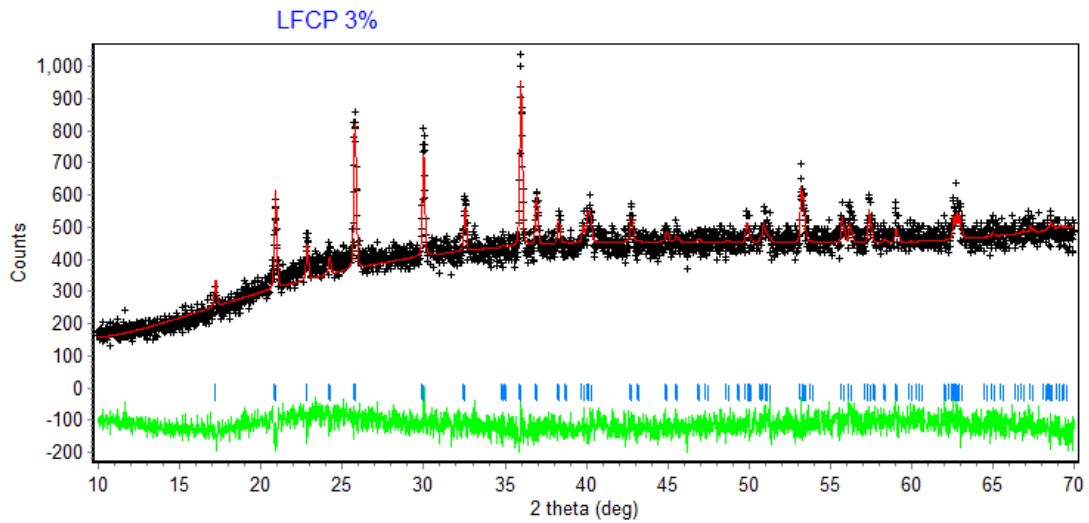
1. Hasil Analisis menggunakan Perangkat Lunak *Rietica*



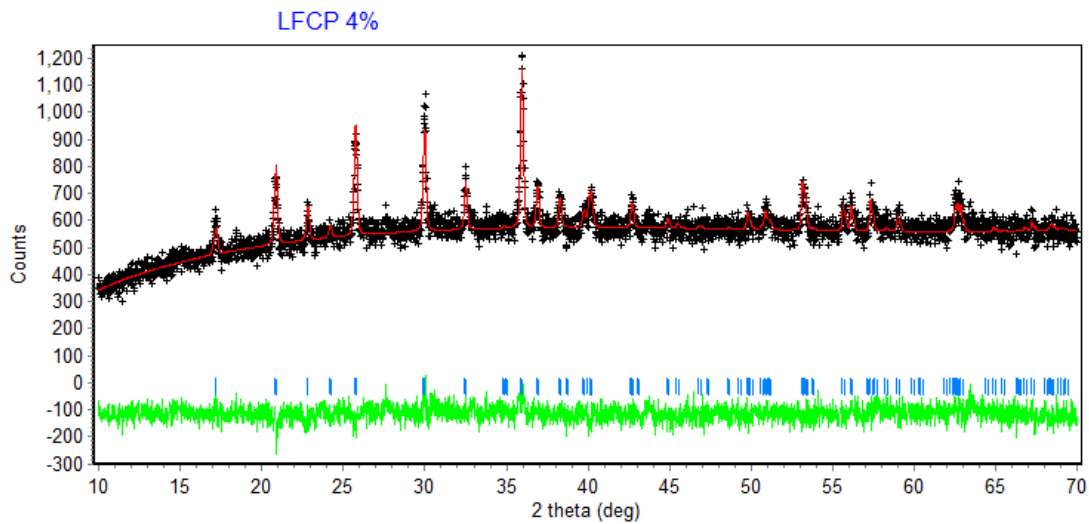
Gambar 1. Pola penghalusan data XRD material LiFePO₄ menggunakan perangkat lunak *Rietica*



Gambar 2. Pola penghalusan data XRD material LiFe_{0.98}Cu_{0.02}PO₄ menggunakan perangkat lunak *Rietica*

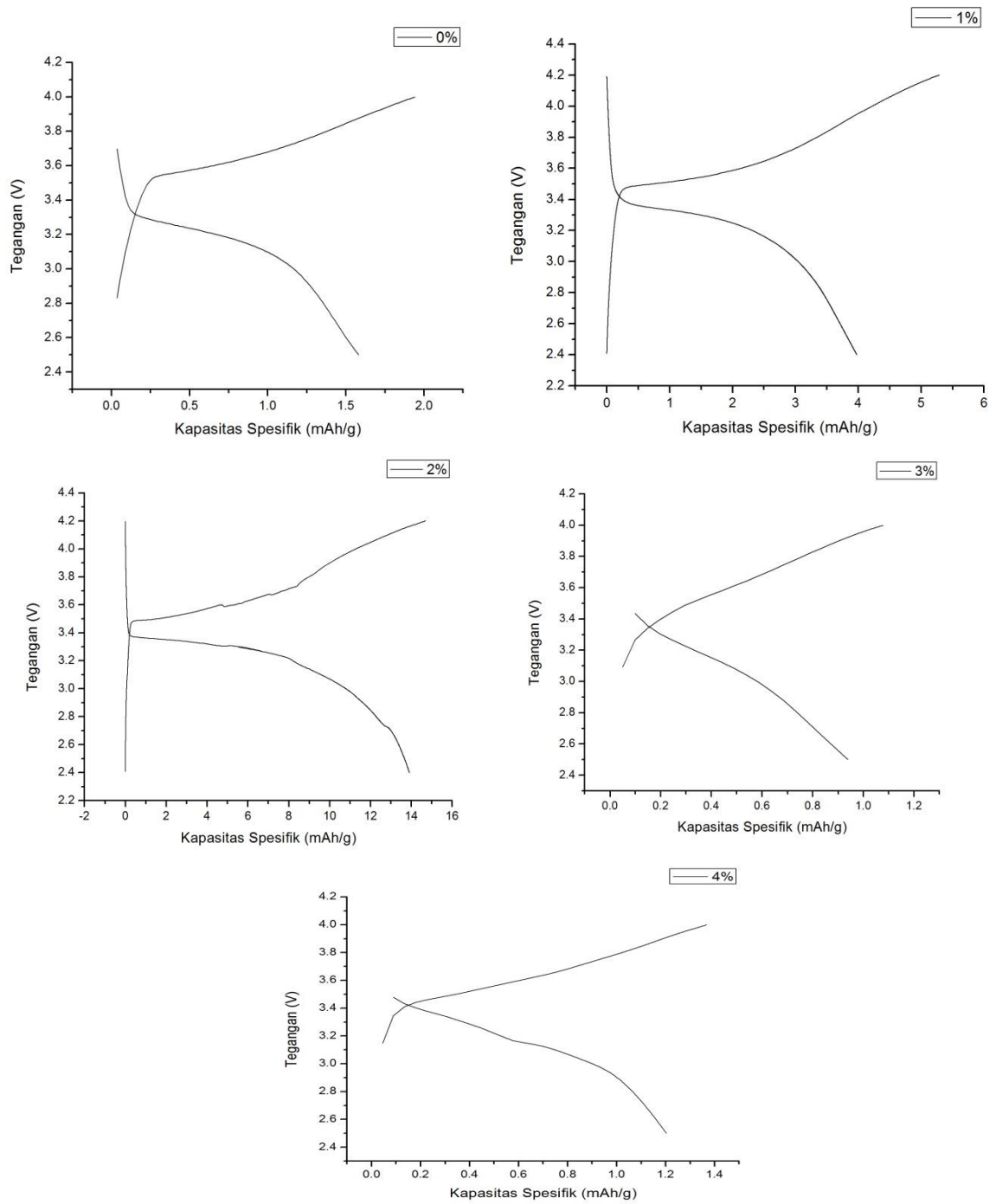


Gambar 3. Pola penghalusan data XRD material $\text{LiFe}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{PO}_4$ menggunakan perangkat lunak *Rietica*



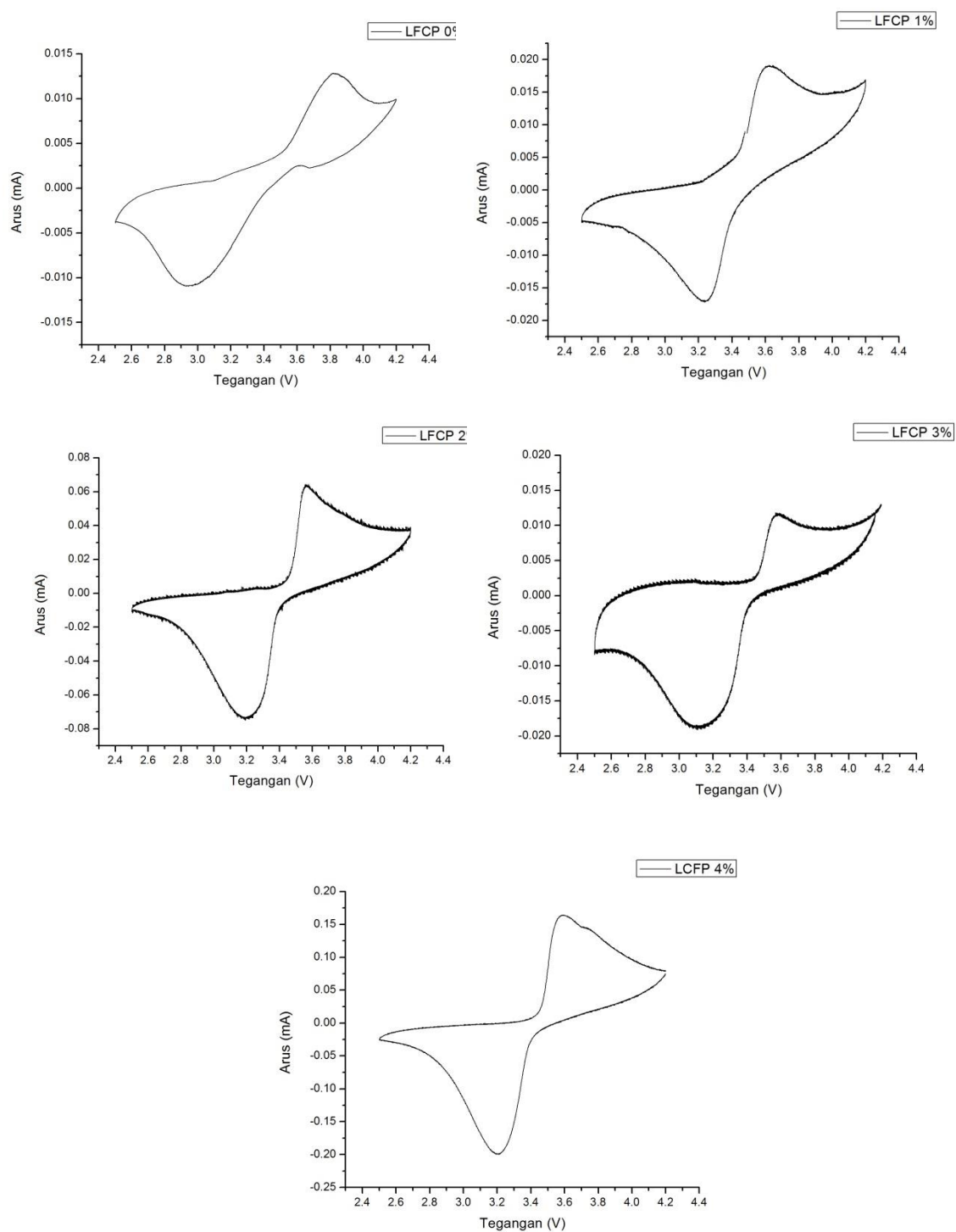
Gambar 4. Pola penghalusan data XRD material $\text{LiFe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{PO}_4$ menggunakan perangkat lunak *Rietica*

2. Hasil uji *Charge Discharge* (CD)



Gambar 5. Hasil Uji *Charge Discharge* (CD) dari material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 1, 2, 3$ dan 4%)

3. Hasil Uji *Cyclic Voltammetry*



Gambar 6. Hasil Uji *Cyclic Voltammetry* dari material $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 1, 2, 3$ dan 4%)

BIODATA



Penulis bernama Amalia Firdausi dengan panggilan Firda. Penulis dilahirkan di Kota Pamekasan pada tanggal 27 Juli 1996, merupakan anak kedua dari 2 bersaudara. Ayah penulis bernama Fathor Rachman, Ibu penulis bernama Masfufah dan Kakak penulis bernama Farizi Rachman. Penulis telah menempuh pendidikan di TKA Nurul Huda Galis, SDN Galis 1 Pamekasan, SMPN 2 Pamekasan SMAN 1 Pamekasan dan memperoleh gelar sarjana di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Jurusan Fisika pada tahun 2018. Semasa kuliah S1, penulis sempat aktif di kegiatan organisasi seperti HIMASIKA dan FOSIF. Selain itu penulis pernah menjadi asisten laboratorium matakuliah fisika laboratorium dan asisten dosen mata kuliah Wawasan Teknologi dan Komunikasi Ilmiah.

Pada tahun 2018, penulis melanjutkan studi di program magister Fisika Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Selama menjadi mahasiswa S2, penulis menjadi asisten matakuliah Fisika 1. Selain itu penulis juga berkesempatan melakukan penelitian terkait Tesis di LIPI, Serpong. Penulis berharap penelitian ini bermanfaat dan dapat dikembangkan lebih lanjut. Saran dan kritik dapat dikirim melalui email firdausi.amaliausi@gmail.com.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”