

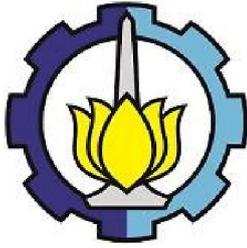
TESIS - TL185413

**PENAMBAHAN IODIN DAN PELAPISAN
POLIANILIN PADA ANODA $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ DENGAN
METODE PENGGILINGAN SEDERHANA UNTUK
MENINGKATKAN PERFORMA BATERAI ION
LITIUM**

**RACHMAD SULAKSONO PRABOWO
NRP. 02511950010002**

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

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2021



TESIS - TL185413

**PENAMBAHAN IODIN DAN PELAPISAN
POLIANILIN PADA ANODA $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ DENGAN
METODE PENGGILINGAN SEDERHANA UNTUK
MENINGKATKAN PERFORMA BATERAI ION
LITIU**

**RACHMAD SULAKSONO PRABOWO
NRP. 02511950010002**

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

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2021

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi satu syarat memperoleh gelar

Magister Teknik (MT)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Rachmad Sulaksono Prabowo

NRP: 02511950010002

Tanggal Ujian: 4 Agustus 2021

Periode Wisuda: September 2021

Di setujui oleh:

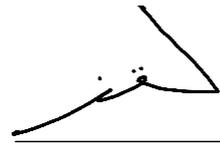
Pembimbing

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

NIP. 197703132003121001

2. Dr. Widyastuti, S.Si., M.Si.

NIP. 197906202006042001



Penguji

1. Mas Irfan P. Hidayat, S.T., M.Sc., Ph.D.

NIP. 197610272003121001

2. Azzah Dyah Pramata, S.T., M.T., M.Eng., Ph.D.

NIP. 1992202012092



Kepala Departemen Teknik Material
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem



Sigit Tri Wicaksono, S.Si. M.Si., Ph.D.

NIP. 197801132002121003

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

PENAMBAHAN IODIN DAN PELAPISAN POLIANILIN PADA ANODA $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ DENGAN METODE PENGGILINGAN SEDERHANA UNTUK MENINGKATKAN PERFORMA BATERAI ION LITIU

Nama Mahasiswa : Rachmad Sulaksono Prabowo
NRP : 02511950010002
Pembimbing : Lukman Noerochim, S.T., M.Sc. Eng., Ph.D.
Co. Pembimbing : Dr. Widyastuti, S.Si., M.Si.

ABSTRAK

Lithium Titanate Oxide ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) menjadi material alternatif pengganti grafit sebagai anoda baterai ion litium pada umumnya. Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ memiliki kelebihan seperti umur siklus yang panjang, perubahan volume yang kecil (*zero strain*), stabilitas termal yang baik dan daya yang relatif tinggi. Namun, LTO masih memiliki kekurangan, seperti konduktivitas elektrik yang rendah. Peningkatan performa anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dilakukan dengan berbagai metode pada penelitian sebelumnya, salah satunya menambahkan (*doping*) suatu unsur. *Doping* unsur ini akan menciptakan karakteristik tertentu. Pada penelitian ini, penambahan variasi Iodin (0,1, 0,15, dan 0,2 mol) dilakukan ke dalam anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menggunakan metode reaksi *solid-state*. Proses pelapisan variasi PANI (5%, 10%, dan 15% wt.) juga dilakukan dengan metode penggilingan sederhana setelah *doping*. Hasil penelitian menunjukkan penambahan Iodin meningkatkan kapasitas spesifik anoda LTO dengan nilai tertinggi pada LTO 0.2 LI yaitu 187,063 mAh g⁻¹ dan peningkatan koefisien difusi ion litium dengan nilai tertinggi pada sampel LTO 0.15 LI yaitu $8,2334 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Sedangkan pelapisan PANI juga meningkatkan kapasitas spesifik anoda LTO dengan nilai tertinggi pada LTO 0.15 LI 5% PANI yaitu 197,05 mAh g⁻¹, diikuti peningkatan koefisien difusi ion litium tertinggi dengan nilai $4,27 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Kata Kunci : Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, *Solid State*, *Doping* I, PANI

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

IODINE DOPING AND POLYANILINE COATING ON $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ANODE WITH SIMPLE MILLING METHOD TO INCREASE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE LITHIUM-ION BATTERY

Student Name : Rachmad Sulaksono Prabowo
NRP : 02511950010002
Advisor : Lukman Noerochim, S.T., M.Sc. Eng., Ph.D.
Co. Advisor : Dr. Widyastuti, S.Si., M.Si.

ABSTRACT

Lithium Titanate Oxide ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) is an alternative material to replace graphite as a typical lithium-ion battery anode. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode has advantages such as long cycle life, small volume change (zero strain), good thermal stability, and relatively high power. However, LTO still has disadvantages, such as low electrical conductivity. Increasing the performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode was carried out by various methods in previous studies, one of which was adding (doping) an element. These adding elements will create specific characteristics. In this research, the variation of Iodine (0.1, 0.15, and 0.2 moles) was added to the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode using the solid-state reaction method. The coating process of the PANI variation (5%, 10%, and 15% wt.) was also carried out by a simple grinding method after doping. The results showed that the addition of iodine increased the specific capacity of the LTO anode with the highest value at LTO 0.2 LI, namely $187.063 \text{ mAh g}^{-1}$, and an increase in the lithium-ion diffusion coefficient with the highest value in the LTO 0.15 LI sample, namely $8.2334 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Meanwhile, PANI coating also increased the specific capacity of the LTO anode with the highest value at 0.15 LI 5% PANI LTO, namely $197.05 \text{ mAh g}^{-1}$, followed by an increase in the highest lithiumion diffusion coefficient with a value of $4.27 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Keywords : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode, *Solid State*, *Doping I*, PANI

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum Wr.Wb

Alhamdulillahirobbil'alamin, puji syukur kehadiran Allah SWT, yang telah melimpahkan rahmat, hidayah serta kasih sayang-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan proposal tesis yang berjudul "**Penambahan Iodin Dan Pelapisan Polianilin Pada Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Dengan Metode Penggilingan Sederhana Untuk Meningkatkan Performa Baterai Ion Litium**". Sholawat serta salam tercurahkan kepada Nabi Muhammad SAW, Nabi yang menuntun manusia dari zaman kegelapan menuju zaman yang terang benderang, yang penuh dengan ilmu pengetahuan luar biasa saat ini.

Proposal Tesis ini merupakan salah satu syarat yang harus ditempuh untuk menyelesaikan Program Magister di Departemen Teknik Material, Fakultas Teknik Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS). Dengan ini penulis menyadari bahwa penulisan tesis ini tidak akan tersusun dengan baik tanpa adanya bantuan dari pihak-pihak yang terkait. Oleh karena itu, pada kesempatan ini tidak lupa juga penulis mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada :

1. Bapak Lukman Noerochim, S.T., M.Sc. Eng., Ph.D. selaku Dosen Pembimbing Utama Proposal Tesis Departemen Teknik Material, Fakultas Teknik Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS).
2. Ibu Dr. Widyastuti, S.Si., M.Si. selaku Dosen Pembimbing Pendamping Proposal Tesis Departemen Teknik Material, Fakultas Teknik Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS).
3. Mas Irfan P. Hidayat, S.T., M.Sc., Ph.D. selaku Dosen Penguji I Proposal Tesis Departemen Teknik Material, Fakultas Teknik Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS).

4. Azzah Dyah Pramata, S.T., M.T., M.Eng., Ph.D. selaku Dosen Penguji II Proposal Tesis Departemen Teknik Material, Fakultas Teknik Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS).
5. Bapak Wartono dan Ibu Suwatmi selaku orang tua penulis.
6. Mas Ridho dan Mba Yeni selaku laboran Departemen Teknik Material, Fakultas Teknik Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS).
7. Mbak Amil, Mbak Egar, Mba Lina, Mba Fadila, Mas Zul, Mas Affandi, Mas Bayu, Nara, Dwi, Wira, Freda, Fahni dan Zaid selaku teman-teman penulis yang berjuang mengerjakan Tesis.
8. Serta semua pihak yang terlibat secara langsung maupun tidak langsung memberikan dukungan dalam penyusunan laporan Proposal Tesis ini.

Dalam penyusunan Proposal Tesis ini, kami menyadari bahwa masih ada beberapa kesalahan dan kekeliruan. Oleh karena itu, kami mengharapkan segala kritik dan saran yang membangun untuk kesempurnaan Proposal Tesis ini. Semoga Proposal Tesis ini dapat bermanfaat bagi kita semua. Atas perhatiannya kami ucapkan terima kasih.

Surabaya, 6 Juni 2021

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK.....	iii
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL	xv
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang Penelitian	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	4
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI	7
2.1 Baterai Ion Litium.....	7
2.2 Struktur Baterai	9
2.2.1 Anoda.....	9
2.2.2 Katoda.....	12
2.2.3 Separator	13
2.2.4 Elektrolit.....	15
2.3 Lithium Titanate Oxide ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LTO)	16
2.3.1 Struktur Kristal dan Stabilitas Phasa	16
2.3.2 Properti Termodinamik (Kapasitas Teoritis)	19
2.3.3 Properti Transportasi.....	22
2.3.4 Perilaku Elektrokimia	24
2.4 <i>Lithium Iodine</i> (LiI)	26
2.5 Metode <i>Solid State (Ball Milling)</i>	27
2.6 Pelapisan <i>Polyaniline</i> (PANI)	30
2.7 Mekanisme Difusi Ion Litium	32

2.8	Penelitian Pendahuluan	35
2.7.1	Sintesis LTO dengan Metode <i>Solid State</i>	35
2.7.2	Metode <i>Doping Iodine</i>	37
2.7.3	Metode <i>Coating PANI</i>	40
2.9	Road Map Penelitian Anoda Baterai Ion Lithium	50
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN		51
3.1	Alat dan Bahan Penelitian	51
3.2	Prosedur Penelitian	53
3.3	Rancangan Penelitian	66
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN		67
4.1	Hasil dan Pembahasan	67
4.2	Hasil Karakterisasi	67
4.2.1	Hasil Pengujian dan Analisis X-Ray Diffraction (XRD)	67
4.2.2	Hasil Pengujian dan Analisis Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	71
4.2.3	Hasil Pengujian dan Analisis SEM-EDX	73
4.3	Hasil Uji Performa Elektrokimia	79
4.3.1	Hasil Pengujian dan Analisis Cyclic Voltammetry (CV)	79
4.3.2	Hasil dan Analisis Charge Discharge (CD)	83
4.3.3	Hasil dan Analisis Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)	89
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN		93
5.1	Kesimpulan	93
5.2	Saran	93
DAFTAR PUSTAKA		95
LAMPIRAN		103

DAFTAR GAMBAR

- Gambar 2.1 Komponen Baterai Ion Litium Biasa dan Proses Pengisian/Pelepasan Elektrokimia yang sesuai. (Zhao,dkk, 2015)..... 8
- Gambar 2.2 Struktur kristal $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menampilkan tiga area litium (Kiri): tetrahedral 8a (kuning). oktahedral 16c (hijau) dan oktahedral 16d (biru). Atom titanium dan oksigen ditampilkan sebagai bola abu-abu kecil dan bola merah besar. Jarak antar atom (Kanan) antara pasangan area 16d dan 16c (2.95 Å), 16c-8a (1.81 Å), dan 8a-16d (3.46 Å) berdasarkan struktur. (Vijayakumar,dkk, 2011).. 16
- Gambar 2.3 Rekaman pada persiapan $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ untuk pengujian XRD. Arah panah ke Atas menunjukkan lokasi dimana pengujian XRD dilakukan untuk reduksi $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ dan arah panah ke Bawah untuk oksidasi dari sampel mengikuti 160 mAh g^{-1} reduksi. (Ohzuku,dkk, 1995)..... 17
- Gambar 2.4 (a) Pola XRD $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ dalam keadaan yang ditampilkan pada (b0) $x=0$, (b1) $x=0,46$, (b2) $x=0,91$, (b3) $x=0,46$ dan (b4) $x=0$. Sampel XRD disiapkan dengan (b0) 0, (b1) 80 dan (b2) 160 mAh g^{-1} reduksi dari $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ dan dengan (b3) 80 dan (b4) 160 mAh g^{-1} oksidasi mengikuti 160 mAh g^{-1} .Kapasitas dalam mAh g^{-1} berdasarkan pada berat sampel $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. (b) Reaksi topotaktik dari penyisipan kedalam/pemecahan litium dari struktur $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. (Ohzuku,dkk, 1995) 19
- Gambar 2.5 Profil Pengisian-Pelepasan Galvanostatik yang Khas untuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ turun ke 0.5 V. (Huang,dkk, 2008)..... 21
- Gambar 2.6 Skematik Ilustrasi untuk penyisipan Li^+ kedalam / pemecahan dari struktur spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pada (a) 3 V, (b) 1-3 V dan (c) 0.01 - 1 V. (Hsieh,dkk, 2011)..... 22

Gambar 2.7	Profil tipikal pengisian/pengosongan pertama elektroda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menggunakan densitas tertentu dari 175 mA g^{-1} dalam jangkauan potensial (a) 1.0 - 3.0 V dan (b) 0.01 - 3.0 V. LTO disintesis menggunakan metode <i>facile cellulose-assisted combustion</i> . (Jiang,dkk, 2013).....	25
Gambar 2.8	Skematik ilustrasi mekanisme dua fasa untuk elektroda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selama proses pengisian/pengosongan. (Jiang,dkk, 2013).....	25
Gambar 2.9	Skema dari <i>planetary disk</i> dengan pergerakan pada arah normal dan berlawanan; dengan ketinggian pot h ; diameter pot d_p ; perubahan radius R . (Burmeister,dkk, 2012).....	28
Gambar 2.10	Skema dari pola pergerakan bola dalam pot tunggal dari <i>planetary ball mill</i> (a) <i>cascading</i> , (b) <i>cataracting</i> , (c) <i>rolling</i> . (Burmeister,dkk, 2012).....	29
Gambar 2.11	Struktur Kimia dari Polianilin dalam Keadaan Oksidasi yang Berbeda (Bhandari,dkk, 2018).....	31
Gambar 2.12	Profil Konsentrasi Difusi Dalam Keadaan Tidak Stabil Dalam Tiga Waktu Berbeda, t_1, t_2, t_3	34
Gambar 2.13	Pola XRD dari LTO Dikalsinasi pada Temperatur yang Berbeda.	35
Gambar 2.14	Pola XRD LTO. (Vikram, dkk, 2018).....	36
Gambar 2.15	Pola XRD dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Br}_x$ yang disintesis ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$).....	38
Gambar 2.16	Performa Siklus dari LTO-xBr ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$) pada 0.2C.	40
Gambar 2.17	Pola XRD dari material LTO, PANI(Didalam) dan PANI@LTO. (Mo,dkk, 2020)	41
Gambar 2.18	Kurva CV pada Laju Pemindaian dan Hubungan Linier dari Arus Puncak dan Akar Kuadrat dari Laju Pemindaian (Didalam). LTO(a); PANI@LTO(b); Perbandingan Elektroda LTO dan LTO PANI pada Laju Pemindaian 0.1 mV s^{-1} (c) (Mo,dkk, 2020).....	42

Gambar 2.19	EIS dari LTO/GNRs dan Elektroda LTO ; Sirkuit Ekuivalen Sel LTO dan PANI@LTO. (Mo,dkk, 2020)	43
Gambar 2.20	Kapasitas Pengisian/Pelepasan Mula-Mula pada Laju Berbeda dalam Elektroda LTO(a) ; Elektroda PANI@LTO(b) ; Laju Kemampuan Elektroda PANI@LTO dan LTO pada Laju berbeda (c) ; Performa Pengulangan dan Efisiensi <i>Coulombic</i> pada Elektroda LTO dan PANI@LTO untuk 100 Siklus pada Temperatur Kamar (d) dan 60°C (e) pada Laju 2C.....	45
Gambar 2.21	Road Map Penelitian Anoda Baterai Ion Litium	50
Gambar 3.1	Diagram Alir Sintesis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ <i>Doping</i> I dan <i>Coating</i> PANI.....	55
Gambar 3.2	<i>Glove Box</i> untuk <i>Assembly</i> Baterai	57
Gambar 3.3	Skema Bentuk Dimensi Spesimen	58
Gambar 3.4	<i>Hydraulic Crimping Machine</i>	58
Gambar 3.5	Bentuk Baterai Coin Cell.....	58
Gambar 3.6	Alat Uji XRD	59
Gambar 3.7	Alat Uji FTIR.....	61
Gambar 3.8	Alat Uji SEM	62
Gambar 3.9	Alat Uji CV.....	63
Gambar 3.10	Alat Uji CD.....	64
Gambar 3.11	Kurva Nyquits Plot.....	65
Gambar 4.1	Pola XRD dari Sintesis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{I}_x$ ("x"=0, 0,1, 0,15 dan 0,2) ...	68
Gambar 4.2	Fenomena Pergeseran Puncak Akibat Penambahan Ion Iodin Pada Bidang Kristal LTO (111)	69
Gambar 4.3	Spektrum FTIR Material (a) PANI, PANI@LTO : (b) <i>Doping</i> 0.1 LI ,(c) <i>Doping</i> 0.15 LI dan (d) <i>Doping</i> 0.2 LI	72
Gambar 4.4	Hasil Pengujian SEM dari Serbuk LTO Murni Perbesaran (a) 10.000x, (b) 15.000x dan (c) 25.000x.....	73
Gambar 4.5	Hasil Pengujian SEM dari Serbuk LTO <i>Doping</i> I (0,2 mol) Perbesaran (a) 10.000x, (b) 15.000x dan (c) 25.000x.....	74
Gambar 4.6	Hasil Pengujian SEM dari Serbuk LTO <i>Doping</i> I (0,2 mol) @Coating PANI (15% w.t.) Perbesaran (a) 10.000x, (b) 15.000x dan (c) 25.000x	74

Gambar 4.7	(a) Hasil SEM Perbesaran 2.500x (b) Hasil EDX dan (c-e) Persebaran Unsur pada LTO <i>doping</i> 0.1 LI.....	76
Gambar 4.8	(a) Hasil SEM Perbesaran 2.500x (b) Hasil EDX dan (c-e) Persebaran Unsur pada LTO <i>doping</i> 0.15 LI.....	77
Gambar 4.9	(a) Hasil SEM Perbesaran 2.500x (b) Hasil EDX dan (c-e) Persebaran Unsur pada LTO <i>doping</i> 0.2 LI.....	78
Gambar 4.10	Hasil Kurva Voltamogram dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan Variasi <i>Doping</i> I dan Variasi PANI pada <i>Cycle</i> Pertama	80
Gambar 4.11	Hasil Kurva Voltamogram dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan Variasi <i>Doping</i> I dan Variasi PANI pada <i>Cycle</i> Kedua.....	81
Gambar 4.12	Hasil Kurva Voltamogram dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan Variasi <i>Doping</i> I dan Variasi PANI pada <i>Cycle</i> Ketiga.....	82
Gambar 4.13	Profil Potensial $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{I}_x$ ($x=0, 0,1, 0,15$ dan $0,2$) pada <i>Current Rate</i> 0.5C <i>Cycle</i> ke 1.....	84
Gambar 4.14	Performa <i>Cycle</i> Sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{I}_x$ (" x "=0, 0,1, 0,15 dan 0,2) pada <i>Current Rate</i> 0.5 C.....	85
Gambar 4.15	Performa <i>Cycle</i> Sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{I}_x$ (" x "=0, 0,1, 0,15 dan 0,2) pada <i>Current Rate</i> Berbeda	86
Gambar 4.16	Profil Potensial Sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ <i>Doping</i> LI- <i>Coating</i> PANI pada <i>Current Rate</i> 0.5C <i>Cycle</i> ke 1.....	87
Gambar 4.17	Performa <i>Cycle</i> Sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ <i>Doping</i> LI- <i>Coating</i> PANI pada <i>Current Rate</i> 0.5 C.....	88
Gambar 4.18	Kurva Nyquits Plot pada pada Seluruh Sampel LTO	90
Gambar 4.19	Kurva Difusi Ion Li Frekuensi Rendah Seluruh Sampel LTO	91

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Beberapa Material untuk Anoda.....	10
Tabel 2.2 Beberapa Material untuk Katoda.....	12
Tabel 2.3 Persyaratan Umum Separator Baterai Ion Litium	14
Tabel 2.4 Karakteristik <i>Lithium Iodine</i> (LiI)	27
Tabel 2.5 <i>Lattice Parameter</i> , Ukuran Kristal dan Ukuran Partikel dari LTO	37
Tabel 2.6 <i>Lattice Parameter</i> dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$	39
Tabel 2.7 Sintesis <i>Doping</i> Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	46
Tabel 3.1 Rancangan Penelitian.....	66
Tabel 4.1 Nilai <i>Lattice Parameter</i> dan <i>Crystallite Size</i> (D) dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_x$	70
Tabel 4.2 Ukuran Partikel LTO dengan Variasi Doping I dan Coating PANI.....	75
Tabel 4.3 Nilai Tegangan Pengujian CV pada <i>Cycle</i> Pertama	80
Tabel 4.4 Nilai Tegangan Pengujian CV pada <i>Cycle</i> Kedua.....	81
Tabel 4.5 Nilai Tegangan Pengujian CV pada <i>Cycle</i> Ketiga.....	82
Tabel 4.6 Kapasitas Spesifik <i>Discharge</i> LTO <i>Doping</i> I pada <i>Current Rate</i> 0.5 C85	
Tabel 4.7 Kapasitas Spesifik <i>Discharge</i> pada <i>Current Rate</i> Berbeda.....	86
Tabel 4.8 Kapasitas Spesifik <i>Discharge</i> LTO <i>Doping</i> I-Coating PANI <i>Current</i> <i>Rate</i> 0.5 C.....	88
Tabel 4.9 Nilai R_s , R_{ct} , σ_w dan D_{Li} pada Seluruh Sampel LTO	90

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Penelitian

Baterai ion litium konvensional terdiri dari katoda LiCoO_x dan anoda grafit. Anoda grafit memiliki kapasitas teoritis sebesar 372 mAh g^{-1} . Pada keadaan ini, penyisipan litium terjadi pada tegangan lebih rendah dari $0,1 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) berdekatan dengan nilai potensial *electroplating* litium. Elektroda grafit akan terpolarisasi membentuk dendrit litium yang sangat aktif di permukaan elektroda pada tingkat *discharge* yang tinggi. Dendrit ini dengan mudah menembus pori-pori pemisah sehingga menyebabkan hubungan pendek arus listrik. Dari permasalahan tersebut maka perlu dikembangkan material anoda alternatif yang memiliki keamanan tinggi, performa yang baik dan stabilitas siklus yang panjang dalam bidang baterai berdaya tinggi (Zhao,dkk, 2015).

Material berdasar karbon(C), timah(Sn) dan silikon(Si) telah dipelajari sebagai material anoda ideal untuk baterai ion litium. Material ini memiliki kapasitas teoritis tinggi dan potensi kerja yang luas. Disisi lain, material ini menunjukkan perubahan volume yang besar selama fenomena *charge/discharge* sehingga membatasi aplikasi praktisnya. Material lain seperti oksida logam (TiO_2 , MoO_2 , SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dan lainnya) diteliti untuk baterai ion litium dengan densitas energi tinggi (Perumal.dkk, 2020).

Senyawa berbahan dasar titanium seperti spinel *Lithium Titanate Oxide* ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) menarik perhatian sebagai anoda alternatif untuk baterai ion litium berdaya tinggi. Dibandingkan dengan grafit, material ini mempunyai kisi kristal bentuk tiga dimensi yang mendukung penyisipan/pemisahan ion Li^+ . Material ini memiliki tegangan kerja yang lebih tinggi (sekitar $1,5 \text{ V}$ vs. Li/Li^+) pada jendela potensial ($1,2 - 4,3 \text{ V}$) (ciri ini merupakan fitur utama elektrolit baterai ion litium).

Selain itu, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mempunyai polarisasi rendah pada tingkat arus tinggi dan rengangan kisi yang diabaikan (perubahan volume sama dengan 0.2% secara signifikan lebih rendah dari grafit-10%) selama litiasi/delitiasi. Karakteristik ini menghasilkan kemampuan siklus yang bagus sebagai anoda baterai ion litium. Penelitian terakhir baterai ion litium berbasis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menunjukkan keamanan yang baik walaupun pada tingkat pengisian cepat diatas 20 C. Namun, anoda semacam ini memiliki kekurangan tertentu yang diwujudkan dalam beberapa densitas energi baterai yang lebih rendah (Opra,dkk, 2019).

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mempunyai konduktifitas elektronik ($\approx 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$) dan koefisien difusi ion litium yang sangat rendah ($\approx 10^{-9} - 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) sehingga pada tingkat tinggi membatasi kinerjanya (Liu,dkk, 2020). Kapasitas spesifik material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang dihasilkan juga relatif rendah (nilai teoritisnya yaitu 175 mAh g^{-1}). Selain itu, potensi redoks yang relatif tinggi dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ juga mengurangi jendela potensial dan melemahkan kinerja penyimpanan energi baterai ion litium (Jing,dkk, 2020).

Beberapa strategi dilakukan untuk meningkatkan sifat elektrokimia dari LTO dalam beberapa tahun terakhir. Memasukkan ion atau atom logam (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mo^{4+} , Ta^{5+} , V^{5+} dan Nb^{5+}) ke dalam kristal LTO dapat meningkatkan kinerja pada baterai ion litium tingkat tinggi karena peningkatan konduktifitas elektronik. Dilain sisi, penambahan ini menyebabkan distorsi kristal LTO yang mengakibatkan hilangnya karakteristik *zero strain* sampai batas tertentu sehingga umur baterai berkurang (Ruiyi,dkk, 2015). Doping ion non logam (F^- dan Br^-) juga diharapkan cara efektif untuk mengoptimalkan sifat elektrokimia dari material anoda LTO (Chen,dkk, 2018).

Pada penelitian sebelumnya berhasil mensintesis senyawa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang didoping dengan anion Br^- menggunakan reaksi *solid state*. Anion Br^- yang ditambahkan pada senyawa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ memberikan kapasitas discharge yang baik yaitu 172 mAhg^{-1} pada 0.5 C, yang sangat mendekati dengan kapasitas teoritis (175 mAhg^{-1}) (Qi,dkk, 2009). Penambahan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan anion F^- melalui reaksi *solid state* menampilkan peningkatan performa elektrokimia. Anion F^- yang ditambahkan

pada $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mampu meningkatkan konduktivitas elektrik pada bahan (Zhao,dkk, 2013).

Saat ini, iodine (Γ) menarik perhatian besar sebagai sumber ion non logam lainnya karena kapasitas teoritis yang tinggi (1040 mAh cm^{-3} dan 211 mAh g^{-1}) akibat mekanisme konversinya ($\text{I}_2 + 2\text{Li} \approx 2\text{LiI}$), tingkat performa tinggi, proses kimia baterai tidak menghasilkan gas dan biaya yang rendah. Namun, pengembangan baterai Li-I mengalami hambatan karena elektroda berbasis iodine biasanya mengalami konduktivitas listrik yang buruk dari unsur iodine sehingga dibutuhkan strategi lainnya untuk mengatasi masalah tersebut (Tang,dkk, 2019).

Strategi lainnya yaitu melakukan pelapisan pada permukaan elektroda dengan bahan yang bersifat konduktif. Konduktif polimer telah menjadi perhatian yang besar untuk meningkatkan performa elektrokimia dari bahan elektroda untuk baterai ion litium karena sifat konduktif, harga murah, ringan dan mekanikal bahan yang fleksibel (Fei,dkk, 2015). Polimer ini dapat berperan sebagai *conducting backbone* untuk material aktif. Tegangan/regangan internal dan integritas struktur dari komposit polimerik dapat disalurkan melalui *inert* matriks selama penyisipan/pemecahan litium (Mo,dkk, 2020).

Proses sintesis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) dengan penambahan (*doping*) Γ , kemudian dilapisi dengan *Polyaniline* (PANI) dilakukan pada penelitian ini. Metode sintesis menggunakan reaksi *solid-state*. Sedangkan proses pelapisan PANI menggunakan metode penggilingan sederhana. Penambahan (*doping*) Γ dan PANI akan digunakan sebagai variasi dalam penelitian ini yang diharapkan dapat meningkatkan nilai konduktivitas elektrik sehingga mampu mendapatkan performa baterai ion litium yang lebih baik dari pada penelitian yang dilakukan sebelumnya.

1.2 Perumusan Masalah

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

1. Bagaimana pengaruh variasi penambahan (*doping*) Γ terhadap nilai kapasitas spesifik dan koefisien difusi ion litium dari anoda baterai $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang disintesis dengan metode *solid state reaction* ?
2. Bagaimana pengaruh variasi pelapisan (*coating*) PANI terhadap nilai kapasitas spesifik dan koefisien difusi ion litium dari anoda baterai $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang disintesis dengan metode *solid state reaction* ?

1.3 Batasan Masalah

Batasan-batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Serbuk Li_2CO_3 , TiO_2 dan LiI dianggap tidak ada pengotor
2. Pengotor didalam *vial chamber ball mill* diabaikan
3. Temperatur ketika proses *ball mill* dianggap konstan
4. Kecepatan putar saat proses *ball mill* dianggap konstan
5. Temperatur ketika proses kalsinasi konstan
6. Laju aliran gas dianggap konstan

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Menganalisis pengaruh variasi penambahan (*doping*) Γ terhadap nilai kapasitas spesifik dan koefisien difusi ion litium dari anoda baterai $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang disintesis dengan *solid state reaction*
2. Menganalisis pengaruh variasi pelapisan (*coating*) PANI terhadap nilai kapasitas spesifik dan koefisien difusi ion litium dari anoda baterai $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang disintesis dengan *solid state reaction*

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini adalah:

1. Menunjang program penelitian sekaligus menambah wawasan dan pengetahuan tentang potensi besar dari baterai ion litium

2. Hasil penelitian dapat digunakan untuk referensi pengembangan ilmu pengetahuan tentang anoda baterai ion litium
3. Memberikan kontribusi dan manfaat dalam mengaplikasikan baterai ion litium

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

BAB 2

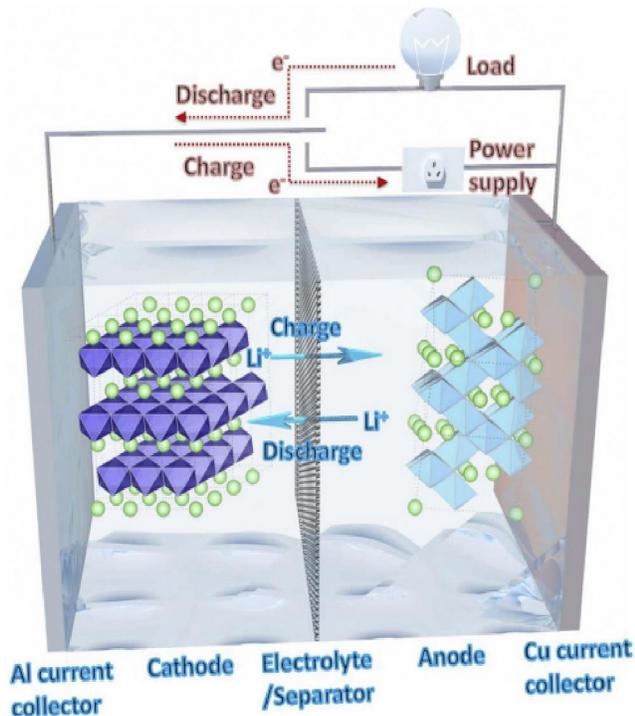
TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Baterai Ion Litium

Baterai ion litium secara luas digunakan sebagai peralatan elektronik portabel sejak awal tahun 1990. Potensi baterai ion litium sebagai penyimpanan energi dan sumber daya listrik digunakan untuk kendaraan listrik hibrida, *plug-in* kendaraan listrik hibrida dan kendaraan listrik murni. Baterai ion litium pada umumnya memiliki tegangan tinggi, ringan, densitas daya tinggi, kurangnya efek memori dan ramah terhadap lingkungan (Broussely,dkk, 1997) (Wakihara,dkk, 2001) (Burke, 2007) (Dunn,dkk, 2011).

Baterai ion litium menyimpan energi listrik pada kedua elektroda yang terbuat dari interkalasi atau penyisipan senyawa litium yang ditunjukkan pada Gambar 2.1. Baterai ion litium pada umumnya menggunakan membran polimer berpori sebagai pemisah dan garam litium (LiPF_6) yang dilarutkan dalam campuran pelarut organik (etilen karbonat dan dimetil karbonat) sebagai elektrolit. Ion litium bergerak dari anoda melalui elektrolit ke katoda selama *discharge*. Akibatnya, elektron mengalir dari anoda melalui sirkuit eksternal ke katoda sehingga menghasilkan tenaga listrik. Proses spontan ini didorong oleh perbedaan potensial elektrokimia dari kedua material elektroda. Proses akan terjadi terbalik akibat pengaruh medan listrik yang diterapkan (atau tegangan) selama *charging*. Akibatnya, ion litium dipisahkan dari katoda dan dimasukkan ke dalam anoda. Kemudian elektron dialirkan dari katoda melalui sirkuit eksternal ke anoda sehingga daya listrik terpakai. Performa elektrokimia baterai ion litium secara sensitif bergantung pada sifat material elektroda. Baterai ion litium yang lebih maju memiliki densitas energi dengan faktor ~ 2.5 dibanding baterai lainnya (Tarascon, 2001). Densitas spesifik energi tinggi baterai

ion litium berkaitan erat dengan berat molekul yang rendah, radius ionik kecil dan potensi redoks litium yang rendah.



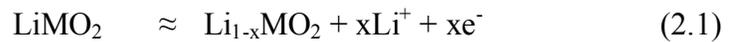
Gambar 2.1 Komponen Baterai Ion Litium Biasa dan Proses Pengisian/Pelepasan Elektrokimia yang sesuai. (Zhao,dkk, 2015)

Baterai ion litium konvensional terdiri dari katoda LiCoO_2 dan anoda karbon/grafit. Anoda grafit memiliki kapasitas teoritis 372 mAh g^{-1} dan penyisipan litium yang sebagian muncul pada tegangan dibawah 0.1 V (vs. Li/Li^+) mendekati potensial *electroplating* litium (Nishi, 2001). Pada laju pelepasan tingkat tinggi, elektroda karbon/grafit dapat terpolarisasi sehingga membentuk litium dendritik yang sangat reaktif pada permukaan elektroda. Dendrit ini dapat dengan mudah menembus melalui pemisah berpori sehingga menyebabkan korsleting internal. Akibatnya, masalah keamanan menjadi faktor yang perlu ditingkatkan. Namun, sebagai sumber daya untuk peralatan elektronik, baterai seringkali dilakukan pengisian dan pengosongan dengan kecepatan tinggi pada kisaran temperatur yang luas (dari -30

sampai 60°C). Selain itu, elektroda karbon/grafit mengalami kekurangan indikator akhir pengisian daya yang jelas dalam profil tegangannya, menunjukkan bahwa anoda grafit canggih mungkin tidak memenuhi persyaratan keamanan dan kinerja laju yang sesuai untuk banyak aplikasi baru. Saat ini, penelitian yang cukup besar sedang dilakukan untuk mengembangkan material anoda alternatif dengan peningkatan keamanan, stabilitas siklus dan performa laju (Zhao,dkk, 2015).

Reaksi yang terlibat dalam proses pengisian dan pengosongan dijelaskan pada reaksi dibawah ini (Wakihara, 2001) :

Pada elektroda positif:



Pada elektroda negatif:



Reaksi keseluruhan:



2.2 Struktur Baterai

2.2.1 Anoda

Material yang dapat menyimpan Li/Li⁺ kedalam kapasitas yang besar biasanya berpotensi menjadi material anoda yang baik. Hal ini dikarenakan anoda merupakan tempat terjadinya litiasi selama proses pengisian. Tabel 2.1 menunjukkan beberapa contoh material yang pernah digunakan sebagai anoda. Logam litium murni telah digunakan sebagai material anoda. Unemoto et al. menggunakan anoda litium dalam sistem baterai litium sulfur dengan cairan *room temperature ionic lithium* (RTIL) digabungkan dengan elektrolit keadaan padat silika nanopartikel. Hasil yang dicapai yaitu kapasitas pengosongan diperoleh 690 mAh g⁻¹ setelah 45 siklus operasi (Unemoto,dkk, 2014). Namun, anoda logam litium murni memiliki kekurangan. Masalah penting terkait dengan anoda litium adalah ketidakmampuan untuk digunakan dalam temperatur operasi tinggi karena logam litium memiliki sensitivitas sangat tinggi terhadap kondisi temperatur tinggi (Takehara,dkk, 1997). Dari

penelitian *accelerating rate calorimeter* (ARC), adanya peningkatan yang cukup besar dalam pemanasan sendiri anoda Li karena peningkatan luas permukaan anoda karena proses litiasi. Alasan utama kegagalan ini adalah karena integritas struktural dan morfologi Li tidak bisa dimanipulasi dengan benar. Oleh karena itu, beberapa masalah keamanan perlu diingatkan saat penggunaan anoda Li. Kekurangan lainnya adalah efek terbentuknya dendrit yang menyebabkan kerapatan arus yang tidak seragam di seluruh sel, yang pada akhirnya menimbulkan gradien temperatur lokal di seluruh permukaan sel. Hal ini mempersulit pengintegrasian sel, terutama dalam perangkat miniatur karena gradien temperatur menjadi berbahaya. Dan juga, terbentuknya dendrit ini terus menerus menghabiskan jumlah litium yang diperlukan untuk proses siklus sel dan juga dapat mengakibatkan korsleting pada sel (Kim,dkk, 2015).

Tabel 2.1 Beberapa Material untuk Anoda

Anoda	Beda Potensial (V)	Kapasitas Spesifik (mAh/g)	Energi Spesifik (kWh/kg)
Grafit (LiC_6)	0,1 - 0,2	372	0,0372 - 0,0744
Titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)	1 - 2	160	0,16 - 0,32
Si ($\text{Li}_{4,4}\text{Si}$)	0,5 - 1	4212	2,106 - 4,212
Ge ($\text{Li}_{4,4}\text{Ge}$)	0,7 - 1,2	1624	1,137 - 1,949

Sumber : Gritzner, 1993

Terlepas dari logam litium yang tidak digabungkan, litium berbasis oksida logam seperti litium titanat (LTO) juga digunakan. Stokiometri dari litium titanat adalah $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Keuntungan utama dari LTO adalah struktur oktahedral yang dapat dengan mudah mengintegrasikan ion litium didalamnya selama proses litiasi. LTO juga tidak mengalami banyak perubahan struktur selama proses litiasi/delitasidan dan relatif stabil sehingga cocok untuk digunakan. Namun, LTO memiliki spesifik energi yang agak rendah yaitu 175 mAh g^{-1} sehingga terkadang membatasi penggunaannya pada area yang membutuhkan daya rendah (Geng,dkk, 2009).

Karbon dan material berbasis karbon pada umumnya digunakan pada baterai. Grafit juga sangat luas digunakan sebagai material anoda dalam baterai menghasilkan beberapa keuntungan seperti memiliki struktur berlapis yang dapat menggabungkan ion litium selama proses litiasi/delitiasi, kemampuan menahan sejumlah besar siklus pengisian dan pemakaian serta relatif mudah untuk dibuat (Kasavajjula,dkk, 2007). Grafit juga dapat dengan mudah ditambahkan dengan material lain untuk meningkatkan kapasitasnya. Namun, masalah utama dari grafit adalah kapasitasnya yang agak rendah.

Karbon lunak adalah material lain yang digunakan. Keuntungan penggunaannya adalah memiliki struktur tidak teratur yang menguntungkan untuk menggabungkan ion Li (Wu,dkk, 2003). Oleh karena itu, saat ini , karbon grafit secara umum digunakan untuk anoda baterai litium komersial karena memiliki spesifik pengisian yang lebih tinggi dan potensial redoks lebih negatif dari kebanyakan oksida logam atau polimer. Lebih lanjut, mereka menunjukkan performa siklus yang lebih baik, stabilitas struktur tinggi dan perluasan volumetrik yang sedikit dalam reaksi litiasi (Ho, 2010).

Sistem anodik berbasis paduan metalik telah diteliti terutama Sn, Pb, Sb, Al dan Zn bersama dengan sistem paduannya (Braun,dkk, 2012). Prinsip dibalik penggunaannya adalah kemampuan atom paduan untuk menyimpan beberapa atom litium dalam kisi kristal induk. Salah satu yang paling terkenal adalah anoda berbasis tin (Li_{44}Sn) yang merupakan fasa terakhir setelah litiasi. Kapasitas gravimetrik teoritis maksimal adalah 959.5 mAh g^{-1} telah dihitung untuk sistem ini. Namun, masalah utama dari anoda berbasis tin ini adalah mengalami perubahan volume yang besar (akibatnya tekanan besar) selama proses litiasi, retak terjadi dengan cepat dan umur yang pendek. Komposit berbasis silikon dan karbon diteliti. Karbon digunakan untuk mengurangi perluasan volumetrik besar yang dialami oleh anoda Si selama litiasi (Chen, 2013). Kapasitas gravimetrik dari sistem anoda komposit Si/C adalah 794 mAh g^{-1} setelah 20 siklus operasi (Wang,dkk, 1998).

2.2.2 Katoda

Katoda dalam baterai sangat penting karena menyediakan ion yang diperlukan selama proses pengisian dan sebaliknya selama proses pemakaian. Katoda harus memiliki struktur stabil selama proses ini. Struktur yang stabil menyebabkan konduktivitas ionik dari katoda menjadi baik karena proses pengisian dan pengosongan melibatkan pemindahan ion yang melewatinya (Whittingham, 2004) (Fergus,dkk, 2010). Material katoda yang digunakan secara umum untuk baterai litium adalah oksida logam yang ditunjukkan pada Tabel 2.2. Oksida logam dipilih karena menunjukkan sebagian besar properti yang diperlukan pada baterai litium.

Tabel 2.2 Beberapa Material untuk Katoda

Katoda	Beda Potensial rata-rata (V)	Kapasitas Spesifik (mAh/g)	Energi Spesifik (kWh/kg)
LiCoO ₂	3.7	140	0.518
LiMn ₂ O ₄	4.0	100	0.400
LiNiO ₂	3.5	180	0.360
LiFePO ₄	3.3	150	0.495
LiCo _{1/3} Ni _{1/3} O ₂	3.6	160	0.576

Sumber : Gritzner, 1993

Lithium cobalt oxide (LCO) dengan struktur stokiometrik LiCoO₂ adalah oksida berbasis logam litium yang banyak digunakan. LCO menunjukkan struktur berlapis yang sesuai untuk proses litiasi/delitiasi dan memiliki energi spesifik yang relatif tinggi sekitar 150 mAh g⁻¹ (Whittingham, 2004) (Fergus,dkk, 2010). LCO menunjukkan susunan oktahedral dengan lapisan atom litium diantara oksigen dan kobalt (Rossen,dkk, 1993) (Amatucci,dkk, 1996). Namun, LCO memiliki biaya yang relatif mahal untuk manufaktur terutama penggunaan dari unsur cobalt (Rossen,dkk, 1993).

Lithium manganese oxide (LiMn₂O₄) adalah material lain yang digunakan dalam katoda baterai (Tarascon,dkk, 1991) (Yonemura,dkk, 2004). Senyawa ini menghasilkan ketahanan yang sangat kecil terhadap ion litium yang lewat selama proses litiasi dan delitiasi. Struktur LMO yang berdasar spinel membuatnya sesuai

untuk digunakan (Whittingham, 2004). LMO memiliki kekurangan juga yaitu terjadinya perubahan fasa selama proses transfer ion yang menghambat stabilitas dan memiliki kapasitas yang lebih rendah daripada LCO.

LiFePO_4 , litium berbasis fosfat lainnya, memiliki kelebihan tingkat keamanan yang baik dan lebih murah diproduksi daripada material oksida berbasis litium lainnya (Yang,dkk, 2003) (Whittingham, 2004). LiFePO_4 memiliki struktur dasar olivin (rantai satu dimensi ion litium) yang mendukung transfer ion dan menyediakan ketahanan yang lebih kecil terhadap jalur transfer ion (Whittingham, 2004) (Fergus,dkk, 2010). Dilain sisi, forfor memiliki laju *self-discharge* yang tinggi sehingga dapat mengurangi umur dari material .

Terlepas dari oksida berbasis litium, oksida berbasis vanadium juga telah diteliti. Oksida ini menunjukkan struktur lapisan yang sama selama proses litiasi/delitiasi. Namun, oksida berbasis vanadium menghasilkan tegangan output rendah dan seringkali tidak berumur panjang sehingga menghambat penggunaannya sebagai material katoda (Whittingham, 2004) (Murphy,dkk, 1979) (Schollhom,dkk, 1979). Faktanya, kinerja keseluruhan dari baterai masih dibatasi oleh performa material katoda karena kapasistas spesifik yang rendah pada umumnya (Ho, 2010). Aplikasi dari partikel nano terhadap tipe katoda, seperti LCO, dapat menghasilkan sifat yang lebih baik. Tapi katoda ini akan bereaksi lebih kuat dengan elektrolit pada temperatur tinggi dan mengakibatkan lebih banyak masalah keamanan daripada menggunakan material seperti itu dalam kisaran mikrometer (Ho, 2010) (Mikhaylik,dkk, 2003). Pelapisan partikel nano dengan lapisan yang stabil dapat mengurangi masalah ini, namun itu juga menurunkan rata-rata litiasi/delitiasi katoda.

2.2.3 Separator

Beberapa jenis pemisah diantaranya yaitu film polietilen (PE) dan polipropilen (PP) yang ditarik secara uniaksial, film PE yang ditarik secara dua arah dan film berlapis-lapis seperti film PP/PE/PP. Film mikro PE yang ditarik secara biaksial dengan ketebalan 25 pm digunakan sebagai pemisah pada baterai. Prinsip

kerja pemisah yaitu memisahkan katoda dan anoda untuk mencegah kontak langsung antara elektroda positif dan elektroda negatif ketika menyediakan transportasi ionik. Beberapa persyaratan umum separator yang dapat digunakan untuk baterai ion litium ditunjukkan pada Tabel 2.3. Selain dari ini, pemisah memainkan peran penting untuk karakteristik keamanan dalam baterai ion litium sekunder. Jika sel kelebihan muatan, misalnya temperatur sel naik secara tidak normal, maka akan bertindak untuk melunakkan bahan pemisah termoplastik dan menutup mikropori pemisah. Fenomena ini sering disebut dengan "penghentian" dari pemisah (Wakihara,dkk, 1998).

Setelah pori-pori pemisah menutup karena pelunakan, baterai tidak dapat melanjutkan pengisian dan pemakaian sehingga panas yang keluar dapat dicegah. dalam kasus yang jarang terjadi, temperatur sel terus meningkat karena inersia termal bahkan setelah "penghentian" dari pemisah dan separator meleleh hingga putus, menyebabkan kontak langsung antara elektroda positif dan negatif, yang menimbulkan panas yang kuat. Perilaku pemisah ini disebut "*meltdown*" atau "*breakdown*". Sehingga sangat diharapkan bahwa perbedaan antara temperatur "penghentian" dan "peleburan" dibuat sebesar mungkin (Wakihara,dkk, 1998).

Tabel 2.3 Persyaratan Umum Separator Baterai Ion Litium

Parameter pada Separator	Nilai Parameter	Standar
Ketebalan (μm)	< 25	ASTM D5947-96
Hambatan Listrik (Ωcm^2)	< 2	US 4.464.238
Ukuran Pori (μm)	< 1	ASTM E 128-99
Porositas (%)	± 40	ASTM E 128-99
<i>Wettability</i>	Basah keseluruhan pada elektrolit	-
Stabilitas Kimia	Stabil dalam baterai untuk penggunaan yang lama	-
Penyusutan (%)	< 5	ASTM D 1204
Titik Leleh ($^{\circ}\text{C}$)	± 130	-
Tegangan Rusak (V)	> 20	-

Sumber : Jun, 2010

2.2.4 Elektrolit

Elektrolit pada baterai terbagi menjadi dua jenis, yaitu elektrolit cair dan elektrolit padat. Pada umumnya baterai ion litium konvensional biasanya terdiri dari elektrolit cair yang membantu perpindahan ion Li ke dan dari katoda dan anoda. Sedangkan elektrolit padat digunakan pada baterai keadaan padat karena memiliki keuntungan diantaranya yaitu *self-discharge* yang sangat kecil, keausan dapat dimimalisir dan menghasilkan tegangan output yang lebih seragam.

Jika elektrolit cair digunakan, pemisah juga diperlukan untuk menjaga jarak yang rata antara elektroda sambil memblokir arus elektronik dan melewatkan arus ionik. Elektrolit padat dapat bertindak sebagai pemisah dalam kapasitas ini, dapat memungkinkan penggunaan elektrolit cair yang berbeda di setiap elektroda, sebuah strategi yang masih harus dieksplorasi. Pemisah umum adalah isolator elektronik berpori yang diserap oleh elektrolit cairan tunggal (Wakihara, dkk, 1998). Elektrolit yang banyak digunakan pada baterai litium adalah elektrolit cair yang terdiri dari garam litium yang dilarutkan dalam pelarut berair.

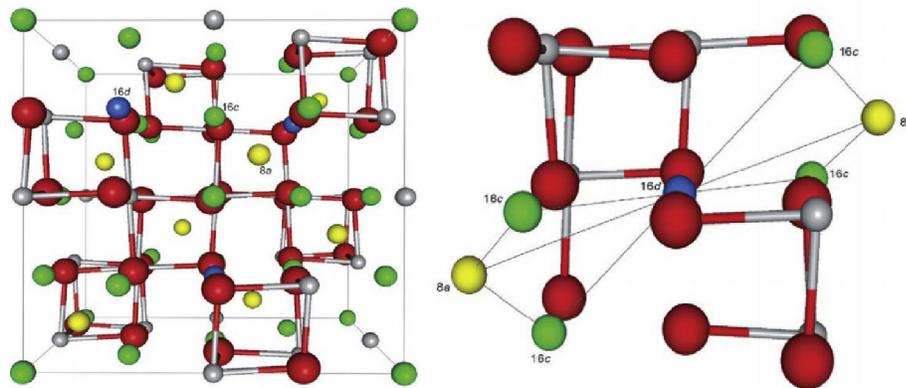
Elektrolit padat memerlukan konduktivitas ionik tinggi dan konduktivitas elektronik yang sangat kecil serta harus menunjukkan stabilitas kimia tingkat tinggi. Material kristalin seperti litium halida, litium nitrat, garam oksida dan sulfida ditemukan menjadi elektrolit padat yang baik. Fitur yang paling banyak disukai dari elektrolit padat adalah tidak adanya korosif atau kebocoran ledakan dan peluang korsleting internal lebih kecil sehingga lebih aman (Ho, 2010). Elektrolit padat harus memiliki jumlah ion seluler yang mencukupi agar konduksi berjalan lancar. Elektrolit keadaan padat harus memiliki kekosongan yang cukup pada kristal kisi untuk membiarkan ion bergerak dan energi aktivasi keseluruhan harus rendah (Anurova, dkk, 2008). Elektrolit harus memiliki konduktivitas ionik yang tinggi serta stabilitas kimia dan elektrokimia. Konduktivitas ionik elektrolit padat konduktif ion litium umumnya lebih rendah daripada konduktivitas ion elektrolit cair organik dengan faktor $1/10 - 1/10^5$. Konduktivitas ionik yang rendah mempersulit perolehan

aliran arus tinggi dari baterai keadaan padat, sehingga membatasi penggunaan baterai (Wakihara,dkk, 1998).

2.3 Lithium Titanate Oxide ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LTO)

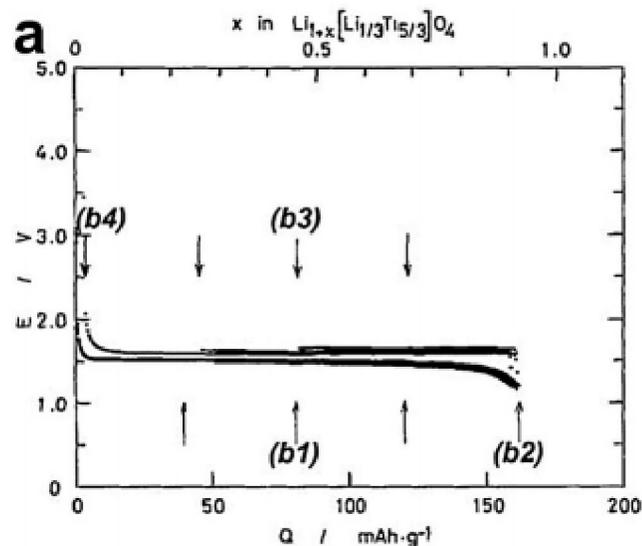
2.3.1 Struktur Kristal dan Stabilitas Fasa

Struktur kristal dasar dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ adalah spinel kubik dengan kelompok ruang $Fd3m$ dan parameter sel unit antara $a = 8.352$ dan 8.370 Amstrong ditunjukkan pada Gambar 2.2 (Vijayakumar,dkk, 2011). Pada temperatur ruang, area tetrahedral 8a dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hanya terisi oleh Li^+ sedangkan area oktahedral 16d terisi acak oleh $1/6$ ion Li^+ dan $5/6$ ion Ti^{4+} (Cava,dkk, 1984). Seluruh area 32e terisi oleh atom O berbentuk struktur ccp. Setengah area lainnya dari kation oktahedral dalam struktur ccp (area 16c) dan kedua area tetrahedral 8b dan kation 48f menjadi kosong. Sehingga area ini cocok untuk penyisipan dan pemecahan litium.



Gambar 2.2 Struktur kristal $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menampilkan tiga area litium (Kiri): tetrahedral 8a (kuning), oktahedral 16c (hijau) dan oktahedral 16d (biru). Atom titanium dan oksigen ditampilkan sebagai bola abu-abu kecil dan bola merah besar. Jarak antar atom (Kanan) antara pasangan area 16d dan 16c (2.95 \AA), 16c-8a (1.81 \AA), dan 8a-16d (3.46 \AA) berdasarkan struktur. (Vijayakumar,dkk, 2011)

Temperatur yang bertambah menyebabkan ion litium dalam area tetrahedral 8a dapat bergeser ke area oktahedral 16c (Zhao,dkk, 2015). Ion litium pada area 8a dapat berpindah ke area 16c pada temperatur diatas 177°C untuk menimbulkan dua fase transisi *order-disorder*. Ion litium yang berpindah dari area tetrahedral 8a ke oktahedral 16c dalam $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan peningkatan temperatur disertai dengan transisi fase secara bertahap dari spinel ke struktur tipe NaCl yang rusak (Vijayakumar,dkk, 2011).



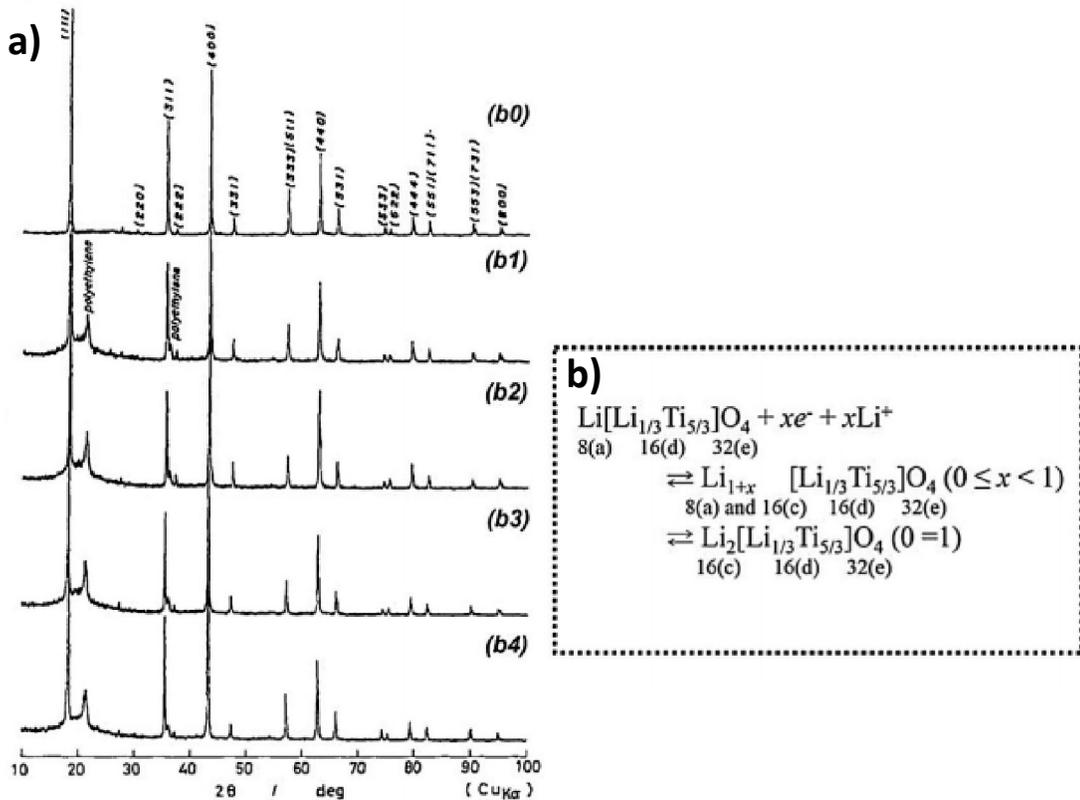
Gambar 2.3 Rekaman pada persiapan $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ untuk pengujian XRD. Arah panah ke Atas menunjukkan lokasi dimana pengujian XRD dilakukan untuk reduksi $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ dan arah panah ke Bawah untuk oksidasi dari sampel mengikuti 160 mAh g^{-1} reduksi. (Ohzuku,dkk, 1995)

Karakteristik "Zero-strain" merupakan salah satu fitur terpenting dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Tidak terjadi perubahan dalam dimensi kisi selama penyisipan ion litium dan elektron kedalam/pemecahan dari matrik padat ketika komposisi berubah antara keadaan awal $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dan keadaan akhir $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ merupakan karakteristik "Zero strain". Sintesis sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang dilakukan oleh Ohzuku et.al, menjelaskan

bahwa adanya struktur jaringan spinel yang cacat $\text{Li}_{(8a)}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{(16d)}\text{O}_{4(32e)}$ dengan parameter kisi $a = 8.365 \text{ \AA}$ ($Fd3m$: parameter posisi oksigen $u = 0.265$) dengan analisis XRD. Konstanta kisi untuk keadaan awal $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ sama dengan 8 keadaan berbeda lainnya dari $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.91$) ($a = 8.370 \pm 0.005 \text{ \AA}$) pada Gambar 2.3, menunjukkan karakteristik zero-strain dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Ohzuku,dkk, 1995).

Gambar 2.4a menunjukkan pola XRD dari $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ pada keadaan pengisian/pengosongan yang berbeda ($0 \leq x \leq 0.91$). Perubahan perbandingan $I_{(5.3.3)}/I_{(6.2.2)}$ diteliti, perbandingan menurun sekitar 1 ketika $x=0.46$ dan lebih menurun ketika x bertambah. Perbandingan kembali selama proses penyisipan litium selanjutnya. Hasil ini dijelaskan dengan penyisipan ion litium yang menempati proses area oktahedral 16c yang ditunjukkan Gambar 2.4b. Selama proses penyisipan elektrokimia litium, ion litium yang datang dipercaya menempati area oktahedral 16c. Ion litium yang mula-mula berada pada area tetrahedral 8a secara bersamaan dipindahkan ke area yang bersebelahan oktahedral 16c karena efek tolakan elektrostatik yang menghasilkan fase garam batu, $[\text{Li}_2]_{16c}[\text{Ti}_{5/3}\text{Li}_{1/3}]_{16d}\text{O}_4$, yang mempunyai kisi simetris yang sama dengan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($Fd3m$) (Ohzuku,dkk, 1995).

Ion litium yang terjebak dalam area 48f dari struktur spinel dan tidak dapat terekstrak melalui elektrokimia. Proses penyisipan kimia ini tidak menyebabkan transisi dalam struktur fase. Penyisipan litium kedalam $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menyebabkan pengurangan Ti^{4+} ke Ti^{3+} . Akibat Ti^{3+} (0.670 \AA , CN = 6) mempunyai jari-jari ionik yang lebih besar daripada Ti^{4+} (0.605 \AA , CN = 6) maka pemanjangan ikatan Ti-O diharapkan mengikuti penyisipan litium (Scharner,dkk, 1999). Sedikit perubahan dalam volume sel setelah penyisipan litium kedalam $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ berguna untuk menstabilkan siklus. Setelah pengurangan dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ke $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, parameter posisi oksigen pada area 32 a berkurang dari 0.266 ke 0.257. Oleh karena itu, zero-strain $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sangat terkait erat dengan ayunan oksigen dalam kisi selama proses penyisipan litium (Zhao,dkk, 2015).



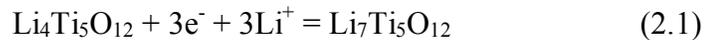
Gambar 2. 4 (a) Pola XRD $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ dalam keadaan yang ditampilkan pada (b0) $x=0$, (b1) $x=0,46$, (b2) $x=0,91$, (b3) $x=0,46$ dan (b4) $x=0$. Sampel XRD disiapkan dengan (b0) 0, (b1) 80 dan (b2) 160 mAh g^{-1} reduksi dari $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ dan dengan (b3) 80 dan (b4) 160 mAh g^{-1} oksidasi mengikuti 160 mAh g^{-1} . Kapasitas dalam mAh g^{-1} berdasarkan pada berat sampel $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. (b) Reaksi topotaktik dari penyisipan kedalam/pemecahan litium dari struktur $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$.

(Ohzuku,dkk, 1995)

2.3.2 Properti Termodinamik (Kapasitas Teoritis)

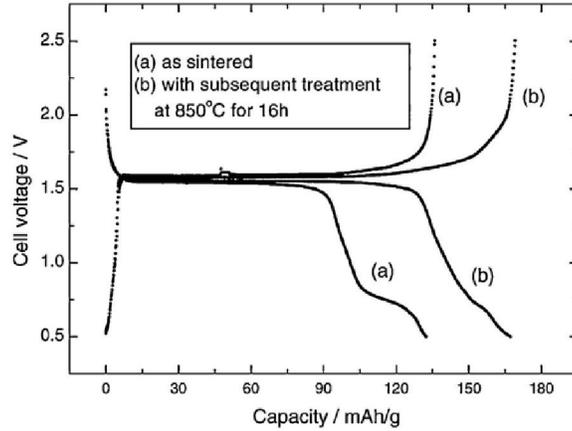
Penyisipan litium kedalam spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ diyakini terutama mengikuti mekanisme dua fase. Selama proses pengosongan, ion litium yang datang dimasukkan ke dalam area oktahedral 16c dan ion litium pada area 8a secara bersamaan berpindah ke area 16c. Jumlah total ion litium yang dapat dimasukkan ke

area 16c dari sumber eksternal sama dengan setengah jumlah area kosong 16c karena separuh ion litium lainnya dipindahkan dari area tetrahedral 8a yang ditempati sebelumnya. Proses penyisipan dapat dinyatakan dengan persamaan pada Gambar 2.4b dan dapat secara singkat dinyatakan dengan persamaan berikut :



Kapasitas yang dihitung menggunakan massa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ berdasarkan persamaan diatas adalah 175 mAh g^{-1} , yang secara umum diterima sebagai nilai teoritis (Zhao,dkk, 2015).

Dari sudut pandang struktural, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dapat menampung lebih banyak ion litium karena terdapat area kosong 8a yang dapat menerima ion litium, meskipun mereka secara energik kurang disukai dibandingkan area 16c. Selain itu, 40% titanium dalam area oktahedral 16d berada dalam keadaan oksidasi Ti^{4+} , yang dapat berkurang ke Ti^{3+} selama dibantu penambahan litium. Karena potensial pelepasan yang rendah dapat menyebabkan pembentukan SEI di atas elektroda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, sementara penyisipan litium muncul pada potensial sekitar 1.55 V, akhir tegangan pelepasan 1.0 V sering dipilih dalam literatur untuk menyelidiki sifat pengisian-pengosongan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Namun, Pada Gambar 2.5 pemeriksaan lebih dekat pengisian-pelepasan galvanostatik yang dilaporkan oleh Huang et al. yang melakukan studi pelepasan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hingga 0.5 V, kapasitas reversibel yang tidak dapat diabaikan diamati dalam kisaran potensial 1.0-0.5 V, menunjukkan bahwa litium dapat lebih lanjut masuk ke dalam $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pada potensial interkalasi yang lebih rendah (Huang,dkk, 2008). Ge et al., Yao et al. dan Ahn et al. melaporkan pelepasan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ turun ke tegangan dekat nol yang mencatat kontribusi kapasitas yang cukup besar terhadap total kapasitas reversibel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pada tegangan pelepasan lebih rendah dari 0.5 V. Kapasitas total reversibel ini, mendekati 250 mAh g^{-1} , melebihi kapasitas teoritis yang diterima secara umum 175 mAh g^{-1} (Ge,dkk, 2009).



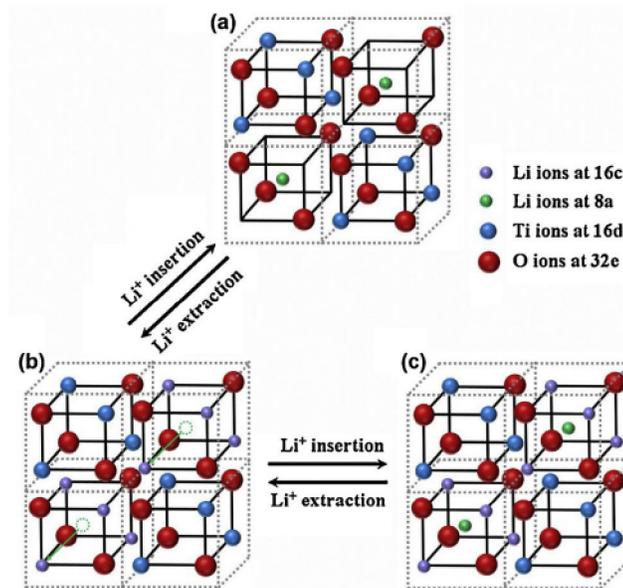
Gambar 2.5 Profil Pengisian-Pelepasan Galvanostatik yang Khas untuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ turun ke 0.5 V. (Huang, dkk, 2008)

Berdasarkan XRD dan penelitian pengisian/pelepasan galvanostatik elektrokimia dijelaskan bahwa area tetrahedral $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dapat dimuat dengan ion litium pada potensial dibawah 0.6 V vs. elektroda referensi Li/Li^+ . Mekanisme penyisipan/pemecahan untuk ion litium ke/dari $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ adalah sebagai berikut :



Kapasitas teoritis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ adalah 293 mAhg^{-1} (2.5-0.01 V) dibatasi oleh jumlah ion titanium tetravalen, bukan jumlah area oktahedral atau tetrahedral yang tersedia untuk menampung ion litium. Komposisi akhir setelah interkalasi litium disarankan untuk menjadi $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ketersediaan area 8a untuk penyimpanan ion litium juga didukung oleh Borghols et al. selama penelitian mereka tentang efek ukuran pada spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Ge, dkk, 2009). Dengan mengaplikasikan perhitungan prinsip pertama, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dapat diinterkalasi menjadi keadaan akhir $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ daripada $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Hasilnya, kapasitas teoritis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dapat dihitung menjadi sekitar 263 mAh g^{-1} . Potensial interkalasi yang diperkirakan adalah 1.48 dan 0.05 V (vs. Li/Li^+) untuk pasangan redoks $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dan $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Penyisipan lebih jauh litium kedalam fase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menyebabkan hanya kecil

terjadinya perubahan volumetrik. Pelebaran kisi $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sehubungan dengan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ditemukan hanya $\sim 0.4\%$ berdasarkan perhitungan teoritis (Zhao,dkk, 2015). Ilustrasi skema dari penyisipan Li^+ kedalam dan pemecahan dari struktur spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ditunjukkan pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Skematik Ilustrasi untuk penyisipan Li^+ kedalam / pemecahan dari struktur spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pada (a) 3 V, (b) 1-3 V dan (c) 0.01 - 1 V. (Hsieh,dkk, 2011)

2.3.3 Properti Transportasi

Saat penyisipan Li^+ kedalam dan pemecahan dari elektroda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pasti melibatkan perpindahan dari ion litium dan elektron. Kapabilitas laju elektroda bergantung sensitif pada ion litium dan konduktivitas elektronik. Karena *band gap* terbuka antara keadaan O-2p yang diduduki dan keadaan Ti-3d yang kosong pada $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menyebabkan konduktivitas elektronik relatif rendah ($\sim 10^{-8} - 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$)(Chen,dkk, 2001)(Yuan,dkk, 2010)(Yan,dkk 2015). Setelah atom litium dimasukkan kedalam kisi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, elektron tambahan dimasukkan menempati keadaan Ti-3d untuk meyebabkan pergeseran dalam tingkat Fermi menuju pita

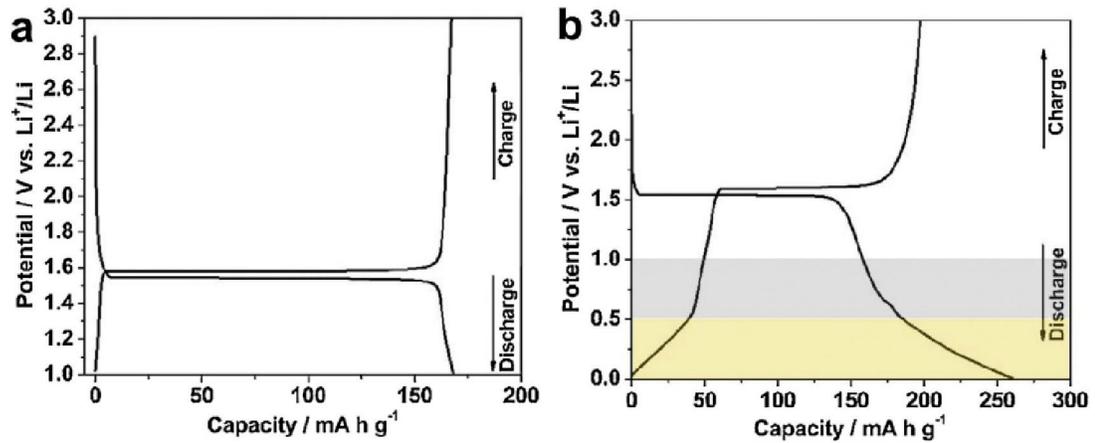
konduksi sehingga membuat sistem lebih konduktif secara elektrik. Nilai konduktivitas elektronik untuk fase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ditemukan sekitar $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, lebih tinggi dibandingkan dengan fase awal $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Scharner,dkk, 1999). Peningkatan konduktivitas elektronik selama tahap pelepasan awal sangat penting untuk meningkatkan kemampuan laju elektroda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Pelapisan pada permukaan dan penambahan unsur lain (*doping*) adalah dua pendekatan yang paling banyak digunakan untuk meningkatkan properti transportasinya.

Kamata et al. meneliti pergerakan litium dalam $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dan penentuan koefisien difusi litium pada temperatur tinggi menggunakan radiografi neutron (Kamata,dkk, 1999). Jumlah perpindahan ion litium dan koefisien difusi litium pada sebelum litiasi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pada 900°C telah ditentukan menjadi 0.99 dan $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Nilai untuk koefisien difusi litium relatif sangat tinggi. Namun, untuk aplikasi praktis, baterai ion litium biasanya beroperasi pada temperatur ruang. Ion litium dilaporkan dapat berpindah dari area 8a tetrahedral ke area 16c oktahedral pada temperatur tinggi dan dapat menyebabkan transisi fase progresif dari spinell ke struktur batu karang yang rusak. Sehingga mengarahkan pada peningkatan konduktivitas ion litium karena peningkatan jumlah keosongan pada area 8a yang memudahkan difusi litium melalui jalur 16c-8a-16c (Vijayakumar,dkk, 2011). Namun, koefisien difusi litium menurun tajam saat temperatur menurun. Sebagai contoh, Fehr et al. menampilkan penurunan substansial dalam konduktivitas elektrik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dari 10^{-4} ke $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ pada 500K sampai hanya $\sim 3 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ pada 300K. Wilkening et al. mengukur difusi litium pada temperatur rendah dalam sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fase murni melalui spektroskopi NMR Li dan menampilkan bahwa laju difusi litium pada temperatur rendah sangat lambat (Wilkening,dkk, 2007). Sebagai contoh, koefisien difusi Li sendiri pada 298 dan 320 K masing-masing hanya $2.7(4) \times 10^{-12}$ dan $9.2(5) \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Hal ini jauh lebih rendah daripada yang dilaporkan oleh Esaka pada 1173 K (Kamata,dkk, 1999). Chen et al. meneliti dinamika ion litium pada spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menggunakan perhitungan prinsip pertama dan menampilkan penurunan tajam pada koefisien difusi litium untuk $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ karena

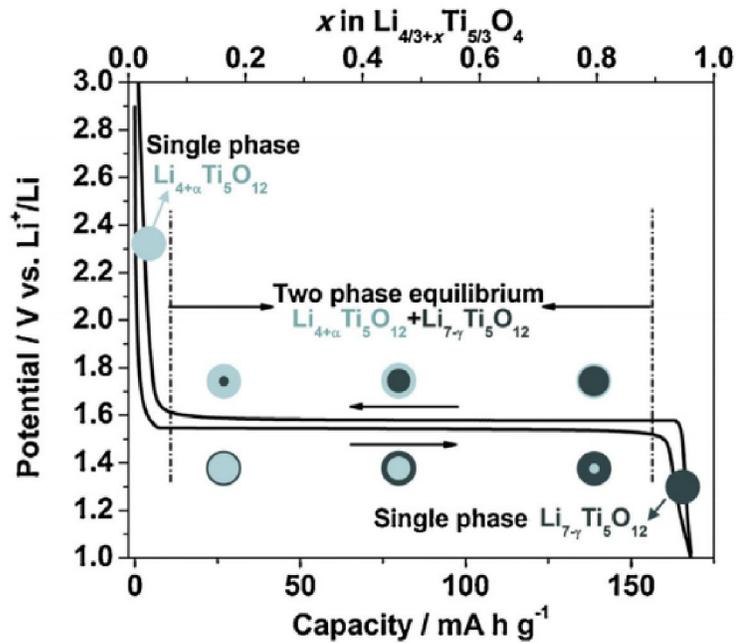
temperatur diturunkan pada temperatur berbeda. Menandakan bahwa laju kapabilitas dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dapat sangat dibatasi oleh difusi litium yang lambat pada kinerja temperatur rendah. Dengan kata lain, koefisien difusi ion litium juga terkait erat dengan tingkat penyisipan litium ke $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Takami menilai koefisien difusi litium yang jelas dalam fase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dari hasil kronoamperometri langkah potensial dengan model difusi sferis. Koefisien difusi litium ditemukan masing-masing kira-kira 1×10^{-12} dan $1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, menunjukkan koefisien difusi litium yang lebih rendah untuk $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ daripada $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Takami,dkk, 2011).

2.3.4 Perilaku Elektrokimia

Pada Gambar 2.7 menunjukkan beberapa tipe galvanostatik profil pengisian-pelepasan untuk anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dalam potensial sekitar 1.0-3.0 atau 0.01-3.0 V. Biasanya, performa elektrokimia dari anoda dinilai menggunakan kertas tipis litium sebagai elektroda konter (konfigurasi sel setengah). Pada permasalahan ini, elektroda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ berperan sebagai "katoda" dan kertas tipis litium sebagai anoda. Jadi, penyisipan dari litium ke katoda ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) biasanya dinamakan sebagai proses pelepasan (Gambar 2.7). Namun, pada *full cell* dengan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sebagai anoda, pemecahan litium dari anoda dinamakan proses pelepasan (Gambar 2.1). Jadi, kurva pengisian untuk anoda menjadi lebih penting untuk aplikasi nyata setelah itu menentukan tegangan luaran dari *full cell*. Potensial sekitar 1.0-3.0 V adalah yang selalu umum dipelajari karena karakteristik unik dari anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ memiliki fitur penurunan yang cepat dalam potensial pada pelepasan awal (interkalasi) untuk mencapai tegangan yang mendekati 1.55V (Murphy,dkk, 1983)(Colbow,dkk, 1989). Kemudian, tegangan pelepasan tetap hampir konstan selama proses pelepasan selanjutnya sampai penurunan halus lainnya dalam tegangan yang muncul berdekatan pada akhir pelepasan ke titik akhir 1.0 V. Seperti yang diberitahu sebelumnya, itu diterima secara umum jika litiasi/delitiasi terkait dengan elektroda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ melibatkan mekanisme dua fase (Gambar 2.8), mirip dengan katoda LiFePO_4 (Wang,dkk, 2007).

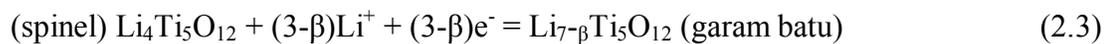


Gambar 2.7 Profil tipikal pengisian/pengosongan pertama elektroda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menggunakan densitas tertentu dari 175 mA g^{-1} dalam jangkauan potensial (a) 1.0 - 3.0 V dan (b) 0.01 - 3.0 V. LTO disintesis menggunakan metode *facile cellulose-assisted combustion*. (Jiang,dkk, 2013)



Gambar 2.8 Skematik ilustrasi mekanisme dua fasa untuk elektroda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selama proses pengisian/pengosongan. (Jiang,dkk, 2013)

Pada awal dan akhir proses pengisian/pelepasan, reaksi elektroda masih dapat memiliki mekanisme fase tunggal. Pada awalnya, penyisipan litium mengarah pada pembentukan larutan padat tunggal, $\text{Li}_{4+\alpha}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + \alpha\text{Li}^+ + \alpha\text{e}^- = \text{Li}_{4+\alpha}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), yang memiliki struktur fase identik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Akibatnya, penurunan potensial diamati dengan peningkatan penyisipan litium sampai konsentrasi fase tunggal tercapai. Peningkatan lebih lanjut dalam derajat penyisipan litium ke dalam $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menyebabkan munculnya fase seperti garam batu baru, $\text{Li}_{7-\beta}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, melalui reaksi berikut :



Setelah reaksi tersebut, penyisipan litium melibatkan mekanisme dua fase $\text{Li}_{4+\alpha}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_{7-\beta}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ untuk menghasilkan potensial listrik tetap berdasarkan aturan Gibbs dengan nilai sekitar 1.55 V. Menjelang akhir pelepasan, penyisipan fase tunggal muncul kembali ($\text{Li}_{7-\beta}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) dan penyisipan dikendalikan oleh difusi litium melalui larutan padat. Potensi penurunan halus diamati lagi dari 1.55 V sampai tegangan penyisipan akhir 1.0 V. Proses pengisian berlangsung dengan cara yang sama tetapi dalam arah sebaliknya. Mode inti-cangkang sering digunakan untuk menjelaskan penyisipan/ekstraksi litium yang terkait dengan elektroda positif LiFePO_4 (Padhi,dkk, 1997) , juga dapat diterapkan untuk menggambarkan proses litiasi/delitiasi anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Lu,dkk, 2007).

2.4 Lithium Iodine (LiI)

Lithium Iodine (LiI) adalah suatu senyawa dari litium dan iodium. Karakteristik yang mudah dikenal yaitu apabila terkena udara secara langsung warna akan berubah menjadi kuning karena oksidasi iodida menjadi iodium (MSDS, 2017). LiI digunakan sebagai elektrolit untuk baterai temperatur tinggi dan baterai tahan lama seperti pada alat pacu jantung buatan (Nicholson, K.P.,et al., 1955). Karakteristik LiI dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Karakteristik *Lithium Iodine* (LiI)

Karakteristik	Nilai
Titik Lebur (°C)	469
Densitas (g/cm ³)	4.076 (anhidrat) / 3.494 (trihidrat)
Massa Molar (g/mol)	133.85
Titik Leleh (°C)	1171
Indeks Refraksi	1.955

Sumber : MSDS, 2017

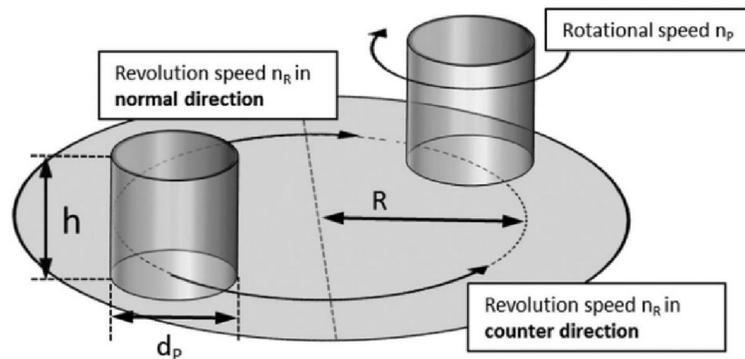
2.5 Metode *Solid State* (*Ball Milling*)

Metode *solid state* merupakan metode yang dipertimbangkan menjadi jalur sintesis yang sederhana, mudah dan ekonomis untuk baterai ion litium dalam skala industri yang besar (Wei,dkk, 2017). Biasanya serbuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dibuat melalui metode reaksi *solid state* temperatur tinggi menggunakan TiO_2 dan Li_2CO_3 sebagai *precursor*. Metode ini menghasilkan produk berukuran mikro dan submikro bahkan setelah proses pasca *milling* (Shuangze,dkk, 2010). Kebanyakan oksida berbasis Ti biasanya dibuat melalui reaksi *solid state* pada temperatur tinggi. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ memerlukan temperatur kalsinasi yang tinggi yaitu lebih dari 600°C sehingga hanya diperoleh partikel agregat tidak homogen.dengan distribusi ukuran luas (Kimijima,dkk, 2015)

Ball Milling (BM) adalah teknik pemrosesan yang efisien dan sederhana dimana sejumlah tertentu dari serbuk sampel dimasukkan ke dalam *vial* penggilingan dan diproses melalui interaksi (tumbukan) dengan bola dan oleh gesekan dari bola terhadap satu sama lain dan dinding *vial*. Pada umumnya, metode ini telah digunakan untuk mengurangi ukuran partikel dalam tipe yang berbeda dari material. Penggilingan bola dari sampel serbuk tidak hanya berpengaruh terhadap pengurangan ukuran partikel dan kristal tetapi juga mempunyai pengaruh kuat pada modifikasi permukaan, deformasi mekanik dan berpotensi membentuk fase metastabil. Selain itu, teknik ini bisa memicu reaksi kimia yang biasanya tidak terjadi pada temperatur kamar. Untuk alasan itu, *Ball Mill* menjadi teknik yang sangat umum untuk digunakan pada banyak penelitian pengembangan material. Ada beberapa tipe metode

berdasarkan pergerakan dari bola *milling* dan *vial*, seperti *vibration ball-mill*, *magneto ball-mill* dan *planetary ball-mill*. *Planetary Ball Mill* adalah salah satu yang paling sering digunakan dan efektif saat digunakan bersama (Kuziora,dkk, 2014).

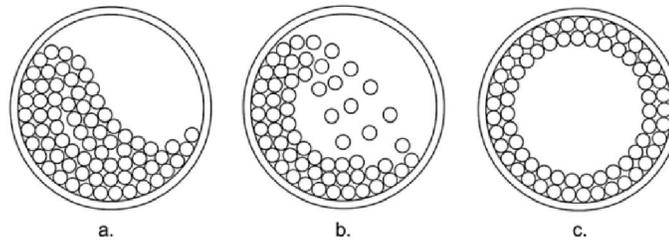
Planetary ball mill digunakan untuk pemrosesan sampel, penggilingan koloid, pengembangan material karena reproduktifitasnya yang baik, penanganan yang aman dan waktu yang singkat. Kecepatan putar yang tinggi dari *pot* dan *disk* pada *planetary ball mill* menghasilkan energi tumbukan yang besar dari bola-bola penggilingan didalam pot untuk mencapai kinerja penggilingan yang efektif. Bahan-bahan yang dihancurkan dalam proses MA berupa partikel serbuk yang terletak diantara permukaan dan hancur karena benturan atau gaya gesekan yang disebabkan oleh tabrakan. Pengaturan *planetary ball mill* dengan arah normal dan berlawanan dari *pot* dan *disk* ditampilkan pada Gambar 2.9 (Burmeister,dkk, 2012).



Gambar 2.9 Skema dari *planetary disk* dengan pergerakan pada arah normal dan berlawanan; dengan ketinggian pot h ; diameter pot d_p ; perubahan radius R .
(Burmeister,dkk, 2012)

Seperti halnya rotasi pot, muatan serbuk mempengaruhi gerakan bola didalamnya. Partikel serbuk tersebut terperangkap diantara bola yang bertabrakan dan membuat tumbukan kurang elastis sehingga gerakan bola diperlambat dan disipasi energi berkurang. Gerakan bola mempengaruhi jumlah tumbukan, kecepatan bola dan intensitas tumbukan bola yang berkontribusi pada masukan energi untuk muatan

serbuk. Bola menunjukkan perilaku kompleks di ruang penggilingan selama pemrosesan dan pola gerakan bervariasi tergantung pada parameter pengoperasian. Gambar 2.10 menunjukkan pola gerakan bervariasi yang terjadi pada *planetary ball mill* (Burmeister,dkk, 2012).



Gambar 2.10 Skema dari pola pergerakan bola dalam pot tunggal dari *planetary ball mill* (a) *cascading*, (b) *cataracting*, (c) *rolling*. (Burmeister,dkk, 2012)

Dalam pola *cascading* (Gambar 2.10a), bola *milling* dibawa bersama oleh dinding *pot* dan dibuka gulungannya satu sama lain dari atas *bulk* ke dasarnya. Sementara dalam pola *cataracting* (Gambar 2.10b), bola terlepas dari dinding dan berbenturan dengan intensitas tinggi sebagian besar atau dinding seberang. Rolling atau bola sentrifugal (Gambar 2.10c) sejajar dengan rotasi dinding dengan hampir tidak ada kecepatan relatif (Burmeister,dkk, 2012).

Beberapa variabel yang berbeda mempengaruhi keberhasilan proses milling sehingga penting untuk membuat penilaian parameter yang baik. Parameter yang harus diperhatikan terkait proses milling adalah :

1. Kecepatan perubahan atau kecepatan rotasi pada perbandingan kecepatan konstan
2. Waktu penggilingan (sama dengan waktu reaksi)
3. Perbandingan pengisian bola *milling* atau jumlah bola *milling* pada ukuran ruang konstan
4. Perbandingan pengisian bahan penggilingan atau rasio bola ke serbuk

Parameter proses ini tampaknya tidak sepenuhnya independen satu sama lain dan memainkan peran penting dalam penyempurnaan partikel dan kinetika saat dioptimalkan untuk hasil terbaik (Burmeister,dkk, 2012).

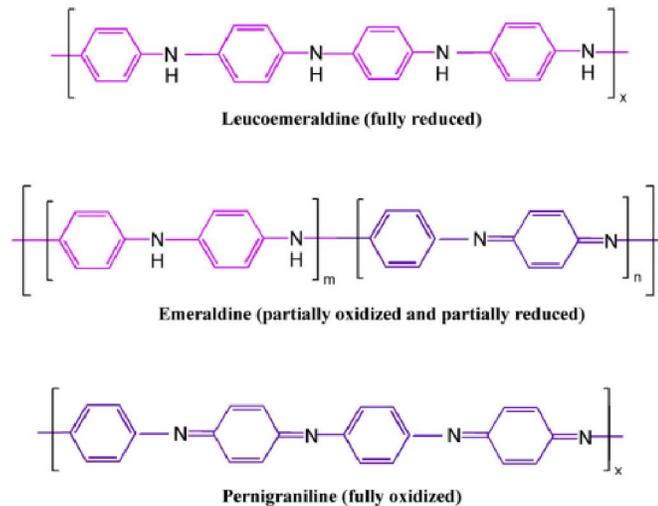
Salah satu parameter terpenting untuk sintesis dan pemurnian adalah energi spesifik yang ditransfer ke serbuk. Pemrosesan pada skala laboratorium memungkinkan kontrol yang relatif ketat tetapi untuk metode manufaktur praktis, proses skala besar dan karena keterbatasan *planetary ball mill*, diperlukan pengaturan pemrosesan atau perangkat *milling* lainnya. Energi spesifik digunakan untuk menyesuaikan parameter *milling* yang diperlukan untuk material atau sintesis tertentu di bawah kondisi operasi yang berbeda. Dan juga perbandingan perangkat yang berbeda atau *set-up*, energi spesifik harus dipertimbangkan (Burmeister,dkk, 2012).

2.6 Pelapisan *Polyaniline* (PANI)

Polyaniline (PANI) merupakan homopolimer. Struktur molekul PANI dapat mengandung benzenoid (B) dan quinonoid (Q) atau keduanya pada proporsi yang berbeda. PANI bisa ada dalam keadaan oksidasi yang berbeda yaitu keadaan *leucoemeraldine*, *emeraldine* dan *pernigraniline*. Keadaan *leucoemeraldine* tereduksi penuh mengandung keadaan benzenoid dimana atom hidrogen terikat dengan atom nitrogen, sedangkan *nigraniline* tereduksi penuh mengandung quinonoid dimana tidak ada hidrogen yang terikat pada atom nitrogen. Keadaan redoks PANI bergantung pada perbandingan m dan n dalam rantai PANI yang ditunjukkan pada Gambar 2.11 (Bhandari,dkk, 2018).

PANI telah menarik perhatian karena biaya pembuatan yang rendah, polimerisasi yang sederhana dan hasil yang tinggi. Polimer ini stabil dalam bentuk konduktifnya dan memenuhi sebagian besar persyaratan dasar material elektroda untuk baterai ringan. Beberapa teknik telah digunakan untuk membuat lapisan film tipis PANI seperti penguapan termal, polimerisasi elektro, pelapisan berputar, pencelupan, pola elektroforesis dan pencetakan. Namun, sulit untuk menerapkan

teknik ini untuk menghasilkan lapisan film PANI karena sifatnya yang tidak larut dalam pelarut umum (Woo,dkk, 2016).



Gambar 2. 11 Struktur Kimia dari Polianilin dalam Keadaan Oksidasi yang Berbeda (Bhandari,dkk, 2018)

Ketika digunakan untuk membuat elektroda baterai, PANI juga menampilkan peningkatan besar dalam kinerja elektrokimia melalui desain komposit yang menggabungkan polimer organik elektroaktif dan spesies anorganik elektroaktif untuk membentuk bahan nanokomposit tunggal. Ini adalah cara yang menarik untuk menggabungkan properti terbaik dari masing-masing komponen menjadi bahan elektroda hibrid. Pendekatan hybrid ini memungkinkan material komposit untuk melakukan aktivitas sinergis yang tidak dapat dicapai oleh masing-masing komponen. Dalam elektroda komposit spesies anorganik molekul atau cluster yang lebih kecil dapat diintegrasikan dan berlabuh dalam matriks host PANI dengan stabilitas struktural yang ditingkatkan, porositas yang dioptimalkan dan konduktivitas listrik yang ditingkatkan yang mengarah pada penyimpanan muatan tambahan melalui peningkatan transportasi muatan dan perilaku kinetik (Wang, 2016).

Dalam istilah praktis, terungkap bahwa densitas rendah dan densitas muatan rendah per luas permukaan baterai polimer menimbulkan masalah serius dimana

kepadatan energi dan area elektroda yang bersangkutan. Untuk mengatasi masalah tersebut, komposit polimer sebagai bahan elektroda telah dipelajari secara intensif. Khususnya, PANI sebagai matriks aktif untuk meningkatkan kapasitas, stabilitas siklus dan kinerja laju anoda baterai ion litium. Di satu sisi, polimer dapat berfungsi sebagai tulang punggung konduksi untuk bahan aktif. Di sisi lain, selama interkalasi / deinterkalasi Li, tegangan / regangan internal dan integritas struktural dari komposit polimer dapat diakomodasi melalui matriks inert (Mo,dkk, 2020)

Hingga saat ini, anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ berlapis PANI konduktif untuk baterai ion litium telah disiapkan dan diteliti. Hui et al. melaporkan bahwa partikel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -PANI yang terstruktur dengan cangkang inti dibuat melalui sintesis in-situ dan komposit ini menunjukkan kapasitas spesifik yang tinggi yaitu 102 mAh g^{-1} pada 10 C . Hasilnya menunjukan bahwa kinerja laju $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dapat ditingkatkan dengan material konduktif (Hui,dkk, 2017).

2.7 Mekanisme Difusi Ion Litium

Difusi adalah gerakan zat dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi yang lebih rendah sehingga terjadi persebaran molukel-molekul zat secara merata pada setiap bagian. Tingkat laju perpindahan massa dinyatakan dengan fluks (J), yang didefinisikan sebagai massa (jumlah atom) M berdifusi melalui dan tegak lurus terhadap area silang unit padat per satuan waktu (Callister, 2001). Dalam bentuk matematis digambarkan sebagai berikut :

$$J = \frac{M}{At} \quad (2.3)$$

dimana A menunjukkan daerah dimana difusi terjadi dan t adalah waktu difusi yang telah terjadi. Dalam bentuk diferensial menjadi :

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (2.4)$$

dengan J ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

Salah satu contoh umum difusi dalam keadaan *steady state* adalah difusi zat melalui lempeng logam dimana konsentrasi (tekanan) yang menyebar pada kedua permukaan plat konstan. Ketika konsentrasi C diplotkan terhadap posisi (jarak) di dalam x padat, kurva yang dihasilkan disebut profil konsentrasi. Kemiringan pada titik tertentu pada kurva ini adalah gradien konsentrasi :

$$\text{Gradien konsentrasi} = \frac{dC}{dx} \quad (2.5)$$

Profil konsentrasi diasumsikan linier :

$$\text{Gradien konsentrasi} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \quad (2.6)$$

dengan koefisien dari konsentrasi massa difusi adalah kg m^{-3} (Callister, 2001).

Matermatik dari difusi *steady state* dalam satu arah (x) relatif sederhana, karena fluksnya sebanding dengan gradien konsentrasi melalui :

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.7)$$

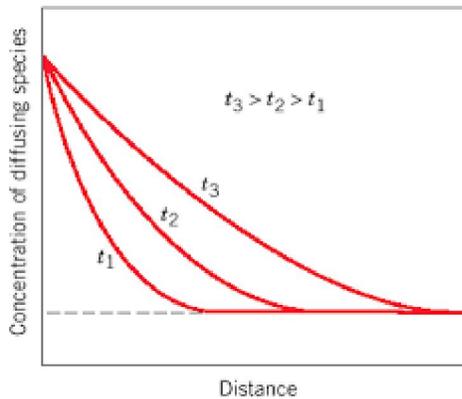
dengan D adalah koefisien difusi ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Tanda negatif tersebut menunjukkan bahwa arah difusi menuruni gradien konsentrasi dari arah tinggi sampai konsentrasi rendah. Persamaan (2.7) merupakan hukum pertama Fick (Callister, 2001).

Keadaan difusi yang paling praktis adalah keadaan tidak stabil. Artinya, fluks difusi dari gradien konsentrasi pada titik tertentu dalam padatan bervariasi sesuai waktu dengan akumulasi bersih atau penipisan yang menyebar (Gambar 2.12). Dalam keadaan tidak stabil, diperoleh persamaan diferensial sebagai berikut :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.8)$$

yang dikenal sebagai hukum kedua Fick. Jika koefisien difusi tidak bergantung pada komposisi maka persamaan (2.8) dapat disederhanakan:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.9)$$



Gambar 2.12 Profil Konsentrasi Difusi Dalam Keadaan Tidak Stabil Dalam Tiga Waktu Berbeda, t_1, t_2, t_3

Transfer massa menuju elektroda dinyatakan oleh persamaan *Nernst-Planck*, ditulis untuk transfer massa satu- dimensi sepanjang sumbu x sebagai berikut :

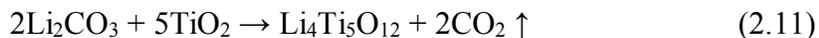
$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (2.10)$$

dimana $J_i(x)$ adalah fluks jenis i ($\text{mol sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$) pada jarak x dari permukaan, D_i adalah koefisien difusi ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $\partial C_i(x)/\partial x$ adalah gradien konsentrasi pada jarak x, $\partial \phi(x)/\partial x$ adalah gradien potensial listrik, z_i adalah muatan jenis i, C_i adalah konsentrasi jenis i dan $v(x)$ adalah kecepatan (cm s^{-1}) elemen volume larutan yang bergerak sepanjang sumbu. Tiga suku pada sisi sebelah kanan mewakili kontribusi dari difusi, migrasi dan konveksi, berturut-turut terhadap fluks (Allen,dkk, 1980).

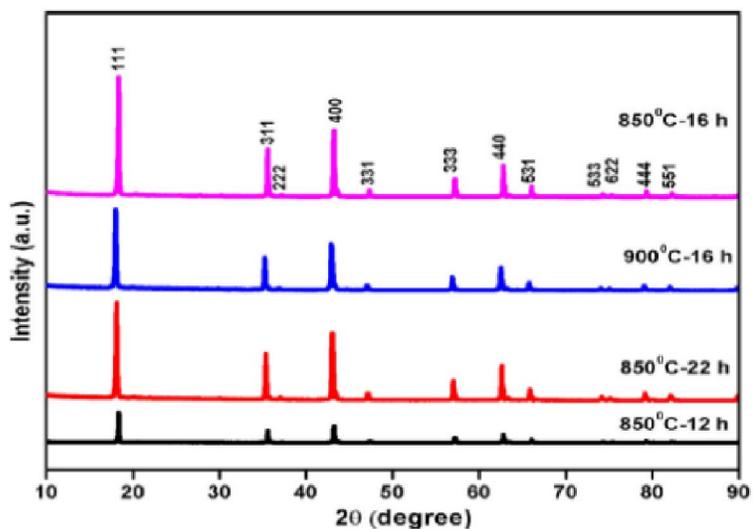
2.8 Penelitian Pendahuluan

2.7.1 Sintesis LTO dengan Metode *Solid State*

Komposisi anoda disintesis dengan metode reaksi padat dari jumlah stoikiometrik Li_2CO_3 (Sigma Aldrich 99,9%), TiO_2 (Sigma Aldrich 99,9 %) berikut :

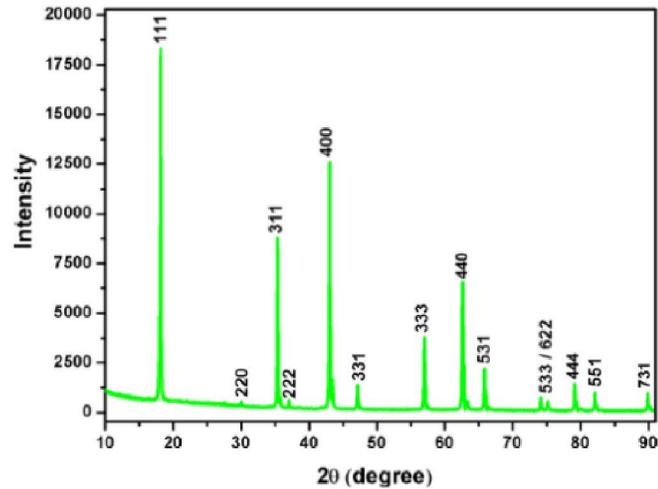


Sedikit kelebihan jumlah lithium (5%) digunakan untuk mengkompensasi kehilangan logam yang mungkin terjadi selama proses kalsinasi. Metode sintesis reaksi *solid state* didalamnya terdapat satu tahapan saja. *Precursor*, sebagai bahan baku, dicampur dengan baik dan ditumbuk dengan sempurna dengan agate mortar, kemudian diberi perlakuan panas dan dikalsinasi pada suhu yang berbeda untuk mengeringkan sampel bebas dari kotoran dan akhirnya, bubuk campuran dikalsinasi pada 850°C selama 16 jam dan pelet disinter pada 900°C selama 16 jam untuk menyelesaikan reaksi kimia dengan udara menggunakan tungku *muffle furnace*. Pola XRD untuk sampel LTO dikalsinasi pada suhu yang berbeda dari 850°C ke 900°C ditunjukkan pada Gambar 2.13.



Gambar 2.13 Pola XRD dari LTO Dikalsinasi pada Temperatur yang Berbeda (Vikram, dkk, 2018)

Pola XRD dari puncak intensitas sampel LTO murni yang disintesis yang ditekan pada 900 °C / 16 jam dan beberapa puncak menghilang karena TiO₂ *rutile* fase pengotor. Pola difraksi sinar-X dari LTO dikalsinasi pada 850 °C selama 16 jam ditunjukkan pada Gambar 2.14.



Gambar 2.14 Pola XRD LTO. (Vikram, dkk, 2018)

Tidak ada karakteristik puncak yang diamati sebagai pengotor lainnya, yaitu *rutile* dan *anatase* TiO₂. Pola difraksi sinar-X (XRD) khas dari bahan LTO dan semua puncak difraksi diindeks sebagai LTO spinel dengan kelompok ruang Fd-3m. Puncak difraksi yang tersedia dengan nilai 2θ (deg.) Sekitar 18,3°; 30,1°; 35,5°; 37,1°; 43,2°; 47,3°; 57,1°; 62,7°; 66,0°; 74,2°; 75,2°; 79,2°; 82,2° dan 90,0° diberikan pada (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1), (3 3 3), (4 4 0), (5 3 1), (5 3 3), (6 2 2), (4 4 4), (5 5 1) dan (7 3 1) bentuk spinel LTO, masing-masing (Vikram, dkk, 2018).

Pola XRD dari puncak intensitas sampel yang disintesis erat sesuai dengan struktur spinel LTO kubik dengan kartu JCPDS # 49-0207 dengan kristalinitas tinggi (puncak difraksi tajam). Tidak ada puncak karakteristik yang diamati untuk pengotor lainnya, yaitu *rutile* dan *anatase* TiO₂. Literatur sebelumnya melaporkan bahwa, LTO

spinel disintesis oleh reaksi keadaan padat pada 600-1000°C selama 5-24 jam, yang sesuai dengan studi analisis termal. Ukuran kristal (D) dari LTO ditentukan dari puncak Bragg menggunakan rumus Scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.12)$$

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

Ukuran kristal yang dihitung dari sampel LTO dari garis perluasan puncak difraksi paling intens (111) bentuknya ditemukan pada 46,02 nm. Nilai parameter sel unit kristalografi dihitung dengan menggunakan perangkat lunak *UnitCell* yang disimpulkan melalui penyempurnaan kuadrat terkecil dari pola XRD ini yang menghasilkan nilai parameter sel a, konsisten dengan literatur yang dilaporkan sebagaimana tercantum dalam Tabel 2.5.

Tabel 2.5 *Lattice Parameter*, Ukuran Kristal dan Ukuran Partikel dari LTO

Senyawa	<i>Lattice Parameter</i> (Å)	Volume Sel (Å) ³	$I_{(111)} / I_{(400)}$	Ukuran Kristal (nm)	Ukuran Partikel (µm)
LTO	8.3523	582.73	1.47	46.02	1.1

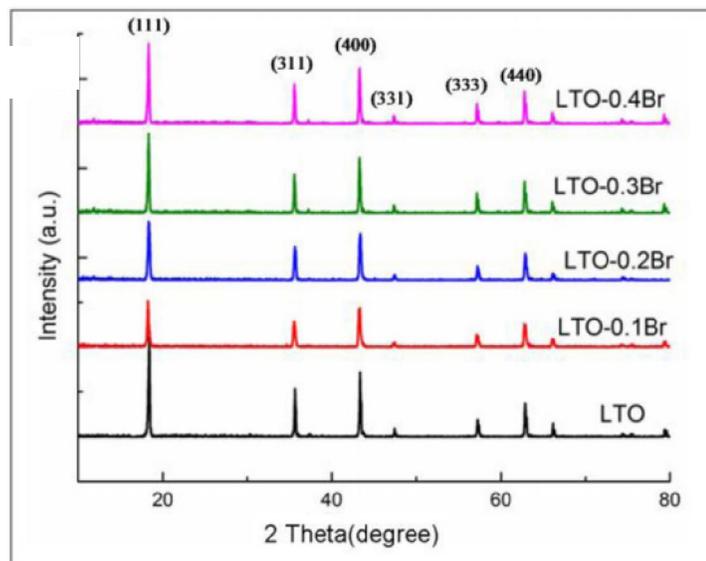
Sumber : Vikram,dkk, 2018

2.7.2 Metode *Doping Iodine*

Baterai LTO dapat dioptimalkan dengan menambahkan (*doping*) suatu unsur pada anoda LTO. *Doping iodine* (I) belum pernah dilakukan pada baterai LTO berdasarkan penelitian sebelumnya. Sehingga *doping iodine* (I) yang dilakukan pada penelitian ini akan berdasarkan penelitian dari *doping bromine* (Br) karena ukuran

atom I (2.06 Å) tidak jauh berbeda dengan ukuran atom Br (1.96 Å) yang lebih besar dari oksigen (1.42 Å).

Serbuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) disiapkan dengan metode reaksi *solid state* temperatur tinggi menggunakan $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 (amorphous) dan $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ melalui perbandingan molar Li : Ti yaitu 4,35 : 5. Seluruh bahan reaksi diperoleh dari Sinopham Chemical Reagent Co. Ltd, China. Penggunaan Li berlebih dilakukan karena litium yang hilang pada temperatur tinggi selama proses sintesis. Seluruh bahan reaksi dicampurkan dalam *agate mortar* dan digiling selama 1 jam. Kemudian campuran dipanaskan pada temperatur 800°C dan 900°C dari temperatur ruang. Temperatur dipertahankan selama 12 jam dalam *muffle furnace* yang diikuti dengan pendinginan alami ke temperatur ruang. Serbuk LTO-0.3Br kemudian dipanaskan dari temperatur ruang sampai 700°C pada kenaikan 5°C/menit dalam gas Ar. Kemudian gas diganti menjadi NH_3 dan temperatur dipertahankan 700°C selama 30, 90 dan 150 menit yang diikuti pendinginan alami ke temperatur ruang dalam gas Ar. Pengujian XRD dilakukan dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 2.15 (Wang,dkk, 2014).



Gambar 2.15 Pola XRD dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Br}_x$ yang disintesis ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$)

(Wang, dkk, 2014)

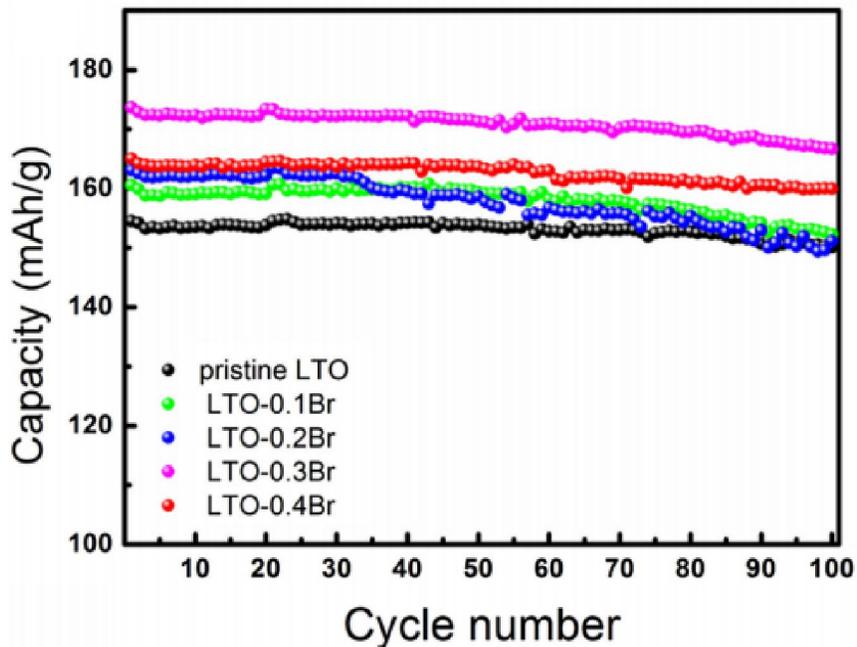
Gambar 2.15 menunjukkan pola XRD dari sampel LTO yang disintesis menggunakan dan tanpa penambahan Br menggunakan reaksi *solid state*. Ketika penambahan sejumlah Br dari 0 sampai 0,4, pantulan tajam pada 18,4, 30,2, 35,6, 37,1, 43,3, 47,4, 57,2, 62,8, 66,1, 74,3, 75,4, 79,4 dan 82,3 (2θ) dapat diindeks kedalam fasa spinal LTO dengan $Fd-3m$ *space group* (JCPDS No. 49-0207). Warna dari serbuk LTO yang ditambahkan Br tetap berwarna putih. Tidak ada puncak pengotor yang teridentifikasi menunjukkan bahwa penambahan Br telah memasuki struktur kisi dari LTO tanpa merubah karakteristik struktural. Peningkatan parameter kisi akibat penambahan Br ditampilkan pada Tabel 2.6 karena jari jari ion Br yang lebih besar (Wang,dkk, 2014).

Tabel 2.6 *Lattice Parameter* dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Br}_x$

Sampel	Parameter kisi (\AA)
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8,3584
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.9}\text{Br}_{0.1}$	8,3608
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.9}\text{Br}_{0.2}$	8,3620
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.7}\text{Br}_{0.3}$	8,3623

Sumber: Wang, dkk, 2014

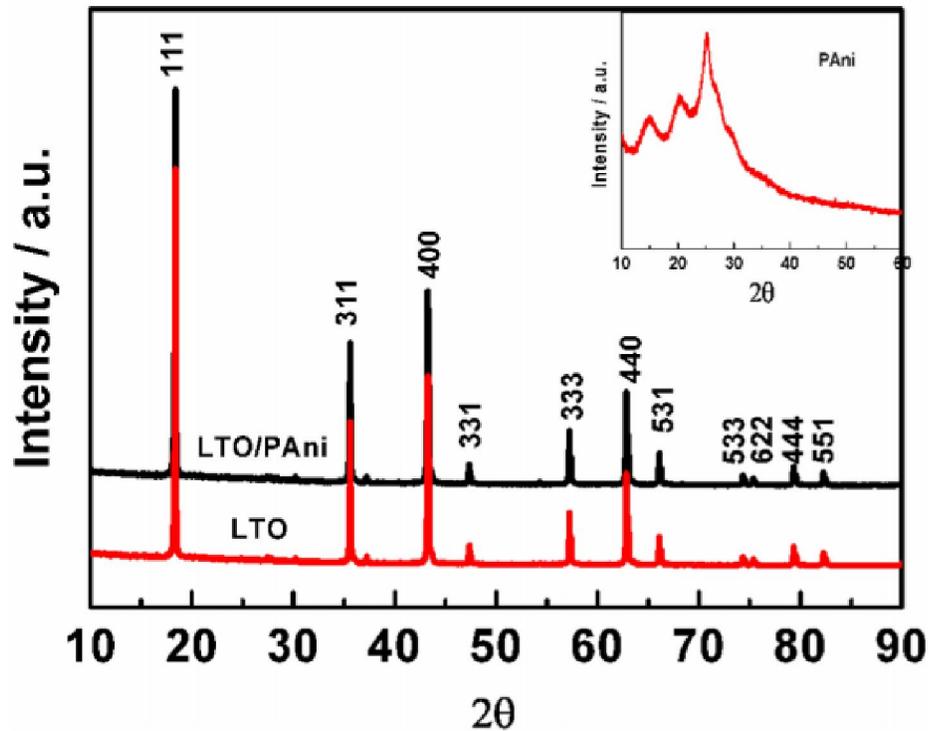
Gambar 2.16 menampilkan performa siklus dari elektroda menggunakan sampel LTO yang disintesis dengan penambahan Br pada temperatur kalsinasi 800°C sebagai elektroda. LTO murni menampilkan kapasitor pengulangan terendah (ca. 150 mAhg^{-1}) pada 0.2C. Peningkatan kapasitas *discharge* spesifik diperoleh dengan penambahan Br^- antara 0 dan 0.3. Kapasitas *discharge* LTO-0.3Br mencapai sekitar 165 mAhg^{-1} bahkan setelah 100 siklus pada 0.2C. Namun, kapasitas sampel LTO-0.4Br kembali ke 155 mAhg^{-1} karena penambahan Br^- dalam area O^{2-} terlalu banyak sehingga meningkatkan polarisasi (Wang,dkk, 2014).



Gambar 2.16 Performa Siklus dari LTO-xBr ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$) pada 0.2C.
(Wang,dkk, 2014)

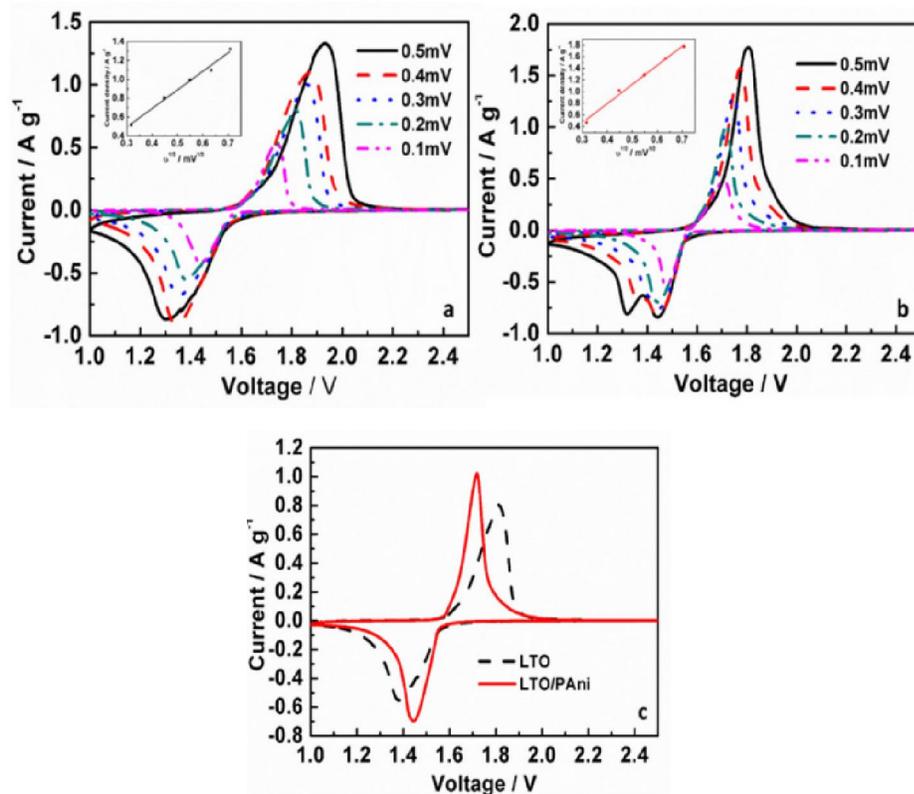
2.7.3 Metode *Coating* PANI

Strategi yang digunakan untuk menghasilkan pelapisan PANI pada $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dijelaskan menggunakan proses pelapisan padat sederhana. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ didapatkan dari sintesis dengan reaksi keadaan padat menggunakan bahan baku TiO_2 (~ 220 nm, 99.5% Hangzhou Wanjing New Material Co., Ltd) dan Li_2CO_3 (99.9%, Shanghai China Lithium Industrial Co., Ltd.). TiO_2 dan Li_2CO_3 dicampurkan menggunakan *ball-milling* dengan perbandingan molar Li:Ti = 0.82 : 1. Campuran kemudian dikalsinasi pada temperatur 800°C dalam udara selama 18 jam. Proses ini dilakukan dengan penggilingan untuk mendapatkan produk akhir $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Selanjutnya, PANI dan LTO dilakukan pencampuran dengan menggunakan *ball milling* untuk mendapatkan bentuk akhir komposit PANI@LTO. PANI yang ditambahkan sebesar 5% dari LTO. Sampel yang disiapkan kemudian dilakukan pengujian berupa *X-ray powder diffractometer* (XRD), *cyclic voltammetry* (CV), *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) dan *charge/discharge* (CD) yang ditunjukkan hasil dibawah ini.



Gambar 2.17 Pola XRD dari material LTO, PANI(Didalam) dan PANI@LTO.
(Mo,dkk, 2020)

Pola XRD dari LTO yang disintesis dengan dan tanpa pelapisan PANI ditunjukkan pada Gambar 2.17. Pola XRD PANI diperlihatkan ciri puncak difraksi polianilin pada masing-masing 24.9° , 20.4° dan 25.0° pada kolom didalam Gambar 2.16. Seluruh puncak difraksi material LTO sesuai denhan struktur spinel kubik tanpa pengotor (kartu PDF No.49-0207). Puncak difraksi LTO yang sama juga muncul pada material PANI@LTO tanpa adanya puncak PANI jika dibandingkan dengan pola material LTO. Hal ini terjadi karena sedikitnya jumlah PANI pada PANI@LTO yang menyebabkan puncak difraksi PANI bergabung dengan puncak [111] LTO yang berlokasi pada posisi yang sama (Mo,dkk, 2020).

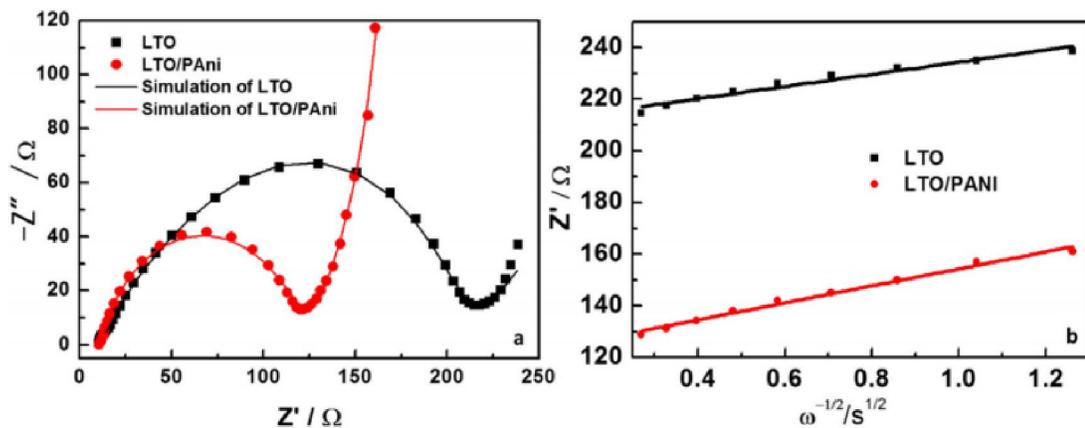


Gambar 2.18 Kurva CV pada Laju Pemindaian dan Hubungan Linier dari Arus Puncak dan Akar Kuadrat dari Laju Pemindaian (Didalam). LTO(a); PANI@LTO(b); Perbandingan Elektroda LTO dan LTO PANI pada Laju Pemindaian 0.1 mV s^{-1} (c) (Mo,dkk, 2020)

Gambar 2.18 menunjukkan performa elektrokimia dari PANI@LTO dan LTO pada laju pemindaian yang berbeda. Pada Gambar 2.18(a), elektroda LTO menampilkan puncak redoks tunggal pada berbagai laju pemindaian, sesuai dengan penyisipan/pemecahan Li. Gambar 2.18(b) menunjukkan puncak redoks yang sama dengan elektroda LTO pada laju pemindaian yang rendah ($\leq 0.3 \text{ mV s}^{-1}$). Gambar 2.18(c) menampilkan perbandingan CV dari kedua material yang dibandingkan dengan LTO pada elektroda PANI@LTO. Adanya puncak redoks yang tajam dengan jarak sempit antara puncak redoks menunjukkan peningkatan kinetika reaksi penyisipan/pemecahan Li^+ . Potensial awal elektroda PANI@LTO telah bergeser

kearah negatif dengan densitas arus puncak redoks yang lebih tinggi. Hal ini menunjukkan elektroda PANI@LTO memiliki aktifitas elektrokimia yang tinggi daripada elektroda LTO. Hasilnya menampilkan bahwa penambahan PANI dapat mempercepat kinetika reaksi tanpa mempengaruhi jalur kinetika reaksi (Mo,dkk, 2020).

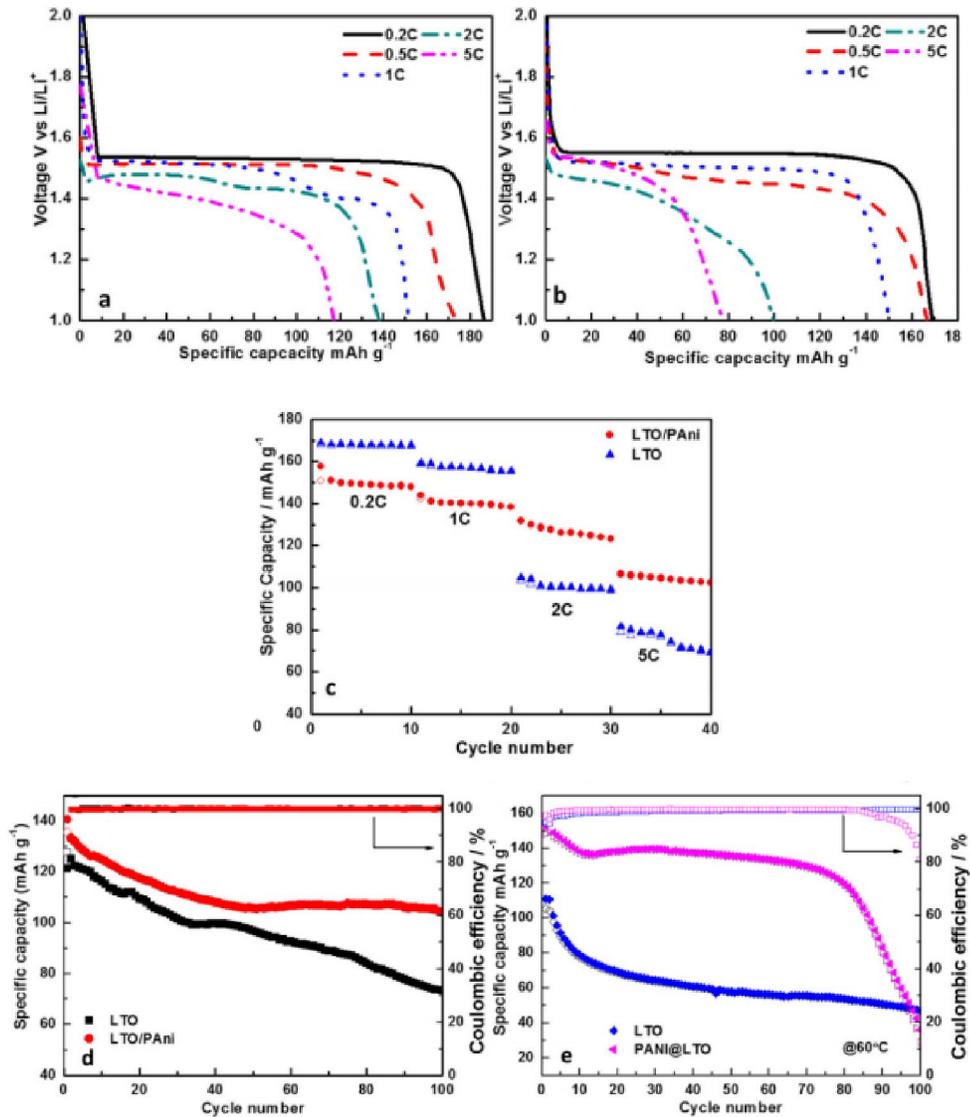
Gambar 2.19 menampilkan hasil Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) yang dicatat pada 1.55 V dari 500 kHz ke 100 mHz pada sel koin baru. Densitas pertukaran arus ($j=2.34 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^2$) didapatkan pada elektroda PANI@LTO. Hasil ini lebih tinggi daripada elektroda LTO ($j=1.86 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^2$). Kinetika pengisian-pemindahan yang cepat dari elektroda PANI@LTO dapat dikaitkan ke PANI karena meningkatkan konduktivitas pada elektroda. Namun, nilai D_{Li} untuk elektroda LTO/PANI adalah $1.87 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ sedikit lebih rendah dari nilai elektroda LTO yaitu $1.58 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Hasil ini menunjukkan bahwa pelapisan PANI meningkatkan konduktivitas LTO dan sedikit menurunkan migrasi ion lithium (Mo,dkk, 2020).



Gambar 2.19 EIS dari LTO/GNRs dan Elektroda LTO ; Sirkuit Ekuivalen Sel LTO dan PANI@LTO. (Mo,dkk, 2020)

Kinerja baterai terkait kapasitas tertentu, pengisian/pengosongan dan kemampuan pengulangan, dari komposit PANI@LTO dan LTO diuji pada berbagai tingkat pengisian/pengosongan dari 0.2°C hingga 5°C dalam potensial 1-2.5 V vs. Li/Li⁺ ditunjukkan pada Gambar 2.20. Pada perbandingan Gambar 2.20(a) dan (b), elektroda menampilkan dataran tinggi potensial datar pada laju yang rendah (0.2 C - 1 C). Namun, ketika terjadi peningkatan laju, dataran tinggi potensial dari LTO menjadi lebih pendek dan secara bertahap melengkung. Hasil ini diakibatkan dari peningkatan polarisasi dalam LTO murni pada laju yang lebih tinggi sedangkan elektroda PANI@LTO masih tetap datar pada 2C. Pada laju yang rendah 0.2C, 0.5C dan 1C, kapasitas spesifik komposit PANI@LTO masing-masing 186.4, 173.4 dan 151.7 mAh g⁻¹. Ada kapasitas yang lebih rendah yang ditunjukkan pada LTO (169, 166.7 dan 149 mAh g⁻¹ pada 0.2C, 0.5C dan 1C. Kapasitas 186.4 mAh g⁻¹ pada 0.2 C melebihi kapasitas teoritis dari 175 mAh g⁻¹ LTO dalam PANI@LTO. Pada tingkat pengisian/pengosongan yang lebih tinggi 2C dan 5C, kapasitas spesifik PANI@LTO 137.8 dan 117.2 mAh g⁻¹, 40 mAh g⁻¹ lebih besar dari LTO murni (99.5 dan 77.6 mAh g⁻¹). Ini menandakan bahwa elektroda PANI@LTO memiliki polarisasi yang lebih rendah karena peningkatan konduktivitas elektrik yang dihasilkan dari PANI (Mo,dkk, 2020).

Gambar 2.20(d) menampilkan kapasitas pengosongan mula-mula LTO dan PANI@LTO masing-masing adalah 127.4 dan 140.6 mAh g⁻¹, dan kapasitas pengosongan yang dipertahankan adalah 60.4% dan 74.3% mAh g⁻¹ setelah 100 siklus. Hal ini jelas membuktikan PANI@LTO memiliki stabilitas pengulangan lebih baik daripada LTO. Efisiensi *coulombic* pada kedua elektroda tetap sekitar 100% selama 100 siklus. Efisiensi *coulombic* PANI@LTO pada Gambar 2.20(e) sedikit lebih tinggi daripada LTO diatas 80 siklus. Setelah 80 siklus, ada penurunan tajam dari kapasitas elektroda PANI@LTO karena reaksi antara PANI dan elektrolit yang dikenal dengan degradasi PANI. Sehingga diperlukan solusi untuk masalah tersebut dengan memilih elektrolit yang berbeda.



Gambar 2.20 Kapasitas Pengisian/Pelepasan Mula-Mula pada Laju Berbeda dalam Elektroda LTO(a) ; Elektroda PANI@LTO(b) ; Laju Kemampuan Elektroda PANI@LTO dan LTO pada Laju berbeda (c) ; Performa Pengulangan dan Efisiensi *Coulombic* pada Elektroda LTO dan PANI@LTO untuk 100 Siklus pada Temperatur Kamar (d) dan 60°C (e) pada Laju 2C.

(Mo,dkk, 2020)

Beberapa penelitian lainnya tentang pembuatan anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan doping suatu unsur dijelaskan pada Tabel 2.7.

Tabel 2.7 Sintesis *Doping* Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Penulis	Journal	Topik	Metode Sintesis	Hasil
Ntombizodwa M. Ncube, et al.	Materials Today : Proceedings Vol 5, 2018, Hal 10592-10601	<i>The Electrochemical Effect of Al-Doping on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material for Lithium-Ion Batteries</i>	<i>Solid State Reaction</i>	LTAO dan LATO berhasil disintesis menggunakan metode <i>solid state</i> . Kapasitas <i>discharge</i> mula-mula dari LTAO didapatkan 146 mAh/g pada 1C, dimana lebih tinggi dari LTO murni (114 mAh/g) dan LATO (134 mAh/g) antara tegangan <i>cut-off</i> 1 dan 2.5 V. Hasil dari XPS menunjukkan mayoritas Al telah ditambahkan pada daerah Ti untuk LTAO dan pada daerah Li untuk LATO.
Jun B. Kim, et al.	Ceramics International Vol 45, 2019, Hal 17574-17579	<i>Doping Behavior of Br in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material and Their Electrochemical Performance for Li-Ion Batteries</i>	<i>Solid State Reaction</i>	Br yang di <i>doping</i> pada LTO dengan struktur spinel kubik berhasil disintesis dengan metode <i>solid state sintering</i> konvensional. Sampel LTOBr0.5 menampilkan kapasitas tertinggi 125 mAh/g pada 1 C dibandingkan LTO murni 115 mAh/g. Pada Sampel LTOBr0.7 menunjukkan sedikit penurunan pada kapasitas karena peningkatan polarisasi dan terbentuknya partikel sekunder Br halus pada permukaan partikel.
Chi Chen, et al.	Journal of Alloys and Compounds Vol 714, 2017, Hal 71-78	<i>Enhanced Lithium Storage Capability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material with Low Content Ce Modification</i>	<i>Solid State Reaction</i>	Kapasitas spesifik <i>discharge</i> mula-mula yang didapat dari LTO-Ce dapat meningkat yaitu dengan nilai 27.6, 29.7, 29.3 dan 21.7 mAh/g pada 1,2,5 dan 10 C dibandingkan dengan LTO-0. Dalam penelitian ini, sifat penyimpanan Li^+ dari LTO dapat ditingkatkan dengan penambahan sedikit modifikasi ion Ce (Ce : Ti = 0.03 : 4.97)

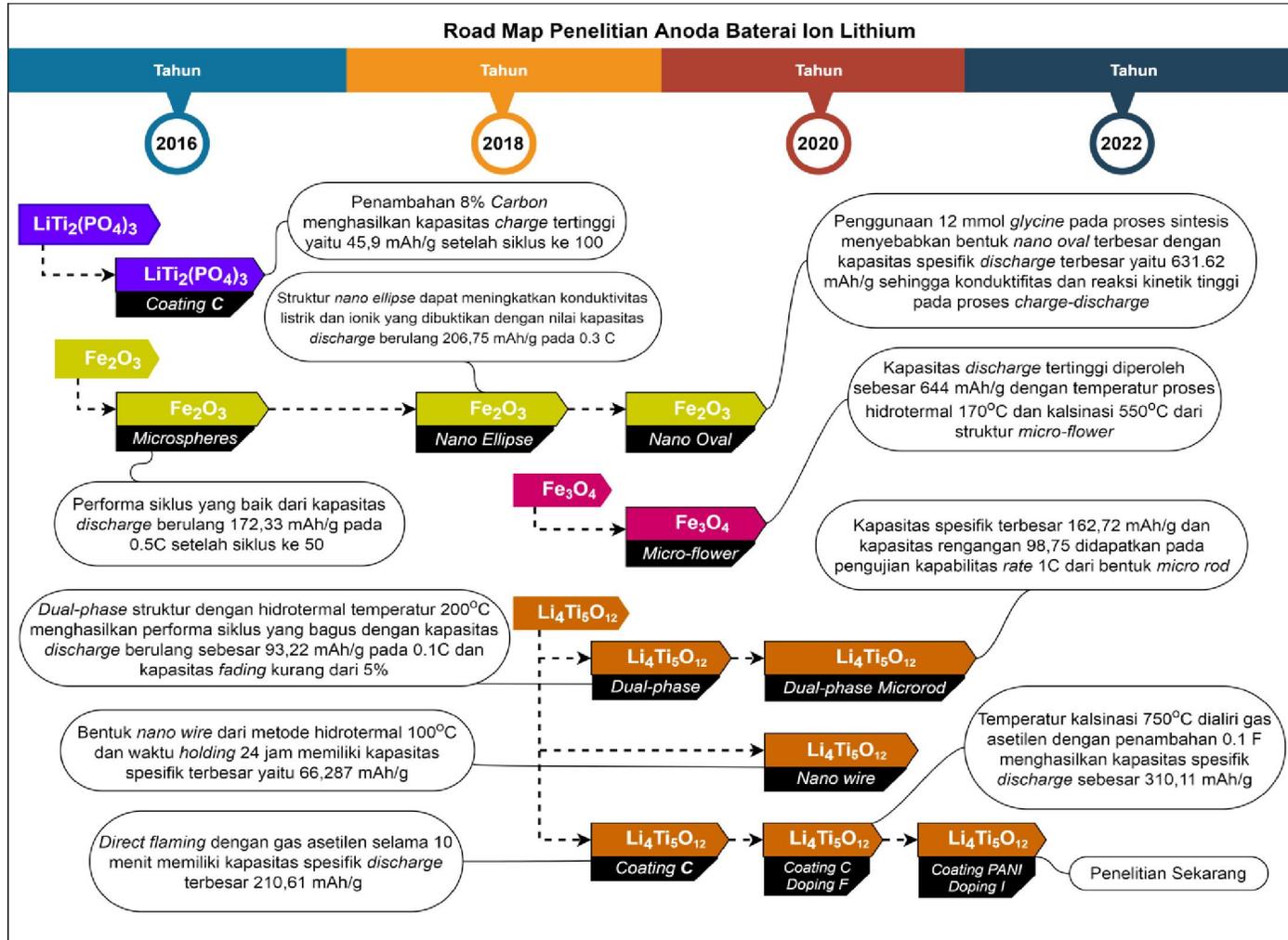
Congcong Zhang, et al.	Journal of Electroanalytical Chemistry Vol 776, 2016, Hal 188-192	<i>Synthesis and Electrochemical Performance of Cubic Co-Doped $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode Material for High-Performance Lithium-Ion Batteries</i>	<i>Solid State Reaction</i>	LCTO terkristalisasi dengan baik sebagai striktur spinel tanpa adanya fasa pengotor yang ada dengan <i>doping</i> dari Co. Kapasitas spesifik mula-mula dari LCTO yaitu 250, 222, 188, 222, 188 dan 118 mAh/g pada 0.1, 0.2, 1, 2, 5 dan 10 C pada tegangan 0.5-3 V.
Xue Bai, et al.	Solid State Ionics Vol 324, 2018, Hal 13-19	<i>Preparation and Electrochemical Performance of F-Doped $Li_4Ti_5O_{12}$ for Use in the Lithium-Ion Batteries</i>	<i>Solid State Reaction</i>	Struktur kristal dari $Li_4Ti_5O_{12}$ tidak dipengaruhi setelah <i>doping</i> F berdasarkan hasil XRD dan partikel homogen pada SEM. Hasil EIS dan CV menunjukkan elektroda $Li_4Ti_5O_{11.9}F_{0.1}$ memiliki transfer kinetik <i>charge</i> yang tinggi, polarisasi elektroda yang rendah dan koefisien difusi ion litium yang tinggi dari elektroda lain.
Irina A. Stenina, et al.	Electrochimica Acta Vol 219, 2016, Hal 524-530	<i>Influence of Iron Doping on Structure and Electrochemical Properties of $Li_4Ti_5O_{12}$</i>	<i>Sol-Gel Method</i>	Berdasarkan struktur dan data spektroskopi Mossbauer menunjukkan bahwa cation Fe antara tetrahedral 8a dan oktahedral 16d ditempatkan pada area $Li_4Ti_5O_{12}$ mengganti litium dan titanium. Ion trivalen yang di <i>doping</i> pada sampel dapat dijadikan bahan anoda yang menjanjikan untuk baterai ion lithium tingkat tinggi.
Qianyu Zhang, et al.	Journal of Power Sources Vol 280, 2015, Hal 355-362	<i>Structural and Electrochemical Properties of Gd-Doped $Li_4Ti_5O_{12}$ as Anode Material with Improved Rate Capability for Lithium-Ion Batteries</i>	<i>Solid State Reaction</i>	LTO yang di <i>doping</i> Gd berhasil disintesis dengan <i>solid state</i> pada atmosfer udara. Pola XRD menunjukkan bahwa doping Gd tidak mengubah struktur spinel atau mengubah mekanisme reaksi elektrokimia dari LTO. Performa kapabilitas rata-rata terbaik didapatkan pada penambahan Gd = 0.05.

Z.L. Wu, et al.	Electrochimica Acta Vol 207, 2016, Hal 275-283	<i>Highly-Crystalline lanthanide doped and carbon encapsulated $Li_4Ti_5O_{12}$ nanosheets as an anode material for sodium ion batteries with superior electrochemical performance</i>	<i>Hydrothermal Reaction</i>	Kombinasi enkapsulasi karbon dan <i>doping</i> Ln^{3+} diperlukan untuk meningkatkan performa elektrokimia dari anoda berbasis LTO untuk performa baterai yang tinggi.
Yi-Ruei Jhan, et al.	Electrochimica Acta Vol 63, 2012, Hal 9-15	<i>Electrochemical Performance and Low Discharge Cut-Off Voltage Behaviour of Ruthenium Doped $Li_4Ti_5O_{12}$ with Improved Energy Density</i>	<i>Solid State Reaction</i>	Serbuk LTO murni dan <i>doping</i> Ru pada LTO berhasil dilakukan dengan <i>solid state</i> . <i>Doping</i> Ru secara signifikan mempengaruhi sifat optik LTO. <i>Doping</i> Ru bermanfaat untuk penyisipan reversibel dan ekstraksi Li^+ .
Sobhit Saxena, et al.	Materials Research Bulletin Vol 96, 2017, Hal 449-457	<i>Role of Calcination Atmosphere in Vanadium Doped $Li_4Ti_5O_{12}$ for Lithium Ion Battery Anode Material</i>	<i>Sol-Gel Method</i>	<i>Doping</i> V tidak mengubah pada struktur <i>lattice</i> pada LTO. $Li_4Ti_{4.9}V_{0.1}O_{12}$ yang dikalsinasi dalam atmosfer argon menunjukkan perilaku charge-discharge yang bagus dan disarankan untuk menjadi elektroda baterai ion litium.

Qianyu Zhang, et al.	Electrochimica Acta Vol 107, 2013, Hal 139-146	<i>Preparation and Characterization of W-Doped $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode Material for Enhancing the High Rate Performance</i>	<i>Sol-Gel Method</i>	<i>Doping W</i> memasuki struktur <i>lattice</i> LTO dan tidak merubah proses reaksi elektrokimia. Anoda spinel <i>doping W</i> secara signifikan meningkatkan konduktifitas dari material di bandingkan dengan LTO murni.
Ting-Feng Yi, et al.	Journal of Power Sources Vol 215, 2012, Hal 258-265	<i>Improving the High Rate Performance of $Li_4Ti_5O_{12}$ Through Divalent Zinc Substitution</i>	<i>Solid State Reaction</i>	Proses reaksi elektrokimia tida berubah dengan <i>doping Zn</i> , dari hasil <i>charge-discharge</i> dan CV. <i>Doping Zn</i> pada LTO menampilkan kapabilitas rata-rata yang sangat tinggi dan kapasitas <i>retention</i> tang baik. Selain itu, <i>doping Zn</i> juga meningkatkan reversibilitas LTO.

2.9 Road Map Penelitian Anoda Baterai Ion Lithium

Penelitian anoda baterai ion lithium pada Teknik Material dan Metalurgi Institut Teknologi Sepuluh Nopember dijelaskan pada Gambar 2.20.



Gambar 2.21 Road Map Penelitian Anoda Baterai Ion Litium

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan Penelitian

Dalam pengerjaan penelitian, peralatan dan bahan dalam penelitian dijelaskan penggunaannya sehingga langkah kerja lebih teliti dan efisien. Alat dan bahan tersebut dijelaskan pada penjelasan dibawah ini.

3.1.1 Alat Penelitian

3.1.1.1 Alat Pembuatan Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$, I_x/PANI

Peralatan yang digunakan untuk membuat anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$, I_x/PANI pada penelitian ini adalah :

1. Pot sampel adalah wadah berbentuk tabung berukuran 20 mL untuk menyimpan serbuk *precursor / raw material* dan hasil penelitian
2. Gelas ukur adalah wadah berbentuk tabung berukuran 10 mL dengan garis penanda untuk mengukur volume cairan
3. Gelas beker adalah wadah berbentuk tabung berukuran 50 mL untuk memanaskan cairan hasil *milling* dari campuran serbuk *precursor / raw material* dan etanol
4. Cawan alumina (*crucible*) adalah wadah berbentuk mangkuk kecil berukuran 18 mL yang dilengkapi tutup dan terbuat dari porselen tahan panas (alumina) untuk mereaksikan bahan kimia didalam *furnace*
5. Spatula kimia adalah alat berbentuk sendok kecil, pipih dan bertangkai untuk mengambil serbuk *precursor / raw material* dan hasil penelitian
6. Neraca analitik adalah alat untuk mengukur massa serbuk *precursor / raw material*, bola *milling* dan hasil penelitian
7. *Planetary Ball Mill* adalah alat untuk menggerus dan menggiling *precursor / raw material*

8. *Electric Furnace* merupakan alat untuk proses pemanasan serbuk *precursor* / *raw material* dari hasil *milling*

3.1.1.2 Alat Pembuatan *Working Electrode*

Peralatan yang digunakan dalam proses pembuatan *working electrode* pada penelitian ini adalah :

1. Neraca analitik adalah alat untuk mengukur massa serbuk PVDF, LTO dan *Carbon Black*
2. *Mortar* dan *Pestle* adalah alat untuk menggerus dan mencampur serbuk PVDF, LTO dan *Carbon Black* pada pembuatan elektroda
3. *Doctor Blade* adalah alat untuk meratakan permukaan lapisan tipis *slurry* pada film tembaga
4. *Oven* adalah alat untuk mengeringkan lapisan tipis *slurry* pada film tembaga
5. *Glove box* merupakan alat untuk *assembling* sel koin yang memberikan atmosfer *inert* agar elektrolit tidak teroksidasi

3.1.2 Bahan Penelitian

3.1.2.1 Bahan Pembuatan Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$, I_x/PANI

Bahan-bahan dasar yang digunakan dalam proses pembuatan anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$, I_x/PANI pada penelitian ini adalah :

1. Serbuk Li_2CO_3 (Merck, 99%)
2. Serbuk TiO_2 (Merck, 99%)
3. Serbuk LiI (Merck)
4. Etanol (96%)
5. Etanol (99%)
6. *Polyaniline* (PANI)

3.1.2.2 Bahan Pembuatan *Working Electrode*

Bahan-bahan dasar yang digunakan dalam proses pembuatan *working electrode* pada penelitian ini adalah :

1. *Polyvinyl difluoride* (PVDF)
2. *Active Material* ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$, I_x/PANI)

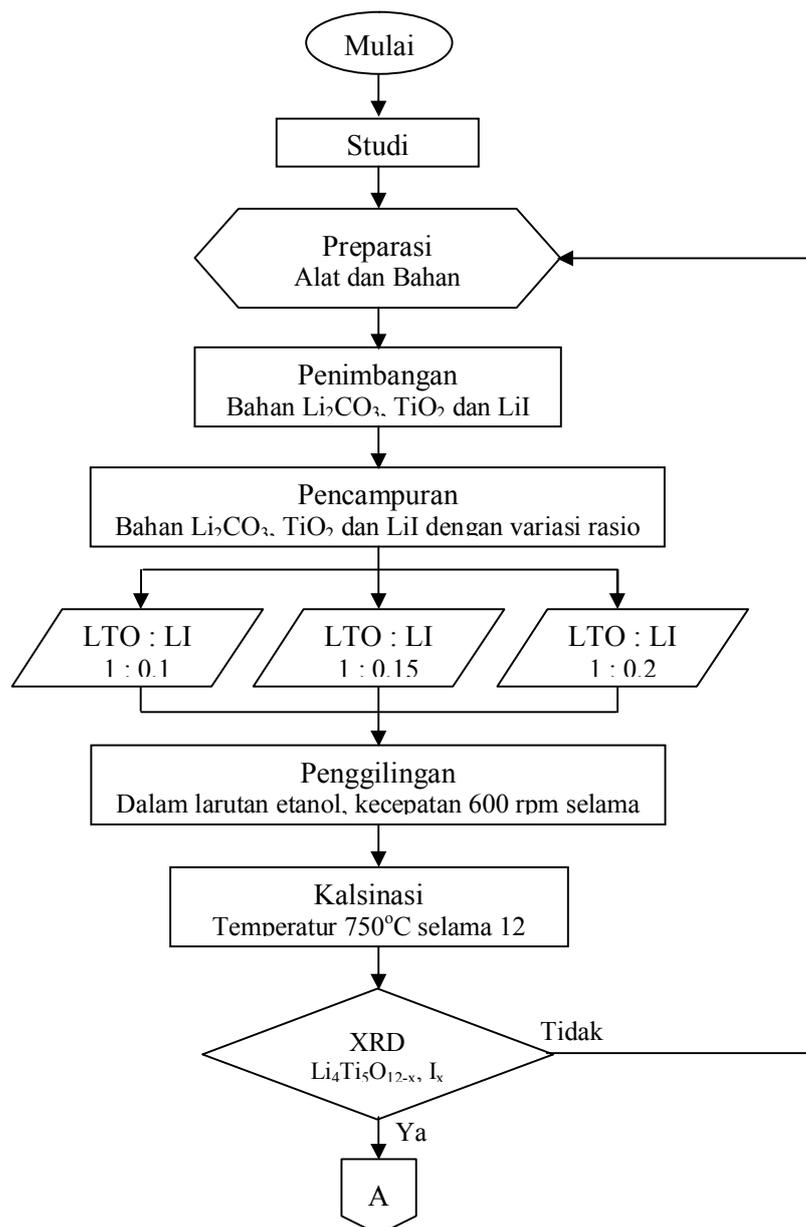
3. *Carbon Black*

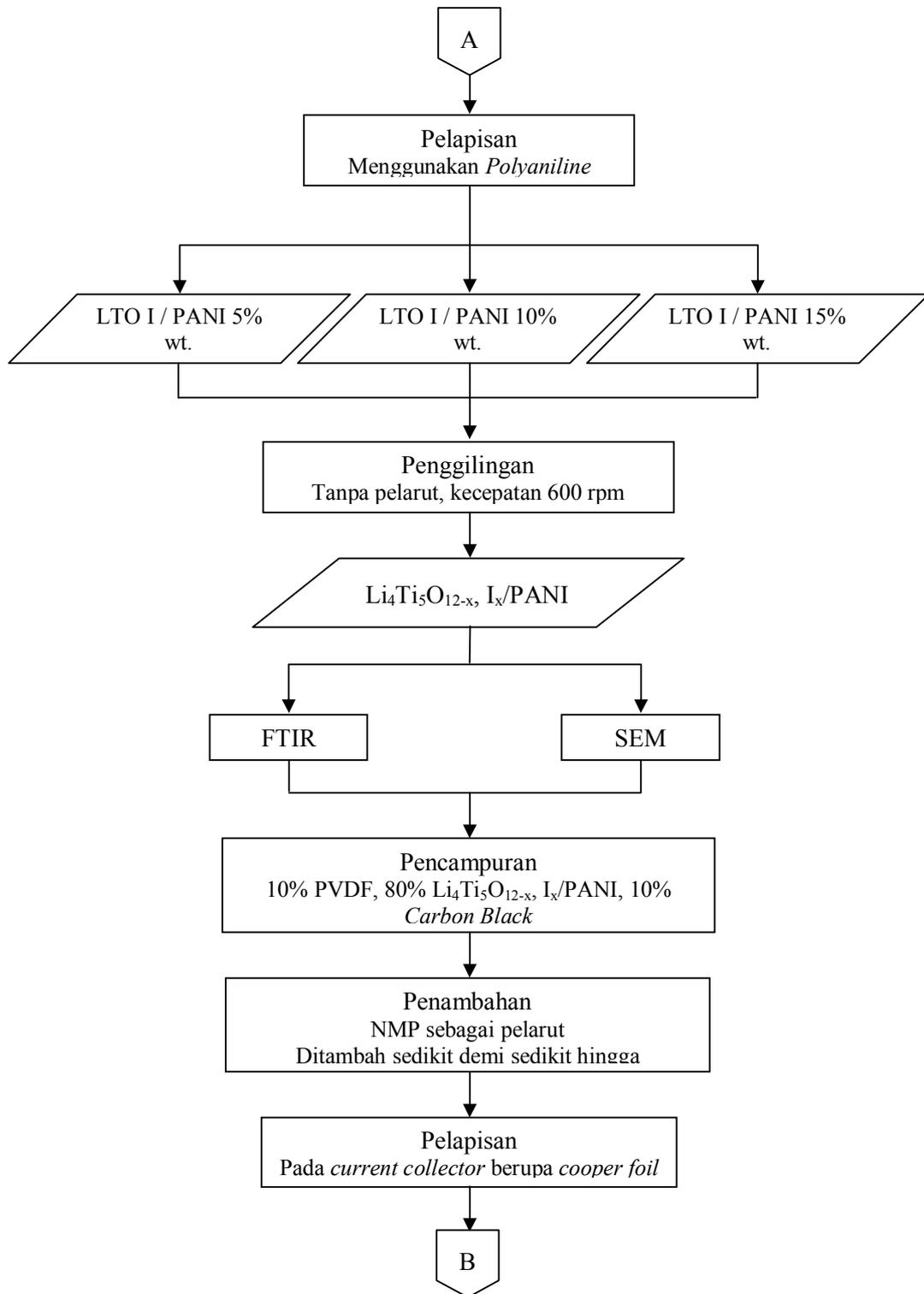
4. *N-methyl-2-pyrrolidone* (NMP) (Merck, 99,5%)

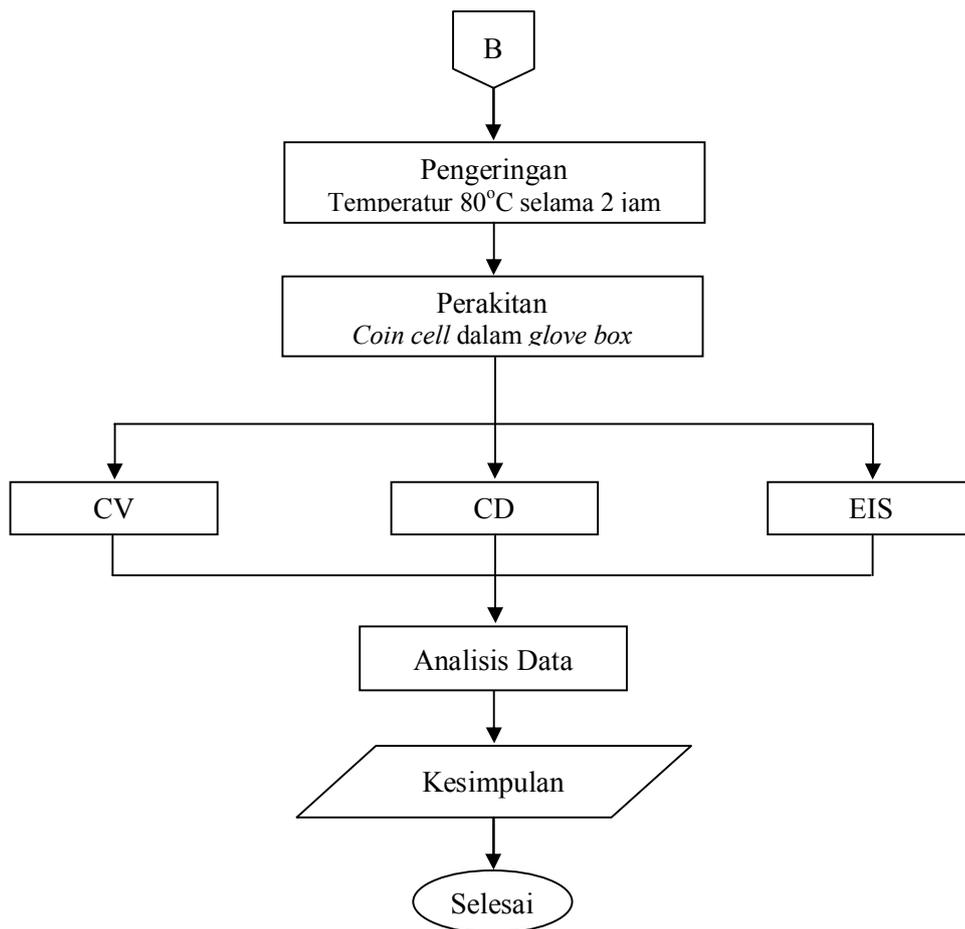
3.2 Prosedur Penelitian

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

3.2.1 Diagram Alir







Gambar 3.1 Diagram Alir Sintesis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Doping I⁻ dan Coating PANI

3.2.2 Detail Penelitian

3.2.2.1. Sintesis Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$, I_x/PANI

Tahap awal yang dilakukan adalah membersihkan semua peralatan yang akan digunakan untuk penelitian agar tidak terkontaminasi oleh pengotor. Bubuk LTO dan LiI digunakan sebagai bahan baku dengan perbandingan unistokiometrik. Massa masing-masing serbuk ditimbang sesuai dengan variasi yakni ($x = 0.1, 0.15, 0.2$) dengan berat masing-masing 0.13385, 0.200775 dan 0.2677 gram. Serbuk yang sudah ditimbang kemudian dimasukkan masing-masing ke dalam chamber *ball mill* diikuti serbuk LiCo_3 , serbuk TiO_2 dan ditambahkan 8 mL alkohol (99%) sebagai pelarut.

Metode *solid state reaction* digunakan untuk mensintesis sampel dengan menggunakan *low temperature ball milling* yang dilengkapi bola zirkonia dengan kecepatan 600 rpm selama 6 jam. Proses ini dilakukan agar serbuk dalam *chamber ball milling* tercampur sehingga LiI dapat terdoping dengan sempurna. Hasil pencampuran kemudian dikeringkan dengan pemanas pada temperatur 100°C selama 12 jam untuk menghilangkan pelarut yang ada. Setelah itu, material diletakkan dalam cawan alumina (*crucible*) untuk dilakukan proses kalsinasi pada temperatur 700°C selama 12 jam untuk setiap variasi *doping*.

Material dilakukan proses *coating* menggunakan *polyaniline* (PANI) setelah proses kalsinasi. Proses *coating* dilakukan dengan metode penggilingan sederhana. Serbuk PANI disiapkan dengan massa masing-masing variasi ($x = 5\%$, 10% dan 15% wt.). PANI dan serbuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$, I_x (LTOI) dimasukkan kedalam *chamber ball milling*. Kemudian dilakukan penggilingan dengan kecepatan 600 rpm selama 1 jam. Hasil dari proses tersebut mendapatkan serbuk LTOI/PANI.

3.2.2.2. Pembuatan *Working Electrode*

Pencampuran antara bahan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$, I_x /PANI, *carbon black* dan *polyvinyl difluoride* (PVDF) sebagai pengikat (*binder*) dengan perbandingan masing-masing 80:10:10 (%) digunakan untuk membuat *working electrode*. Mortar digunakan untuk mencampur bahan-bahan tersebut sehingga didapatkan hasil yang homogen. Hasil pencampuran kemudian ditambahkan pelarut *N-methylpyrrolidone* (NMP) sedikit demi sedikit sebanyak 1.5 mL pada anoda sampai berbentuk bubur (*slurry*). Slurry dilapiskan ke *current collector* (tembaga dengan tebal 100 μm), dikeringkan dalam oven selama 2-3 jam pada temperature 80°C. Lembaran Cu *foil* (elektroda) yang telah kering kemudian dilakuan *rolling* dengan ketebalan 100 μm untuk meratakan ketebalan, agar ketebalan homogen. Kemudian lembaran elektroda dipotong membentuk lingkaran berdiameter 1.5-1.6 cm sebelum disusun menjadi baterai *full cell*.

3.2.2.3. Perakitan Baterai Ion Lithium *Half-Cell*

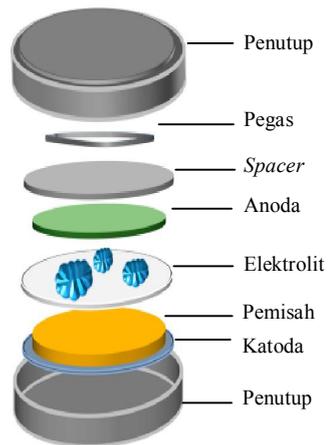
Perakitan baterai ion lithium dilakukan di Pusat Penelitian Fisika, LIPI, Serpong. Gambar 3.2 menunjukkan alat *Glove Box* yang digunakan untuk perakitan baterai ion litium. Perakitan baterai ion litium disusun dengan langkah-langkah sebagai berikut :

1. Elektroda berbentuk lingkaran diletakkan diatas cap positif (+) dengan lapisan slurry menghadap ke atas.
2. Letakkan lembaran membran separator dengan ukuran diameter ≤ 2 cm diatasnya, kemudian diikuti spacer dan cap negative (-), letakkan diatas cawan petri.
3. Masukkan ke dalam glove box dan alirkan gas argon selama 30 menit (Gambar 3.2).



Gambar 3.2 *Glove Box* untuk *Assembly* Baterai

4. Didalam glove box, susunan (point 1-3) mulai dirakit ulang dengan susunan yang sama.
5. Larutan elektrolit LiPF_6 disiapkan sebesar 1 Molar atau dengan perbandingan 1:6.
6. Larutan elektrolit LiPF_6 diteteskan diatas separator dan ditumpuk dengan litium metal yang permukaannya sudah diratakan, diikuti dengan spacer dan cap negative (-). Susunan assembly dan skema bentuk dimensi spesimen seperti ditunjukkan pada Gambar 3.3.



Gambar 3.3 Skema Bentuk Dimensi Spesimen

7. Pengecekan tegangan awal sebelum dilakukan proses *crimping*/penekanan dengan tekanan 1000 psi dengan menggunakan mesin *Hydraulic Crimping Machine* yang ditunjukkan pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4 *Hydraulic Crimping Machine*

8. Baterai ion litium anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$, I_x/PANI *halfcell* siap untuk diuji perfoma elektrokimia yang ditunjukkan pada Gambar 3.5.



Gambar 3.5 Bentuk Baterai Coin Cell

3.2.2.4. X-Ray Diffraction (XRD)

Pengujian XRD dilakukan di Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Pengujian ini digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal, unsur atau senyawa dan penentuan komposisi dari sebuah sampel. Sampel diukur dengan difraksi sinar X (XRD, PANalytical) dengan radiasi Cu K α dengan langkah 0,02°. Data hasil pengujian ini berupa grafik puncak intensitas terhadap sudut 2 theta (2θ). Gambar 3.6 menunjukkan alat uji XRD yang digunakan pada penelitian. Tahapan untuk melakukan pengujian ini adalah:

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

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

dimana n adalah orde difraksi, λ merupakan panjang difraksi (nm) dan d adalah jarak antar kisi (Å)



Gambar 3.6 Alat Uji XRD

Nilai parameter kisi dapat ditentukan dengan menggunakan hukum Bragg pada persamaan 3.1 dan rumus jarak antar bidang pada persamaan 3.2 sebagai berikut :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h+k+l)}{a^2} \quad (3.2)$$

Dengan mensubstitusikan persamaan 3.1 ke dalam persamaan ke 3.2, maka didapat persamaan :

$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{(h^2+k^2+l^2)}{\sin^2\theta}} \quad (3.3)$$

Sedangkan ukuran kristal dapat dihitung dengan menggunakan persamaan *Debye Scherrer* sesuai dengan persamaan 3.4 berikut :

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

dimana a adalah parameter kisi, h,k,l adalah indeks miller dari bidang-bidang berdekatan yang diamati, D adalah ukuran kristal dalam nm, k merupakan konstanta Scherrer bernilai 0,9, λ merupakan panjang gelombang dari radiasi sinar X (0,15418 nm untuk $\text{CuK}\alpha$), β adalah lebar setengah puncak maksimum pada puncak difraksi yang terukur pada 2θ atau nilai FWHM (*Full Width Half Maximum*) dengan satuan radian, θ adalah sudut Bragg.

3.2.2.5. *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Pengujian FTIR dilakukan di Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh interaksi dari polimer konduktif PANI dengan permukaan serbuk LTO. Uji dilakukan menggunakan alat FTIR spektrofotometer (Shimadzu)

dengan metode pellet KBr yang ditunjukkan pada Gambar 3.7. Langkah-langkah untuk melakukan pengujian ini adalah:

1. Menghidupkan alat instrumen FTIR
2. Mengukur sampel liquid atau kaca preparat
3. Memasukkan *holder*
4. Pilih opsi untuk menyimpan data pada komputer



Gambar 3.7 Alat Uji FTIR

3.2.2.6. Scanning Electron Microscope (SEM)

Pengujian SEM dilakukan di Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Morfologi dan mikro struktur diamati dengan menggunakan mikroskop electron spektroskopi SEM FEI Inspect S50. Perbesaran yang dilakukan dari 10 hingga 100.000 kali. Gambar 3.8 menunjukkan alat uji SEM yang digunakan pada penelitian. Langkah kerja dari pengujian SEM ini adalah :

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



Gambar 3.8 Alat Uji SEM

3.2.2.7. *Cyclic Voltammetry (CV)*

Cyclic voltammetry digunakan untuk mengetahui reaksi reduksi dan oksidasi (redoks) serta pergerakan kinetik dari perpindahan elektron yang terjadi pada baterai ion lithium. Hasil reaksi redoks yang terjadi menunjukkan proses interkalasi dan deinterkalasi ion lithium pada kedua elektroda. CV merupakan metode analisis yang berdasarkan pada prinsip elektrolisis dari suatu larutan yang mengandung analit elektroaktif dan reaksi terjadi pada elektroda logam dengan larutan elektrolitnya. Elektroda pada sel elektrokimia terdiri dari elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda bantu. Elektroda kerja merupakan tempat terjadinya reaksi elektrokimia seperti arus yang dihasilkan. Umumnya elektroda kerja terbuat dari material logam, semikonduktor, atau karbon. Fungsi elektroda pembanding adalah sebagai pembanding beda potensial pada elektroda dalam sel elektrokimia. Material yang digunakan sebagai elektroda kerja adalah anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Pengujian CV dilakukan dengan menggunakan alat Electrochemical Workstation CorrTest dengan range tegangan 0.01-2.5 V dan scan rate 0.1 mV/s yang ada di Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Proses pengujian CV dilakukan sebanyak 3 cycle. Gambar 3.9 menunjukkan peralatan untuk uji CV.



Gambar 3. 9 Alat Uji CV

3.2.2.8. Charge/Discharge (CD)

Pengujian charge-discharge yang dilakukan untuk mengetahui kemampuan suatu material dalam menghasilkan kapasitas pada arus yang diberikan. Pengujian CD dilakukan dengan menggunakan alat Neware Coin Cell Battery Tester CT-4008-5V10mA-164 Double Range Cycler yang ada di Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.. Pengujian CD dilakukan sebanyak 5 cycle pada tiap variasi C. Kapasitas energi atau muatan dinyatakan dalam satuan mAh/gram. Tes CD dilakukan dengan kepadatan arus konstan. Sel baterai yang digunakan terdiri dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sebagai anoda, lithium metal sebagai katoda dan 1M LiPF_6 sebagai elektrolit. Pada proses charging Li^+ mengalami interkalasi masuk kedalam material anoda ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ melepas ion Li^+) dan ketika *discharging* Li^+ mengalami de-interkalasi dari material anoda masuk ke anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

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

$$Q = I \times t \quad (3.5)$$

dimana Q merupakan kapasitas energy (mAh/g), I adalah kerapatan arus (mA) dan t merupakan waktu charge atau discharge (jam). Pengaturan waktu dibagi menjadi

dua, yaitu t_1 sebagai waktu charging dan t_2 sebagai waktu discharging. Pengaturan jumlah waktu (Δt) diperlukan untuk mengamati tegangan dari baterai VOCV. Sehingga diperoleh pengamatan rekaman waktu (s), arus (mA), dan tegangan (V). Gambar 3.10 menunjukkan proses pengujian CD menggunakan alat Neware Coin Cell Battery Tester CT-4008-5V 10mA-164 Double Range Cycler.



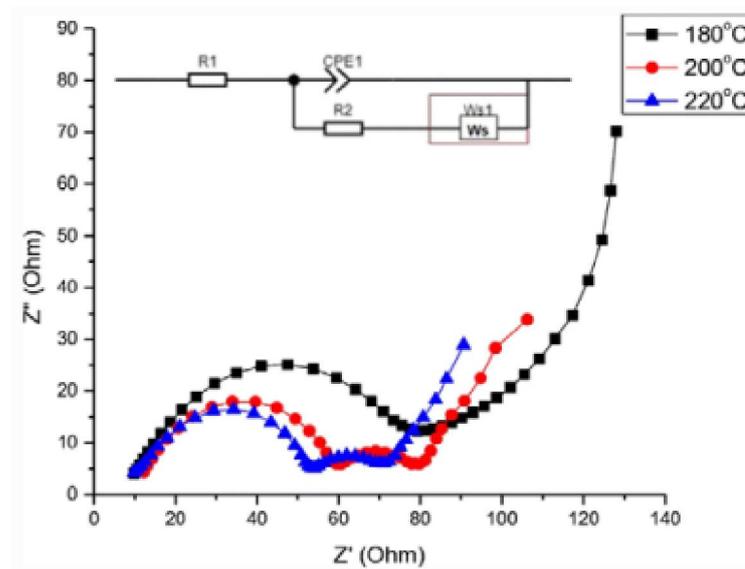
Gambar 3.10 Alat Uji CD

3.2.2.9. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

Pengujian EIS dilakukan untuk mengetahui perilaku impedansi kompleks dari material komposit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Alat yang digunakan untuk pengujian EIS sama dengan alat uji CV yaitu Electrochemical Workstation CorrTest yang ada di Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Parameter yang dapat dihasilkan adalah : impedansi ril, impedansi imajiner, pergeseran sudut fasa dan impedansi total dengan variasi spektrum frekuensi dalam skala logaritmik. Spektrum frekuensi dibangkitkan dari 4 Hz-1MHz (skala logaritmik dibagi dalam 100 titik data). Pemilihan skala log (f) penting dilakukan untuk menghasilkan sebaran f pada frekuensi rendah. Berikut adalah tahapan dari proses pengukuran impedansi :

1. Siapkan coin cell, pastikan tidak kontak langsung dengan tangan.
2. Hidupkan alat Electrochemical Workstation CorrTest, sambungkan kabel ke alat, kemudian coin cell dijepit pada sample holder.
3. Rentang frekuensi yang digunakan dalam proses pengukuran diatur pada rentang (0,1 Hz - 100 kHz)

4. Alat uji akan menghasilkan data dari respon material terhadap rentang frekuensi yang diberikan berupa nilai impedansi riil dan impedansi imajiner
5. Jika diplotkan antara Z' dan Z'' maka akan dihasilkan kurva Nyquist seperti contoh pada Gambar 3.11 dibawah ini



Gambar 3.11 Kurva Nyquits Plot (Noerochim,dkk, 2018)

Koesifiensi difusi ion Li (D_{Li}) dari sampel dihitung dengan menggunakan Persamaan (3.6) dan (3.7).

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma_w^2} \quad (3.6)$$

dimana D merupakan koefisien difusi ion litium ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), R adalah konstanta gas ($8314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T merupakan temperatur mutlak (K), A adalah luas elektroda (cm^2), n adalah jumlah elektron yang terlibat dalam proses reaksi redoks, C merupakan konsentrasi ion litium ($7,69 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$), F adalah konstanta Faraday ($96,486 \text{ mol}^{-1}$) dan σ_w merupakan faktor Warburg, yang berhubungan dengan persamaan Z' berikut ini :

$$Z = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-0.5} \quad (3.7)$$

3.3 Rancangan Penelitian

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

Tabel 3.1 Rancangan Penelitian

No	LTO : LiI (mol)	PANI (% wt.)	Karakterisasi					
			XRD	FTIR	SEM	CV	CD	EIS
1	1 : 0	0	V	V	V	V	V	V
2	1 : 0,1	0	V	-	V	V	V	V
3	1 : 0,15	0	V	-	V	V	V	V
4	1 : 0,2	0	V	-	V	V	V	V
5	1 : 0,1	15	-	V	V	V	V	V
6	1 : 0,15	5	-	V	-	V	V	V
7	1 : 0,15	10	-	V	-	V	V	V

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil dan Pembahasan

Pada bab sebelumnya telah dijelaskan sintesis material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$, I_x/PANI (LTO) sebagai anoda baterai ion lithium menggunakan metode reaksi *solid state*. Material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ di *doping* menggunakan variasi mol LiI sehingga membentuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}$, I_x sebagai material aktif. Material aktif dilapisi (*coating*) dengan *Polyaniline* (PANI) melalui pelapisan padat kemudian dilakukan karakterisasi (XRD, FTIR dan SEM). Tahap selanjutnya yaitu pembuatan *slurry*, pelapisan *slurry* pada *copper foil* dan perakitan komponen membentuk baterai *coin cell*. Pengujian dilakukan pada baterai *coin cell* dengan menggunakan pengujian performa elektrokimia (CV, CD dan EIS). Hasil karakterisasi dan performa elektrokimia kemudian dianalisis dan dijelaskan pada subbab ini.

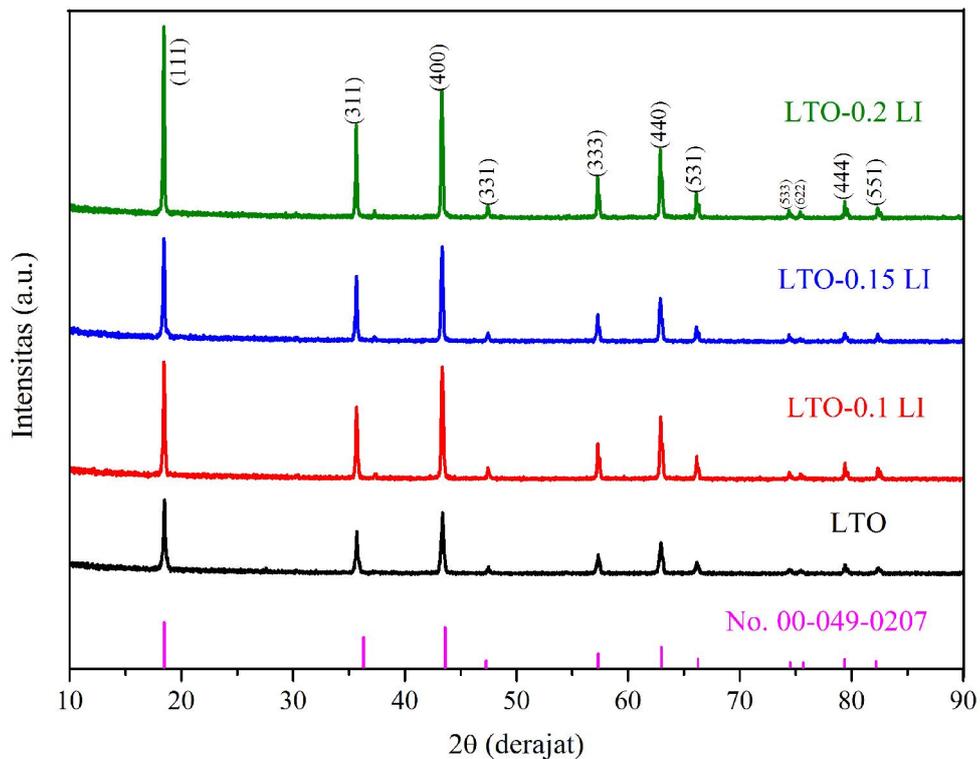
4.2 Hasil Karakterisasi

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

Pengujian X-Ray Diffraction (XRD) dilakukan pada material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan dan tanpa penambahan (*doping*) variasi mol I dalam LiI untuk mengidentifikasi struktur kristal, fasa dan komposisi yang terjadi. Pengujian dilakukan dengan difraksi sinar X (XRD, PANALytical) menggunakan C-K α dengan *scan step time* 10, 1500 detik, posisi 2θ , posisi awal sebesar 10,0084 dan posisi akhir 89,976 dengan rentang sudut 10° sampai 90° yang ditampilkan dalam grafik puncak intensitas terhadap sudut 2θ .

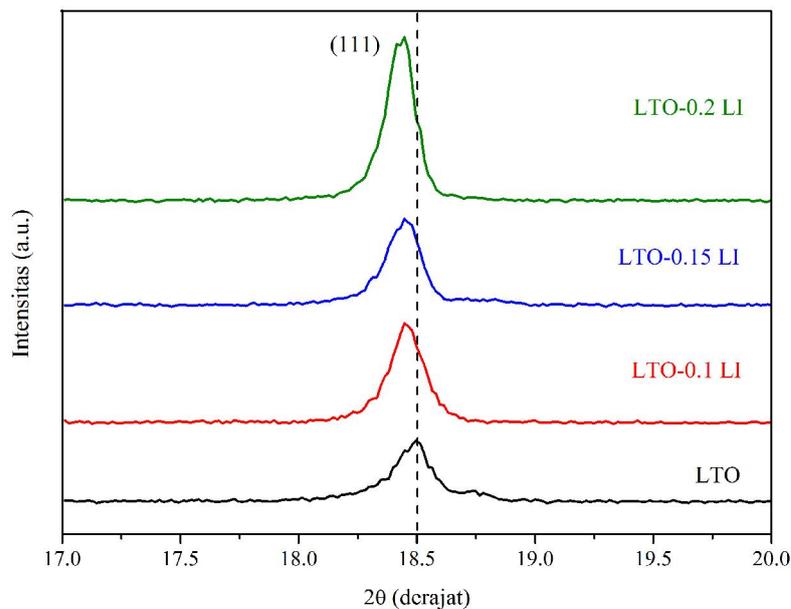
Gambar 4.1 menunjukkan pola XRD dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan dan tanpa penambahan (*doping*) variasi mol I. Pola XRD menunjukkan bahwa terbentuk puncak difraksi pada posisi sudut 2θ sekitar $18,3^\circ$, $35,5^\circ$, $43,2^\circ$, $47,3^\circ$, $57,1^\circ$, $62,7^\circ$, $66,0^\circ$, $74,2^\circ$, $75,2^\circ$, $79,2^\circ$ dan $82,2^\circ$. Pada posisi sudut 2θ tersebut terbentuk bidang masing-masing diantaranya (111), (311), (222), (400), (331), (333), (440),

(531), (533), (622), (444) dan (551). Penggunaan data JCPDS *Card* (*Joint Commite on Powder Diffraction Standards*) digunakan untuk mengetahui kesesuaian $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang didapatkan. Grafik setiap variasi menunjukkan puncak utama dari struktur kristal kubik spinel LTO yang sesuai dengan data JCPDS *card* No.49-0207. Dari hasil pola XRD tersebut menunjukkan tidak adanya karakteristik puncak yang diamati sebagai pengotor yang terbentuk dalam sampel LTO. Intensitas puncak XRD meningkat dengan tingkat penambahan I yang menandakan bentuk kristal yang dihasilkan relatif baik. Penambahan I pada LTO tidak merubah karakteristik struktur LTO namun menyebabkan distorsi pada kisi kristal. Hal ini diduga karena ion I⁻ masuk kedalam kisi kristal dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Penambahan sedikit ion tidak akan merubah struktur fasa dari oksida tapi dapat meningkatkan tingkat difusi ion dan kemampuan *charge transfer* nya dengan mempengaruhi keadaan valensi dari komposisi unsur dan mengarahkan terjadi cacat kisi (Yan,dkk, 2020).



Gambar 4.1 Pola XRD dari Sintesis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{I}_x$ ("x"=0, 0,1, 0,15 dan 0,2)

Gambar 4.2 menunjukkan pola XRD pada bidang (111) pada rentang 18 - 20° yang merupakan puncak tertinggi dari LTO. Penambahan I yang lebih besar menyebabkan terjadinya pergeseran puncak ke arah derajat yang lebih rendah dari puncak bidang LTO (111). Pergeseran puncak ini juga ditemukan pada puncak lainnya dengan nilai yang tidak konsisten. Hasil dari pergeseran ini diduga disebabkan oleh unsur I yang masuk kedalam struktur LTO karena ukuran I (2,06 Å) lebih besar dibandingkan O (1,42 Å) dan substitusi I pada area O. Namun mekanisme substitusi ini terbatas karena ukuran dari ion I yang lebih besar menyebabkan rendahnya kesetimbangan kelarutan dalam LTO dan menekan difusinya dalam kisi. Substitusi dari penambahan ion untuk ion O²⁻ pada area oktahedral 32e akan mempengaruhi konduktivitas. Berdasarkan pada kesetimbangan *defect*, penambahan anion dengan keadaan oksidasi yang lebih rendah kedalam area 32e seperti F⁻ dan Br⁻ berhasil dilakukan pada LTO *nanosheets*. Penambahan anion ini tidak hanya meningkatkan konduktivitas elektron tetapi juga meningkatkan ketahanan dari struktur untuk pengulangan litiasi/de-litiasi, meningkatkan performa rata-rata dan performa pengulangannya (Yan,dkk, 2020).



Gambar 4.2 Fenomena Pergeseran Puncak Akibat Penambahan Ion Iodin Pada Bidang Kristal LTO (111)

Pergeseran puncak kearah derajat lebih rendah mempengaruhi nilai parameter kisi (*lattice parameter*) dan ukuran kristal dari LTO. Nilai parameter kisi dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan 4.1 dan 4.2. Sedangkan ukuran kristal dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan 4.3. Parameter kisi, volume sel dan ukuran kristal dengan penambahan I pada LTO ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Nilai *Lattice Parameter* dan *Crystallite Size (D)* dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_x$

Sampel	Parameter Kisi (Å)	Volume Sel (10^6 pm^3)	Ukuran Kristal (nm)
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8,299687	571,722	0,870434
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.1}$	8,320954	576,128	0,872622
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.15}$	8,313139	574,506	0,871822
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.2}$	8,326948	577,374	0,873238
JCPDS No.49-0207	8,37608	587,655	0,878302

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa nilai parameter kisi meningkat dengan penambahan I yang dilakukan pada LTO. Hal ini ditunjukkan pada seluruh sampel LTO dengan penambahan 0,1, 0,15 dan 0,2 mol LI pada LTO yang memiliki nilai masing-masing 8,320954, 8,313139 dan 8,326948 Å. Nilai parameter kisi tertinggi didapatkan pada sampel penambahan 0,2 mol LI yaitu 8,326948 Å sedangkan nilai terendah dimiliki oleh sampel LTO murni yaitu 8,299687 Å. Peningkatan ukuran kristal juga ditunjukkan sampel yang ditambahkan LI pada Tabel 4.1. Sampel dengan penambahan 0,1, 0,15 dan 0,2 mol LI pada LTO yang memiliki ukuran kristal masing-masing 0,872622, 0,871822 dan 0,873238 Å. Nilai ukuran kristal tertinggi didapatkan pada sampel penambahan 0,2 mol LI yaitu 0,873238 nm sedangkan nilai terendah dimiliki oleh sampel LTO murni yaitu 0,870434 nm.

Anomali terjadi pada sampel LTO dengan penambahan 0.15 LI yang ditandai dengan nilai parameter kisi dan ukuran kristal yang lebih rendah dari sampel LTO dengan penambahan 0.1 LI. Hal ini disebabkan oleh nilai sudut bragg pada sampel LTO penambahan 0.15 LI lebih besar yaitu $18,471^\circ$ dari nilai sudut bragg pada sampel LTO penambahan 0.1 LI yaitu $18,4535^\circ$.

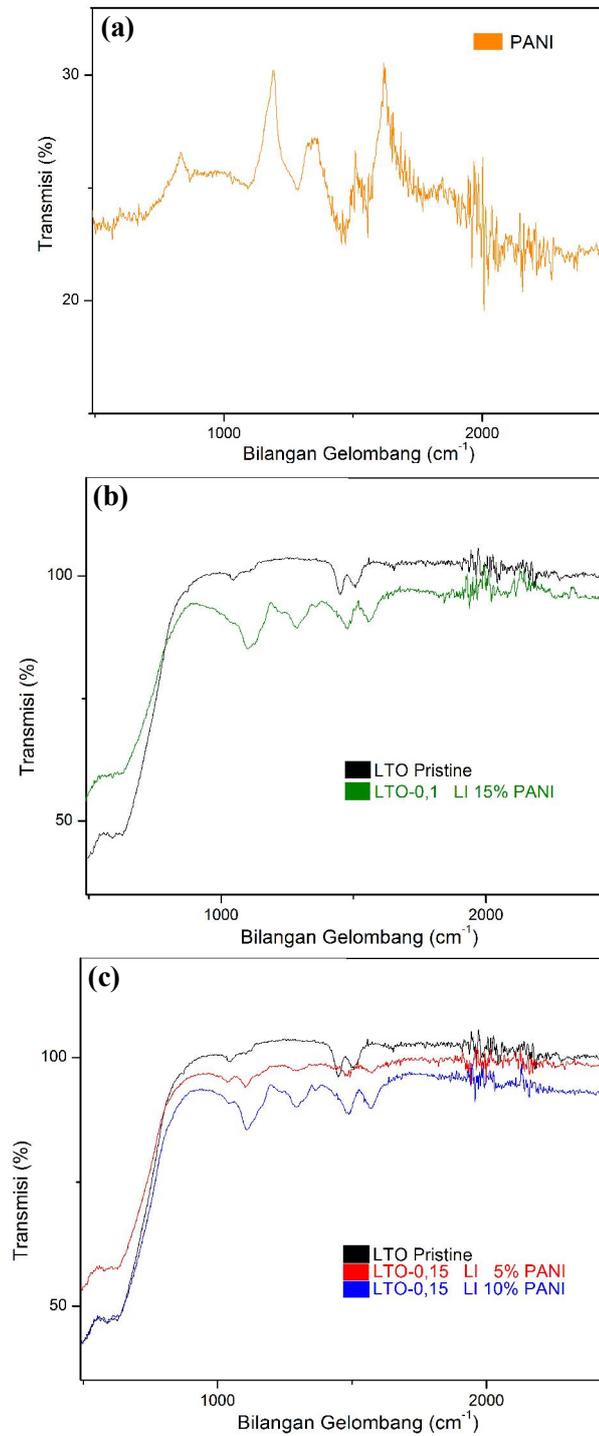
4.2.2 Hasil Pengujian dan Analisis Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Spektrum FTIR dari material PANI dan LTO *doping* I yang dilapisi PANI (LTOI@PANI) ditunjukkan pada Gambar 4.3. Dalam Gambar 4.3(a), puncak PANI umumnya ditampilkan pada panjang gelombang 1479.61 dan 1557.30 cm^{-1} . Hal ini sesuai dengan rengangan getar fungsional C=C (bentuk getaran non-simetris) dari sistem cincin benzenoid dan kuinoid pada polianilin (Jain,dkk, 2016). Sedangkan pada Gambar 4.3(b), (c) dan (d) menampilkan puncak karakteristik khas LTO murni dan LTO doping I yang dilapisi PANI pada panjang gelombang 399.209-1033.702 cm^{-1} . Puncak lebar yang besar antara 476-1010 cm^{-1} berasal dari rengangan getar simetris dan asimetris oktahedral TiO₆ dari LTO (Zhao,dkk, 2016).

Pergeseran nilai puncak spektrum kearah lebih rendah didapatkan pada saat penambahan PANI dengan jumlah yang lebih besar. Hal ini terjadi karena frekuensi diserap senyawa PANI yang membuktikan bahwa adanya kehadiran PANI dalam LTO. Kehadiran PANI ini ditunjukkan pada empat puncak spektrum utama pada panjang gelombang 1111.78, 1300, 1496.68 dan 1582.25 cm^{-1} . Penambahan sedikit PANI pada LTO oleh Mo et.al. menunjukkan adanya sedikit pergeseran yang terjadi pada panjang gelombang antara 1250-2500 cm^{-1} dari pita penyerapan. Pergeseran tersebut diduga karena interaksi antara kelompok NH dalam PANI dan permukaan partikel LTO. Interaksi seperti ini juga ditemukan pada komposit PANI dengan oksida lainnya (He,dkk, 2005)(Liu,dkk, 2016).

Dalam LTO yang dilapisi PANI, intensitas puncak cincin benzenoid (1496,68 cm^{-1}) yang didapatkan lebih tinggi daripada puncak cincin kuinoid (1582,25 cm^{-1}) akibat dari perubahan derajat oksidasi PANI yang disebabkan dari interaksi antara PANI dan LTO pada saat proses pencampuran menggunakan *ball milling*. Fenomena serupa juga diteliti pada puncak 1111.78, dan 1300 cm^{-1} dalam LTO yang dilapisi PANI dimana intensitas cincin kuinoid juga lebih rendah dari benzenoid. Pergeseran puncak PANI juga terjadi kearah yang lebih besar dari 1479.61 dan 1557.30 cm^{-1} menjadi 1496.68 dan 1582.25 cm^{-1} pada LTO yang dilapisi PANI. Pada PANI murni, intensitas puncak cincin kuinoid lebih tinggi

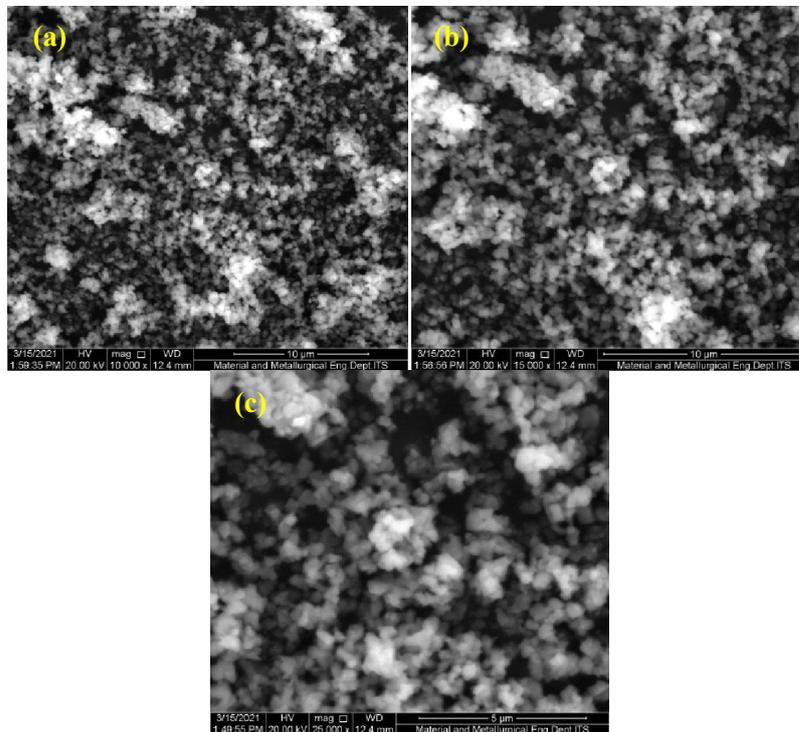
dari cincin benzenoid yang menandakan konsistensi dari karakteristik PANI (Baibarac,dkk, 2011).



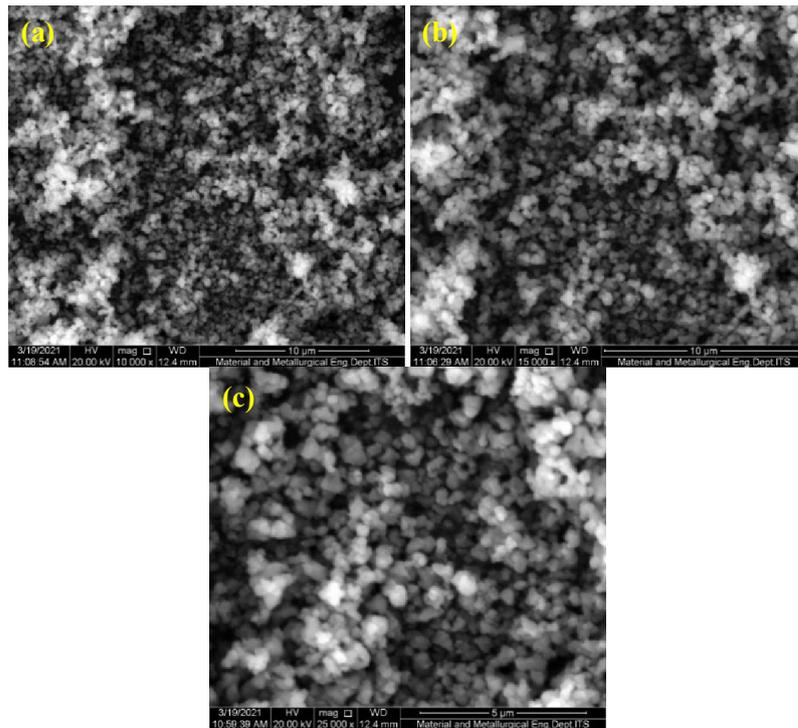
Gambar 4.3 Spektrum FTIR Material (a) PANI, PANI@LTO : (b) Doping 0.1 LI ,(c) Doping 0.15 LI

4.2.3 Hasil Pengujian dan Analisis SEM-EDX

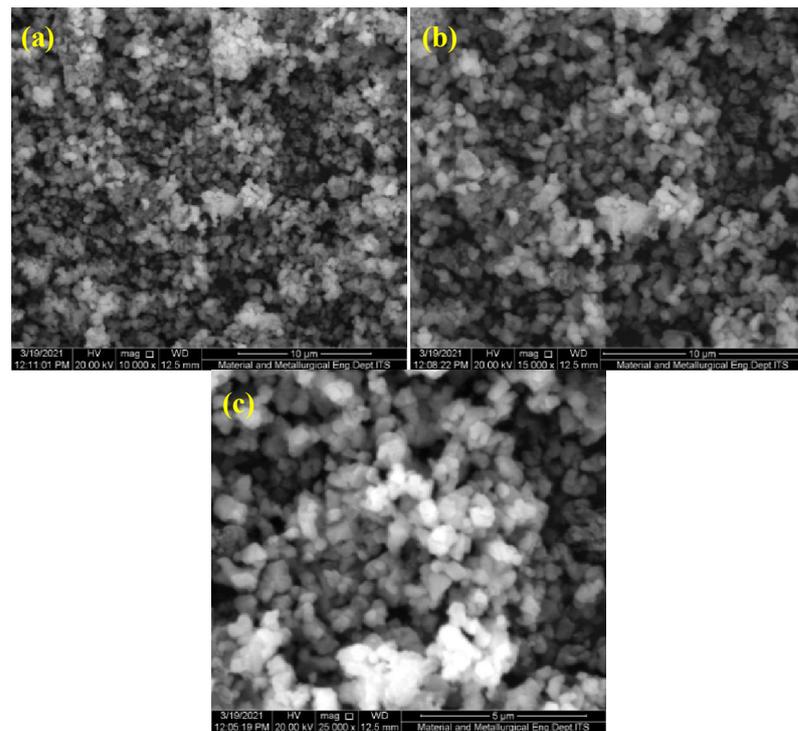
Pengujian SEM-EDX dilakukan pada material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ murni, penambahan I dan pelapisan PANI untuk mengamati morfologi permukaan dan unsur penyusun material aktif dari serbuk yang diteliti. FEI Inspect S50 digunakan sebagai alat uji SEM dengan tungsten sebagai sumber elektron dan penggunaan *acceleration voltage* sebesar 20 kV. Pengamatan dilakukan pada perbesaran 10.000x, 15.000x dan 25.000x untuk melihat perbedaan bentuk butir dari sampel LTO. Sedangkan untuk melihat pemetaan persebaran unsur digunakan perbesaran 15.000x. Gambar 4.4, 4.5 dan 4.5 menunjukkan morfologi masing-masing dari serbuk LTO tanpa perlakuan, LTO penambahan I (0,2 mol) dan pelapisan PANI (15% w.t.) dari LTO penambahan I (0,2 mol).



Gambar 4.4 Hasil Pengujian SEM dari Serbuk LTO Murni
Perbesaran (a) 10.000x, (b) 15.000x dan (c) 25.000x



Gambar 4.5 Hasil Pengujian SEM dari Serbuk LTO *Doping* I (0,2 mol)
Perbesaran (a) 10.000x, (b) 15.000x dan (c) 25.000x



Gambar 4.6 Hasil Pengujian SEM dari Serbuk LTO *Doping* I (0,1 mol) dan
Coating PANI (15% w.t.) Perbesaran (a) 10.000x, (b) 15.000x dan (c) 25.000x

Gambar 4.4(a), (b) dan (c) menunjukkan morfologi masing-masing dari serbuk LTO murni dengan perbesaran berbeda yaitu 10.000x , 15.000x dan 25.000x. Gambar 4.5(a), (b) dan (c) menunjukkan morfologi dari serbuk LTO *doping* I (0,2 mol) dengan perbesaran berbeda yaitu 10.000x , 15.000x dan 25.000x. Sedangkan pada Gambar 4.6 (a), (b) dan (c) menunjukkan morfologi serbuk LTO *doping* I (0.2 mol) yang diikuti pelapisan PANI (15% w.t.). Seluruh sampel menunjukkan partikel berbentuk balok dengan distribusi ukuran partikel yang seragam. Ukuran partikel LTO yang ditambahkan PANI terlihat lebih besar dibandingkan sampel lainnya. Hal ini ditunjukkan dengan ukuran partikel yang dihasilkan setiap sampel. Tabel 4.2 menunjukkan nilai ukuran partikel dari hasil SEM setiap sampel LTO murni, LTO *doping* I dan LTO *doping* I dengan pelapisan PANI.

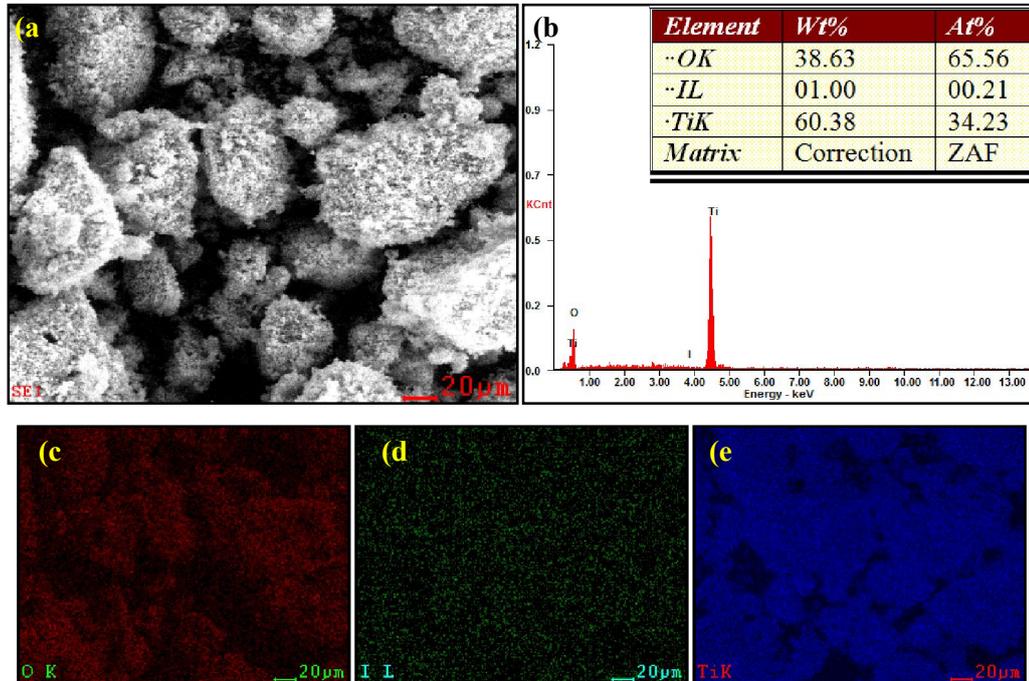
Tabel 4.2 Ukuran Partikel dari LTO dengan Variasi *Doping* I dan *Coating* PANI

Sampel	Ukuran Partikel Rata-Rata (nm)	Standard Deviasi (nm)
LTO Pristine	489	11,1128
LTO 0.1 LI	570	16,7662
LTO 0.15 LI	537,2	17.277
LTO 0.2 LI	675,6	21.545
LTO 0.1 LI + 15% PANI	870,4	21.5406

Ukuran partikel ini ditentukan pada lima titik dari hasil SEM dengan perbesaran 25.000x. Nilai di rata-rata sehingga mendapatkan nilai ukuran partikel dengan nilai standart deviasi agar dapat mengetahui ukuran dan persebaran partikel dalam satu interpretasi, homogen atau tidak. Nilai toleransi (standard deviasi) yang tertera menunjukkan keakuratan perhitungan, semakin kecil nilai toleransinya maka semakin akurat. Pada LTO murni didapatkan ukuran partikel sebesar 489 nm. Ukuran partikel pada LTO dengan penambahan 0.1, 0.15 dan 0.2 LI menunjukkan adanya peningkatan ukuran masing-masing yaitu 570, 537,2 dan 675,6 nm. Sedangkan pada LTO penambahan I dengan PANI 15% (w.t.) juga menunjukkan adanya peningkatan ukuran masing-masing yaitu 870,4 nm.

Persebaran unsur-unsur dalam sampel LTO yang ditambahkan I dapat diamati dengan menggunakan hasil pengujian dari EDX pada perbesaran 2500x.

Berdasarkan hasil EDX terdeteksi unsur utama yaitu Ti dan O serta unsur tambahan lainnya yaitu unsur I. Unsur I didapatkan dari penambahan variasi mol yang digunakan yaitu 0.1, 0.15 dan 0.2. Hasil ini ditunjukkan pada Gambar 4.7 untuk LTO dengan penambahan 0.1 mol LI, Gambar 4.8 untuk LTO dengan penambahan 0.15 LI dan Gambar 4.9 untuk LTO dengan penambahan 0.2 LI.



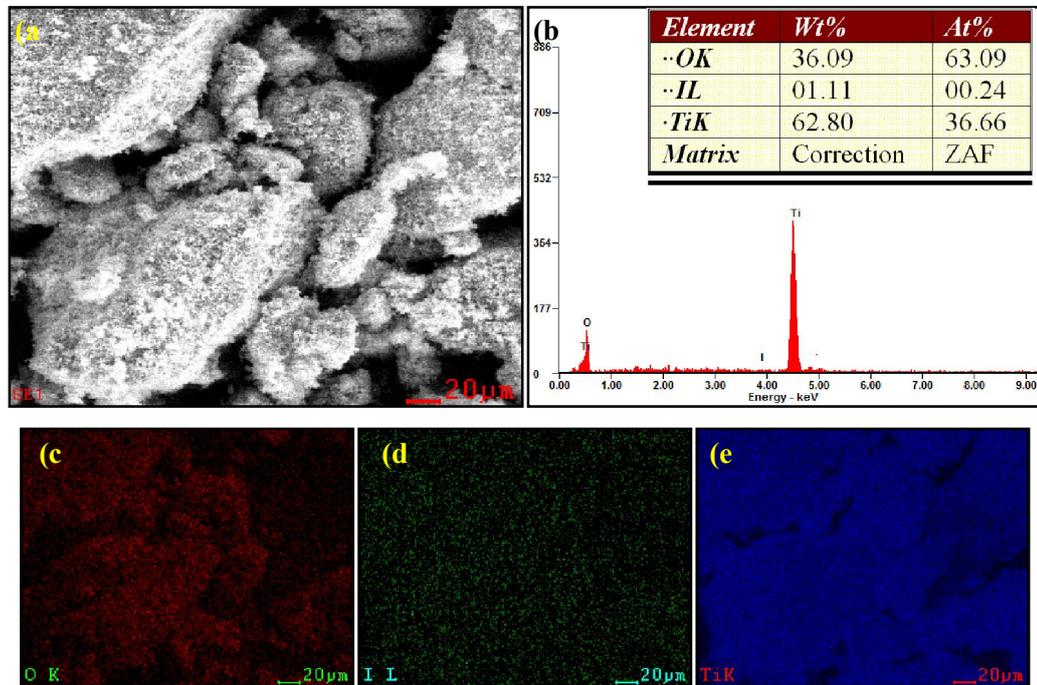
Gambar 4.7 (a) Hasil SEM Perbesaran 2.500x (b) Hasil EDX dan (c-e) Persebaran Unsur pada LTO *doping* 0.1 LI

Tabel 4.3 Unsur Pada LTO Sampel 0.1 LI

Unsur	Berat Unsur/Wt (%)	Nomor Atom/At (%)
O K	36,00	63,09
I L	01,11	00,24
Ti K	62,80	36,66

Gambar 4.7 (a) menunjukkan hasil SEM yang digunakan untuk pengujian EDX pada daerah LTO dengan penambahan 0.1 LI dengan perbesaran 2.500x. Gambar 4.7 (b) merupakan hasil EDX dari sampel LTO dengan penambahan 0.1 LI. Unsur-unsur yang muncul ditunjukkan pada Tabel 4.3 adalah unsur Ti dengan

berat 60,38%, unsur O dengan berat 38,63% dan unsur I dengan berat 1%. Gambar 4.7 (c) menampilkan persebaran unsur-unsur yang ada pada sampel LTO-0.1 LI dimana unsur Ti ditunjukkan dengan titik warna biru, unsur O ditunjukkan dengan titik warna merah dan unsur I ditunjukkan dengan titik warna hijau.



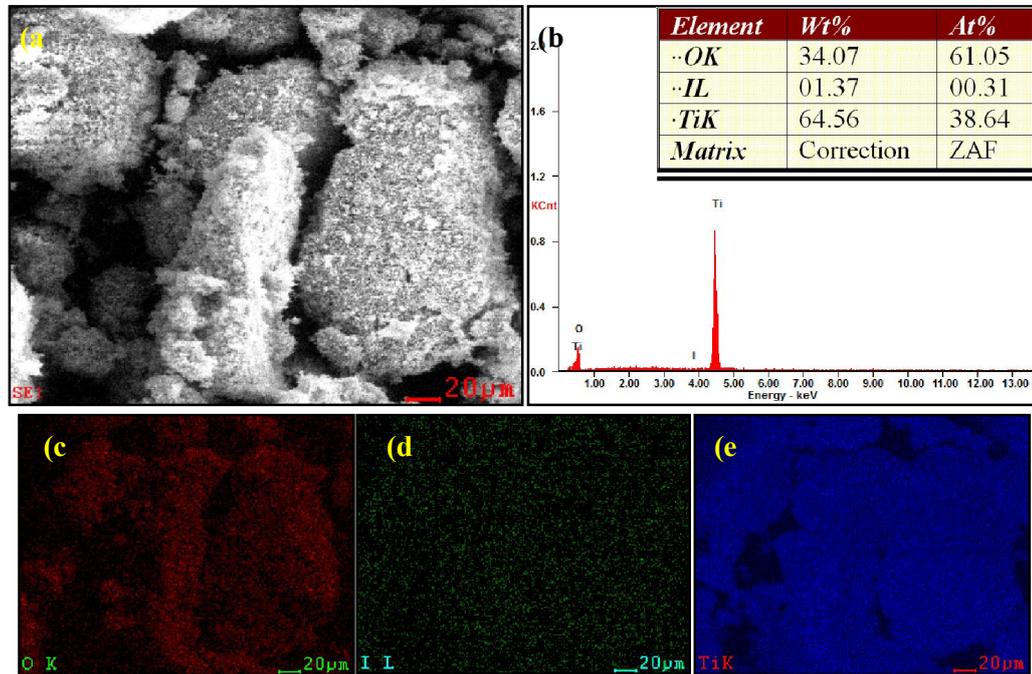
Gambar 4.8 (a) Hasil SEM Perbesaran 2.500x (b) Hasil EDX dan (c-e) Persebaran Unsur pada LTO *doping* 0.15 LI

Tabel 4.4 Unsur Pada Sampel LTO 0.15 LI

Unsur	Berat Unsur/Wt (%)	Nomor Atom/At (%)
O K	36,00	63,09
I L	01,11	00,24
Ti K	62,80	36,66

Gambar 4.8 (a) menunjukkan hasil SEM yang digunakan untuk pengujian EDX pada daerah LTO dengan penambahan 0.15 LI dengan perbesaran 2.500x. Gambar 4.8 (b) merupakan hasil EDX dari sampel LTO dengan penambahan 0.15 LI. Unsur-unsur yang muncul ditunjukkan pada Tabel 4.4 adalah unsur Ti dengan berat 62,80%, unsur O dengan berat 36,09% dan unsur I dengan berat 1,11%.

Gambar 4.8 (c) menampilkan persebaran unsur-unsur yang ada pada sampel LTO-0.15 LI dimana unsur Ti ditunjukkan dengan titik warna biru, unsur O ditunjukkan dengan titik warna merah dan unsur I ditunjukkan dengan titik warna hijau.



Gambar 4.9 (a) Hasil SEM Perbesaran 2.500x (b) Hasil EDX dan (c-e) Persebaran Unsur pada LTO *doping* 0.2 LI

Tabel 4.5 Unsur Pada Sampel LTO 0.2 LI

Unsur	Berat Unsur/Wt (%)	Nomor Atom/At (%)
O K	34,07	61,05
I L	01,37	00,31
Ti K	64,56	38,64

Gambar 4.9 (a) menunjukkan hasil SEM yang digunakan untuk pengujian EDX pada daerah LTO dengan penambahan 0.2 LI dengan perbesaran 2.500x. Gambar 4.9 (b) merupakan hasil EDX dari sampel LTO dengan penambahan 0.2 LI. Unsur-unsur yang muncul ditunjukkan pada Tabel 4.5 adalah unsur Ti dengan berat 64,56%, unsur O dengan berat 34,07% dan unsur I dengan berat 1,37%. Gambar 4.9 (c) menampilkan persebaran unsur-unsur yang ada pada sampel LTO-

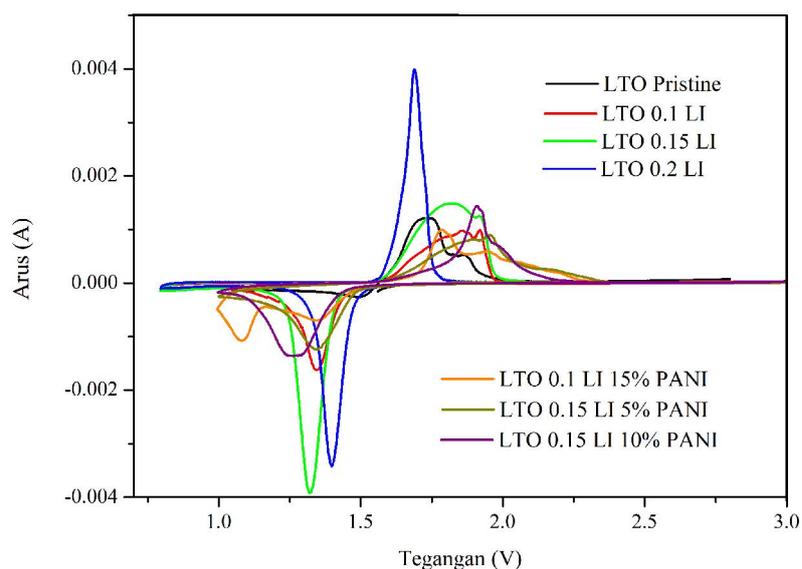
0.2 LI dimana unsur Ti ditunjukkan dengan titik warna biru, unsur O ditunjukkan dengan titik warna merah dan unsur I ditunjukkan dengan titik warna hijau.

Unsur yang dominan dari setiap variasi sampel adalah unsur Ti dan O. Kedua unsur tersebut merupakan penyusun utama dari senyawa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Sedangkan unsur Li keberadaannya tidak dapat diukur karena tidak dapat terdeteksi oleh sinar X dari EDX. Dimana unsur Li merupakan unsur yang sangat ringan mirip dengan hidrogen yang tidak terdeteksi oleh EDX. Jumlah kandungan iodin (I) pada setiap variasi sampel adalah 1%, 1,11% dan 1,37%. Unsur I terdeteksi pada kulit terluar dari LTO. Hal ini juga menandakan ion iodin tidak hanya masuk ke struktur kristal LTO namun juga ditemukan pada permukaan LTO. Konsentrasi non logam ini ditemukan pada area permukaan menggunakan *secondary ion mass spectrometry* (SIMS) (Kim,dkk, 2019).

4.3 Hasil Uji Performa Elektrokimia

4.3.1 Hasil Pengujian dan Analisis Cyclic Voltammetry (CV)

Pengujian CV dilakukan menggunakan alat uji CorrTest CS Studio untuk mengetahui proses terjadinya reaksi oksidasi dan reduksi pada sel baterai yang ditampilkan dalam kurva voltamogram. Pengujian ini digunakan untuk mengetahui prediksi kemampuan baterai sebelum pengujian *charge discharge* (CD). Bentuk puncak reduksi dan oksidasi dalam kurva CV menjelaskan reaksi kinetik elektrokimia dari penyisipan/pemecahan Li^+ . Puncak tajam dan teratur umumnya menunjukkan cepatnya penyisipan/pemecahan Li^+ , sedangkan puncak yang lebar menandakan proses lambat penyisipan/pemecahan Li^+ (Shi,dkk, 2011). Bentuk kurva voltamogram diperoleh dari hubungan antara arus (A) dengan tegangan (V). Respon arus dihasilkan dari proses penyapuan *scan rate* 0,1 mV/s dari nilai tegangan 1 - 3V untuk meneliti performa elektrokimia dari LTO dengan *doping* LI dan LTO *doping* LI dengan pelapisan PANI. Hasil pengujian CV ditunjukkan pada Gambar 4.10 yang terjadi pada saat *cycle* pertama, Gambar 4.11 yang terjadi pada *cycle* kedua dan Gambar 4.12 yang terjadi pada *cycle* ketiga.



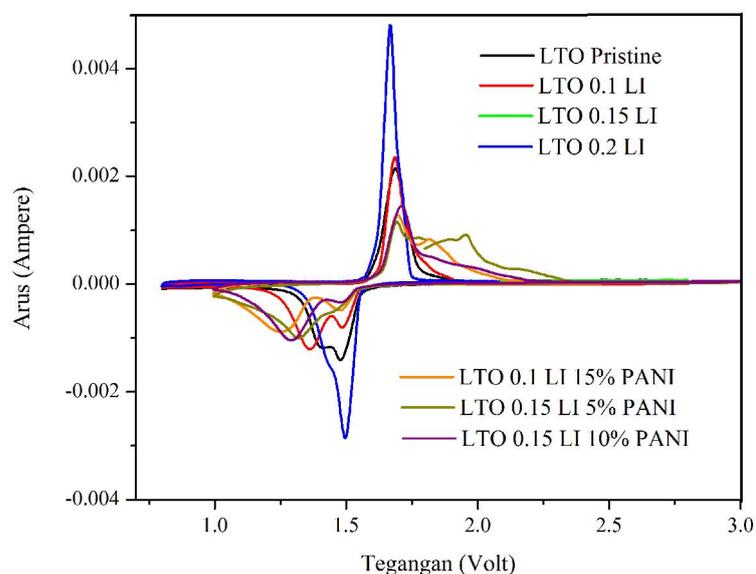
Gambar 4.10 Hasil Kurva Voltamogram dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan Variasi *Doping* I dan Variasi PANI pada *Cycle* Pertama

Tabel 4.6 Nilai Tegangan Pengujian CV pada *Cycle* Pertama

Sampel	E_{redoks} (V)		ΔE_p (V)	E° (V)
	E_{pa}	E_{pc}		
LTO Pristine	1,7296	1.4933	0,2363	1,61145
LTO 0.1 LI	1,9227	1,3505	0,5722	1,6366
LTO 0.15 LI	1,8213	1,3279	0,4934	1,5746
LTO 0.2 LI	1,6918	1,4016	0,2902	1,5467
LTO 0.1 LI + 15% PANI	1,7894	1,09079	0,69861	1,440095
LTO 0.15 LI + 5% PANI	1,9554	1,35029	0,60511	1,652845
LTO 0.15 LI + 10% PANI	1,91048	1,28404	0,62644	1,59726

Gambar 4.10 menampilkan kurva voltamogram pada seluruh sampel LTO yang terjadi pada *cycle* pertama. Kurva dari sampel LTO dengan *doping* 0.2 LI memiliki bentuk puncak tajam tertinggi pada daerah arus positif pada tegangan 1,6918 V dan negatif pada tegangan 1,4933 V dengan kenaikan yang teratur menunjukkan adanya proses penyisipan/pemecahan Li^+ dengan nilai tertinggi. Puncak tajam ini ditemukan pula pada LTO dengan *doping* 0.15 LI namun hanya terjadi pada daerah arus negatif saja pada tegangan 1,3505 V. Sedangkan pada sampel lain menghasilkan puncak dengan daerah yang lebih lebar dan nilai yang lebih rendah. Tabel 4.6 menunjukkan nilai tegangan reaksi anodik-katodik, selisih puncak reaksi anodik-katodik dan tegangan kerja yang diperoleh selama proses

pengujian CV pada saat *cycle* pertama. Selisih puncak reaksi anodik-katodik yang diperoleh berkisar antara 0,2 - 0,6 V dengan selisih nilai terendah sebesar 0.2363 V dan nilai tertinggi sebesar 0.69861 V. Sedangkan tegangan kerja yang diperoleh berkisar antara 1,4 - 1,6 V dengan nilai terendah yaitu 1,440095 V dan nilai tertinggi yaitu 1,652845 V.



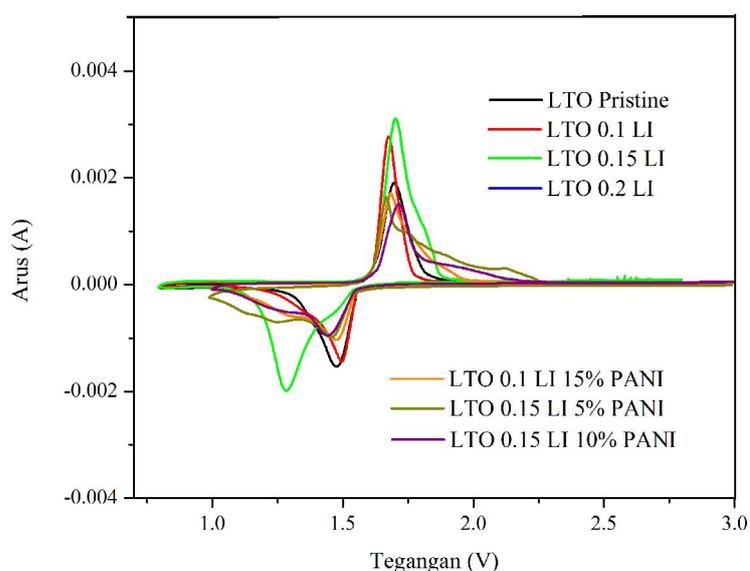
Gambar 4.11 Hasil Kurva Voltamogram dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan Variasi *Doping* I dan Variasi PANI pada *Cycle* Kedua

Tabel 4.7 Nilai Tegangan Pengujian CV pada *Cycle* Kedua

Sampel	E_{redoks} (V)		ΔE_p (V)	E^0 (V)
	E_{pa}	E_{pc}		
LTO Pristine	1,6851	1,4822	0,2029	1,58365
LTO 0.1 LI	1,6833	1,3644	0,3189	1,52385
LTO 0.15 LI	2,0883	2,2205	-0,1322	2,1544
LTO 0.2 LI	1,6664	1,4989	0,1675	1,58265
LTO 0.1 LI + 15% PANI	1,6953	1,25846	0,43684	1,47688
LTO 0.15 LI + 5% PANI	1,69123	1,32177	0,36946	1,5065
LTO 0.15 LI + 10% PANI	1,70921	1,29596	0,41325	1,502585

Gambar 4.11 menampilkan kurva voltamogram pada seluruh sampel LTO yang terjadi pada *cycle* kedua. Kurva dari sampel LTO dengan *doping* 0.2 LI memiliki bentuk puncak tajam tertinggi pada daerah arus positif pada tegangan 1,6664 V dan negatif pada tegangan 1,4989 V dengan kenaikan yang teratur menunjukkan adanya proses penyisipan/pemecahan Li^+ dengan nilai tertinggi.

Puncak tajam ini ditemukan pula pada LTO murni saja pada daerah arus positif pada tegangan 1,3505 V. Sedangkan pada sampel lain menghasilkan puncak dengan daerah yang lebih lebar dan nilai yang lebih rendah. Tabel 4.7 menunjukkan nilai tegangan reaksi anodik-katodik, selisih puncak reaksi anodik-katodik dan tegangan kerja yang diperoleh selama proses pengujian CV pada saat *cycle* kedua. Selisih puncak reaksi anodik-katodik yang diperoleh berkisar antara 0,1 - 0,4 V dengan selisih nilai terendah sebesar 0,1675 V dan nilai tertinggi sebesar 0,43684 V. Sedangkan tegangan kerja yang diperoleh berkisar antara 1,4 - 1.5 V dengan nilai terendah yaitu 1,47688 V dan nilai tertinggi yaitu 1,58365 V.



Gambar 4.12 Hasil Kurva Voltamogram dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan Variasi *Doping* I dan Variasi PANI pada *Cycle* Ketiga

Tabel 4.8 Nilai Tegangan Pengujian CV pada *Cycle* Ketiga

Sampel	E_{redoks} (V)		ΔE_p (V)	E^0 (V)
	E_{pa}	E_{pc}		
LTO Pristine	1,6957	1,4809	0,2148	1,5883
LTO 0.1 LI	1,6737	1,4948	0,1789	1,58425
LTO 0.15 LI	1,7039	1,2923	0,4116	1,4981
LTO 0.2 LI	2,1636	2,7943	-0,6307	2,47895
LTO 0.1 LI + 15% PANI	1,68329	1,48255	0,20074	1,58292
LTO 0.15 LI + 5% PANI	1,67645	1,46537	0,21108	1,570911
LTO 0.15 LI + 10% PANI	1,71179	0,99906	0,71273	1,355425

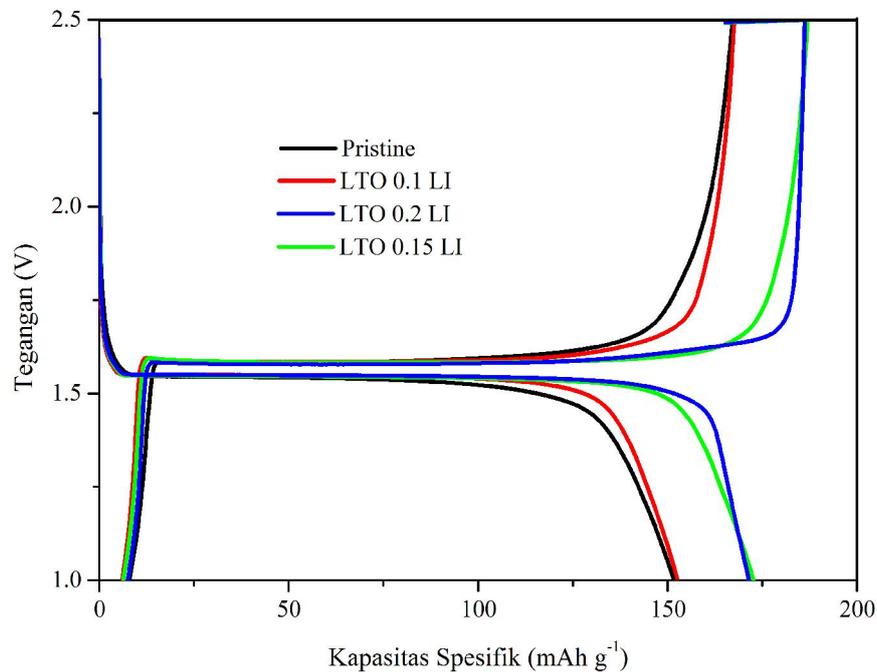
Gambar 4.12 menampilkan kurva voltamogram pada seluruh sampel LTO yang terjadi pada *cycle* ketiga. Kurva dari sampel LTO dengan *doping* 0.15 LI memiliki bentuk puncak tajam tertinggi pada daerah arus positif pada tegangan 1,7039 V dan negatif pada tegangan 1,2923 V dengan kenaikan yang teratur menunjukkan adanya proses penyisipan/pemecahan Li^+ dengan nilai tertinggi. Puncak tajam lebih rendah ditemukan pula pada LTO murni dan LTO 0.1 LI pada daerah arus positif pada tegangan 1,6 V dan negatif pada tegangan 1,4 V. Sedangkan pada sampel lain menghasilkan puncak dengan daerah yang lebih lebar dan nilai yang lebih rendah. Tabel 4.8 menunjukkan nilai tegangan reaksi anodik-katodik, selisih puncak reaksi anodik-katodik dan tegangan kerja yang diperoleh selama proses pengujian CV pada saat *cycle* ketiga. Selisih puncak reaksi anodik-katodik yang diperoleh berkisar antara 0,1 - 0,7 V dengan selisih nilai terendah sebesar 0,1789 V dan nilai tertinggi sebesar 0,71273 V. Sedangkan tegangan kerja yang diperoleh berkisar antara 1,3 - 1,5 V dengan nilai terendah yaitu 1,355425 V dan nilai tertinggi yaitu 1,5883 V.

Sampel dengan *doping* I menampilkan peningkatan puncak reaksi redoks. Sampel LTO 0.2 LI memiliki puncak dengan peningkatan tertinggi, puncak terlihat tajam dan teratur dibandingkan dengan LTO murni. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan I^- tidak merubah proses reaksi elektrokimia dari LTO dalam potensial kerja tersebut namun meningkatkan nilai kapasitas arus yang dapat dilalui material LTO.

4.3.2 Hasil dan Analisis Charge Discharge (CD)

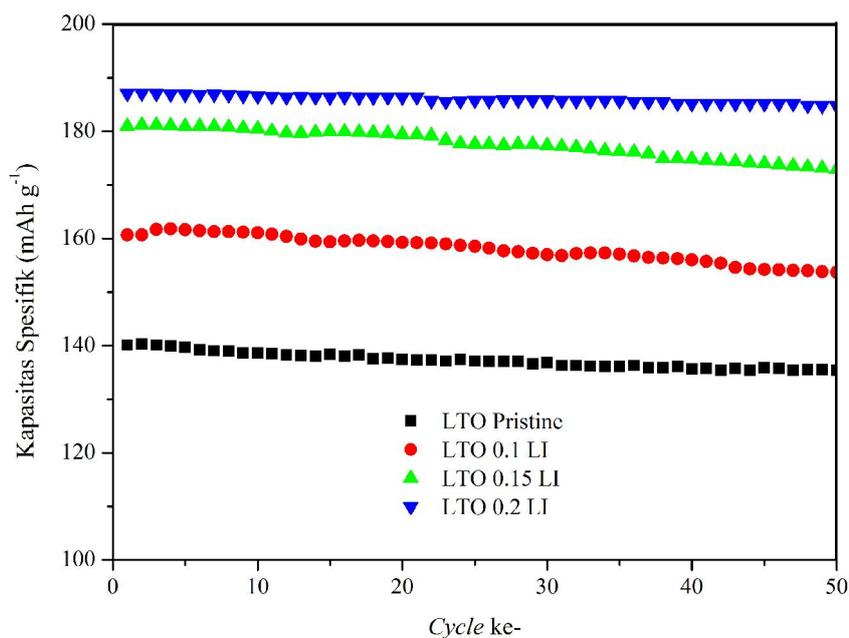
Pengujian *charge discharge* (CD) dilakukan dengan alat *Neware Battery Testing*. Pengujian dilakukan dengan menggunakan *current rate* yang stabil sebesar 0,001 C (0,175 mA) pada tegangan kerja 1 V - 2,5 V sebanyak 100 *cycle*. Daerah garis miring pada titik mula dan akhir pada kurva tegangan menandakan adanya penyisipan/pemecahan ion litium pada fasa tunggal ($\text{Li}_{4+\gamma}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{7-\gamma}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) saat pengosongan (*discharge*). Daerah garis lurus mendatar pada tegangan kerja sekitar 1,55 V menandakan daerah dua fasa yang terdiri dari fasa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dan $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Secara teori, garis lurus yang semakin panjang menunjukkan semakin besar kemampuan kapasitas *discharge* yang dihasilkan.

Kapasitas *discharge* sendiri merupakan pergerakan ion litium yang searah dengan elektron pada sirkuit dalam dan e^- pada sirkuit luar. Ion litium akan berpindah dari elektroda anoda menuju ke katoda pada saat proses *discharge*. Semakin tinggi arus yang diberikan semakin cepat elektron yang bergerak dari anoda ke katoda.



Gambar 4.13 Profil Potensial $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{I}_x$ ($x=0, 0,1, 0,15$ dan $0,2$) pada C -Rate 0.5 C Cycle ke 1

Gambar 4.13 menampilkan profil tegangan sampel LTO murni dan LTO dengan penambahan variasi LI pada C -rate 0.5 C . Seluruh sampel memiliki daerah garis lurus mendatar antara tegangan kerja $1,5\text{-}1,6\text{ V}$ yang menandakan terjadinya proses *charge/discharge*. Daerah miring pada kurva tegangan juga ditemukan pada permulaan seluruh sampel sebelum/sesudah proses *charge/discharge* yang menandakan terjadinya proses penyisipan fasa tunggal litium. Dari seluruh kurva tegangan pada $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang ditambahkan LI terjadi peningkatan nilai kapasitas spesifiknya dibandingkan dengan sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ murni.



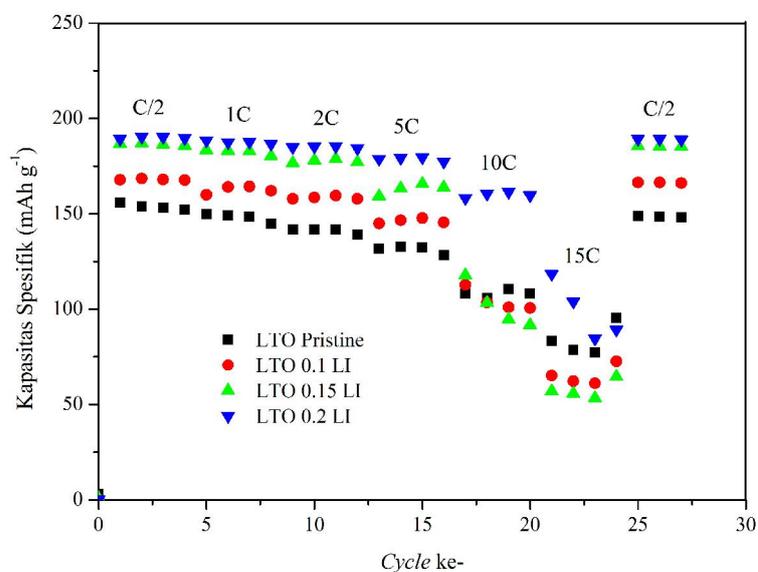
Gambar 4.14 Performa *Cycle* Sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{I}_x$ ("x"=0, 0,1, 0,15 dan 0,2) pada *C-Rate* 0.5 C

Tabel 4.9 Kapasitas Spesifik *Discharge* LTO *Doping* I pada *C-Rate* 0.5 C

Sampel	Kapasitas Spesifik <i>Discharge</i> (mAh g ⁻¹)		
	<i>Cycle</i> 1	<i>Cycle</i> 25	<i>Cycle</i> 50
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	140,13688	137,16167	135,3719
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.1}$	160,66095	158,52876	153,72235
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.15}$	180,97752	177,66768	172,89444
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.2}$	187,06284	185,79007	184,75182

Performa *cycle* pada *C-rate* 0.5 C dari sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan penambahan I ditampilkan dalam Gambar 4.14. Kapasitas spesifik *discharge* mengalami peningkatan yang ditemukan pada semua sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{I}_x$ ("x"=0,1, 0,15, 0,2) yang ditunjukkan dalam Tabel 4.9. Kapasitas spesifik *discharge* tertinggi didapatkan dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ penambahan 0.2 mol I dengan nilai 187,06284 mAh g⁻¹ menggunakan *C-rate* 0.5 C dalam *cycle* ke 1. Kapasitas spesifik terendah didapatkan pada sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ murni dengan nilai sebesar 140,13688 mAh g⁻¹. Penurunan nilai kapasitas spesifik *discharge* terjadi pada *cycle* lebih tinggi. Penurunan yang terjadi yaitu sekitar 0.6- 2,5 % pada *cycle* yang

lebih tinggi disebabkan oleh fenomena polarisasi yang mulai terjadi sehingga kemampuan ion litium untuk berpindah menjadi berkurang.



Gambar 4.15 Performa *Cycle* Sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{I}_x$ ("x"=0, 0,1, 0,15 dan 0,2) pada *C-Rate* Berbeda

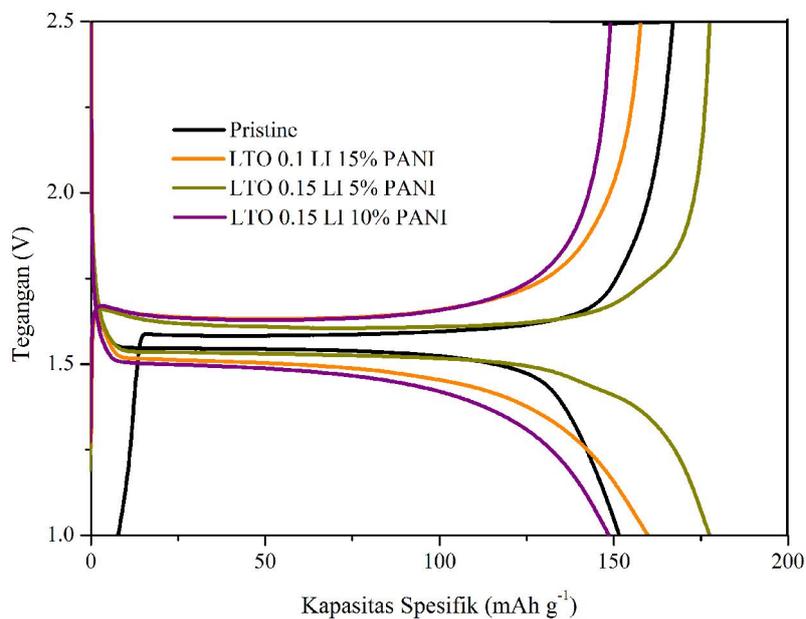
Tabel 4.10 Kapasitas Spesifik *Discharge* pada *C-Rate* Berbeda

Sampel	Kapasitas Spesifik <i>Discharge</i> (mAh g ⁻¹)					
	0,5 C (Cycle 1)	1 C (Cycle 6)	2 C (Cycle 10)	5 C (Cycle 14)	10 C (Cycle 18)	15 C (Cycle 22)
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	154	149,17	141,92	132,65	105,91	78,63
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.1}$	168,49	163,97	158,54	146,61	103,54	62,16
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.15}$	187,04	183,10	178,02	163,40	103,42	55,72
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.2}$	190,39	187,51	185,30	179,32	160,51	104

Gambar 4.15 menunjukkan performa kapasitas spesifik *discharge* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan penambahan I pada *C-rate* yang berbeda. Kapasitas spesifik *discharge* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ murni mengalami penurunan secara signifikan dengan meningkatnya *C-rate* dari 1 C ke 15 C, sedangkan sampel lain yang dilakukan penambahan dengan iodin mengalami penurunan yang lebih lambat pada tingkat yang sama ditampilkan pada Tabel 4.10. Penurunan LTO 0.2 LI lebih lambat dibandingkan sampel LTO 0.1 LI dan LTO 0.15 LI. LTO 0.2LI menghasilkan kapasitas spesifik *discharge* masing-masing yaitu 190,39, 187,51, 185,30, 179,32, 160,51 dan 104 mAh g⁻¹ pada 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C dan 15 C. Sementara

LTO murni hanya memberikan kapasitas masing-masing sebesar 154, 149,17, 141,92, 132,65, 105,91 dan 78,63 mAh g⁻¹ pada 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C dan 15 C.

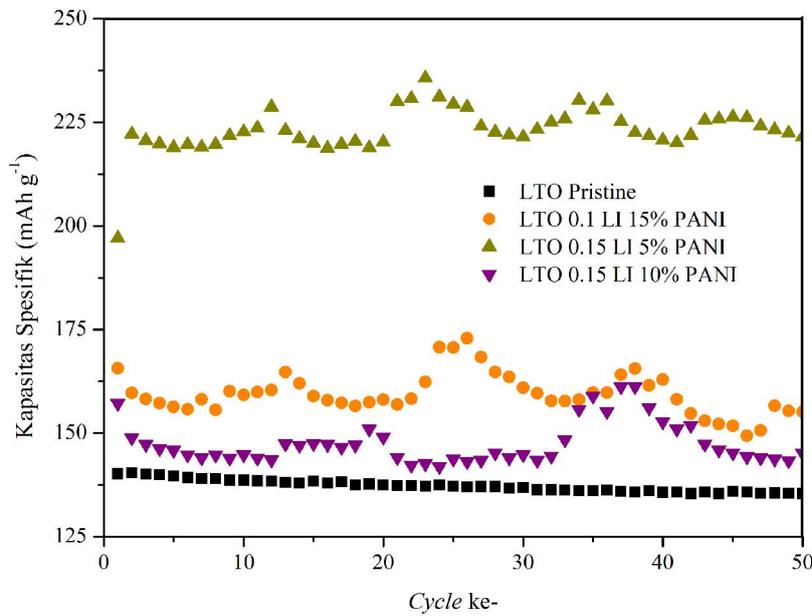
Hasil ini menunjukkan bahwa sifat elektrokimia meningkat dengan penambahan sejumlah sedikit I karena unsur ini dapat menurunkan fenomena polarisasi pada densitas arus yang berbeda dibandingkan dengan LTO murni. Kapasitas spesifik *discharge* dari seluruh sampel menurun ketika *C-rate* yang lebih tinggi karena ion litium tidak dapat menyisip/terpecah (deinterkalasi) seluruhnya. Polarisasi lokal yang terbentuk pada elektroda disebabkan oleh ion Li yang terperangkap di area kisi yang ditempati. Di sisi lain, periode waktu *charge/discharge* pada *C-rate* tinggi tidak dapat membuat ion lithium terinterkalasi/deinterkalasi sepenuhnya (Jun,dkk, 2019).



Gambar 4.16 Profil Potensial Sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Doping LI-Coating PANI pada *C-Rate* 0.5C Cycle ke 1

Gambar 4.16 menampilkan profil tegangan sampel LTO murni dan LTO dengan variasi penambahan LI kombinasi pelapisan PANI pada *C-rate* 0.5 C. Sampel LTO murni memiliki daerah garis lurus mendatar antara tegangan kerja 1,5-1,6 V sedangkan pada sampel dengan kombinasi antara penambahan LI dan

pelapisan PANI memiliki daerah yang cenderung melengkung. Hal ini menandakan bahwa proses *charge/discharge* pada sampel dengan kombinasi penambahan I dan pelapisan PANI memiliki kondisi fasa yang tidak stabil sehingga kemampuan *charge/discharge* menjadi berkurang. Daerah miring pada kurva tegangan juga ditemukan pada permulaan seluruh sampel kombinasi sebelum/sesudah proses *charge/discharge* namun cenderung lebih miring yang menandakan terjadinya proses penyisipan fasa tunggal litium lebih cepat. Seluruh kurva tegangan pada $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kombinasi antara penambahan LI dan pelapisan PANI terjadi peningkatan nilai kapasitas spesifiknya dibandingkan dengan sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ murni namun nilai kapasitasnya tidak stabil.



Gambar 4.17 Performa *Cycle* Sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ *Doping* LI-*Coating* PANI pada *C-Rate* 0.5 C

Tabel 4.11 Kapasitas Spesifik *Discharge* LTO *Doping* I-*Coating* PANI *C-Rate* 0.5C

Sampel	Kapasitas Spesifik <i>Discharge</i> (mAh g^{-1})				
	<i>Cycle</i> 1	<i>Cycle</i> 20	<i>Cycle</i> 25	<i>Cycle</i> 40	<i>Cycle</i> 50
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	140,13	137,4	137,16	135,66	135,37
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.1}$ 15% PANI	165,64	158,05	170,65	162,88	155,09
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.15}$ 5% PANI	197,05	220,24	229,39	220,69	221,47
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{I}_{0.15}$ 10% PANI	157,15	149	143,74	152,7	145,13

Performa *cycle* pada *C-rate* dari sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan penambahan I dan pelapisan PANI ditampilkan dalam Gambar 4.17. Kapasitas spesifik *discharge* mengalami peningkatan yang ditemukan pada semua sampel LTO 0.1 LI 15% PANI, LTO 0.15 LI 5% PANI dan LTO 0.15 LI 10% PANI yang ditunjukkan dalam Tabel 4.5. Kapasitas spesifik *discharge* tertinggi didapatkan dari LTO 0.15 LI 5% PANI dengan nilai $197,05 \text{ mAh g}^{-1}$ menggunakan *current rate* 0.5 C dalam *cycle* ke 1. Kapasitas spesifik terendah didapatkan pada sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ murni dengan nilai sebesar $140,13688 \text{ mAh g}^{-1}$. Ketidakstabilan nilai kapasitas spesifik *discharge* terjadi pada seluruh *cycle* ditampilkan pada Tabel 4.11. Ketidakstabilan yang diduga berasal dari material PANI yang digunakan sebagai pelapis.

Peningkatan kapasitas spesifik dihasilkan dari penambahan I kedalam kisi LTO menyebabkan jalur penyisipan dan ekstraksi Li^+ menjadi lebih luas. Hal ini ditandai dengan peningkatan kisi LTO pada pengujian XRD sebelumnya. Pada struktur LTO 75% ion Li^+ terletak pada area tetrahedral 8a, sedangkan 25% dari Li^+ dan Ti^{+4} terdistribusi acak pada area 16d oktahedral, O^{2-} menempati area 32e serta area 8b, 48f, dan 16c kosong. Pada saat proses penyisipan, 3 ion litium dapat ditampung dengan satu unit formula $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Hal ini membuat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ berubah menjadi $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ garam batu. $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ adalah konduktor listrik yang baik karena tingkat oksidasi rata-rata dari Ti adalah +3,4 dalam fase penyisipan ini. Yang artinya ada kehadiran ion Ti^{+3} (60%) dan Ti^{+4} (40%) didalam kisi. I sebagian menggantikan O^{2-} yang mana akan meningkatkan jumlah Ti^{+3} untuk menutupi kekurangan muatan negatif yang disebabkan *doping* Br^- ke LTO.

4.3.3 Hasil dan Analisis Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Pengujian EIS dilakukan dengan alat Electrochemical Workstation CorrTest untuk mendeteksi nilai impedansi yang berkaitan dengan perpindahan muatan dan konduktivitas pada setiap sel baterai. Pengujian dilakukan dengan menggunakan spektrum frekuensi dari 0,01 Hz - 100.000 Hz. Arus massa dalam elektrolit dipengaruhi oleh besaran frekuensi, dimana terdapat *control kinetic* yang sangat dominan pada frekuensi tinggi. Sedangkan pada frekuensi rendah, arus akan dipengaruhi oleh transfer massa.

Kurva *nyquist* plot dari pengujian EIS merupakan kombinasi bentuk kurva setengah lingkaran dan garis miring pada frekuensi rendah. Bentuk kurva tersebut tersusun dari beberapa komponen diantaranya yaitu : R_s (*solution resistance* (R_1)) yang menunjukkan adanya resistansi dari elektrolit dan kontak antar elektroda pada *range* frekuensi tinggi, R_{ct} (*charge transfer resistance* (R_2)) ditunjukkan dalam bentuk setengah lingkaran (*semicircle*) pada rentang frekuensi tinggi hingga menengah merupakan resistansi pada permukaan elektroda, dan Z_w (*warbug factor* (W_{s1})) ditunjukkan dalam garis miring/*slope line* merupakan faktor yang menyatakan kemampuan ion Li^+ untuk berdifusi saat proses *charge discharge*. Hubungan yang terjadi antara ketiga komponen ini adalah semakin kecil nilai R_{ct} maka kemampuan difusi ion Li^+ untuk bergerak juga semakin cepat.

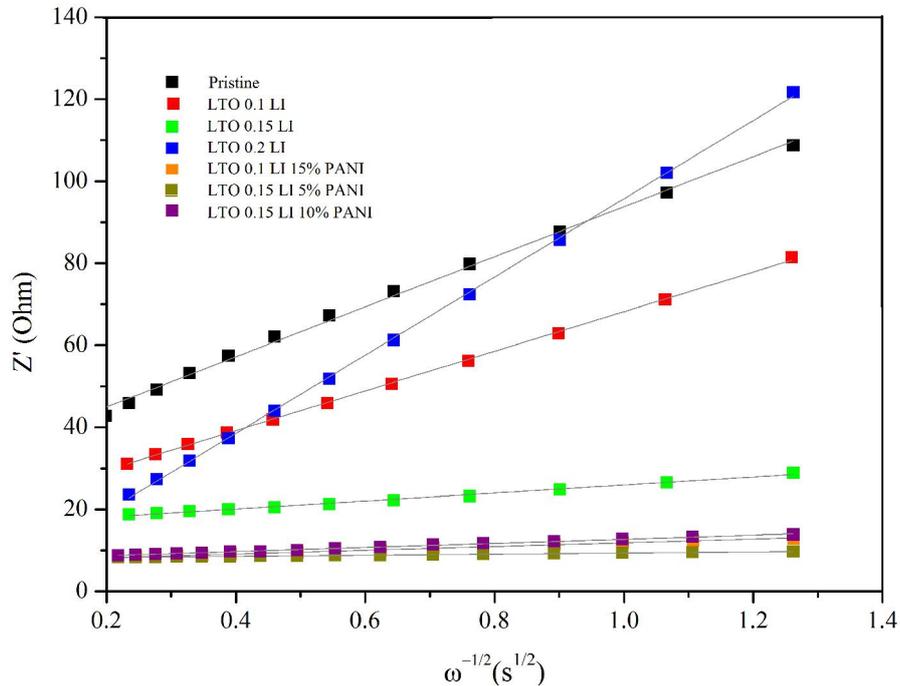
Gambar 4.18 Kurva Nyquits Plot pada pada Seluruh Sampel LTO

Tabel 4.12 Nilai R_s , R_{ct} , σ_w dan D_{Li} pada Seluruh Sampel LTO

Sampel	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	σ_w ($\Omega s^{-0.5}$)	D_{Li} ($cm^2 s^{-1}$)
LTO Pristine	2.173	31.69	61,01547	$2,10039 \times 10^{-13}$
LTO 0.1 LI	5.631	17.45	48,30421	$3,35 \times 10^{-13}$
LTO 0.15 LI	6.316	13.29	9,74542	$8,2334 \times 10^{-12}$
LTO 0.2 LI	4.059	11.85	93,34584	$8,97 \times 10^{-14}$
LTO 0.1 LI + 15% PANI	1.8121	7.3499	4,57008	$3,74 \times 10^{-11}$
LTO 0.15 LI + 5% PANI	1.6814	6.4929	1,35342	$4,27 \times 10^{-10}$
LTO 0.15 LI + 10% PANI	1.851	8.187	5,00935	$3,12 \times 10^{-11}$

Gambar 4.18 menunjukkan nyquist plot dari sampel LTO dengan variasi penambahan LI dan variasi pelapisan PANI dibandingkan dengan LTO murni. Daerah setengah lingkaran (*semicircle*) yang lebih kecil dihasilkan dari penambahan LI maupun pelapisan PANI jika dibandingkan dengan LTO murni. Daerah *semicircle* terkecil diperoleh oleh sampel LTO 0.1 LI 15% PANI dan daerah *semicircle* terbesar diperoleh oleh sampel LTO murni. Pada sampel LTO 0.1 LI 10% PANI tidak ditemukan daerah *semicircle* dan hanya ditemukan *slope line*. Sedangkan pada semua sampel lainnya memiliki daerah *semicircle* dan *slope line* yang saling berhubungan. Dari kurva nyquist plot yang diperoleh kemudian

dilakukan simulasi (*fitting*) berdasarkan rangkaian yang equivalent untuk memperoleh nilai hambatannya (R_s dan R_{ct}). Nilai hambatan dari semua sampel yang diperoleh ditunjukkan pada Tabel 4.12.



Gambar 4.19 Kurva Difusi Ion Li pada Frekuensi Rendah Seluruh Sampel LTO

Gambar 4.19 menampilkan hubungan plot dengan *real impedance* (Z') dan akar kuadrat yang dibalik dari *angular frequency* ($\omega^{-0.5}$) dalam daerah frekuensi rendah. Dari Persamaan (3.6), koefisiensi impedansi Warburg dapat dihitung menggunakan Persamaan (3.7) untuk menghasilkan nilai koefisien difusi ion litium. Nilai R_{ct} LTO penambahan I memiliki nilai yang lebih rendah masing-masing sebesar 17,45, 13,29 dan 11,85 Ω dibandingkan dengan nilai R_{ct} LTO murni sebesar 31,69 Ω . Sedangkan pada sampel LTO penambahan I yang disertai pelapisan PANI menghasilkan nilai R_{ct} yang lebih rendah juga dari LTO murni. Sampel LTO 0.1 LI + 15% PANI, LTO 0.15 LI + 5% PANI dan LTO 0.15 LI + 10% PANI menunjukkan penurunan nilai R_{ct} yaitu masing-masing sebesar 4,68, 0,92 dan 8,35 Ω .

Perhitungan koefisien difusi ion litium (D_{Li}) yang didapatkan dari seluruh sampel LTO ditampilkan pada Tabel 4.12. Nilai koefisien difusi ion litium (D_{Li}) ditampilkan oleh sampel LTO 0.1 LI, LTO 0.15 LI, LTO 0.1 LI + 15% PANI, LTO 0.15 LI + 5% PANI dan LTO 0.15 LI + 10% PANI masing-masing yaitu sebesar $3,35 \times 10^{-13}$, $8,2334 \times 10^{-12}$, $3,74 \times 10^{-11}$, $4,27 \times 10^{-10}$ dan $3,12 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ memiliki nilai D_{Li} yang lebih rendah daripada LTO murni yaitu $2,10039 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Sedangkan pada sampel LTO 0.2 LI mengalami kenaikan nilai D_{Li} . Kenaikan nilai yang terjadi pada sampel LTO 0.2 LI, kenaikan nilai yang terjadi karena nilai *real impedance* (Z') yang meningkat pada frekuensi 4 - 0.1 Hz yang menyebabkan *slope* dari Warburg yang dihasilkan menyerupai sampel LTO 0.1 LI + 10% PANI yaitu masing-masing sebesar $8,97 \times 10^{-14}$ dan $7,87 \times 10^{-14}$. Sampel LTO 0.2 LI diduga mengalami ketidakstabilan struktur pada *range* frekuensi tersebut.

Nilai R_{ct} pada seluruh sampel dengan *doping* I maupun *coating* PANI memiliki nilai yang lebih rendah jika dibandingkan dengan sampel LTO murni. Hal ini menjelaskan bahwa dengan nilai R_{ct} yang rendah dapat mengurangi ketahanan transfer muatan. Akibatnya terjadi peningkatan pada nilai koefisien difusi ion litium (D_{Li}) karena kemampuan ion Li^+ untuk bergerak juga semakin cepat. Qi et.al. melakukan pengujian konduktivitas listrik untuk menjelaskan efek dari *doping* ion non logam tersebut. Hasil pengujian yang dilakukan menunjukkan nilai konduktivitas listrik yang terus meningkat seiring penambahan Br^- .

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

Pada bab ini dijelaskan mengenai kesimpulan hasil penelitian dan saran yang dapat diusulkan untuk penelitian selanjutnya.

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diperoleh dari hasil penelitian ini adalah :

1. Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ penambahan I menunjukkan nilai kapasitas spesifik *discharge* meningkat dengan nilai tertinggi pada sampel LTO 0.2 LI yaitu $187,063 \text{ mAh g}^{-1}$ dan peningkatan pada koefisien difusi ion litium dengan nilai tertinggi didapatkan pada sampel LTO 0.15 LI yaitu $8,2334 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.
2. Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pelapisan PANI menunjukkan nilai kapasitas spesifik *discharge* meningkat dengan nilai tertinggi pada sampel LTO 0.15 LI 5% PANI yaitu $197,05 \text{ mAh g}^{-1}$ dan peningkatan pada koefisien difusi ion litium dengan nilai tertinggi didapatkan pada sampel LTO 0.15 LI 5% PANI yaitu $4,27 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

5.2 Saran

Saran yang diperoleh dari hasil penelitian ini adalah :

1. Penggunaan *doctor blade* dengan ukuran tertentu agar permukaan elektroda terlapisi material aktif dengan rata dan ukuran ketebalan dapat diketahui.
2. Pada saat proses *assembling coin cell*, pastikan konsentrasi oksigen yang ada dalam glove box menjadi 0 agar logam litium sebagai elektroda referensi tidak teroksidasi.
3. Melakukan pengukuran potensial *coin cell* dengan voltmeter jika potensial kurang dari 1 V maka perlu dilakukan *assembly* ulang pada sampel tersebut.

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

DAFTAR PUSTAKA

- Arbizzani, C., Bisio, M., Cericola, D., Lazzari, M. (2008). Safe High-Energy Supercapacitor Based on Solvent-Free Ionic Liquid Electrolytes. *Journal of Power Sources*, Vol.185, Elsevier, Hal 1575-1579.
- Babu, B. Vikram, Babu, K. Vijaya, Aregai, G. Tewodros, Devi, L. Seeta, Latha, B. Madhavi, Reddi, M. Sushma, Samantha, K. Veeraiah, V. (2018). Structural and Electrical Properties of $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$ Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Result in Physics*, Vol.9, Elsevier, Hal 284-289.
- Bai, Xue. Li, Wen. Wei, Aijia. Chang, Qian. Zhang, Lihui. Liu, Zhenfa. (2018). Preparation and Electrochemical Performance of F-Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Use in the Lithium-Ion Batteries. *Solid State Ionics*, Vol 324, Elsevier, Hal 13-19.
- Braun, P.V., Cho, J., Pikul, J.H., King, W.P., Zhang, H. (2012). High Power Rechargeable Batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol 16, Elsevier, Hal 186-198.
- Broussely, M. Planchat, J.P. Rigobert, G. Virey, D. Sarre, G. (1997). Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: Performances of 100 Ah Cells. *Journal of Power Sources*, Vol 68, Elsevier, Hal 8-12.
- Burke, A. (2010). Batteries and Ultracapacitors for Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles. *Journal and Magazines*, Vol 96, IEEE.
- Burmeister, C.F. Kwade, A. (2012). Process Engineering with Planetary Ball Mills. *Chemical Society Reviews*, Vol 18.
- Cava, R.J., Murphy, D.W., Zahurak, S., Santoro, A., Roth, R.S. (1984). The Crystal Structures of the Lithium-Inserted Metal Oxides $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ Anatase, LiTi_2O_4 Spinel, and $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol 53, Elsevier, Hal 64-75.
- Chen, J. (2013). Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries. *Materials*, Vol 6, MDPI, Hal 156-183.

- Chen,C.H., Vaughey,J.T., Jansen,A.N., Dees,D.W., Kahaian,A.J. (2000). Studies of Mg-Substituted $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel Electrodes ($0 \leq x \leq 1$) for Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* , Vol 148, IOP Science, Hal 1.
- Chen,Y. Qian,C. Zhang,P. Zhao,R. Lu,J. Chen,M. (2018). Fluoride Doping $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanosheets as Anode Materials for Enhanced Rate Performance of Lithium-Ion Batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* , Vol 815, Elsevier, Hal 123-129.
- Chi,C. Xinyi,L. Changchun,A. Yuanxin,W. (2017). Enhanced Lithium Storage Capability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material with Low Content Ce Modification. *Journal of Alloys and Compounds* , Vol 714, Elsevier, Hal 71-78.
- Colbow,K.M., Dahn,J.R., Haering,R.R. (1989). Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{43}\text{Ti}_{53}\text{O}_{14}$. *Journal of Power Sources* , Vol 26, Elsevier, Hal 397-402.
- Dunn,B. Kamath,H. Tarascon,J.M. (2011). Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* , Vol 334, AAAS, Hal 928-935.
- Ge,H., Li,N., Li,D., Dai,C., Wang,D. (2009). Study on the Theoretical Capacity of Spinel Lithium Titanate Induced by Low-Potential Intercalation. *ACS Publications* , Vol 113, American Chemical Society, Hal 6324-6326.
- Geng,H., Mei,A., Lin,Y., Nan,C. (2009). Effect of Sintering Atmosphere on Ionic Conduction and Structure of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ Solid Electrolytes. *Materials Science and Engineering: B* , Vol 164, Elsevier, Hal 91-95.
- Gritzner, G. (1993). *Symbol and Definition in Electrochemical Engineering*. Austria: Pure & Application Chemical.
- Ho, C. (2010). Hong Kong: Departement of Physics and Materials Science.
- Hsieh,C.T., Chen,L., Jiang,Y.R., Lin,J.Y. (2011). Synthesis of Spinel Lithium Titanate Anodes Incorporated with Rutile Titania Nanocrystallites by Spray Drying Followed by Calcination. *Solid State Ionics* , Vol 201, Elsevier, Hal 60-67.
- Hui,Y., Cao,L., Xu,Z., Huang,J., Ouyang,H., Li,J., Hu,H. (2017). In Situ Synthesis of Core-Shell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ @Polyaniline Composites with

- Enhanced Rate Performance for Lithium-ion Battery Anodes. *Journal of Materials Science & Technology* , Vol 33, Elsevier, Hal 231-238.
- Jhan, Yi-Ruie. Duh, Jenq-Gong. (2012). Electrochemical performance and Low Discharge Cut-Off Voltage Behavior of Ruthenium Doped Li₄Ti₅O₁₂ with Improved Energy Density. *Electrochimica Acta* , Vol 63, Elsevier, Hal 9-15.
- Jiang, S., Zhao, B., Chen, Y., Cao, R., Shao, Z. (2013). Li₄Ti₅O₁₂ Electrodes Operated Under Hurdle Conditions and SiO₂ Incorporation Effect. *Journal of Power Sources* , Vol 238, Elsevier, Hal 356-365.
- Jing, X. Wang, Y. Zhang, X. Lang, J. Wang, W. (2020). Anchoring Nitrogen-doped Carbon Particles on Lithium Titanate to Enhance Its Lithium Storage Performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* , Vol 871, Elsevier, Hal 114293.
- Jun, Y. (2010). *Plasma Modified Polyethylene Separator Membrane for Lithium Ion Polymer Battery*. China: In Tech.
- Jun, K.B. et. al. (2019). Doping Behaviour of Br in Li₄Ti₅O₁₂ Anode Materials and Their Electrochemical Performance for Li-Ion Batteries. *Ceramics International* , Vol 45, Elsevier, Hal 17574-17579.
- Kamata, M., Esaka, T., Kodama, N., Fujine, S., Yoneda, K., Kanda, K. (1996). Application of Neutron Radiography to Visualize the Motion of Lithium Ions in Lithium-Ion Conducting Materials. *Journal of the Electrochemical Society* , Vol 143, IOP Science, Hal 6.
- Kasavajjula, U., Wang, C., Appleby, A.J. (2007). Nano- and Bulk-Silicon-based Insertion Anodes for Lithium-ion Secondary Cells. *Journal of Power Sources* , Vol 163, Elsevier, Hal 1003-1039.
- Kim, J.G. et.al. (2015). A Review of Lithium and Non-lithium Based Solid State Batteries. *Journal of Power Sources* , Vol 282, Elsevier, Hal 299-322.
- Kimijima, T., Kanie K., Tsujikawa Y., Nakaya M., Zettsu N., Teshima K., Muramatsu A. (2015). Phase-Selective Hydrothermal Synthesis of Hydrous Lithium Titanates Nanoparticles as a Precursor to Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material for Lithium Ion Rechargeable Batteries. *Journal of Ceramics International* , Vol 41, Elsevier, Hal 10988-10994.

- Kroscwitz, J. (1990). *Polymer Characterization and Analysis*. New York: John Wiley and Sons Inc.
- Kuziora, P., Wyszynska, M., Polanski, M., Bystrzycki, J. (2014). Why the Ball to Powder Ratio (BPR) is Insufficient for Describing the Mechanical Ball Milling Process. *Journal of Hydrogen Energy*, Vol 39, Elsevier, Hal 9883-9887.
- Kuziora, P., Wyszynska, M., Polanski, M., Bystrzycki, J. (2014). Why the Ball to Powder Ratio (BPR) is Insufficient for Describing the Mechanical Ball Milling Process. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 39, Elsevier, Hal 9883-9887.
- Liu, Y., Wang, W., Chen, J., Li, X., Cheng, Q., Wang, G. (2020). Fabrication of Porous Lithium Titanate Self-supporting Anode for High Performance Lithium-Ion Capacitor. *Journal of Energy Chemistry*, Vol 50, Elsevier, Hal 344-350.
- Lu, W., Belharouak, I., Liu, J., Amine, K. (2006). Electrochemical and Thermal Investigation of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ Spinel. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 154, IOP Science, Hal 2.
- Mo, L., Zheng, H. (2020). Solid Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) Using Polyaniline (PANI) as Anode Materials for Improving Thermal Safety for Lithium Ion Battery. *Energy Reports*, Vol 6, Elsevier, Hal 2913-2918.
- Murphy, D.W., Cava, R.J., Zahurak, S.M., Santoro, A. (1983). Ternary Li_xTiO_2 Phases from Insertion Reactions. *Solid State Ionics*, Vol 9-10, Elsevier, Hal 413-417.
- Neube Ntombizodwa M., Mhlongo W.T., McCrindle R.I., Zheng H. (2018). The Electrochemical Effect of Al-Doping on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Materials Today: Proceedings*, Vol 5, Elsevier, Hal 10592-10601.
- Nicholson, K.P., et al. (1955). Some Lithium Iodide Phosphors for Slow Neutron Detection. *Journal of Applied Physics*, Vol 6, IOP Science, Hal 104-106.
- Nishi, Y. (2001). Lithium Ion Secondary Batteries; Past 10 Years and the Future. *Journal of Power Sources*, Vol 100, Elsevier, Hal 101-106.

- Noerochim,L., Maghfiroh,A., Widyastuti, Susanti,D., Bambang,P. (2019). High Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Synthesized by Ball Milling and Direct Flaming of Acetylene Gas as Anode for Lithium-ion Battery. *Springer-Verlag GmbH Germany* , Part of Springer Nature.
- Oh,J.W., Oh,R.G., Kang,Y., Ryu,K.S. (2016). Electrochemical performance of All-Solid Lithium Ion Batteries with a Poluaniline Film Cathode. *Journal of Energy Chemistry* , Vol 25, Elsevier, Hal 93-100.
- Ohzuku,T., Ueda,A., Yamamoto,N. (1995). Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells. *Journal of the Electrochemical Society* , Vol 142, IOP Science, Hal 5.
- Opra,D.P.Gnedenkov,S.V. Sinebryukhov,S.L. . (2019). Recent Efforts in Design of $\text{TiO}_2(\text{B})$ Anodes for High-Rate Lithium-Ion Batteries : A Review. *Journal of Power Sources* , Vol 442. Elsevier. Hal 227225.
- Padhi,A.K., Nanjundaswamy,K.S., Goodenough,J.B. (1997). Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* , Vol 144, IOP Science, Hal 4.
- Perumal,P. Sivaraj,P. Abhilash,K.P. Soundarya.G.G., Balraju,P. Christopher Selvin,P. (2020). Green Synthesized Spinel Lithium Titanate Nano Anode Material Using Aloe Vera Extract for Potential Application to Lithium Ion Batteries. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* , Vol 5, Elsevier, Hal 346-353.
- Qi,Y. Huang,Y. Jia,D. Bao,S.J. Guo,Z.P. (2009). Preparation and Characterization of Novel Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{xBrx}$ Anode Materials. *Electrochimica Acta* , Vol 54, Elsevier, Hal 4772-4776.
- Ruiyi,L. Yuanyuan,J. Xiaoyan,Z. Zaijun,L. Zhiguo,G. Guangli,W. Junkang,L. (2015). Significantly Enhanced Electrochemical Performance of Lithium Titanate Anode for Lithium Ion Battery by the Hybrid of Nitrogen and Sulfur Co-doped Graphene Quantum Dots. *Electrochimica Acta* , Vol 178, Elsevier, Hal 303-311.
- Saxena,Sobhit. Sil,Anjan. (2017). Role of Calcination Atmosphere in Vanadium Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Lithium Ion Battery Anode Material. *Materials Research Bulletin* , Vol 96, Elsevier, Hal 449-457.

- Scharner, S., Weppner, W., Beermann, P.S. (1999). Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ Spinel. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 146, IOP Science, Hal 3.
- Shirakawa, H. (2001). The Discovery of Polyacetylene Film the Dawning of an Era of Conducting Polymers. *Reviews of Modern Physics*, Vol.73, No.3, The American Physical Society, Hal 713-718.
- Shuangze, J., Zhangm J., Wang W., Huang Y., Feng Z., Zhang Z., Tang Z. (2010). Preparation and Effects of Mg-Doping on the Electrochemical Properties of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material for Lithium Ion Battery. *Journal of Material Chemistry and Physics*, Vol 123, Elsevier, Hal 510-515.
- Stenina, Irina A. Sobolev, A.N. Yaroslavtsev, S.A. Rusakov, V.S. Kulova, T.L. Skundin, A.M. Yaroslavtsev, A.B. (2016). Influence of Iron Doping on Structure and Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Electrochimica Acta*, Vol 219, Elsevier, 524-530.
- Takami, N., Hoshina, K., Inagaki, H. (2011). Lithium Diffusion in $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ Particles during Insertion and Extraction. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 158, IOP Science, Hal 6.
- Takehara, Z. (1997). Future Prospects of the Lithium Metal Anode. *Journal of Power Sources*, Vol 68, Elsevier, Hal 82-86.
- Tang, X. Zhou, D. Li, P. Guo, X. Wang, C. Kang, F. Li, B. Wang, G. (2019). High-Performance Quasi-Solid-State MXene-Based Li-I Batteries. *ACS Central Science*, Vol 5, American Chemical Society, Hal 365-373.
- Unemoto, A. Ogawa, H. Gambe, Y. Honma, I. (2014). Development of Lithium-sulfur Batteries Using Room Temperature Ionic Liquid-based Quasi-Solid-State Electrolytes. *Electrochimica Acta*, Vol 125, Elsevier, Hal 386-394.
- Wakihara, M. (2001). Recent Developments in Lithium Ion Batteries. *Materials Science and Engineering*, Vol 33, Hal 109-134.
- Wang, C., Kasavajjula, U.S., Arce, P.E. (2007). A Discharge Model for Phase Transformation Electrodes: Formulation, Experimental Validation, and Analysis. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol 111, American Chemical Society, Hal 16656-16663.

- Wang,C.S., Wu,G.T., Zhang,X.B., Qi,Z.F., Li,W.Z. (1998). Lithium Insertion in Carbon-Silicon Composite Materials Produced by Mechanical Milling. *Journal of the Electrochemical Society* , Vol 145, Elsevier, Hal 8.
- Wang,H., Lin,J., Shen,Z.X. (2016). Polyaniline (PANi) Based Electrode Materials for Energy Storage and Conversion. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* , Vol 1, Elsevier, Hal 225-255.
- Wei A., Li W.,Zhang L.,Ren B.,Bai X.,Liu Z. (2017). Enhanced Electrochemical Performance of a LTP/N-Doped Graphene Composite as an Anode Material for Li-ion Batteries. *Journal of Solid State Ionics* , Vol 311, Elsevier, Hal 98-104.
- Wibowo, A. T. (2020). *Pengaruh Doping Flourine dan Temperatur Kalsinasi pada Material Li4Ti5O12/C dengan Metode Solid State Terhadap Performa Elektrokimia Anoda Baterai Ion Litium*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Wu,Y.P., Rahm,E., Holze,R. (2003). Carbon Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* , Vol 114, Elsevier, Hal 228-236.
- Wu,Z.L. Xu,G.B. Wei,X.L. Yang,L.W. (2016). Highly-Crystalline Lanthanide Doped and Carbon Encapsulated Li4Ti5O12 Nanosheets as an Anode Material for Sodium Ion Batteries with Superior Electrochemical Performance. *Electrochimica Acta* , Vol 207, Elsevier, Hal 275-283.
- Yan,B., Li,M., Li,X., Bai,Z., Yang,J., Xiong,D., Li,D. (2015). Novel Understanding of Carbothermal Reduction Enhancing Electronic and Ionic Conductivity of Li4Ti5O12 Anode. *Journal of Materials Chemistry A* , Vol 3, Royal Society of Chemistry, Hal 11773-11781.
- Ye,F. Zhao,B. Ran,R. Shao,Z. (2015). A Polyaniline-Coated Mechanochemically Synthesized Tin Oxide/Graphene Nanocomposite for High-Power and High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* , Vol 290, Elsevier, Hal 61-70.
- Yi,Ting-Feng. Liu,Haiping. Zhu,Yan-Rong. Jiang,Li-Juan. Xie,Ying. Zhu,Rong-Shu. (2012). Improving the High Rate Performance of Li4Ti5O12 through Divalent Zinc Substitution. *Journal of Power Sources* , Vol 215, Elsevier, Hal 258-265.

- Yuan,T., Yu,X., Cai,R., Zhou,Y., Shao,Z. (2010). Synthesis of Pristine and Carbon-Coated Li₄Ti₅O₁₂ and Their Low-Temperature Electrochemical Performance. *Journal of Power Sources* , Vol 195, Elsevier, Hal 4997-5004.
- Z. Shaoyan,Peng S.,Liu S.,Ren L.,Wang S.,Fu J. (2013). Preparation of Polyaniline-Coated β -AgVO₃ Nanowires and Their Application in Lithium-Ion Battery. *Material Letters* , Vol 110, Elsevier, Hal 168-171.
- Zhang,C. Shao,D. Yu,J. Zhang,L. Huang,X. Xu,D. Yu,X. . (2016). Synthesis and Electrochemical Performance of Cubic Co-Doped Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material for High-Performance Lithium-ion Batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* , Vol 776, Elsevier, Hal 188-192.
- Zhang,Qianyu. Verde,M.G. Seo,J.K. Li,Xi. Meng,Y.S. (2015). Structural and Electrochemical Properties of Gd-Doped Li₄Ti₅O₁₂ as Anode Material with Improved Rate Capability for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* , Vol 280, Elsevier, 355-362.
- Zhang,Qianyu. Zhang,Chengli. Li,Bo. Jiang,D. Kang,S. Li,Xi. Wang,Y. (2013). Preparation and Characterization of W-Doped Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material for Enhancing the High Rate Performance. *Electrochimica Acta* , Vol 107, Elsevier, Hal 139-146.
- Zhao,B. Ran,R. Liu,M. Shao,Z. (2015). A Comprehensive Review of Li₄Ti₅O₁₂-based Electrodes for Lithium-Ion Batteries : The Latest Advancements and Future Perspectives. *Journal of Materials Science and Engineering R* , Vol 98, Elsevier, Hal 1-71.
- Zhao,Z. Xu,Y. Ji,M. Zhang,H. (2013). Synthesis and Electrochemical Performance of F-doped Li₄Ti₅O₁₂ for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* , Vol 109, Elsevier, Hal 645-650.

LAMPIRAN

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

Persamaan Stoikiometri :



Massa Atom Relatif dari masing-masing unsur :

Unsur	Massa Atom (Ar)
Li	6,941
C	12,01
O	16
Ti	47,88
I	126,9

Berat Molekul dari masing-masing unsur :

Senyawa	Molar Mass (Mr)	Koefisien
Li_2CO_3	73,89	2
TiO_2	79,88	5
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	459,16	1
CO_2	44	2
LI	133,85	1

Perhitungan massa setiap senyawa :

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

Massa $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{mol} \times \text{Mr} = 0,02 \times 73,89 = 1,477 \text{ gram}$

Massa $\text{TiO}_2 = \text{mol} \times \text{Mr} = 0,05 \times 79,88 = 3,994 \text{ gram}$

Massa LI = mol x Mr

0.01 mol => 0.01 x 133,85 = 1,3385 gram

0.015 mol => 0.015 x 133,85 = 2,00775 gram

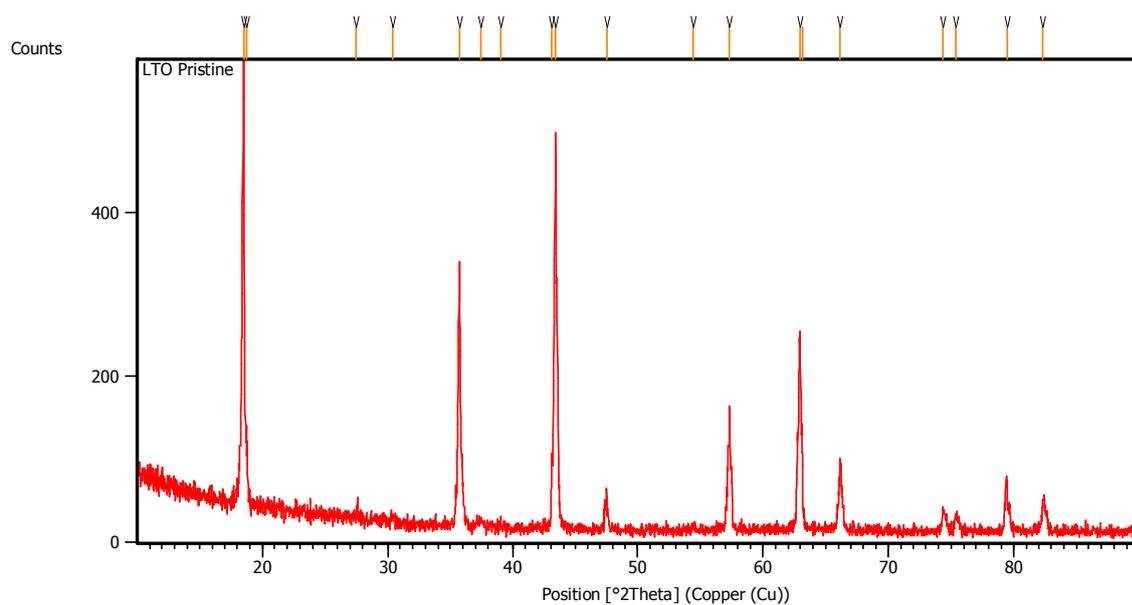
0.02 mol => 0.02 x 133,85 = 2,677 gram

2. Pengujian XRD

Data pengaturan alat yang digunakan dalam penelitian adalah sebagai berikut :

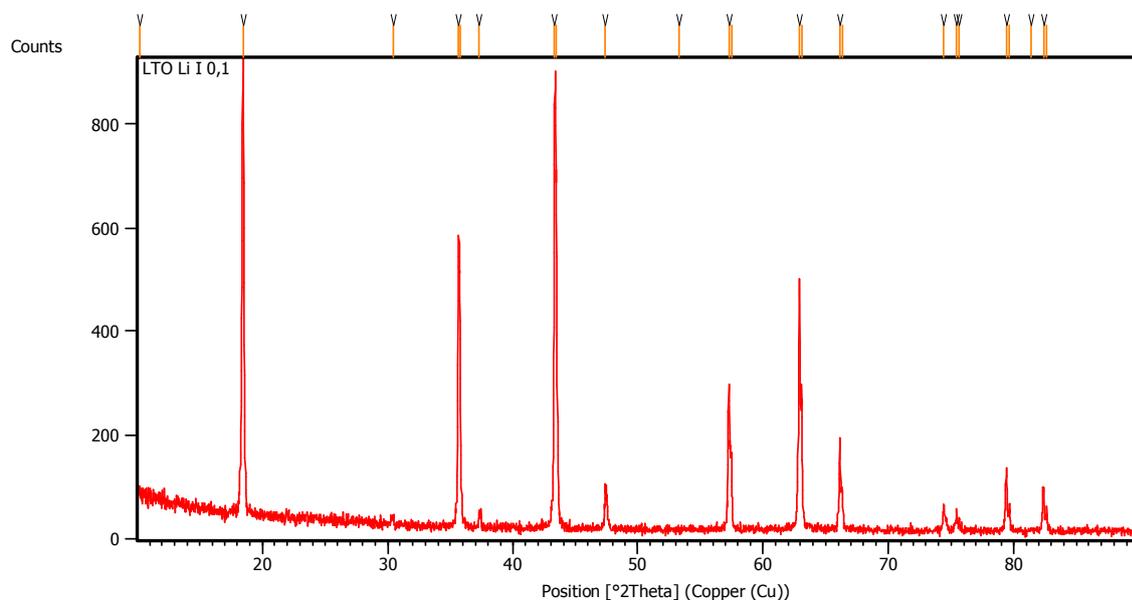
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [$^{\circ}2\theta$.]	10.0084
End Position [$^{\circ}2\theta$.]	89.9764
Step Size [$^{\circ}2\theta$.]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [$^{\circ}2\theta$.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence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

LTO Pristine



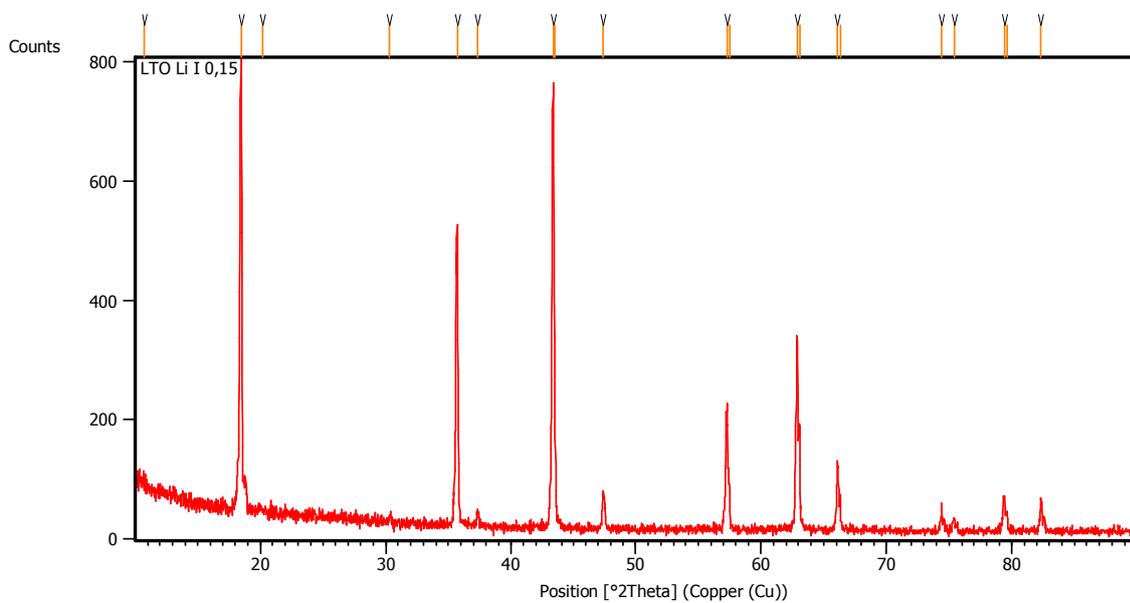
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.5012	546.10	0.1171	4.79578	100.00
18.7694	72.97	0.0669	4.72787	13.36
27.4502	6.80	0.5353	3.24929	1.24
30.3629	7.50	0.3346	2.94389	1.37
35.7159	324.20	0.1004	2.51399	59.37
37.3836	7.94	0.4015	2.40559	1.45
39.0472	10.17	0.1673	2.30685	1.86
43.0822	83.58	0.0612	2.09794	15.30
43.3892	457.50	0.1004	2.08554	83.78
47.5184	46.59	0.0612	1.91192	8.53
54.4773	4.26	0.8029	1.68438	0.78
57.3201	150.99	0.0612	1.60609	27.65
62.9674	230.21	0.1224	1.47495	42.16
63.1516	90.50	0.1224	1.47474	16.57
66.1632	84.30	0.2448	1.41124	15.44
74.3585	25.40	0.2040	1.27467	4.65
75.3807	16.89	0.2040	1.25991	3.09
79.4677	52.07	0.1428	1.20506	9.54
82.3481	39.71	0.2448	1.17005	7.27

LTO 0.1 LI



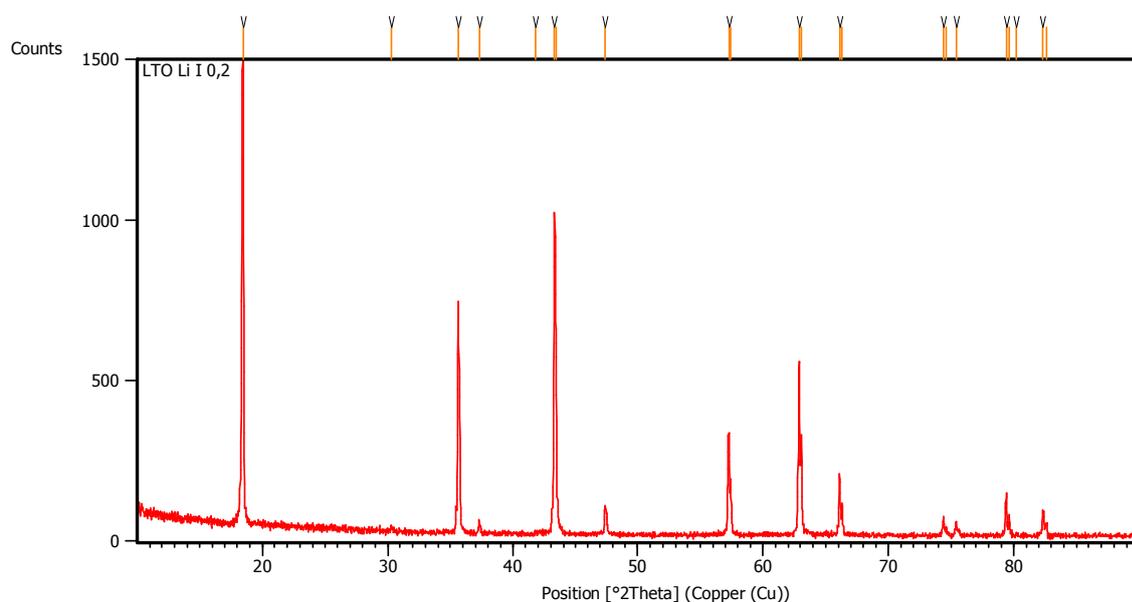
Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
10.2461	11.68	0.4015	8.63359	1.32
18.4535	881.45	0.1506	4.80808	100.00
30.4567	11.20	0.2007	2.93504	1.27
35.6575	516.87	0.1428	2.51589	58.64
35.7673	388.03	0.0816	2.51465	44.02
37.3000	30.12	0.1224	2.40879	3.42
43.3169	835.36	0.1020	2.08712	94.77
43.4539	572.77	0.1020	2.08603	64.98
47.4469	81.15	0.2448	1.91463	9.21
53.2920	0.87	0.2448	1.71759	0.10
57.2819	281.10	0.1020	1.60707	31.89
57.4672	130.50	0.0816	1.60631	14.80
62.9039	470.49	0.1224	1.47628	53.38
63.0885	237.67	0.1020	1.47606	26.96
66.1410	176.77	0.1020	1.41166	20.05
66.3392	72.74	0.1428	1.41142	8.25
74.4257	50.73	0.1020	1.27369	5.75
75.4283	41.72	0.0612	1.25923	4.73
75.6435	23.22	0.1224	1.25618	2.63
79.3912	110.91	0.1224	1.20603	12.58
79.6263	51.47	0.1020	1.20604	5.84
81.3921	5.42	0.4896	1.18136	0.61
82.3613	84.12	0.1020	1.16989	9.54
82.6082	41.39	0.1224	1.16992	4.70

LTO 0.15 LI



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
10.7520	21.27	0.9368	8.22852	2.85
18.4710	741.85	0.1506	4.80355	99.37
20.1430	3.52	0.5353	4.40844	0.47
30.2988	10.17	0.4015	2.94998	1.36
35.7073	464.13	0.1171	2.51458	62.17
37.3268	24.96	0.1338	2.40912	3.34
43.3391	746.59	0.1224	2.08610	100.00
43.4759	288.67	0.0612	2.08502	38.66
47.4022	55.25	0.2856	1.91633	7.40
57.2825	212.01	0.1224	1.60705	28.40
57.4723	73.00	0.1020	1.60618	9.78
62.8960	314.04	0.1428	1.47645	42.06
63.0793	161.43	0.0816	1.47626	21.62
66.1134	116.12	0.1224	1.41218	15.55
66.3335	59.06	0.0816	1.41152	7.91
74.3961	50.83	0.0612	1.27412	6.81
75.3850	23.10	0.1632	1.25984	3.09
79.4074	59.47	0.1020	1.20582	7.97
79.6192	30.80	0.1224	1.20613	4.13
82.3318	54.85	0.1428	1.17024	7.35

LTO 0.2 LI



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.4401	1448.90	0.1171	4.81153	100.00
30.3091	14.35	0.1004	2.94899	0.99
35.6346	708.04	0.0836	2.51954	48.87
37.3195	26.70	0.1338	2.40957	1.84
41.8286	6.28	0.1171	2.15966	0.43
43.3019	1001.80	0.1020	2.08781	69.14
43.4283	561.06	0.0612	2.08720	38.72
47.4082	84.46	0.1428	1.91610	5.83
57.2594	318.43	0.1020	1.60765	21.98
57.4221	148.28	0.1020	1.60746	10.23
62.8733	535.93	0.1020	1.47693	36.99
63.0625	288.86	0.0612	1.47661	19.94
66.1222	173.28	0.1428	1.41201	11.96
66.3000	97.87	0.1020	1.41216	6.75
74.3852	60.51	0.1020	1.27428	4.18
74.6232	26.52	0.1224	1.27397	1.83
75.3878	44.61	0.1428	1.25981	3.08
79.3946	131.61	0.1224	1.20598	9.08
79.6184	60.87	0.0816	1.20614	4.20
80.2143	6.56	0.2040	1.19571	0.45
82.3393	81.57	0.1224	1.17015	5.63
82.6141	41.45	0.1428	1.16985	2.86

3. Perhitungan Parameter Kisi

LTO Pristine

Peak	2 Θ	Sin ² Θ	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{3}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{4}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{8}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{11}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{12}$	hkl
1	18.5012	0.025841	0.008614	0.00646	0.00323	0.0023492	0.0021535	111
2	35.7159	0.094039	0.031346	0.02351	0.011755	0.008549	0.0078366	311
3	43.3892	0.136648	0.045549	0.034162	0.017081	0.0124225	0.0113873	400
4	47.4754	0.162047	0.054016	0.040512	0.020256	0.0147315	0.0135039	331
5	57.3211	0.230035	0.076678	0.057509	0.028754	0.0209123	0.0191696	511
6	62.9674	0.272751	0.090917	0.068188	0.034094	0.0247956	0.0227293	440
7	66.1632	0.297934	0.099311	0.074483	0.037242	0.0270849	0.0248278	531
8	74.379	0.365364	0.121788	0.091341	0.04567	0.0332149	0.030447	533
9	75.4094	0.374045	0.124682	0.093511	0.046756	0.0340041	0.0311704	622
10	79.4162	0.408163	0.136054	0.102041	0.05102	0.0371058	0.0340136	444
11	82.3481	0.433423	0.144474	0.108356	0.054178	0.0394021	0.0361186	551

$$\lambda = 1,5406, A = 0,08614$$

$$\frac{\lambda^2}{2a^2} = A \quad a = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}} = \frac{1,5406}{2\sqrt{0,08614}} = 8,299687 \text{ \AA}$$

LTO 0.1 LI

Peak	2 Θ	Sin ² Θ	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{3}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{4}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{8}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{11}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{12}$	hkl
1	18.4535	0.02571	0.00857	0.006427	0.003214	0.0023372	0.0021425	111
2	35.6575	0.093742	0.031247	0.023435	0.011718	0.008522	0.0078118	311
3	43.3169	0.136215	0.045405	0.034054	0.017027	0.0123832	0.0113512	400
4	47.4469	0.161863	0.053954	0.040466	0.020233	0.0147149	0.0134886	331
5	57.2819	0.229747	0.076582	0.057437	0.028718	0.0208861	0.0191456	511
6	62.9039	0.272258	0.090753	0.068064	0.034032	0.0247507	0.0226882	440
7	66.141	0.297756	0.099252	0.074439	0.03722	0.0270688	0.024813	531
8	74.4055	0.365586	0.121862	0.091397	0.045698	0.0332351	0.0304655	533
9	75.3742	0.373747	0.124582	0.093437	0.046718	0.033977	0.0311456	622
10	79.3912	0.407949	0.135983	0.101987	0.050994	0.0370863	0.0339957	444
11	82.3613	0.433537	0.144512	0.108384	0.054192	0.0394125	0.0361281	551

$$\lambda = 1,5406, A = 0,00857$$

$$\frac{\lambda^2}{2a^2} = A \quad a = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}} = \frac{1,5406}{2\sqrt{0,00857}} = 8,320954 \text{ \AA}$$

LTO 0.15 LI

Peak	2 Θ	Sin ² Θ	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{3}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{4}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{8}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{11}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{12}$	hkl
1	18.471	0.025758	0.008586	0.006439	0.00322	0.0023416	0.0021465	111
2	35.7073	0.093995	0.031332	0.023499	0.011749	0.008545	0.007833	311
3	43.3391	0.136348	0.045449	0.034087	0.017043	0.0123952	0.0113623	400
4	47.4022	0.161576	0.053859	0.040394	0.020197	0.0146887	0.0134647	331
5	57.2825	0.229751	0.076584	0.057438	0.028719	0.0208865	0.0191459	511
6	62.896	0.272196	0.090732	0.068049	0.034025	0.0247451	0.022683	440
7	66.1074	0.297488	0.099163	0.074372	0.037186	0.0270444	0.0247907	531
8	74.3797	0.365369	0.12179	0.091342	0.045671	0.0332154	0.0304475	533
9	75.3582	0.373612	0.124537	0.093403	0.046702	0.0339648	0.0311344	622
10	79.3802	0.407854	0.135951	0.101964	0.050982	0.0370777	0.0339879	444
11	82.3423	0.433373	0.144458	0.108343	0.054172	0.0393975	0.0361144	551

$$\lambda = 1,5406, A = 0,008586$$

$$\frac{\lambda^2}{2a^2} = A \quad a = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}} = \frac{1,5406}{2\sqrt{0,008586}} = 8,313139 \text{ \AA}$$

LTO 0.2 LI

Peak	2 Θ	Sin ² Θ	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{3}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{4}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{8}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{11}$	$\frac{\text{Sin}2\Theta}{12}$	hkl
1	9.22005	0.025673	0.008558	0.006418	0.003209	0.0023339	0.0021394	111
2	17.8173	0.093625	0.031208	0.023406	0.011703	0.0085114	0.0078021	311
3	21.65095	0.136125	0.045375	0.034031	0.017016	0.012375	0.0113437	400
4	23.7041	0.161615	0.053872	0.040404	0.020202	0.0146922	0.0134679	331
5	28.6297	0.229582	0.076527	0.057395	0.028698	0.0208711	0.0191318	511
6	31.43665	0.27202	0.090673	0.068005	0.034003	0.0247291	0.0226683	440
7	33.0611	0.297606	0.099202	0.074402	0.037201	0.0270551	0.0248005	531
8	37.1953	0.365461	0.12182	0.091365	0.045683	0.0332237	0.0304551	533
9	37.6939	0.373862	0.124621	0.093466	0.046733	0.0339875	0.0311552	622
10	39.6973	0.407978	0.135993	0.101995	0.050997	0.0370889	0.0339982	444
11	41.16965	0.433347	0.144449	0.108337	0.054168	0.0393952	0.0361122	551

$$\lambda = 1,5406, A = 0,008558$$

$$\frac{\lambda^2}{2a^2} = A \quad a = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}} = \frac{1,5406}{2\sqrt{0,008558}} = 8,326948 \text{ \AA}$$

4. Perhitungan Ukuran Kristal

LTO Pristine

$$k=0,9, \lambda=1.5418, \beta=0,160033, 2\Theta=18,5012, \Theta=9,2506$$

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0,9 \times 1,5418}{0,160033 \times \cos(9,2506)} = 0,870434 \text{ nm}$$

LTO 0.1 LI

$$k=0,9, \lambda=1.5418, \beta=0,160033, 2\Theta=18,4535, \Theta=9,22675$$

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0,9 \times 1,5418}{0,160033 \times \cos(9,22675)} = 0,872622 \text{ nm}$$

LTO 0.15 LI

$$k=0,9, \lambda=1.5418, \beta=0,160033, 2\Theta=18,471, \Theta=9,2355$$

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0,9 \times 1,5418}{0,160033 \times \cos(9,2355)} = 0,871822 \text{ nm}$$

LTO 0.2 LI

$$k=0,9, \lambda=1.5418, \beta=0,160033, 2\Theta=18,4401, \Theta=9,22005$$

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0,9 \times 1,5418}{0,160033 \times \cos(9,22005)} = 0,873238 \text{ nm}$$

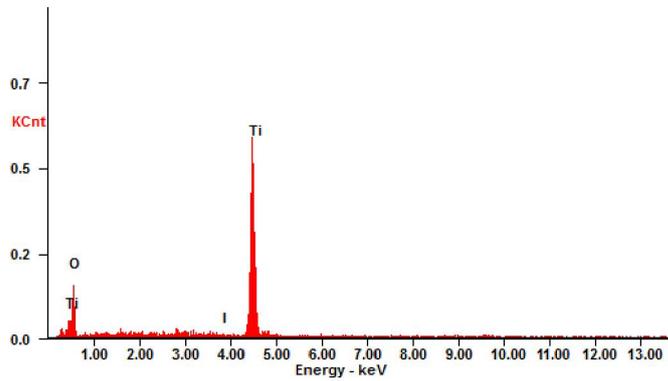
JCPDS No.49-0207

$$k=0,9, \lambda=1.5418, \beta=0,160033, 2\Theta=18,331, \Theta=9,1655$$

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0,9 \times 1,5418}{0,160033 \times \cos(9,1655)} = 0,878302 \text{ nm}$$

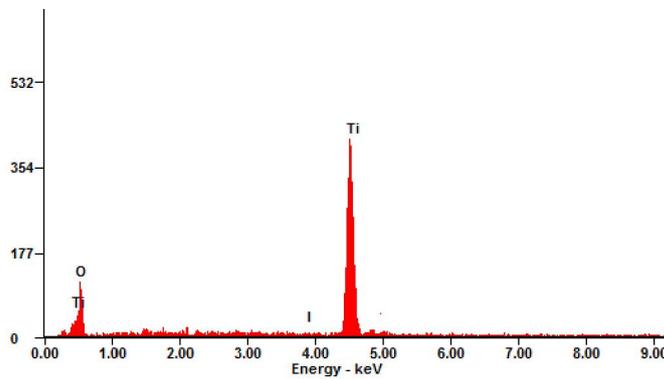
5. Pengujian EDX

LTO 0.1 LI



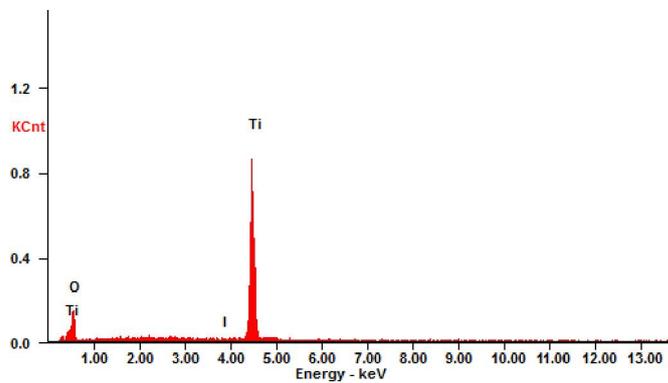
Element	Wt%	At%
-OK	38.63	65.56
-IL	01.00	00.21
-TiK	60.38	34.23
Matrix	Correction	ZAF

LTO 0.15 LI



Element	Wt%	At%
-OK	36.09	63.09
-IL	01.11	00.24
-TiK	62.80	36.66
Matrix	Correction	ZAF

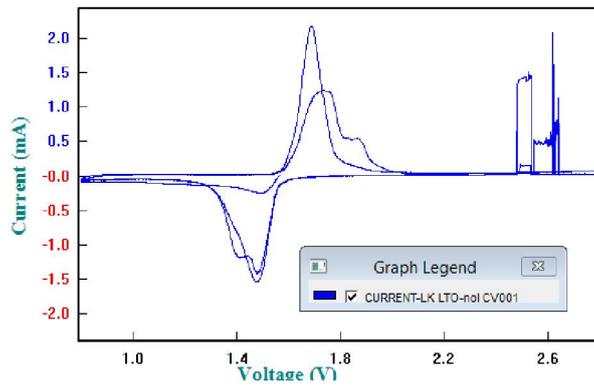
LTO 0.2 LI



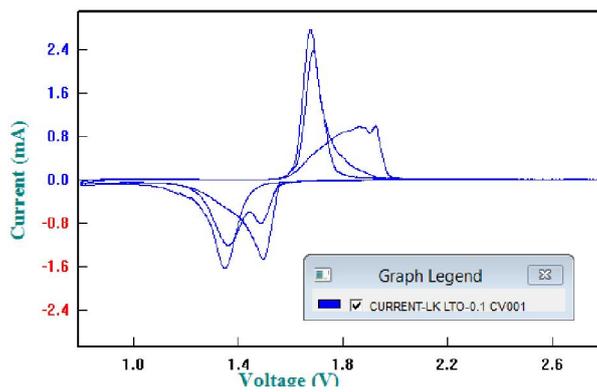
Element	Wt%	At%
-OK	34.07	61.05
-IL	01.37	00.31
-TiK	64.56	38.64
Matrix	Correction	ZAF

6. Pengujian CV

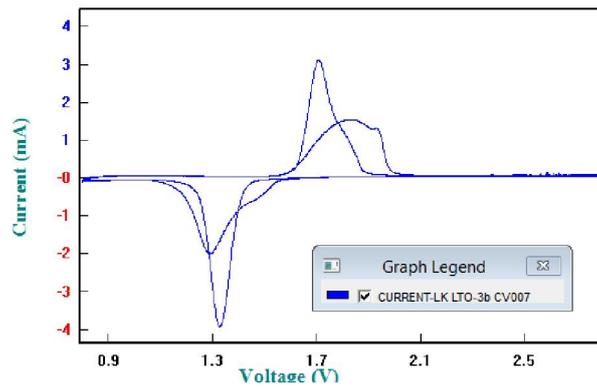
LTO Pristine



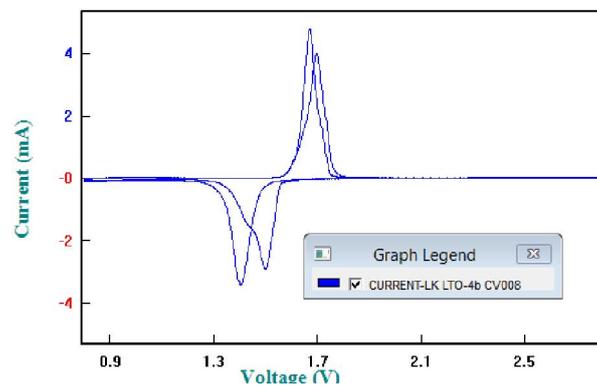
LTO 0.1 LI



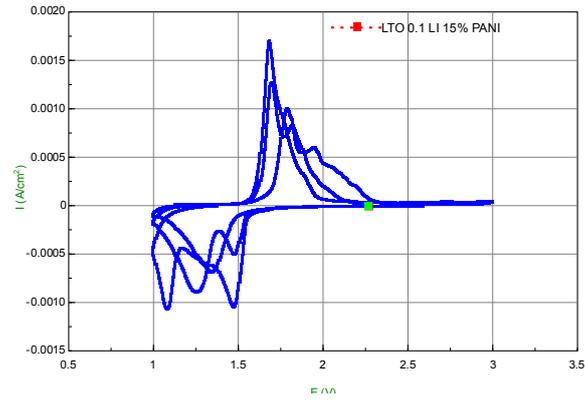
LTO 0.15 LI



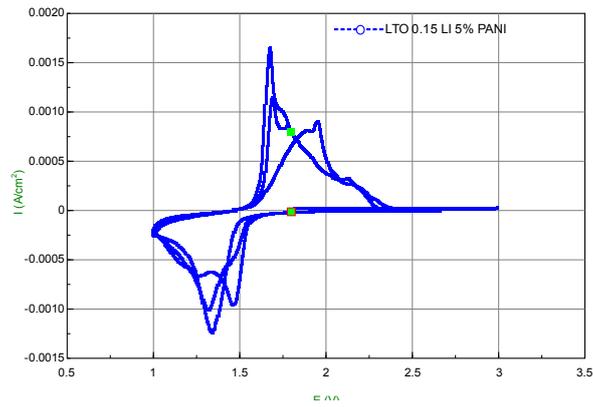
LTO 0.2 LI



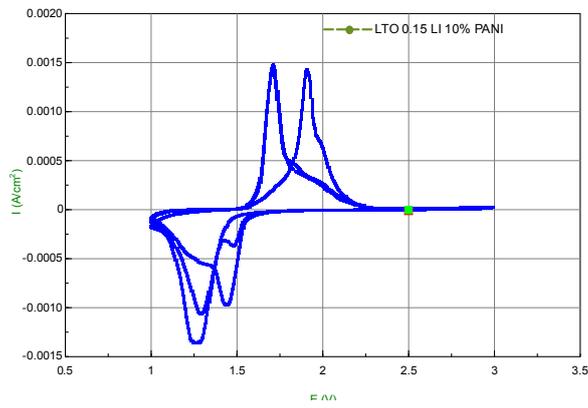
LTO 0.1 LI 15% PANI



LTO 0.15 LI 5% PANI

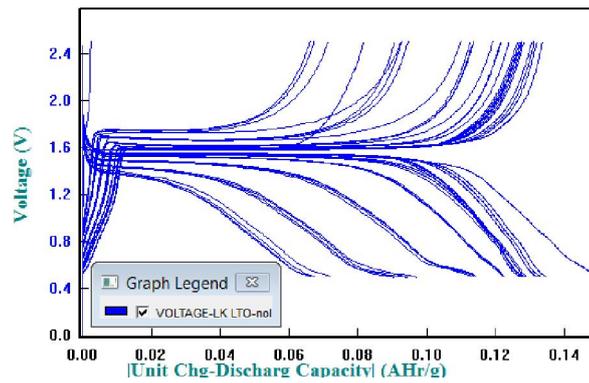


LTO 0.15 LI 10% PANI

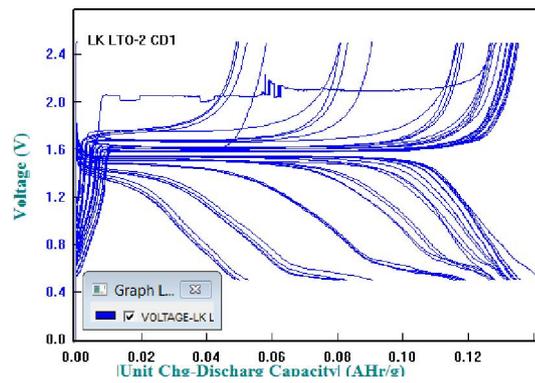


7. Pengujian CD

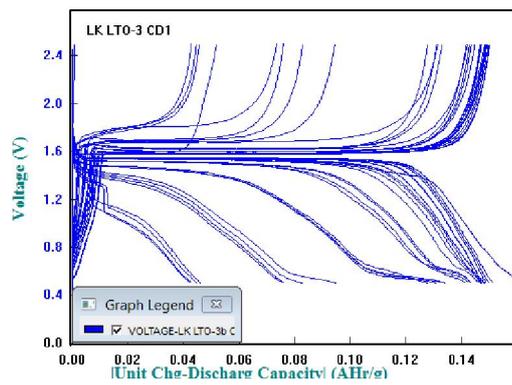
LTO Pristine



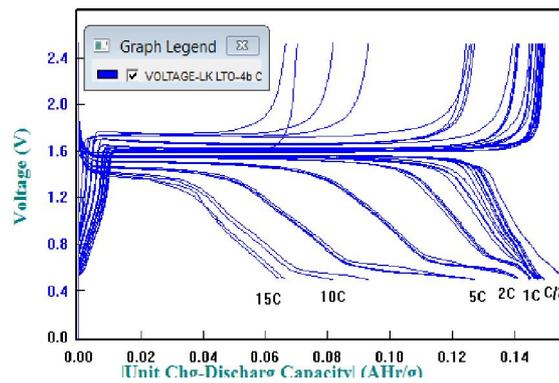
LTO 0.1 LI



LTO 0.15 LI

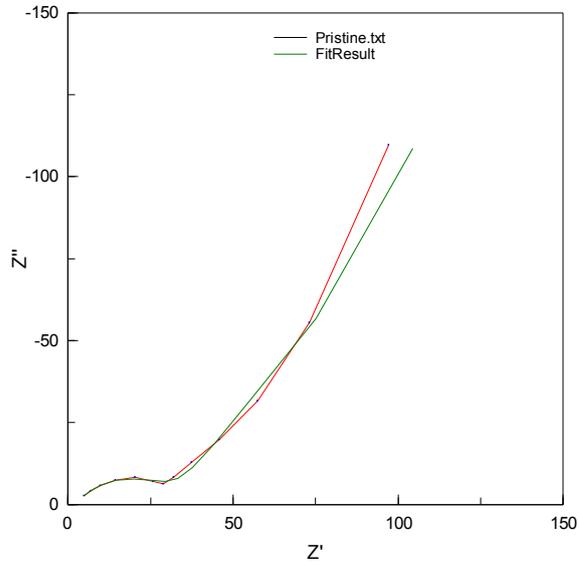


LTO 0.2 LI

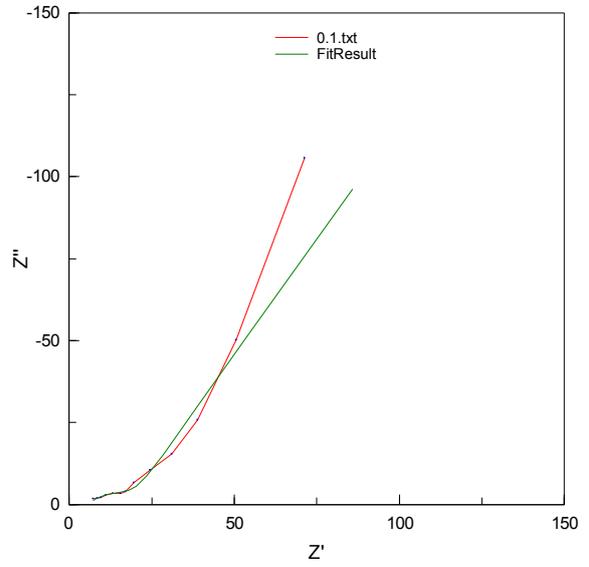


8. Pengujian EIS

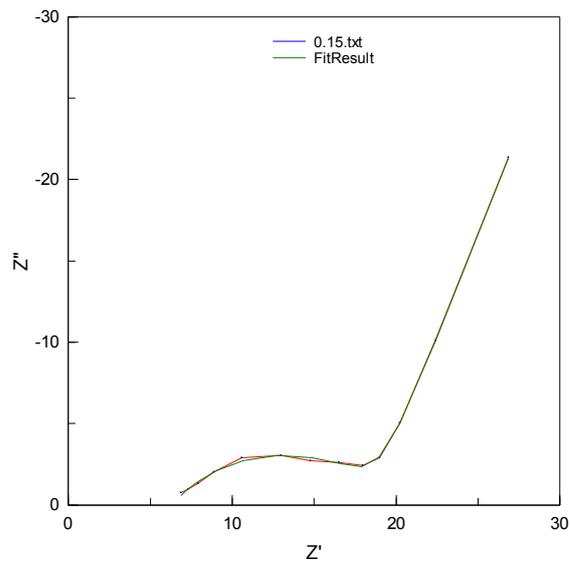
LTO Pristine



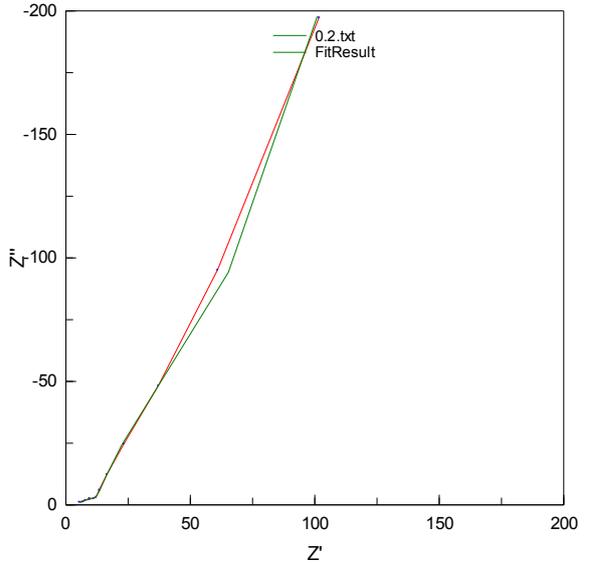
LTO 0.1 LI



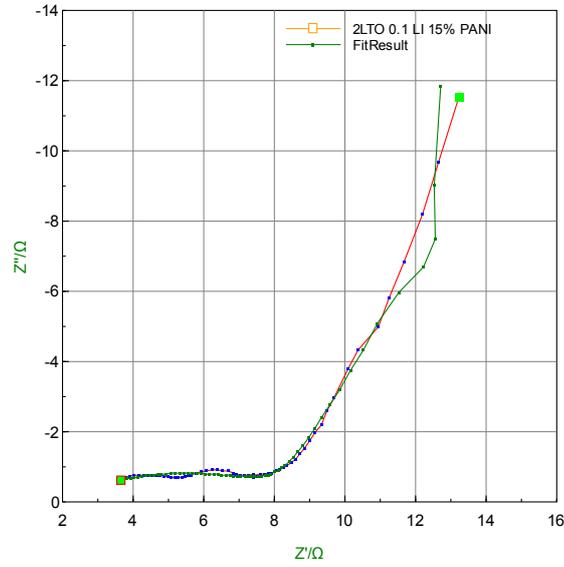
LTO 0.15 LI



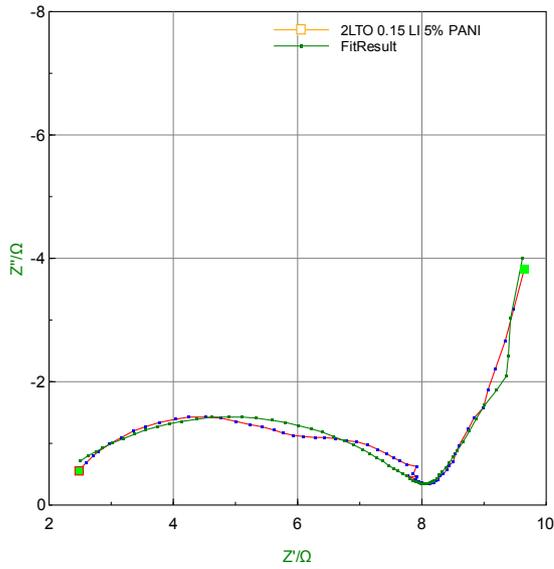
LTO 0.2 LI



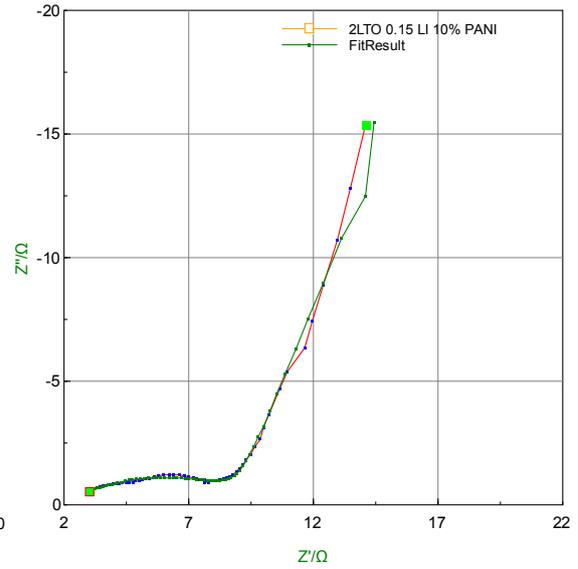
LTO 0.1 LI 15% PANI



LTO 0.15 LI 5% PANI

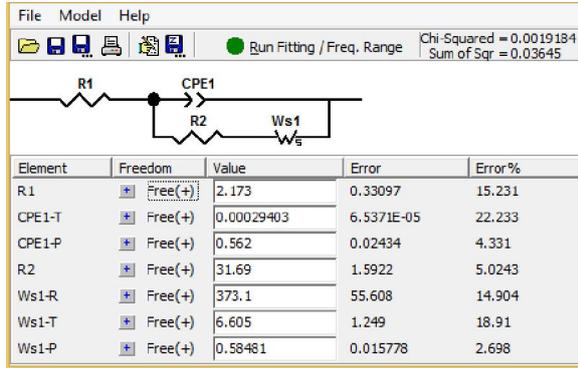


LTO 0.15 LI 10% PANI

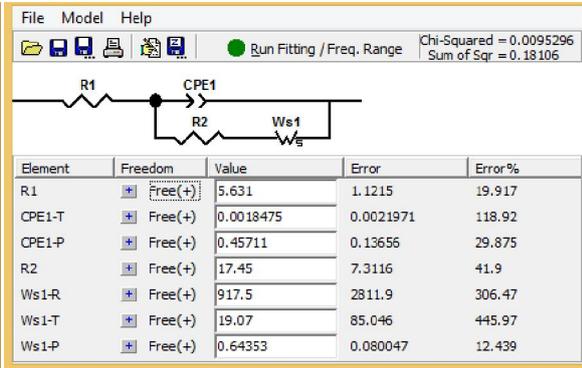


9. Fitting Hasil Nquist Plot

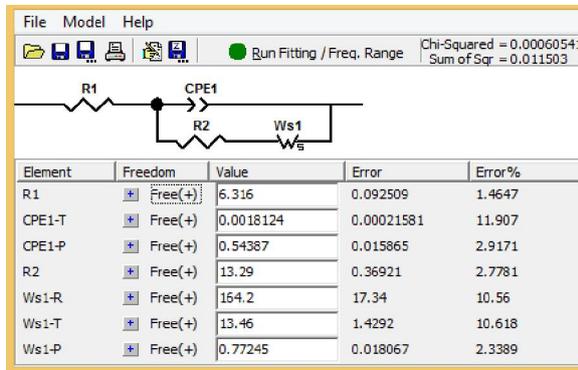
LTO Pristine



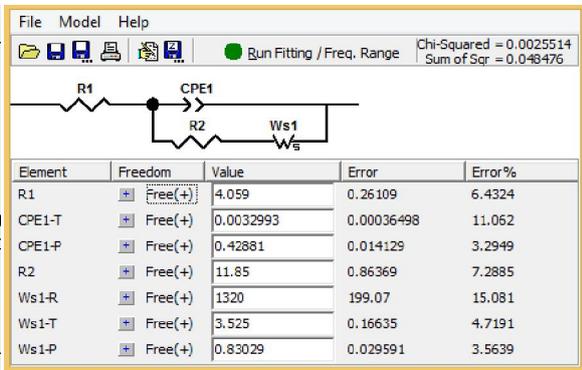
LTO 0.1 LI



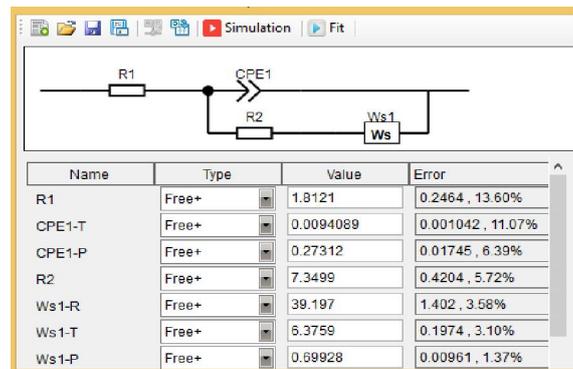
LTO 0.15 LI



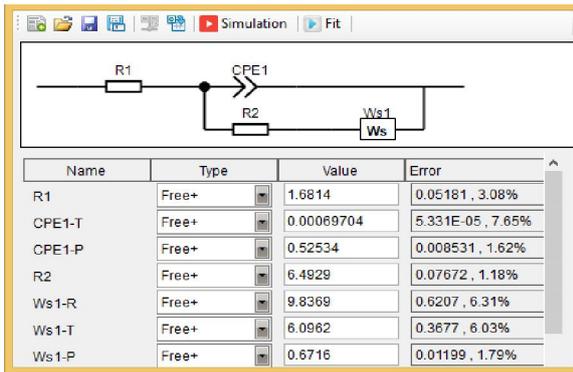
LTO 0.2 LI




LTO 0.1 LI 15% PANI



LTO 0.15 LI 5% PANI



LTO 0.15 LI 10% PANI



BIOGRAFI PENULIS



Rachmad Sulaksono Prabowo lahir di Balikpapan, pada tanggal 17 Januari 1996. Penulis merupakan anak ke dua dari dua bersaudara. Pendidikan formal yang pernah ditempuh oleh penulis yaitu SD Negeri 001 Balikpapan Utara, kemudian melanjutkan di SMP Negeri 1 Balikpapan dan SMA Negeri 1 Balikpapan. Setelah selesai dari pendidikan dasar hingga menengah, penulis melanjutkan studi ke Institut Teknologi Kalimantan pada tahun 2015. Selama proses studi di perguruan tinggi, penulis aktif mengikuti organisasi kampus dengan bergabung dalam Lembaga Dakwah Kampus Al-Fatih. Penulis menjadi Ketua Umum dalam organisasi tersebut pada tahun 2018. Penulis kemudian melanjutkan studi program magister pascasarjana S2 di Departemen Teknik Material Institut Teknologi Sepuluh Nopember pada tahun 2019 periode semester genap. Penulis melakukan penelitian tesis dengan topik baterai ion litium dibawah bimbingan Lukman Noerochim, S.T., M.Sc. Eng., Ph.D. dan Dr. Widyastuti, S.Si., M.Si, yang berjudul "Penambahan Iodin dan Pelapisan Polianilin Pada Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Dengan Metode Penggilingan Sederhana Untuk Meningkatkan Performa Baterai Ion Litium".

Rachmad Sulaksono Prabowo
rachmadprabowo4@gmail.com
+62 877 0478 1252