



TESIS - SF185401

**EFEK SUHU KALSINASI PADA PEMBENTUKAN FASA NaFePO_4
DAN KARAKTERISASINYA SEBAGAI ELEKTRODA BATERAI ION
Na**

RIMA FEISY AZMI
NRP 6001201018

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Darminto
Fahmi Astuti, M.Si, Ph.D

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL MAJU
DEPARTEMEN FISIKA
FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2022



TESIS - SF185401

**EFEK SUHU KALSINASI PADA PEMBENTUKAN FASA NaFePO_4
DAN KARAKTERISASINYA SEBAGAI ELEKTRODA BATERAI ION
Na**

**RIMA FEISY AZMI
NRP 6001201018**

**DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Darminto
Fahmi Astuti, M.Si, Ph.D**

**PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL MAJU
DEPARTEMEN FISIKA
FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2022**

Halaman ini sengaja dikosongkan



THESIS - SF185401

**THE EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON FORMATION
OF NaFePO₄ PHASE AND ITS CHARACTERIZATION AS
ELECTRODE OF Na ION BATTERY**

RIMA FEISY AZMI
NRP 6001201018

ADVISOR
Prof. Dr. Darminto
Fahmi Astuti, M.Si, Ph.D

MASTERS PROGRAM
Field of Advance Material Physics
DEPARTMENT OF PHYSICS
FACULTY OF SCIENCE AND DATA ANALYTICS
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2022

Halaman ini sengaja dikosongkan

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Magister Sains (M.Si.)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Rima Feisy Azmi

NRP: 6001201018

Tanggal Ujian: 19 Januari 2022

Periode Wisuda: Maret 2022

Disetujui oleh:

Pembimbing:

1. Prof. Dr. Darminto
NIP: 196003031987001 1 002
2. Fahmi Astuti, M.Si., Ph.D.
NIP: 1990201812014



Penguji:

3. Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.
NIP: 19821020 200812 1 003
4. Dr. Sri Yani Purwaningsih, M.Si.
NIP: 19751008 199903 2 001
5. Prof. Agus Purwanto, D.Sc.
NIP: 19640811 199002 1 001



Kepala Departemen Fisika
Fakultas Sains dan Analitika Data



Dr. Gatut Yudoyono, M.T.

NIP: 19640616 198903 1 004

Halaman ini sengaja dikosongkan.

**EFEK SUHU KALSINASI PADA PEMBENTUKAN FASA
NaFePO₄ DAN KARAKTERISASINYA SEBAGAI
ELEKTRODA BATERAI ION Na**

Nama : RIMA FEISY AZMI
NRP : 6001201018
Departemen/Fakultas : Fisika/Sains dan Analitika Data ITS
Pembimbing : Prof. Dr. Darminto
Fahmi Astuti, M.Si., Ph.D

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis performa elektrokimia material katoda NaFePO₄ akibat variasi suhu kalsinasi. Sintesis dilakukan dengan menggunakan metode *sol-gel*. Analisis *X-Ray Diffractometer* (XRD) menunjukkan fasa *maricite* NaFePO₄ yang diikuti oleh munculnya fasa Na₃Fe₂(PO₄)₃ sebagai fasa sekunder. Fasa *maricite* NaFePO₄ tertinggi dimiliki oleh sampel dengan suhu kalsinasi 650°C sebesar 82,1%. Pengamatan morfologi menggunakan SEM-EDX menunjukkan bentuk seperti terumbu karang dengan persebaran partikel merata dan tidak ditemukan unsur pengotor yang tidak diinginkan. Analisis pengujian CV didapatkan nilai kapasitansi spesifik dari masing-masing sampel. Nilai kapasitansi tertinggi dimiliki oleh sampel dengan suhu kalsinasi 650 °C sebesar 8,8x10⁻⁰⁴ F/g. Pengujian EIS dilakukan untuk mengukur konduktivitas katoda baterai NaFePO₄. Berdasarkan hasil analisis EIS diperoleh nilai konduktivitas listrik tertinggi dimiliki pada sampel dengan variasi suhu kalsinasi 550 °C senilai 4,7x10⁻⁰³ Scm⁻¹. Konduktivitas ionik tertinggi dimiliki oleh sampel yang dikalsinasi pada suhu 550°C dengan nilai 5,9x10⁻⁰³ Scm⁻¹. Difusi ion tertinggi dimiliki oleh sampel yang dikalsinasi pada suhu 650 °C sebesar 2,3x10⁻¹⁰ cm²s⁻¹. Pada penelitian ini menyimpulkan bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi mengakibatkan difusi ion Na⁺ semakin meningkat dan semakin tinggi suhu kalsinasi mengakibatkan difusi ion Na⁺ semakin meningkat.

Kata kunci: de-interkalasi, interkalasi, katoda baterai, NaFePO₄.

Halaman ini sengaja dikosongkan

**THE EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON FORMATION
NaFePO₄ PHASE AND ITS CHARACTERIZATION AS ELECTRODE OF
Na ION BATTERY**

Name : RIMA FEISY AZMI
Student Identity Number : 6001201018
Department/Faculty : Physics/Science and Data Analytics
Advisor : Prof. Dr. Darminto
Fahmi Astuti, M.Si., Ph.D

ABSTRACT

This research aims to analyze the electrochemical performance of NaFePO₄ cathode material due to variations in calcination temperature. The synthesis of samples is done using the sol-gel method. The X-ray diffractometer (XRD) analysis shows the maricite phase of NaFePO₄ followed by the presence of the Na₃Fe₂(PO₄)₃ phase as a secondary phase. The highest phase of NaFePO₄ maricite of 82.1% was achieved by the sample with the calcination temperature of 650°C. Morphological observations using SEM-EDX show the coral reef-like shaped particles with homogeneous distribution. Based on the results of the EDX analysis, no unwanted impurities were found. The CV testing has not indicated at the peak of reduction and oxidation in the sample, while instead obtained specific capacitance values from each sample. The highest capacitance was obtained by the sample with a calcination temperature of 650°C of 8.8x10⁻⁴ F/g. The EIS testing was conducted to measure the cathode conductivity of NaFePO₄ batteries. The results of the analysis showed the highest electrical conductivity of 4.7x10⁻³ Scm⁻¹ and the highest ionic conductivity of 5.9x10⁻³ Scm⁻¹ were achieved by the sample calcined at 550°C. Meanwhile, the highest ion diffusion of 2.3x10⁻¹⁰ cm²s⁻¹ is belonging to the sample calcined at a temperature of 650°C.

Keywords: battery cathode, de-intercalation, intercalation, NaFePO₄

Halaman ini sengaja dikosongkan.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang senantiasa melimpahkan berkah, rahmat serta hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan Laporan Tesis yang berjudul **“EFEK SUHU KALSINASI PADA PEMBENTUKAN FASA NaFePO₄ DAN KARAKTERISASINYA SEBAGAI ELEKTRODA BATERAI ION Na”**. Tidak lupa sholawat serta salam kepada junjungan Nabi Muhammad SAW sebagai tauladan yang baik bagi umat manusia. Laporan Tesis ini penulis susun sebagai syarat wajib akademis untuk memperoleh gelar Magister (M.Si) di Departemen Fisika Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Dengan menyusun tulisan ini diharapkan dapat membantu mahasiswa maupun warga Indonesia lainnya untuk selalu berinovasi. Penulis menyadari bahwa penulisan Tesis ini tidak akan tersusun dengan baik tanpa adanya bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Prof. Dr. Darminto sebagai dosen pembimbing I yang sekaligus merangkap sebagai dosen wali penulis yang selalu memberi dan bersedia meluangkan waktunya untuk membimbing, memberi ilmu pengetahuan, wawasan, berbagi pengalaman dan masukan hingga Tesis ini dapat terselesaikan dengan baik dan tepat waktu.
2. Ibu Fahmi Astuti, M.Si, Ph.D selaku dosen pembimbing II yang bersedia meluangkan waktu untuk memberikan masukan dan bimbingan hingga Tesis ini terselesaikan.
3. Segenap Dosen, Laboran, dan Admin Jurusan Fisika ITS yang senantiasa memberikan ilmu pengetahuan yang sangat berharga.
4. Kedua orang tua, Bapak Zainal Arifin dan Ibu Cholifatun Amiliya, serta kakak penulis, Rana Fara Azmi yang telah memberikan semua hal terbaik bagi penulis, terutama dukungan moril maupun materiil untuk dapat menyelesaikan Tugas Akhir ini.
5. Teman-teman tim riset NaFePO₄ sebagai teman diskusi terkait penelitian dan menemani dalam proses pengerjaan Tesis ini.

6. Teman-teman Laboratorium Material Maju Fisika ITS yang luar biasa dalam menemani dan menjadi teman berdiskusi mengenai hal apapun.
7. Semua pihak yang secara langsung maupun tidak langsung memberikan dukungan dalam perkuliahan dan penulisan Tesis ini.

Penulis menyadari dalam penyusunan laporan ini masih jauh dari kesempurnaan. Mohon kritik dan saran pembaca guna menyempurnakan laporan ini. Akhir kata semoga laporan Tesis ini bermanfaat bagi semua pihak.

Surabaya, Januari 2022

Penulis
rimafeisy97@gmail.com

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
TITTLE PAGE.....	iii
LEMBAR PENGESAHAN TESIS.....	v
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	ix
KATA PENGANTAR.....	xi
DAFTAR ISI.....	xiii
DAFTAR TABEL	xv
DAFTAR GAMBAR.....	xvii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Manfaat penelitian	5
1.5 Batasan Masalah.....	5
1.6 Sistematika Laporan	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Baterai Ion Natrium.....	7
2.2 Material Katoda Natrium Ferro Phosphate (NFP)	11
2.3 Metode Sol Gel.....	15
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	17
3.1 Alat dan bahan.....	17
3.1.1Alat.....	17
3.1.2Bahan.....	17
3.2 Prosedur Penelitian.....	17
3.2.1 Tahap Preparasi Sampel	17
3.2.2 Tahap Sintesis	18
3.3 Preparasi Pengujian Elektrokimia	19
3.3.1 Alat.....	19
3.3.2 Bahan.....	19

3.3.3 Langkah Kerja	19
3.4 Tahap Karakterisasi Material	19
3.4.1 X-Ray Diffraction (XRD)	19
3.4.2 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM-EDX).....	20
3.5 Tahap Karakterisasi Elektrokimia.....	21
3.5.1 <i>Cyclic Voltametry</i> (CV).....	21
3.5.2 <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS).....	23
3.6 Flowchart Penelitian	26
3.6.1 Diagram Alir Karakterisasi Material	26
3.6.2 Diagram Alir Pengujian Elektrokimia	28
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	29
4.1 Karakterisasi Struktur dan Morfologi.....	29
4.1.1 Analisis Struktur <i>X-Ray Diffractometer</i>	29
4.1.2 Analisis SEM-EDX	30
4.2 Karakterisasi Elektrokimia	34
4.2.1 Analisis <i>Cyclic Voltammetry</i> (CV).....	34
4.2.2 Analisis <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (EIS).....	38
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	45
5.1 Kesimpulan	45
5.2 Saran	45
DAFTAR PUSTAKA	47
LAMPIRAN A	53
LAMPIRAN B	55
LAMPIRAN C.....	61
LAMPIRAN D.....	63
BIOGRAFI PENULIS.....	65

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Perbandingan Parameter Unsur Natrium dan Litium.....	7
Tabel 2.2 Perbandingan Baterai Ion Li dan Ion Na.....	8
Tabel 2.3 Perbandingan Sifat Elektrokimia Material Katoda Baterai Ion Na.....	11
Tabel 3.1 Volume Pelarut dan Massa Bahan Baku NaFePO ₄	18
Tabel 4.1 Persentase Fasa Pada Sampel.....	30
Tabel 4.2 Ukuran Partikel Rata-rata Sampel NaFePO ₄	32
Tabel 4.3 Presentase Keberadaan Unsur Pada Masing-Masing Sampel NaFePO ₄ Berdasarkan Pengujian EDX.....	33
Tabel 4.4 Hasil Perhitungan Kapasitansi Spesifik.....	37
Tabel 4.5 Nilai Koefisien Difusi Ion Na ⁺ , Konduktivitas Listrik, dan Koefisien Ionik Sampel NaFePO ₄	41

Halaman ini sengaja dikosongkan.

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Mekanisme Pengisian dan Pengosongan Pada Baterai Ion Natrium....	10
Gambar 2.2 Struktur Kristal (a) <i>Maricite</i> NaFePO ₄ (b) <i>Olivine</i> LiFePO ₄ (c) <i>Olivine</i> NaFePO ₄	13
Gambar 2.3 Struktur Kristal (a) LiFePO ₄ (b) FePO ₄	14
Gambar 2.4 Skema Metode Sol-Gel.....	15
Gambar 3.1 Instrumen XRD.....	20
Gambar 3.2 Instrumen SEM-EDX.....	21
Gambar 3.3 Kurva <i>Cyclic Voltammetry</i> Katoda Baterai Ion Natrium Berdasarkan Referensi.....	22
Gambar 3.4 <i>Nyquist Plot</i> Pengujian EIS.....	25
Gambar 3.5 Alat CorrTest.....	26
Gambar 3.6 Diagram Alir Karakterisasi Material.....	27
Gambar 3.7 Diagram Alir Pengujian Elektrokimia.....	28
Gambar 4.1 Pola XRD Dari Sampel NaFePO ₄ Dengan Variasi Suhu Kalsinasi.....	29
Gambar 4.2 Hasil Pengujian SEM Perbesaran 15000X Material Katoda NaFePO ₄ Variasi Suhu Kalsinasi.....	31
Gambar 4.3 Hasil Karakterisasi EDX Sampel NaFePO ₄ Variasi Suhu Kalsinasi.....	33
Gambar 4.4 Kurva <i>Cyclic Voltammogram</i> Hasil Pengujian CV <i>scan rate</i> 50mV/s Pada Katoda Baterai NaFePO ₄	36
Gambar 4.5 Kurva <i>Semicircle</i> Hasil Pengujian EIS Pada Baterai NaFePO ₄ Variasi Suhu Kalsinasi.....	40

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Bahan bakar fosil adalah sumber daya alam yang mengandung hidrokarbon seperti batu bara, minyak bumi, dan gas alam. Bahan bakar fosil terbentuk karena adanya proses alamiah. Bahan bakar fosil termasuk dalam jenis sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui (dalam waktu singkat). Sebab, bahan bakar fosil terbentuk dari proses endapan dan penguraian makhluk hidup yang membutuhkan waktu jutaan tahun lamanya. Itulah sebabnya penggunaan bahan bakar fosil harus dilakukan dengan bijak. Meskipun bahan bakar fosil memberi banyak manfaat untuk perekonomian, namun bahan bakar fosil dapat mengakibatkan kerusakan alam seperti hujan asam dan menipisnya lapisan ozon. Pemanfaatan bahan bakar fosil terbesar adalah pada sektor transportasi. Penggunaan bahan bakar fosil yang telah berlangsung lama, dari dulu hingga sekarang menyebabkan timbulnya masalah-masalah lingkungan. Oleh karena itu diperlukan pembangkitan energi terbarukan yang lebih ramah lingkungan.

Pada tahun 1832 Robert Anderson mengembangkan mobil roda tiga menggunakan listrik dan baterai sebagai penyimpan energinya. Seiring perkembangannya, pada abad ke-1970-an, terciptalah mobil tenaga listrik dengan kecepatan 100 km/jam. Indonesia mulai mengembangkan mobil listrik pada tahun 2013. Tahun 2019, Institut Teknologi Sepuluh Nopember pertama kali meluncurkan sepeda motor listrik GESITS. Sepeda motor listrik tersebut mengadaptasi teknologi terbaru yang lebih ramah lingkungan dengan menggunakan baterai ion lithium. Proses pengisian daya mulai nol hingga terisi penuh hanya memerlukan waktu 3 hingga 4 jam, dengan 30 menit pertama dapat menempuh jarak 10 km. Baterai tersebut memiliki kapasitas 1,44 kWh untuk 1 baterai dan motor GESITS dapat menggunakan 2 baterai sehingga dapat berjalan hingga 100 km persatu kali pengisian daya (Maskur, 2021). Salah satu kunci dari pengembangan kendaraan listrik berada pada komponen penyimpanan energinya (baterai). Baterai memiliki banyak komponen dengan masing-masing fungsinya. Katoda berperan sebagai penyimpanan ion sementara dan anoda sebagai pendonor

ion pada baterai ion, sehingga yang banyak dikembangkan dan dimodifikasi yaitu katodanya. Pemilihan material katoda baterai memiliki pengaruh penting dalam performa baterai. Material katoda harus bersifat konduktif elektronik dan konduktif ionik karena akan berhubungan dengan proses pengisian. Selain itu, katoda harus memiliki tegangan kerja yang tinggi serta kapasitas spesifik yang tinggi supaya baterai dapat bertahan lama.

Pertama kali ditemukannya baterai hingga saat ini, baterai berbasis lithium masih banyak diminati. Dipilihnya ion lithium tidak tanpa alasan, dengan karakter elektrokimianya yang dapat menawarkan kepadatan energi dan tegangan *output* terbesar dibandingkan menggunakan katoda jenis lain. Selain itu, sel baterai sekunder yang dimiliki ion lithium memiliki susunan yang terdiri dari bagian anoda, katoda, elektrolit serta separator. Baterai sekunder memiliki kemampuan untuk dipakai secara berulang-ulang dengan mekanisme penyisipan kimia pada struktur material katodanya. Baterai sekunder yang sering digunakan yaitu *Pb-acid*, Ni-Mh, NiCd, dan Li-ion. Belakangan ini baterai Na-ion juga masuk dalam jajaran baterai sekunder yang dapat digunakan (Subhan dan Prihandoko, 2017).

Sama halnya dengan baterai ion Li yang memiliki banyak jenis, baterai ion Na juga memiliki banyak jenis. Dua diantaranya yaitu *olivine* NaFePO₄ dan *maricite* NaFePO₄. *Maricite* NaFePO₄ atau yang biasa dikenal dengan *Sodium Ion Fosfat Battery* (SIB) atau Na-ion dalam penelitian ini, dipilih karena lebih memiliki kestabilan secara termodinamikanya dibandingkan dengan fasa *olivine* NaFePO₄. Pada *study* yang dilakukan oleh (Environ, 2015) *olivine* NaFePO₄ saat ini menunjukkan kinerja elektrokimia yang tidak memuaskan apabila digunakan sebagai baterai natrium-ion. Meskipun memiliki struktur fase yang sama dengan *olivine* LiFePO₄, *olivine* NaFePO₄ menunjukkan mekanisme yang berbeda dalam termodinamika dan reaksi kinetika selama penyisipan/ekstraksi ion Na. Proses transformasi fase yang terjadi pada *olivine* NaFePO₄ tidak menunjukkan komposisi yang konstan. Selain itu, kesenjangan potensial redoks *olivine* NaFePO₄ jauh lebih besar, yaitu 3 hingga 4 kali dari yang ada dimiliki oleh *olivine* LiFePO₄ sehingga dapat mengkonfirmasi bahwa mekanisme penyisipan ion natrium yang kurang baik. Sedangkan, *maricite* NaFePO₄ lebih stabil secara termodinamika. Dalam kerangka *maricite* NaFePO₄, ion Na⁺ dan Fe²⁺ menempati situs M2 dan M1 (*edge-sharing*

FeO₆-FeO₆ unit), yang merupakan kebalikan dari *olivine* LiFePO₄. Akibatnya, konektivitas natrium dan besi oktahedral dalam kerangka *maricite* ini memperkecil saluran difusi ion Na, sehingga membatasi penyisipan dan ekstraksi ion Na.

Pengembangan baterai Na-ion juga masih dalam tahap awal sehingga apabila kita tinjau secara keseluruhan mengenai kinerja baterainya, masih banyak yang perlu dimodifikasi. Salah satunya yaitu kapasitas energi yang dimiliki. Kapasitas energi yang dimiliki oleh baterai ion Na memiliki perbedaan yang cukup besar apabila dibandingkan dengan baterai ion Li. *Olivine* NaFePO₄ memiliki kapasitas penyimpanan energi 120 mAh/g (Environ, 2015). *Maricite* NaFePO₄ memiliki kapasitas penyimpanan energi sebesar 154 mAh/g (Palomares dkk., 2012a), sedangkan Li-ion memiliki kapasitas penyimpanan energi 160 mAh/g (Julien dkk., 2014). Baterai Na-ion dapat dikatakan setara dengan baterai Li-ion. Baterai Na-ion memiliki *lifecycle* sekitar 600 siklus lebih, sedangkan baterai Li-ion memiliki *lifecycle* 700 siklus (Ribero, 2014).

Terdapat berbagai metode yang digunakan untuk mensintesis material katoda baterai ion natrium, yaitu metode *solid-state reaction* (Hwang dkk., 2018), metode pechini (Sun dkk., 2012), dan *solvothermal* (Sevinc dkk. 2019). Pada penelitian ini digunakan metode *sol-gel* dengan mencampurkan bahan dasar padatan dengan masing-masing pelarutnya, sehingga menjadi satu larutan dan dilanjutkan dengan penambahan *ammonium solution* sehingga menjadi *gel* yang kemudian dikeringkan dan digerus. Setelah menjadi serbuk kemudian dilanjutkan pada proses kalsinasi menggunakan argon sebagai gas *inert* untuk mencegah serbuk tersebut teroksidasi. Metode ini dipilih karena keunggulannya yang dapat menghasilkan partikel berukuran nano dengan tingkat homogenitas yang tinggi serta ekonomis dan tidak membutuhkan waktu yang lama (Dave dan Lockwood, 2012). Untuk mengetahui fasa apa saja yang terbentuk pada sampel dilakukan pengujian sinar-x. Untuk mengetahui persebaran unsur dan ukuran partikel rata-rata dapat dilakukan dengan pengujian SEM-EDX. Untuk mengetahui performa kinerjanya, baterai harus melalui beberapa uji yaitu *Cyclic Voltammetry* (CV), *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), dan *Charge-Discharge* (CD).

Penelitian yang dilakukan oleh Azmi, 2020 mempelajari pengaruh suhu kalsinasi pada pembentukan fasa *maricite* NaFePO₄. Sintesis yang digunakan

menggunakan metode *sol-gel* dengan bahan yang digunakan yaitu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan pada akuades, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan pada HCl, dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dilarutkan pada akuades. Fasa tertinggi yang diperoleh pada penelitian tersebut yaitu sebesar 44%. Kemudian sampel tersebut dikarakterisasi menggunakan CV dan EIS sebagai uji performa elektrokimia baterai oleh Aulia, (2020). Pengujian CV belum terlihat kurva *cyclic* dan pada pengujian EIS belum didapat kurva *semicircle*. Pada tahun 2021, Oeza mensintesis *maricite* NaFePO_4 dengan metode dan bahan baku yang sama tetapi merubah pelarutnya. Pada penelitian tersebut, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan pada HCl, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan pada akuades, dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dilarutkan pada akuades dengan kalsinasi pada suhu 650 °C, 700 °C, 750 °C selama 10 jam. Fasa tertinggi yang dihasilkan yaitu 77%. Berdasarkan penelitian tersebut, bahan baku yang disintesis menggunakan metode *sol-gel* belum menghasilkan fasa tunggal *maricite* NaFePO_4 yang peneliti inginkan.

Oleh karena itu, diperlukan penelitian lebih lanjut untuk mensintesis *maricite* NaFePO_4 dengan metode *sol-gel* menggunakan variasi suhu kalsinasi 550 °C, 600 °C, dan 650 °C selama 10 jam. Variasi ini dilakukan dengan harapan untuk mendapatkan material katoda *maricite* NaFePO_4 dengan performa yang lebih baik dari penelitian sebelumnya. Produk akhir yang berupa serbuk katoda *maricite* NaFePO_4 yang kemudian dikarakterisasi menggunakan beberapa alat uji yaitu *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Scanning Electron Micsroscopy – Electron Dispersion Xray (SEM-EDX)*. Kemudian serbuk katoda tersebut dilakukan preparasi sampel yang kemudian dilakukan pengujian performa elektrokimianya menggunakan alat *Cyclic Voltammetry (CV)* dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*.

1.2 Rumusan Masalah

Penelitian ini memiliki beberapa permasalahan yang diangkat, yaitu :

1. Bagaimana pengaruh suhu kalsinasi terhadap fasa NaFePO_4 yang terbentuk?
2. Bagaimana pengaruh variasi suhu kalsinasi terhadap performa elektrokimia pada katoda baterai NaFePO_4 ?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukannya penelitian ini yaitu:

1. Melakukan sintesis material katoda baterai NaFePO₄ yang memiliki kemurnian tinggi menggunakan metode *sol-gel* dengan pelarut dan variasi suhu kalsinasi yang berbeda.
2. Menganalisis performa elektrokimia material katoda NaFePO₄ akibat variasi suhu kalsinasi.

1.4 Manfaat penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi mengenai pembuatan material *maricite* NaFePO₄ dan performanya sebagai katoda baterai ion natrium serta dapat dijadikan acuan dalam penelitian lebih lanjut.

1.5 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Proses dan cara pembuatan material katoda baterai menggunakan metode *sol-gel*.
2. Pengujian yang dilakukan adalah XRD, SEM-EDX, CV, EIS.

1.6 Sistematika Laporan

Sistematika penulisan laporan Tesis ini, tersusun atas lima bab yaitu:

BAB I Pendahuluan : berisi mengenai latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, manfaat penelitian, dan sistematika laporan.

BAB II Tinjauan Pustaka : berisi tentang tinjauan pustaka dan konsep dasar sebagai penunjang sintesis dan karakterisasi NaFePO₄ yang meliputi pengertian baterai, baterai sekunder, material katoda natrium fero fosfat (NaFePO₄), metode *sol-gel*, bahan baku, serta karakterisasi sampel: *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, *Energy Dispersive X-Ray (EDX)*, *Cyclic Voltametry (CV)*, dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*.

BAB III Metodologi Penelitian : berisi mengenai metode yang digunakan dalam penelitian yang meliputi alat dan bahan, prosedur kerja mulai dari preparasi hingga karakterisasi, *flowchart* penelitian.

BAB IV Hasil dan Pembahasan : berisi penjelasan mengenai data yang diperoleh dari penelitian melalui pengujian yang dilakukan, analisis mengenai hasil-hasil yang berkaitan dengan penelitian dan pembahasan mengenai hubungan hasil penelitian serta berbagai analisis penunjang lain terkait penelitian yang diperlukan.

BAB V Kesimpulan dan Saran : berisi mengenai kesimpulan dari hasil perhitungan ataupun analisis data dan pembahasan saran-saran yang dapat dilakukan untuk mendukung penelitian selanjutnya.

Daftar Pustaka : berisi literatur penunjang teori penelitian.

Lampiran : berisi data-data yang digunakan, diperoleh dalam penelitian maupun perhitungan yang menunjang penelitian.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Baterai Ion Natrium

Dalam susunan tabel periodik natrium menduduki golongan yang sama dengan lithium. Adanya kesamaan dalam sistem periodik ini tidak menutup kemungkinan natrium dan lithium memiliki karakteristik unsur yang mirip. Disinyalir natrium merupakan pengganti alami dari lithium dalam manufaktur baterai. Natrium memiliki sifat alami dimana potensi ionisasi yang dimiliki oleh natrium cenderung rendah sehingga cocok dimanfaatkan sebagai bahan elektroda baterai yang dapat diisi kembali (*rechargeable*) (Rahman dkk., 2017). Apabila dibandingkan dengan lithium, ukuran ion dari natrium cenderung lebih besar yaitu 1,2 Å, sedangkan lithium sebesar 0,90 Å. Natrium juga memiliki berat 22,99 gr/mol dan lithium hanya 6,94 gr/mol. Perbedaan ukuran dan berat ini mempengaruhi kecepatan transfer muatan dalam baterai. Semakin besar dan berat ukurannya, semakin lambat transfer muatan pada baterai (Purawardi dkk., 2016). Perbandingan parameter unsur natrium dan litium ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Perbandingan Parameter Unsur Natrium dan Litium (Zhu dkk., 2013)

Kategori	Natrium	Litium
Massa atom relatif (g/mol)	23,0	6,9
Jari-jari ion (Å)	1,02	0,76
Standar potensial sel (V)	-2,7	-3,01
Energi ionisasi (kJ/mol)	495,8	520,2
Titik leleh (°C)	97,7	180,5
Distribusi unsur	Seluruh dunia	70% di Amerika Selatan
Harga unsur (\$ per ton)	250-300	5800
Kapasitas teoritik (AcoO ₂ . mAh/g)	235	274

Pengembangan baterai ion natrium dilakukan berdampingan dengan baterai ion litium. Kedua baterai tersebut dikembangkan pada tahun 1970 dan awal 1980-

an. Namun, pada tahun 1990-an baterai ion lithium dianggap menjanjikan untuk dikomersilkan. Hal ini menyebabkan minat terhadap baterai ion natrium menurun. Pada awal 2010, baterai ion natrium menjadi menarik untuk dikembangkan lagi karena meningkatnya permintaan dan biaya akan bahan baku baterai lithium ion. Baterai ion natrium merupakan perangkat penyimpanan energi yang menjanjikan karena memiliki kelebihan yang ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Perbandingan baterai ion-Li dan ion-Na.

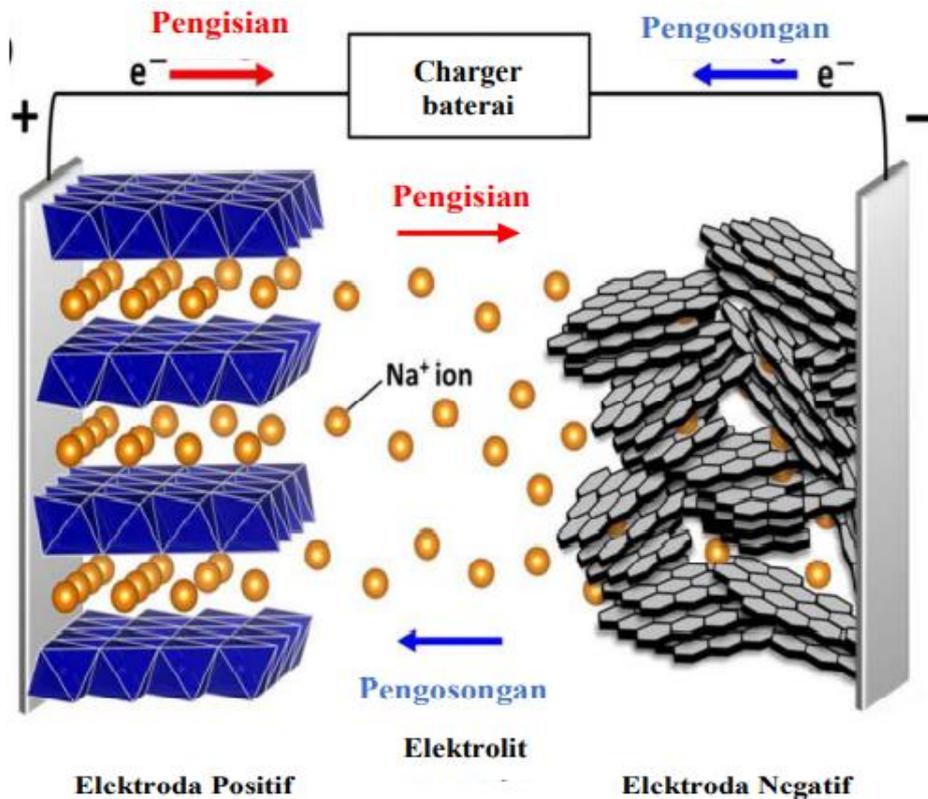
Katoda	Li-ion	Na-ion
Tegangan Kerja (V)	3,45 (Julien dkk., 2014)	2,9 (Zheng dkk., 2020)
Kapasitansi Spesifik (mAh/g)	160 (Julien dkk., 2014)	154 (Palomares dkk., 2012a)
Lifetime/cycle	700 (Ribero, 2014)	600 (Ribero, 2014)
Difusi ion (cm²s⁻¹)	~10 ⁻¹⁶ (H. Liu dkk., 2006)	~10 ⁻⁹ (Massaro dkk., 2020)

Kelebihan tersebut menarik minat produsen dan konsumen untuk lebih mengembangkan baterai ion natrium. Selain memiliki kemiripan tegangan kerja, baterai ion natrium lebih melimpah keberadaannya di alam apabila dibandingkan dengan lithium. Baterai ion natrium juga tidak mengandung bahan kimia seperti timbal, *nickel*, *cadmium*, *cobalt*, maupun *mercury* yang dapat mencemari lingkungan. Karena ramah lingkungan, baterai ion natrium merupakan salah satu jenis penyimpanan energi baru terbarukan yang dapat terus dikembangkan dan dikomersilkan.

Sel baterai ion natrium terdiri beberapa komponen utama, yaitu katoda yang mengandung natrium, anoda yang bisa juga tidak berbahan natrium, dan elektrolit cair yang mengandung natrium. Katoda berperan sebagai elektroda positif yang bertindak sebagai penerima elektron dan ion dari sirkuit eksternal pada proses *discharge* atau pengosongan. Anoda akan berperan sebagai elektroda negatif yang

bertindak sebagai pendonor elektron dan ion menuju sirkuit eksternal dan mengalami oksidasi pada saat proses pengosongan. Persyaratan penting untuk menghindari konsleting (*short circuit*) pada baterai, elektroda positif dan elektroda negatif tidak boleh menyentuh satu sama lain sehingga dibutuhkan separator sebagai pemisahannya. Separator pada baterai dapat berbentuk *gel*, *fiber*, maupun bahan *inert* berpori yang diisi dengan elektrolit. Elektrolit berperan sebagai medium transfer muatan ion Na^+ di dalam sel. Karakteristik untuk menentukan penggunaan elektroda (baik positif maupun negatif) yang baik harus bersifat konduktor ionik dan elektronik, strukturnya tidak berubah saat ion natrium berpindah, selisih potensial setelah proses elektrokimia sesuai, serta dimensi *host* kisi tidak banyak berubah karena proses penyisipan ion natrium (S. Liu dkk., 2017). Sedangkan karakteristik yang harus dimiliki suatu bahan untuk dijadikan elektrolit yaitu memiliki konduktivitas ionik tinggi dan konduktivitas elektronik rendah sehingga dapat menghantarkan ion selama proses reaksi reduksi-oksidasi.

Prinsipnya, proses pengisian (*charge*) dan pengosongan (*discharge*) pada baterai ion natrium dan baterai sekunder memiliki kesamaan melibatkan muatan dan bersifat *reversible*. Seperti yang tertera pada Gambar 2.1, muatan yang dimaksud pada baterai ion natrium yaitu elektron dan ion Na^+ , sedangkan pada baterai sekunder muatan yang dimaksud hanyalah elektron saja. Mekanisme kinerja baterai ion natrium dikenal dengan mekanisme interkalasi. Ion natrium dapat berpindah dari katoda menuju anoda selama proses pengisian (*charge*) dan berpindah dari anoda menuju katoda selama proses pengosongan (*discharge*). Pada saat *charging*, baterai akan dihubungkan dengan beban eksternal. Elektron akan mengalami perpindahan melalui sirkuit eksternal dan ion Na^+ yang terdapat pada katoda akan berpindah melalui elektrolit menuju elektroda negatif atau anoda. Proses *charging* dilakukan beberapa saat hingga baterai ion natrium akan terisi dan siap digunakan. Ketika baterai ion natrium digunakan, proses pengosongan mulai terjadi. Elektron akan bergerak kembali melalui sirkuit eksternal dan ion natrium akan berpindah dari anoda menuju katoda (D. Liu, 2020; Toprakci dkk., 2010).



Gambar 2. 1Mekanisme pengisian dan pengosongan pada baterai ion natrium
(Kubota dan Komaba, 2015)

Kapasitas baterai adalah besarnya energi listrik yang dapat disimpan baterai dalam jangka waktu tertentu. Kapasitas baterai ion natrium merupakan banyaknya ion natrium yang dapat disimpan dalam struktur bahan elektroda dan banyaknya ion natrium yang dapat dipindahkan pada proses *charging-discharging*. Jumlah ion natrium yang mengalami pergerakan akan sebanding dengan jumlah elektron yang tersimpan dan tersalurkan. Selain bergantung pada material aktif yang digunakan, kapasitas baterai juga dipengaruhi oleh luas permukaan material.

Impedansi internal baterai merupakan salah satu faktor penting dalam mempengaruhi kinerja atau kemampuan baterai untuk menghasilkan energi. Impedansi internal baterai terdiri dari dua komponen yaitu hambatan listrik dan hambatan ionik. Hambatan, biasa disebut dengan resistansi adalah ukuran perlawanan terhadap sesuatu. Dapat diartikan bahwa resistansi listrik yaitu ukuran perlawanan terhadap aliran arus dalam rangkaian listrik. Resistansi ionik yaitu ukuran perlawanan terhadap aliran arus karena faktor internal seperti luas

permukaan dan konduktivitas elektrolit. Impedansi internal dari sel menyebabkan penurunan tegangan selama baterai beroperasi dan juga menghabiskan sebagian energi dalam bentuk panas yang terbuang.

2.2 Material Katoda Natrium *Ferro Phosphate* (NFP)

Pada tahun 1980 sifat elektrokimia yang *reversible* diakibatkan oleh penyisipan ion natrium pertama kali ditemukan. Penyisipan natrium pada suhu kamar ditunjukkan menggunakan TiS_2 . Pada tahun yang sama, material katoda pertama yang digunakan untuk baterai ion natrium adalah Na_xCoO_2 dilaporkan oleh (Ge dan Fouletier, 1988) pada tahun yang sama dengan dikembangkannya baterai ion lithium.

Dalam proses pengembangannya, material lain seperti Na_2FePO_4F , Na_xMnO_2 , $Na_3Fe_2(PO_4)_3$, dan $NaFePO_4$ ditemukan dan dikembangkan hingga saat ini. Material $NaFePO_4$ dipilih karena memiliki keunggulan, seperti ramah lingkungan, ketersediaan bahan baku dialam melimpah, kapasitas spesifik cukup tinggi ~ 150 mAh/g, stabilitas termal tinggi, stabilitas siklus baik, potensial kerja ~ 3 V vs Na/Na^+ (Ge dan Fouletier, 1988; Kubota dan Komaba, 2015). Selain itu, NFP lebih ramah lingkungan dan ekonomis karena pembuatan $NaFePO_4$ dapat menekan biaya produksi. Natrium dapat diambil dari garam laut, dan besi/*ferrum* yang dapat diambil dari pasir alam. Perbandingan sifat elektrokimia katoda baterai ion natrium ditunjukkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Perbandingan sifat elektrokimia material katoda baterai ion Na (Zheng dkk., 2020)

Jenis Katoda	Potensial (V)	Teoritik/Spesifik Kapasitif (mAh/g)
Mar-$NaFePO_4$	2,9	155/142
Tri-$NaFePO_4$	3	155/125
Na_2FeSiO_4	1,9	276/106
$P_2-NaCoO_2$	3	235/121
$NaMnPO_4$	3,8	155/85
$O_3-NaFeO_2$	3,3	242/80

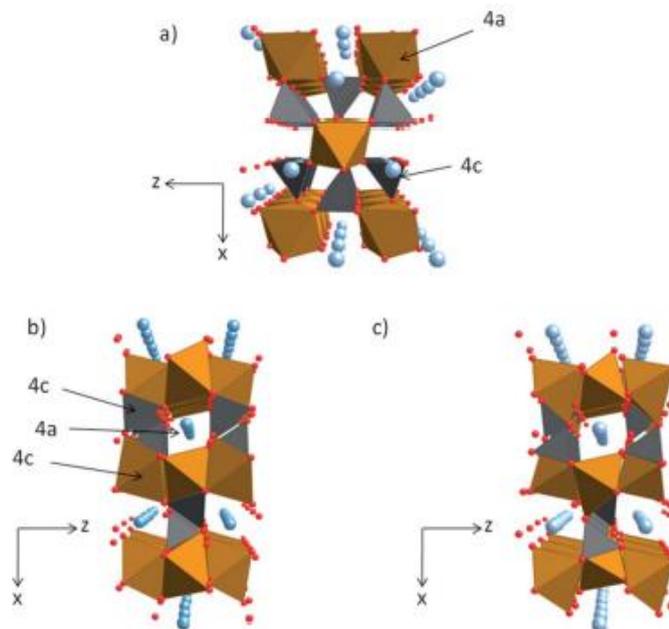
Sama halnya dengan baterai ion lithium, NaFePO_4 dibagi menjadi dua kategori utama yaitu struktur *nasicon* seperti $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ dan struktur *olivine* (NaMPO_4 , $M = \text{Fe, Co, Mn, Ni}$) seperti NaFePO_4 . Material $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan NaFePO_4 merupakan katoda yang memiliki reversibilitas yang baik untuk pasangan redoks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (Cao dkk., 2020). Struktur kristal dari *maricite* digolongkan mirip dengan kerangka ionik *olivine* yaitu berbentuk orthorombik. Dalam kandungannya, terdapat senyawa campuran polianionik ($\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)$) yang mampu menampung ion Na dalam kristal hanya dengan sedikit perubahan volumetrik. Dengan demikian, perilaku ini memberi keuntungan sebagai *host reversible* yang stabil untuk ion natrium. Selain itu, kestabilan tersebut ditunjang oleh adanya ikatan kovalen antara ion fosfat dan oksigen yang memiliki kestabilan kimia dan struktur yang bagus yang dikenal dengan sebutan *maricite* sendiri memiliki fase stabil termodinamika dari NaFePO_4 . Dengan kestabilan tersebut, NaFePO_4 dianggap telah aktif secara elektrokimia dalam baterai yang dapat diisi ulang. Saat ini, sedang banyak dilakukan penelitian dibuatnya NaFePO_4 sebagai bahan katoda untuk baterai Na yang dapat diisi ulang (J. Kim dkk. 2015; Ellis dan Nazar 2012; Sun dkk., 2012).

Salah satu material yang sukses dikembangkan sebagai material untuk katoda baterai ion natrium adalah *Sodium Ferro Phosphate* dengan rumus kimia NaFePO_4 merupakan kristal dalam sistem kristal orthorombik. Berdasarkan *maricite* mineral data, *maricite* NaFePO_4 memiliki space group = Pnma dengan parameter kisi $a = 6,867\text{\AA}$, $b = 8,989\text{\AA}$, $c = 5,045\text{\AA}$, $Z = 4$ (“*Maricite* Mineral Data”, 2017). NaFePO_4 memiliki 2 jenis fasa, yakni *olivine* dan *maricite*. *Olivine* memiliki struktur analog seperti LiFePO_4 . Kapasitas pengosongan yang dimiliki oleh LiFePO_4 dapat melebihi 120 mAh/g. Namun, keadaan ini tidak stabil secara termodinamis. Sedangkan, untuk struktur *maricite* memiliki kestabilan yang lebih baik akibat adanya kisi kristal oktahedron yang diikat oleh fosfat (Zhu dkk., 2013).

Tabel 2.3 menunjukkan karakteristik elektrokimia dari berbagai jenis baterai Na-ion. Dari berbagai jenis baterai tersebut memiliki besar spesifik kapasitas dan tegangan rata-rata yang berbeda. Apabila dibandingkan dengan baterai ion-Li, khususnya *olivine* LiFePO_4 , *maricite* NaFePO_4 memiliki tegangan yang tidak jauh berbeda. Tegangan kerja yang dimiliki oleh *olivine* LiFePO_4

sebesar 3,45 volt, sedangkan *maricite* NaFePO_4 sebesar 2,9 volt. Selain itu, kapasitas spesifik yang dimiliki oleh *maricite* NaFePO_4 sebesar 155 mAh/g, sedangkan kapasitas spesifik yang dimiliki oleh *olivine* LiFePO_4 sebesar 170 mAh/g (Julien dkk., 2014).

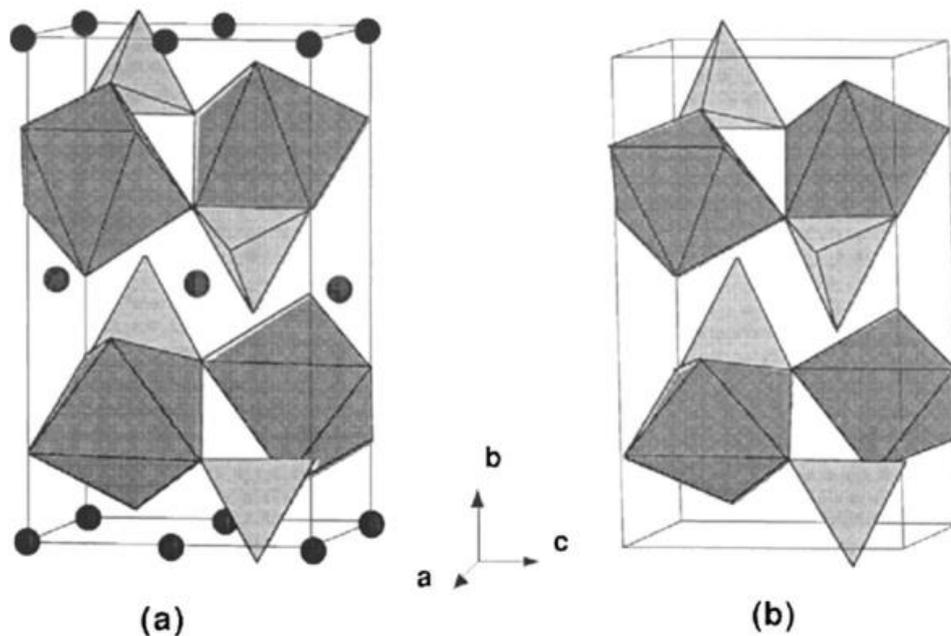
Material katoda menjadi acuan dalam menghitung kapasitas sel baterai secara teoritik. Jumlah ion yang dilepaskan material katoda saat pengosongan menggambarkan densitas energi baterai (Park dkk., 2010). Kinerja yang dimiliki oleh setiap jenis baterai sangat dipengaruhi oleh karakteristik unsur penyusunnya. Tabel 2.1 menunjukkan bahwa besar jari-jari ion natrium atau sodium lebih besar daripada ion lithium. Besarnya jari-jari ini akan berpengaruh pada kinerja baterai, lebih tepatnya pada kemampuan berdifusinya ion pada anoda. Selain itu, kemampuan ionisasi yang dimiliki oleh natrium cenderung lebih kecil.



Gambar 2.2 Struktur Kristal: (a) *maricite* NaFePO_4 , (b) *olivine* LiFePO_4 , (c) *olivine* NaFePO_4 . (4a) dan (4c) situs kristalografi (Palomares dkk., 2012a)

Struktur NaFePO_4 memiliki kanal satu dimensi yang dibentuk oleh tepi Na oktahedral. Kanal tersebut sebagai media untuk ion natrium berdifusi. Pada proses pengisian dan pengosongan, terjadi penyisipan ion natrium dalam NFP. Ion Fe

mengalami oksidasi/reduksi sehingga terjadi perubahan fasa NaFePO_4 menjadi FePO_4 dan sebaliknya. Kelebihan dari struktur *maricite* yaitu pada proses pengisian dan pengosongan ini struktur akan stabil. Atom P dan atom O membentuk tetrahedron PO_4 melalui ikatan kovalen membentuk kestabilan struktur saat proses pengisian dan pengosongan serta memberikan stabilitas termal. Berdasarkan Gambar 2.2 dapat dilihat bahwa kation Na^+ yang dimiliki oleh *maricite* NaFePO_4 menempati situs 4c dan Fe^{2+} terletak pada 4a. Sedangkan pada *olivine* LiFePO_4 , ion Li^+ dan Fe^{2+} masing-masing menempati situs 4a dan 4c. Penempatan situs tersebut mungkin terjadi dikarenakan jari-jari ionik dari Na^+ yang memiliki ukuran lebih besar apabila dibandingkan dengan ion Li^+ . Adanya kedudukan yang demikian menjadi penyebab FeO_6 pada *maricite* NaFePO_4 berbentuk oktahedra (Palomares dkk., 2012b).



Gambar 2.3 Struktur kristal: (a) LiFePO_4 , dan (b) FePO_4 (Laffont dkk., 2006)

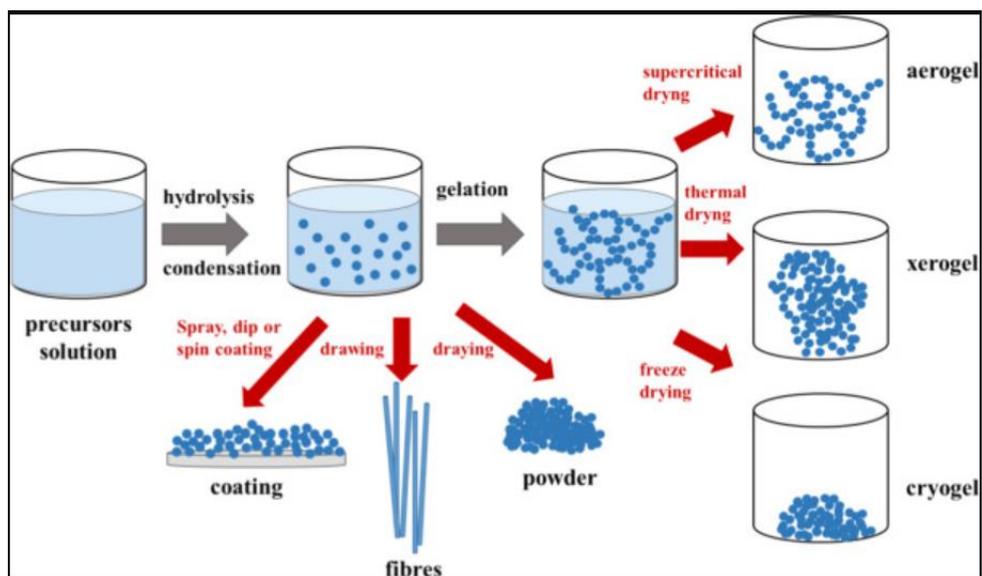
Seperti halnya yang terjadi pada *olivine* LiFePO_4 yang ditunjukkan Gambar 2.3. Selama proses pengisian, ion natrium pada katoda akan menyisip ke anoda melalui elektrolit sehingga struktur kerangka LiFePO_4 menjadi FePO_4 tanpa mengubah struktur fasa *olivine*, disebut dengan interkalasi. Sebaliknya, pada proses pengosongan, ion lithium dari anoda akan menuju ke katoda sehingga kerangka

struktur FePO_4 kembali menjadi LiFePO_4 disebut dengan deinterkalasi (Laffont dkk., 2006).

2.3 Metode Sol Gel

Salah satu metode dalam pembuatan baterai yang dianggap paling efektif adalah metode *sol-gel*. Hingga saat ini, metode *sol-gel* masih dianggap sebagai metode pembuatan baterai yang paling besar tingkat keberhasilannya dalam menghasilkan material oksida logam yang berskala nano. Oleh sebab itu, metode *sol-gel* dikenal juga dengan sebutan sintesis nanopartikel. *Sol* sendiri merupakan suspensi koloid yang fasa terdispersinya berbentuk padat dan fasa pendispersinya berbentuk cair. Kemudian menjadi *gel* yang mana berbentuk koloid tetapi fraksi *solid*-nya lebih besar daripada *sol*. Adapun suspensi dari partikel padat atau molekul-molekul koloid dalam larutan, yang dibuat dengan metal alkoxida dan hidrolisis dengan menggunakan air, menghasilkan partikel padatan metal hidroksida dalam larutan, dan reaksinya merupakan reaksi hidrolisis (D. Wang dkk., 2019).

Keuntungan penggunaan metode *sol-gel* dalam pembuatan keramik ini akan menghasilkan homogenitas dan kemurnian yang tinggi, prosesnya juga berlangsung pada suhu rendah. Faktor yang mempengaruhi proses *sol* menjadi *gel* adalah pH, perbandingan air, alkoksida, jenis pelarut dan konsentrasi, serta suhu dari alkoksida.



Gambar 2.4 Skema metode *sol-gel* (Palmero dkk., 2021)

Gambar 2.4 menjelaskan bahwa metode *sol-gel* merupakan proses kimia untuk membuat bahan mulai dari prekursor yang dapat dihidrolisis melalui kondensasi (Palmero dkk., 2021). Prekursor hidrolisis kemudian mengembun dan membentuk nanopartikel koloid yang tersuspensi dalam cairan yang disebut *sol*. *Gel* yang terbentuk pada metode *sol-gel* mengandung jaringan *gel* dengan sejumlah fase cair. Pengeringan *gel*, baik dalam kondisi sekitar atau suhu tinggi dapat menyebabkan menguapnya pelarut untuk membentuk material padatan (Dave dan Lockwood, 2012).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu gelas ukur untuk mengukur volume pelarut, gelas beker sebagai wadah pada saat pencampuran, spatula untuk mengambil dan memindahkan sampel pada wadah, pipet tetes sebagai alat bantu penetes, mortar untuk penggerusan sampel, *magnetic bar* sebagai pengaduk, *magnetic hot plate* sebagai sistem pengaduk dan pengeringan pada saat proses *pre*-kalsinasi, timbangan digital untuk mengukur massa, krusibel sebagai wadah saat kalsinasi, *tube furnace* sebagai alat kalsinasi yang dialiri argon, *compact apparatus* sebagai alat kompaksi.

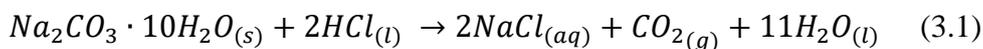
3.1.2 Bahan

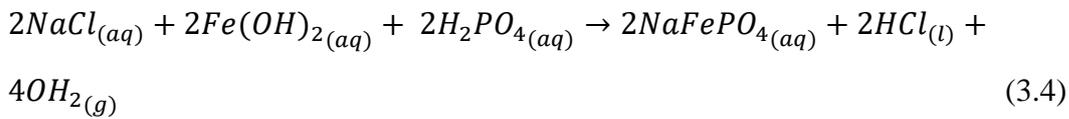
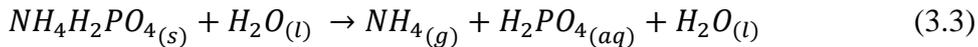
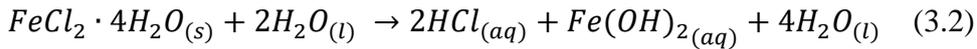
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu natrium karbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) sebagai bahan baku, besi (II) klorida tetrahidra ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sebagai bahan baku, *amonium dihydrogen phosphate* ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$) sebagai bahan baku, *ammonium hydroxide* (NH_4OH) sebagai larutan penetral pH, kertas pH universal untuk mengukur pH sampel, gas argon sebagai gas inert, akuades untuk pelarut bahan baku, asam klorida (HCl) untuk pelarut bahan baku, ethanol untuk mensterilkan alat, natrium klorida (NaCl) sebagai larutan elektrolit.

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Tahap preparasi sampel

Pada penelitian ini, NaFePO_4 dibuat dari pencampuran bahan baku yang meliputi $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$. Perhitungan stoikiometri pada masing-masing bahan baku dilakukan dengan tujuan mengetahui perbandingan komposisi masing-masing senyawa (Tabel 3.1) yang nantinya diharapkan dapat bereaksi seperti persamaan (3.1) hingga (3.4) dan menghasilkan NaFePO_4 .





Metode yang digunakan pada penelitian kali ini adalah metode *sol-gel*, perhitungan stoikiometri tidak hanya dilakukan terhadap bahan baku, namun berlaku juga pada bahan pelarutnya (HCl dan akuades) yang dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Volume pelarut dan massa bahan baku NaFePO₄

Bahan Baku	Na₂CO₃ · 10H₂O 3,89 gr	(NH₄)H₂PO₄ 2,24 gr	FeCl₂ · 4H₂O 3,87 gr
Pelarut	HCl 7 ml	Aquades 3,5 ml	Aquades 7 ml
Massa Total Hasil Reaksi	NaFePO₄ 5 gram		

3.2.2 Tahap sintesis

Langkah pertama, melarutkan senyawa FeCl₂·4H₂O ke dalam akuades dengan cara diaduk menggunakan *magnetic stirrer*, dinamakan larutan 1. Kedua, melarutkan Na₂CO₃ ke dalam HCl dengan cara yang sama, dinamakan larutan 2. Ketiga, larutan 1 dan 2 dicampur dengan menggunakan pipet tetes dengan cara meneteskan larutan 2 ke larutan 1 dengan terus diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Campuran larutan 1 dan larutan 2 yang telah homogen dinamakan larutan 3. Keempat, melarutkan NH₄H₂PO₄ ke dalam akuades, dinamakan larutan 4. Langkah selanjutnya, larutan 4 dimasukkan kedalam larutan 3 setetes demi tetes sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* hingga terbentuk larutan yang homogen.

Larutan yang telah homogen selanjutnya diukur pH menggunakan pH universal hingga pH = 7 atau netral. Penetralkan larutan tersebut dengan cara meneteskan NH₄OH setetes demi setetes sambil terus diatur menggunakan *magnetic stirrer*. Setelah pH = 7, temperatur diatur pada suhu 80°C sampai berbentuk *gel*. Kemudian dikeringkan pada suhu 200°C hingga benar-benar kering.

Langkah berikutnya, serbuk tersebut dilakukan kalsinasi dengan menggunakan suhu 550 °C, 600 °C, dan 650 °C dengan masing-masing waktu tahan selama 10 jam. Tujuan kalsinasi yaitu untuk membentuk fasa murni suatu senyawa. Selanjutnya, sampel dilakukan karakterisasi XRD dan SEM-EDX untuk mengetahui kemurnian fasa, keseragaman bentuk, dan ukuran partikel.

3.3 Preparasi Pengujian Elektrokimia

3.3.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada pengujian elektrokimia yaitu alat press, cetakan, pipet yang telah dibuka tutupnya, kabel tunggal mini tembaga, labu leher 3, seperangkat alat *corrTest* sebagai alat pengujian EIS dan CV.

3.3.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam tahap pengujian elektrokimia yaitu *powder* yang telah dikalsinasi, lem *epoxy*, dan larutan asam klorida (NaCl) dengan konsentrasi di bawah 0,1 molar sebanyak 200 ml untuk satu kali pengujian.

3.3.3 Langkah kerja

Powder yang telah dikalsinasi dimasukkan kedalam cetakan press kemudian diletakkan pada mesin press dan dipress dengan tekanan 50 Pa dengan waktu 5 menit, sehingga berbentuk pelet. Kemudian, kulit kabel mini tembaga dibuka kulit kabel tunggal mini tembaga hingga hanya tersisa kabel tembaganya saja. Kabel tersebut dimasukkan ke dalam pipet yang telah dibuka karet merahnya hingga kabel keluar sedikit pada ujung pipet. Selanjutnya, kabel pada ujung pipet ditempelkan pada pelet. Setelah itu, pada sisi pinggir sampel dan ujung kabel dilem menggunakan lem *epoxy*. Langkah terakhir dirangkai elektroda yang telah dibuat dengan elektroda pembanding lainnya pada alat.

3.4 Tahap Karakterisasi Material

3.4.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Pengujian XRD dilakukan menggunakan instrumen *X-Ray Diffraction Philips Binary X'Pert PRO, PANalytical* di Departemen Teknik Material

Metalurgi Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Sudut yang digunakan dalam pengujian yaitu 5° hingga 60° dengan data *step* 0,016711 dan target Cu K α . Hasil yang didapat dari pengujian XRD dianalisis secara kualitatif menggunakan metode pencocokan dengan *Powder Diffraction File* pada *software Origin*.



Gambar 3.1 Instrumen XRD

3.4.2 Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX)

Pengujian SEM-EDX dilakukan di Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (LPPM) ITS. Instrumen yang digunakan untuk pengujian yaitu *Carl Zeiss EVO MA10*. Pengujian SEM ini bertujuan untuk mengetahui morfologi serbuk NaFePO₄. Sedangkan alat yang sama dilakukan pengujian EDX untuk mengetahui unsur yang terkandung dalam sampel serbuk tersebut.



Gambar 3.2 Instrumen SEM-EDX

3.5 Tahap Karakterisasi Elektrokimia

3.5.1 *Cyclic Voltametry (CV)*

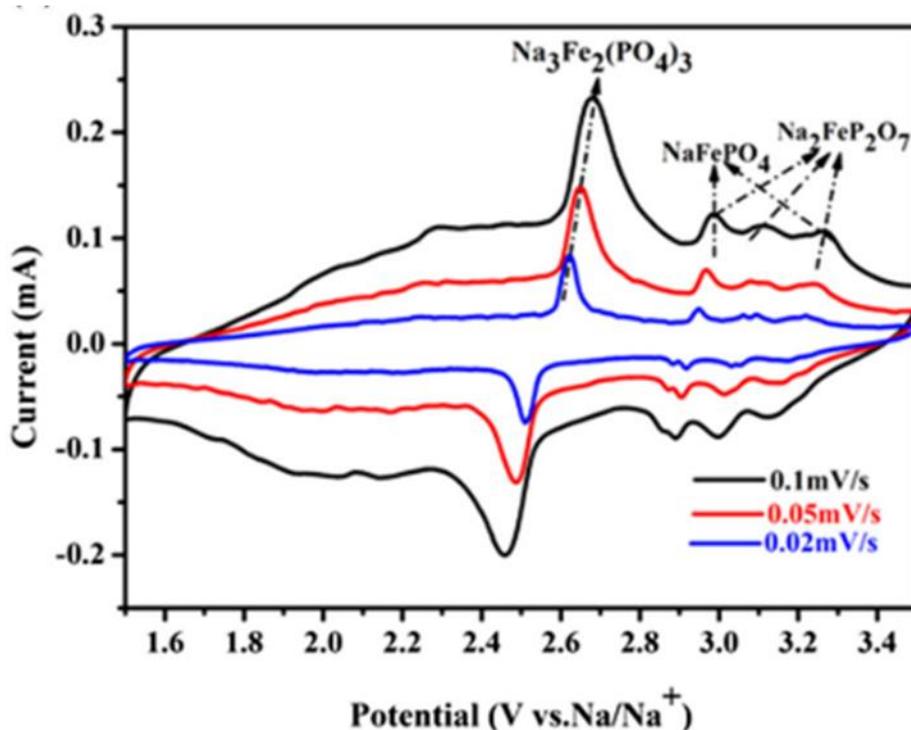
Pengujian CV dilakukan di Departemen Fisika ITS menggunakan *CorrTest* dan *software* CS Studio 5. Tegangan *cut-off* yang digunakan untuk pengujian material NaFePO_4 adalah rentang 1 – 4 volt sebanyak 3 siklus . Pengujian ini bertujuan untuk mempelajari laju proses reduksi dan oksidasi serta mengetahui koefisien difusi ion Na^+ dari sampel yang digunakan dengan menganalisis puncak anodik dan katodik.

Karakterisasi *Cyclic Voltammetry* digunakan untuk menentukan *working voltage* serta menganalisis proses elektrokimia yang terjadi pada baterai. Pada permukaan elektroda terdapat proses oksidasi dan reduksi oleh spesi O dan R akibat reaksi redoks. Proses tersebut dikenal dengan transfer elektron. Pada elektrolit terdapat proses difusi dimana ion natrium dapat interkalasi atau deinterkalasi selama proses pengisian dan pengosongan. Proses interkalasi dan de-interkalasi biasanya disebut dengan proses transfer massa.

Muatan elektron tidak melewati antarmuka elektroda-elektrolit karena bergerak melalui rangkaian eksternal. Namun, arus dapat mengalir pada rangkaian eksternal ketika potensial diubah. Timbulnya arus pada rangkaian eksternal ini terjadi karena antarmuka elektroda-elektrolit akan berperilaku seperti kapasitor.

Perilaku seperti kapasitor dimana ketika potensial pada elektroda divariasikan maka terjadi pemisahan muatan. Muatan bergerak menuju permukaan elektroda dan membentuk *double-layer*. *Electrical Double Layer* (EDL) juga dapat disebut dengan lapisan difusi.

Arus puncak oksidasi dan reduksi meningkat seiring dengan peningkatan *scan rate*, dimana hal tersebut dipengaruhi oleh ketebalan lapisan difusi yang bergantung pada *scan rate*. Pada *scan rate* yang rendah, ketebalan lapisan difusi semakin tinggi dan sebaliknya. Dengan demikian, disimpulkan bahwa semakin besar ketebalan lapisan difusi, kapasitansinya akan semakin rendah sehingga arus oksidasi/reduksi yang dihasilkan akan semakin kecil. Sebaliknya, semakin rendah ketebalan lapisan difusi, kapasitansinya akan semakin tinggi sehingga arus oksidasi/reduksi yang dihasilkan semakin besar.



Gambar 3.3 Kurva *Cyclic Voltammetry* katoda baterai ion Natrium berdasarkan referensi (Xia dkk., 2020)

Puncak oksidasi akan ditunjukkan oleh puncak pada daerah arus positif, sedangkan puncak reduksi ditunjukkan oleh puncak pada daerah arus negatif.

Rentang potensial yang pada katoda *sodium ferro fosfat* (NFP) yaitu 1 – 4 Volt (Xia dkk., 2020). Berdasarkan Gambar 3.3 terlihat bahwa puncak reduksi dan oksidasi yang dimiliki oleh material katoda NaFePO₄ muncul pada tegangan 2,9 volt dan 3,2 volt. Sedangkan fasa Na₃Fe₂(PO₄)₃ merupakan *secondary phase* dari NaFePO₄, puncak reduksi muncul pada tegangan 2,4 volt hingga 2,5 volt dan oksidasi pada tegangan 2,6 volt – 2,7 volt. Kurva CV memiliki empat parameter, yaitu : (1) Bentuk puncak oksidasi-reduksi, (2) Selisih potensial puncak oksidasi-reduksi (ΔV), (3) Tegangan kerja material, (4) Luas kurva CV yang dihasilkan. Bentuk puncak oksidasi-reduksi yang simetris dan selisih potensial yang kecil mengindikasikan reversibilitas yang baik dari proses interkalasi dan de-interkalasi ion natrium pada struktur NFP (Ou dkk., 2020). Luas kurva CV dapat digunakan untuk menganalisis kapasitansi spesifik material dengan menggunakan persamaan berikut (T. Kim dkk., 2020) :

$$C_{sp} = \frac{\int I.dV}{M_e.V.\Delta V} \quad (3.5)$$

Keterangan :

C_{sp} : kapasitansi spesifik elektroda (F/g)

$\int I.dV$: luas kurva CV

M_e : massa sampel yang diuji (mg)

V : potensial *scan rate* (mV/s)

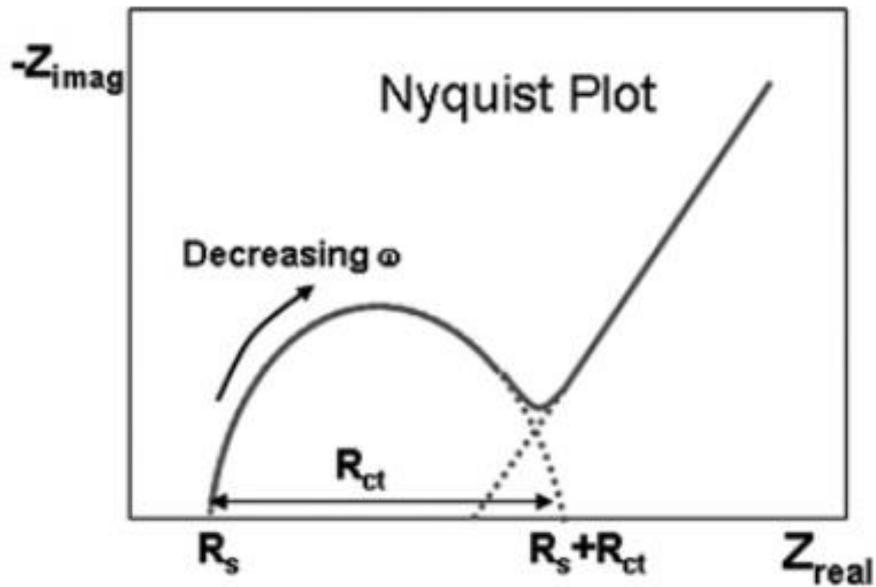
ΔV : selisih rentang potensial saat pengujian (volt)

3.5.2 *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

Pengujian EIS dilakukan di Departemen Fisika ITS menggunakan alat yang sama seperti pengujian *Cyclic Voltametry*, yaitu alat *CorrTest* seperti pada Gambar 3.4. Pengujian sampel dilakukan dalam bentuk lembaran katoda. platinum digunakan sebagai elektroda *counter*, argentum (Ag) sebagai elektroda *reference*, dan larutan NaCl 0,1 molar digunakan sebagai elektrolit. Rentang frekuensi yang digunakan sebesar 0,01Hz – 10000Hz sehingga dikategorikan menjadi dua daerah, yaitu daerah frekuensi tinggi dan rendah. Data yang didapat dari pengujian EIS akan memberikan grafik yang berupa *semicircle* atau *Nyquist Plot* yang diolah menggunakan *software origin*.

Pengujian EIS merupakan pengujian non-destruktif yang digunakan untuk mengetahui nilai konduktivitas dan koefisien difusi ion natrium dari katoda NaFePO_4 . Pengujian EIS menggunakan pendekatan teknik pengukuran spektroskopi impedansi elektrokimia. Berdasarkan pengertiannya, arus listrik yang mengalir melintasi suatu antarmuka logam dan larutan dipandang sebagai bagian dari reaksi elektrokimia yaitu proses transfer muatan. Oleh sebab itu, sistem antarmuka elektroda atau larutan dipandang sebagai susunan komponen listrik yang terdiri atas sejumlah resistor dan kapasitor listrik. Pergerakan elektron dan ionik dalam baterai ion natrium diamati menggunakan pengujian EIS.

Pengujian EIS akan menghasilkan kurva setengah lingkaran atau *semicircle* dan garis lurus atau *straight line* pada grafik *Nyquist Plot*. Sumbu-x pada kurva tersebut menunjukkan komponen riil (Z') dan sumbu-y menunjukkan komponen imajiner (Z''). Grafik kurva *semicircle* pada daerah frekuensi tinggi ini dapat ditentukan nilai resistansi elektrolit (R_s) yang ditunjukkan oleh nilai Z_{riil} terkecil dan nilai resistansi transfer muatan atau *charge-transfer* (R_p) yang ditunjukkan oleh perpotongan antara pola *semicircle* dengan garis lurus. Nilai R_{ct} berkaitan dengan resistansi transfer muatan, yang berkaitan dengan reaksi elektrokimia di antara antarmuka elektroda/elektrolit. Nilai tahanan elektrolit terkait dengan besarnya aliran muatan elektron di daerah *grain boundary* antar partikel. Nilai R_s berkaitan dengan resistansi elektrolit yang terkait dengan pergerakan ion Na^+ . R_p digunakan untuk menentukan konduktivitas listrik (σ_e) dan R_s untuk menentukan konduktivitas ionik (σ_i). Garis lurus (*straight line*) berada pada daerah frekuensi rendah juga biasa disebut dengan impedansi Warburg (Z_w). Impedansi Warburg menunjukkan proses difusi ion natrium pada elektroda. Pada daerah frekuensi rendah dapat ditentukan koefisien warburg (σ_w) yang digunakan untuk menghitung nilai koefisien difusi ion natrium (D_{Na^+}).



Gambar 3.4 *Nyquist Plot* pengujian EIS (Randviir dan Banks, 2013)

Parameter penting untuk mengetahui performa elektrokimia pada EIS yaitu dengan menentukan nilai konduktivitas listrik (σ) dan nilai difusi ion natrium (D_{Na^+}) yang dilakukan dengan menggunakan persamaan sebagai berikut (Ji dkk., 2014; Randviir dan Banks, 2013):

$$\sigma_e = \frac{t}{R_p \cdot A} \quad (3.6)$$

$$\sigma_i = \frac{t}{R_s \cdot A} \quad (3.7)$$

$$D_{Na^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w^2} \quad (3.8)$$

$$Z_{re} = R_s + R_p + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (3.9)$$

Keterangan :

σ_e : nilai konduktivitas listrik (S/cm)

σ_i : nilai konduktivitas ionik (S/cm)

D_{Na^+} : koefisien difusi ion natrium (cm²/s)

t : ketebalan material aktif (cm)

R_s : resistansi elektrolit (Ω)

$R_p = R_{ct}$: resistansi transfer muatan atau *charge-transfer* (Ω)

A : luas permukaan elektroda (cm²)

R : tetapan gas ideal (88,314 J/mol K)

T : suhu mutlak (298,15 K)

n : jumlah ion per molekul yang berpindah selama proses interkalasi

F : konstanta Faraday (96486 C/mol)

C : konsentrasi ion natrium di dalam *bulk*

σ_w^2 : koefisien Warburg ($\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$)

Z_{re} : impedansi *real* pada daerah frekuensi rendah

ω : frekuensi sudut (rad)

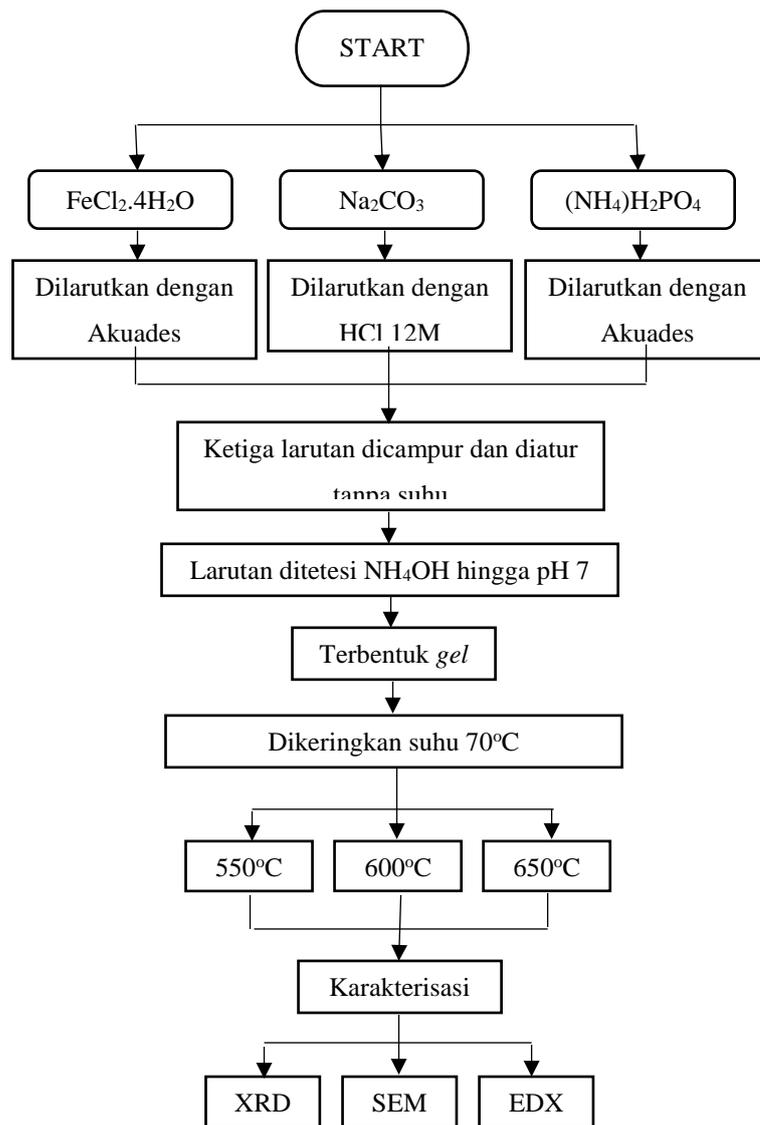


Gambar 3.5 Alat *CorrTest*

3.6 *Flowchart* Penelitian

3.6.1 Diagram alir karakterisasi material

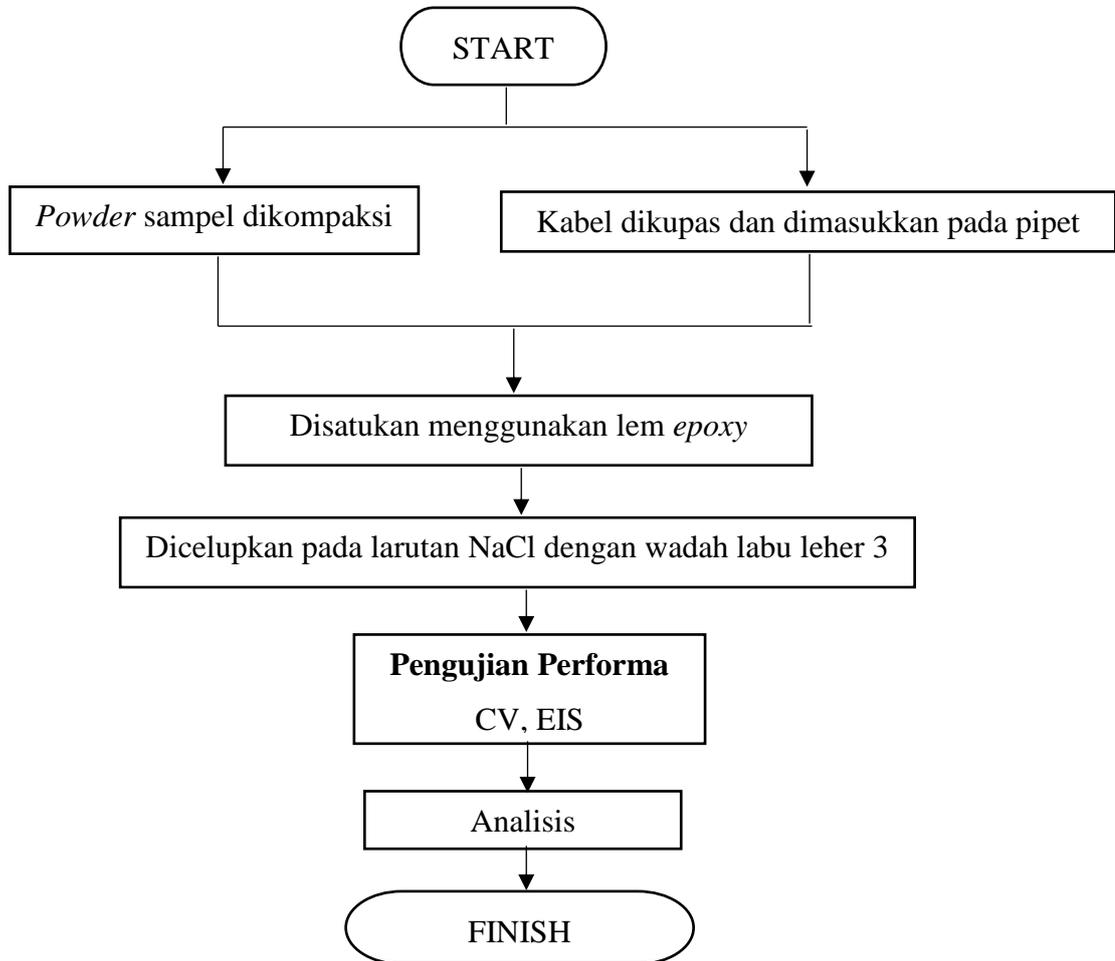
Diagram alir yang tertera pada Gambar 3.6 merupakan langkah kerja yang dilakukan sebelumnya karakterisasi material sampel.



Gambar 3.6 Diagram alir karakterisasi material

3.6.2 Diagram alir pengujian elektrokimia

Diagram alir yang tertera pada Gambar 3.7 merupakan langkah kerja yang dilakukan sebelum dilakukan karakterisasi elektrokimia pada sampel.



Gambar 3.7 Diagram alir pengujian elektrokimia

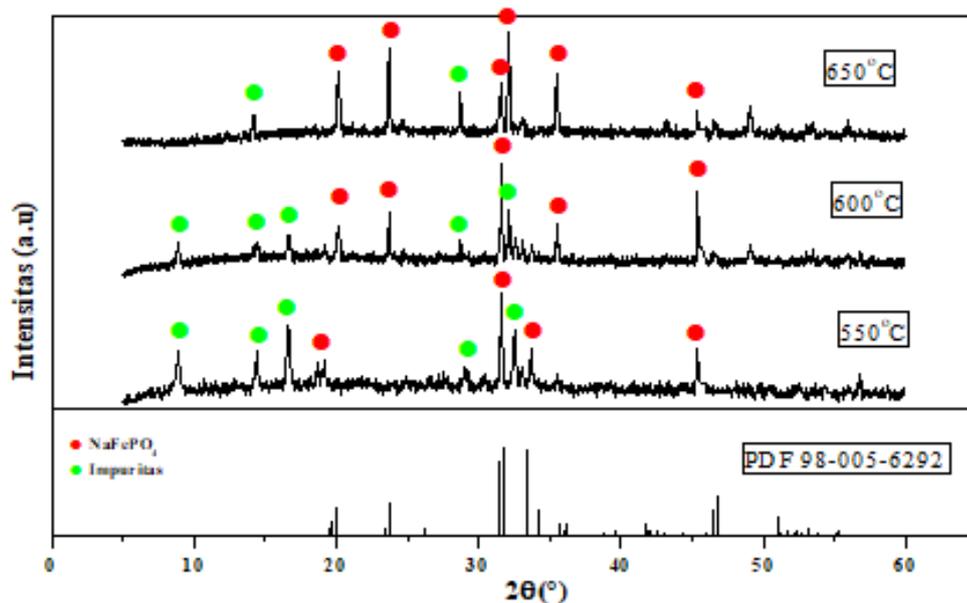
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi Struktur dan Morfologi

4.1.1 Analisis struktur *X-Ray Diffractometer*

Karakterisasi XRD dilakukan untuk mengidentifikasi kandungan fasa dari masing-masing sampel. Pengujian dilakukan dengan alat *X-Ray Diffractometer Philips X'Pert MPD* di Departement Teknik Material Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Pengujian XRD dilakukan pada sampel NaFePO_4 (NFP) dengan variasi suhu kalsinasi 550°C , 600°C , dan 650°C . Identifikasi fasa secara kualitatif dilakukan menggunakan metode manual dengan mencocokkan data hasil pengukuran dengan *Powder Diffraction File* PDF 98-005-6292 NaFePO_4 . Data yang diperoleh dari karakterisasi XRD berupa pola difraksi yang menunjukkan hubungan antara intensitas pada sumbu-y dan sudut 2θ pada sumbu-x yang menginterpretasikan posisi dalam rentang 5° hingga 60° . Hasil karakterisasi XRD pada masing-masing sampel ditampilkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Pola XRD dari sampel NaFePO_4 dengan variasi suhu kalsinasi

Gambar 4.1 menunjukkan pola difraksi sinar-x dari sampel katoda NFP dengan variasi suhu dalam waktu tahan kalsinasi selama 10 jam menggunakan

aliran gas argon sebagai gas inert. Analisis secara kualitatif dilakukan untuk mengidentifikasi kandungan fasa yang terbentuk. Pada Gambar 4.1 menunjukkan fasa *maricite* NaFePO₄ dan menunjukkan adanya fasa impuritas yang terbentuk pada seluruh sampel. Pada sampel dengan suhu 550°C impuritas tersebut muncul pada posisi 2θ : 8°, 14°, 17°, 29°, 33°. Pada sampel dengan suhu 600°C impuritas muncul pada posisi 2θ : 8°, 14°, 17°, 29°, 33°. Pada sampel dengan suhu 650°C impuritas muncul pada posisi 2θ : 14°, 29°, 33°. Berdasarkan Gambar 4.1 terlihat bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi atau pemanasan intensitas fasa impuritas semakin menurun, ditandai dengan mengecilnya ukuran puncak hingga akhirnya pada suhu 650°C puncak impuritas pada posisi 2θ : 8° dan 17° menghilang. Dengan menggunakan metode manual, dilakukan penghitungan persentase fasa *maricite* NaFePO₄ dan impuritas yang terbentuk. Persentase fasa tersebut ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Persentase fasa pada sampel

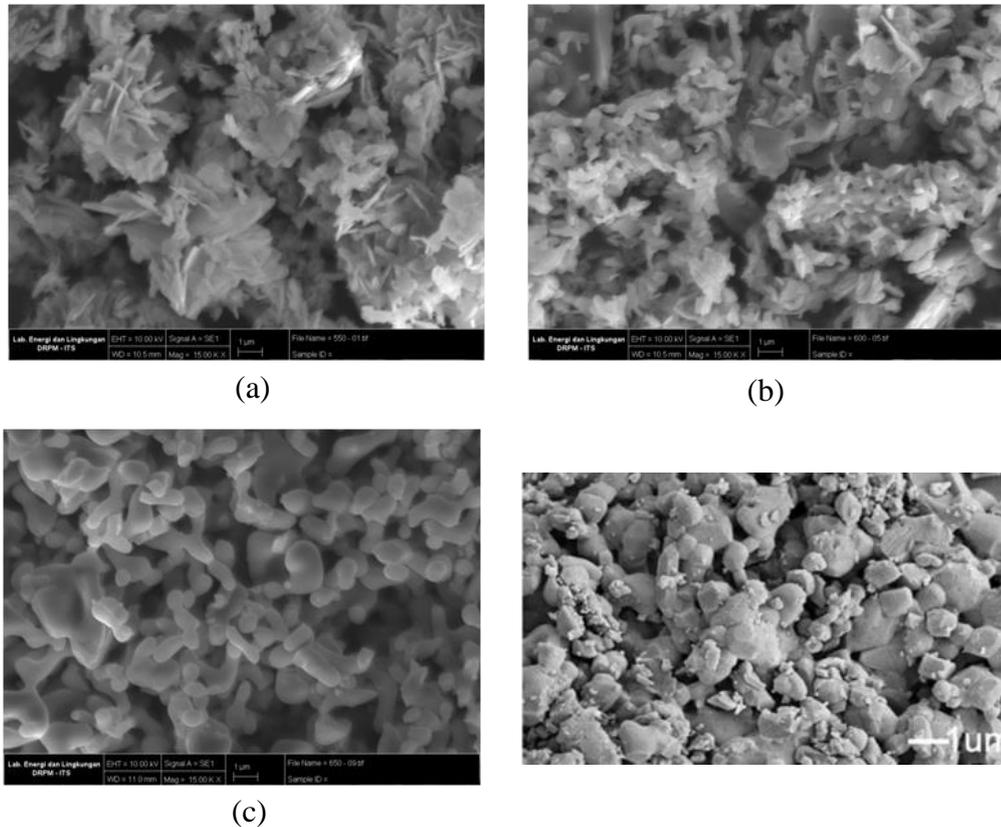
Variasi Suhu	<i>Maricite</i> NaFePO ₄	Impuritas
550°C	46,4%	53,6%
600°C	30,2%	69,8%
650°C	82,1%	17,9%

Impuritas pada sampel dengan posisi 2θ : 8°, 14°, 17°, 29°, 33° berupa Na₃Fe₂(PO₄)₃ (Cao dkk., 2020). Impuritas tersebut merupakan *secondary phase* dari *maricite* NaFePO₄. Fasa tersebut dapat terbentuk dari reaksi kimia yang terjadi tidak sempurna sehingga ion Na⁺ tidak sepenuhnya menjadi NaFePO₄. Pada penelitian yang dilaporkan oleh (Xia dkk., 2020) Na₃Fe₂(PO₄)₃ dianggap sebagai alternatif untuk bahan katoda pada baterai ion natrium. Hanya saja fasa tersebut memiliki kapasitas spesifik yang lebih kecil apabila dibandingkan dengan NaFePO₄, yaitu sebesar 105 mAh/g.

4.1.2 Analisis SEM-EDX

Karakterisasi *Scanning Electron Microscopy* (SEM) pada sampel NaFePO₄ dengan variasi suhu kalsinasi sebesar 550°C, 600°C, dan 650°C dilakukan untuk

mengetahui morfologi permukaan pada sampel. Karakterisasi *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) dilakukan untuk mengetahui persebaran unsur penyusun, antara lain Na, Fe, P, dan O pada sampel. Hasil pengujian SEM pada sampel ditampilkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Hasil Pengujian SEM Perbesaran 15.000X material katoda NaFePO_4 terhadap variasi suhu kalsinasi (a) 550°C , (b) 600°C , (c) 650°C , (d) Foto SEM NaFePO_4 berdasarkan referensi

Dari Gambar 4.2 dapat diamati bahwa dari ketiga variasi sampel memiliki distribusi partikel yang berbeda dan tidak seragam. Sampel yang dikalsinasi pada suhu 550°C terlihat seperti jarum yang saling beraglomerasi, sedangkan sampel yang dikalsinasi pada suhu 600°C terlihat bentuk seperti bunga karang yang beraglomerasi hanya saja distribusi partikelnya sedikit merata. Sampel yang dikalsinasi pada suhu 650°C terlihat bentuk seperti bunga karang dan hanya sedikit partikel yang beraglomerasi serta distribusi partikelnya terlihat lebih merata apabila dibandingkan dengan kedua sampel sebelumnya. Berdasarkan Gambar 4.2 terlihat bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi distribusi partikel yang dihasilkan akan

semakin merata. Namun apabila suhu kalsinasi terlalu tinggi dapat menyebabkan aglomerasi karena partikel pada sampel memiliki energi yang cukup untuk berdifusi melewati batas butir sehingga terjadi aglomerasi butir. Gambar 4.2(d) menunjukkan hasil pengujian SEM pada material NaFePO₄ yang dikalsinasi menggunakan suhu 650°C selama 1 jam. Berdasarkan hasil SEM yang dilakukan oleh Zhao dkk., (2017) tersebut mengindikasikan bahwa ukuran partikel yang dimiliki oleh NaFePO₄ berukuran 1 μm.

Table 4.2 Ukuran partikel rata-rata sampel NaFePO₄

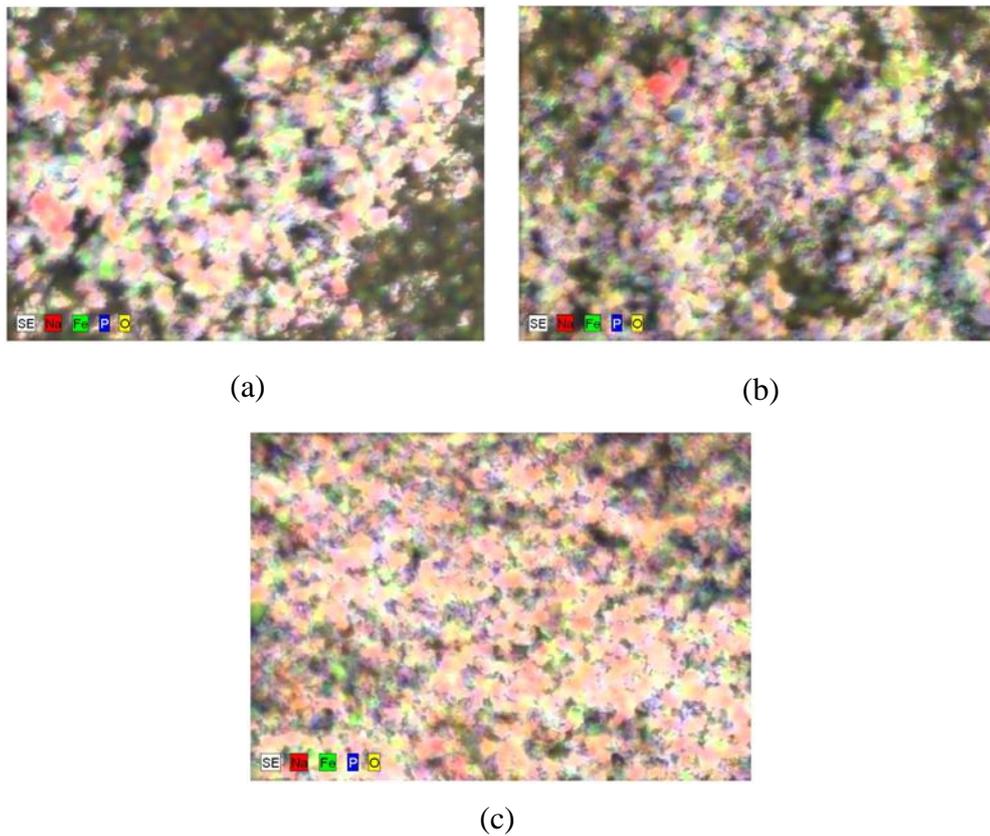
Variasi Sampel	Ukuran Partikel rata-rata (μm)
550°C	0,87
600°C	0,79
650°C	1,67

Selain dapat mengetahui distribusi partikel, pada pengujian SEM dapat dianalisis ukuran partikel secara kuantitatif. Ukuran partikel rata-rata pada pengujian SEM diukur dengan meninjau 10 partikel pada tiap sampel dan pengukuran dilakukan menggunakan *software ImageJ*. Ukuran partikel rata-rata yang didapatkan ditampilkan pada Tabel 4.2. Berdasarkan Tabel 4.2 tampak bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi mengakibatkan ukuran partikel rata-rata semakin besar. Gambar 4.2(a) memperlihatkan foto SEM dari material NFP yang dikalsinasi menggunakan suhu 550°C. Ukuran partikel rata-rata yang dimiliki oleh sampel tersebut sebesar 0,87 μm dengan bentuk partikel tidak beraturan. Gambar 4.2(b) menunjukkan foto SEM dari material NFP yang telah dikalsinasi pada suhu 600°C. Ukuran partikel rata-rata yang dimiliki oleh sampel tersebut yaitu 0,79 μm dengan bentuk partikel yang tidak seragam. Bentuk partikel yang tidak beraturan dapat disebabkan oleh kurangnya efek pemanasan yang dilakukan. Gambar 4.2(c) merupakan foto SEM dari material NFP yang dikalsinasi menggunakan suhu 650°C. Pada sampel yang dikalsinasi menggunakan suhu 650°C tersebut memiliki ukuran partikel rata-rata yang paling tinggi yaitu sebesar 1,67 μm. Ukuran partikel rata-rata pada penelitian ini terdapat kesesuaian dengan ukuran partikel yang dilaporkan oleh Zhao dkk., (2017) yaitu sebesar 1 μm. Hanya saja bentuk

morfologinya berbeda. Morfologi pada sampel referensi terlihat seperti bongkahan batu yang beraglomerasi dan memiliki persebaran yang merata.

Tabel 4.3 Persentase keberadaan unsur pada masing-masing sampel NaFePO_4 berdasarkan pengujian EDX

Variasi Sampel	Persentase unsur (at.%)			
	Na	Fe	P	O
550°C	8,7	13,5	13,4	64,5
600°C	10,5	14,2	14,6	60,8
650°C	14,0	17,0	17,0	52,0



Gambar 4.3 Hasil karakterisasi EDX sampel NaFePO_4 terhadap variasi suhu kalsinasi (a) 550°C, (b) 600°C, dan (c) 650°C

Analisis EDX diperlukan untuk menentukan komposisi unsur dari NaFePO_4 ditunjukkan pada Tabel 4.3. Tabel 4.3 memperlihatkan keberadaan tiap-tiap unsur pada sampel. Persebaran unsur dari pengujian EDX dapat ditentukan secara

kuantitatif dan kualitatif. Analisis secara kuantitatif dilakukan dengan menganalisis jumlah persentase atom pada sampel NaFePO_4 yang tertera pada hasil pengujian EDX. Berdasarkan hasil *mapping* menunjukkan persebaran unsur terbatas hanya pada daerah *scanning*. Untuk mengetahui kehomogenan persebaran unsur Na, Fe, P, dan O pada material NaFePO_4 , dapat dilihat pada Gambar 4.3. Analisis secara kualitatif dilakukan dengan mengamati warna yang terbentuk pada hasil *mapping*. Warna merah mengindikasikan unsur Na, warna hijau mengindikasikan unsur Fe, warna biru mengindikasikan unsur P, dan warna kuning mengindikasikan unsur O. Warna-warna yang tersebar merata pada setiap daerah menandakan tingkat kehomogenan persebaran unsur yang baik. Sedangkan warna merah yang terlihat terang pada daerah tertentu mengindikasikan rendahnya tingkat kehomogenan persebaran unsur Natrium pada suatu sampel. Berdasarkan data pada Tabel 4.3 diperoleh persentase atom unsur penyusun material NaFePO_4 pada sampel dengan variasi suhu 550°C terlihat memiliki komposisi unsur 1:1,5:1,5:7. Sampel dengan suhu kalsinasi 600°C memiliki perbandingan komposisi unsur 1:1,3:1,4:1. Sedangkan sampel yang dipanaskan pada suhu 650°C memiliki perbandingan komposisi unsur 1:1,2:1,2:3,7. Berdasarkan ketiga data tersebut komposisi unsur yang dimiliki oleh sampel belum mengindikasikan fraksi molar 1:1:1:4 pada unsur Na:Fe:P:O. Kecenderungan sampel yang memiliki perbandingan fraksi molar 1:1:1:4 terdapat pada sampel dengan pemanasan 650°C . Hal ini mengindikasikan unsur penyusunnya yang terdistribusi merata. Tingkat kehomogenan ini dikonfirmasi pula pada karakterisasi XRD dimana sampel yang dikalsinasi pada suhu 650°C memiliki persentase fasa NaFePO_4 tertinggi dibandingkan dengan sampel lainnya yakni sebesar 82,1% sedangkan fasa $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ sebesar 17,9%. Hasil EDX juga mengkonfirmasi tidak adanya kontaminasi selama proses sintesis yang ditandai dengan tidak ditemukannya unsur lain selain Na, Fe, P, dan O.

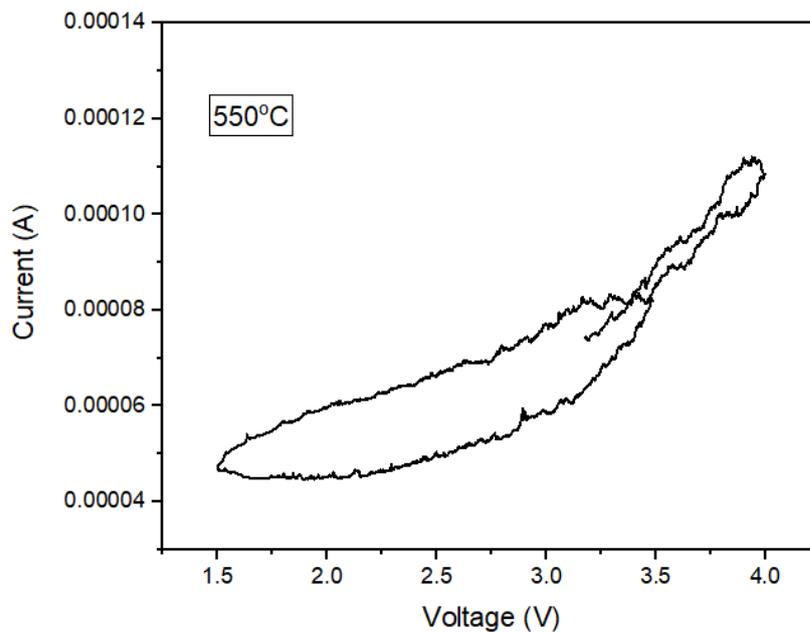
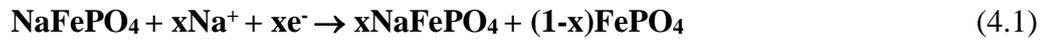
4.2 Karakterisasi Elektrokimia

4.2.1 Analisis *Cyclic Voltammetry* (CV)

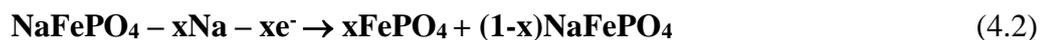
Pengujian CV dilakukan pada serbuk sampel NFP dengan *scan rate* sebesar 50mV/s pada rentang *cut off* 1,5 – 4 Volt. Pengujian tersebut dilakukan pada semua variasi suhu. Hasil dari pengujian ini berupa data tegangan dan arus dalam bentuk

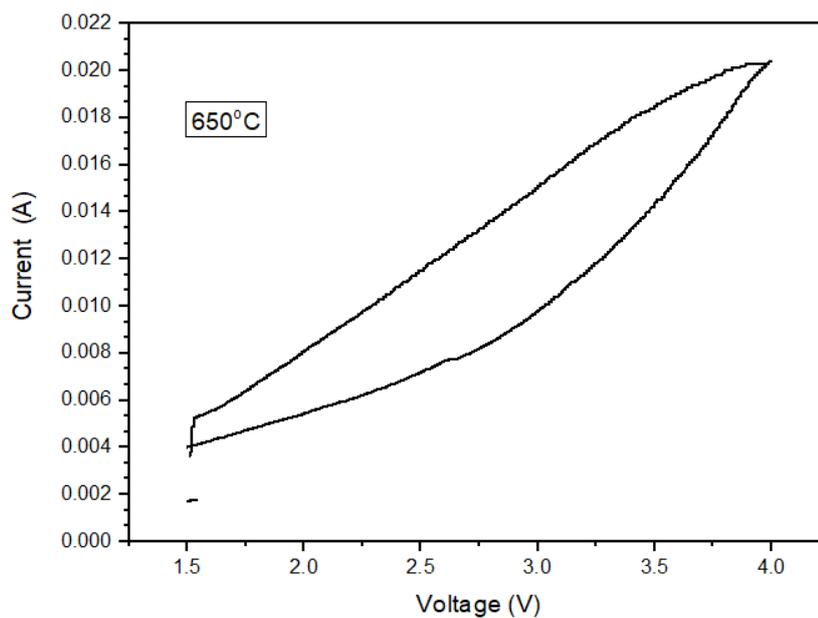
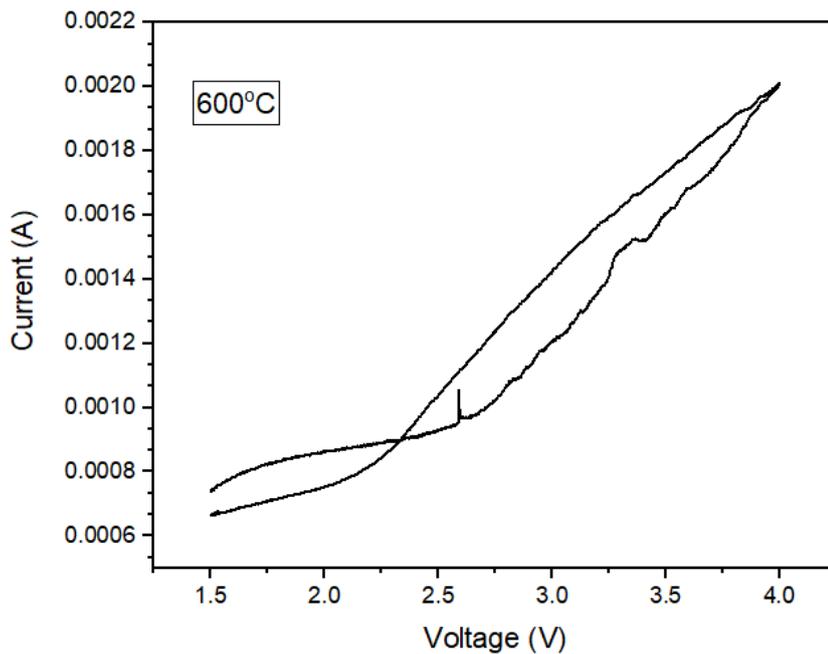
grafik yang disebut *cyclic voltammogram*. Pengujian CV dilakukan untuk mengetahui puncak anodik-katodik. Dari data tersebut dilakukan perhitungan *working voltage*, yang dimiliki oleh masing-masing sampel yang kemudian ditampilkan dengan menggunakan *software Origin*.

Grafik CV yang diperoleh pada rentang 1,5 – 4 volt menunjukkan kurva *cyclic*. Pada kurva tersebut belum menunjukkan adanya reaksi redoks. Reaksi reduksi oksidasi (redoks) diindikasikan dari keberadaan puncak reduksi pada daerah arus negatif dan puncak oksidasi pada daerah arus positif. Pada baterai setengah sel maupun satu sel, saat proses *charging* terjadi proses oksidasi melalui mekanisme interkalasi dimana ion-ion Na^+ bergerak dari katoda berdifusi menuju anoda. Reaksi tersebut memenuhi persamaan :



Sedangkan pada saat *discharging* terjadi proses reduksi dengan terjadinya mekanisme de-interkalasi dimana ion-ion Na^+ bergerak dari anoda kembali ke katoda. Reaksi tersebut memenuhi persamaan :





Gambar 4.4 Kurva *Cyclic Voltammogram* hasil pengujian CV *scan rate* 50 mV/s pada katoda baterai NaFePO₄

Gambar 4.4 memperlihatkan kurva data hasil pengujian CV yang menunjukkan hubungan antara tegangan (V) sebagai *input* dan arus (A) sebagai *output*. Dari Grafik yang tampak pada Gambar 4.4 belum menunjukkan adanya dua pasang puncak anodik dan katodik. Puncak anodik berada pada daerah arus positif dan puncak reduksi berada pada daerah arus negatif. Prinsipnya, pada puncak

anodik terjadi proses *charging* dan reaksi yang terjadi adalah reaksi oksidasi, sedangkan puncak katodik terbentuk karena adanya reaksi reduksi pada saat *discharging*.

Dari grafik CV yang diperoleh, rentang potensial kurva *cyclicvoltammogram* yang dimiliki dari ketiga sampel pada penelitian ini berada di 1,5 – 4 volt. Nilai ini serupa dengan rentang tegangan karakteristik material *maricite* NaFePO₄ yang dilakukan oleh Sun dkk., (2012) yakni munculnya puncak reduksi dan oksidasi pada rentang potensial 2 – 4 volt. Nilai tegangan kerja (*working voltage*) tidak dapat ditentukan pada penelitian kali ini dikarenakan kurva CV yang terbentuk tidak mengindikasikan adanya puncak oksidasi dan reduksi. Puncak reduksi dan oksidasi mengindikasikan adanya ion natrium yang dapat berpindah dari katoda menuju anoda (interkalasi) selama proses pengisian (*charge*) dan perpindahan ion natrium dari anoda menuju katoda (de-interkalasi) selama proses pengosongan (*discharge*). Terjadinya difusi dalam larutan berarti ion Na menandakan terjadinya interkalasi/de-interkalasi ion Na dari kristal NaFePO₄. Difusi tersebut dibuktikan dengan didapatkannya nilai difusi ion pada pengujian EIS. Puncak reduksi-oksidasi belum teramati pada pengukuran CV bisa disebabkan oleh preparasi sampel pada saat akan pengujian kurang maksimal. Meskipun tidak muncul puncak reduksi dan osidasi, elektroda tersebut bekerja seperti halnya prinsip kapasitor yang dapat menyimpan muatan. Dengan demikian, meskipun tidak dapat dihitung tegangan kerjanya, elektroda NaFePO₄ yang telah diuji dapat dihitung kapasitansi spesifiknya. Nilai kapasitansi spesifik elektroda NaFePO₄ dihitung menggunakan Persaman (3.5) yang kemudian ditampilkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Hasil perhitungan kapasitansi spesifik

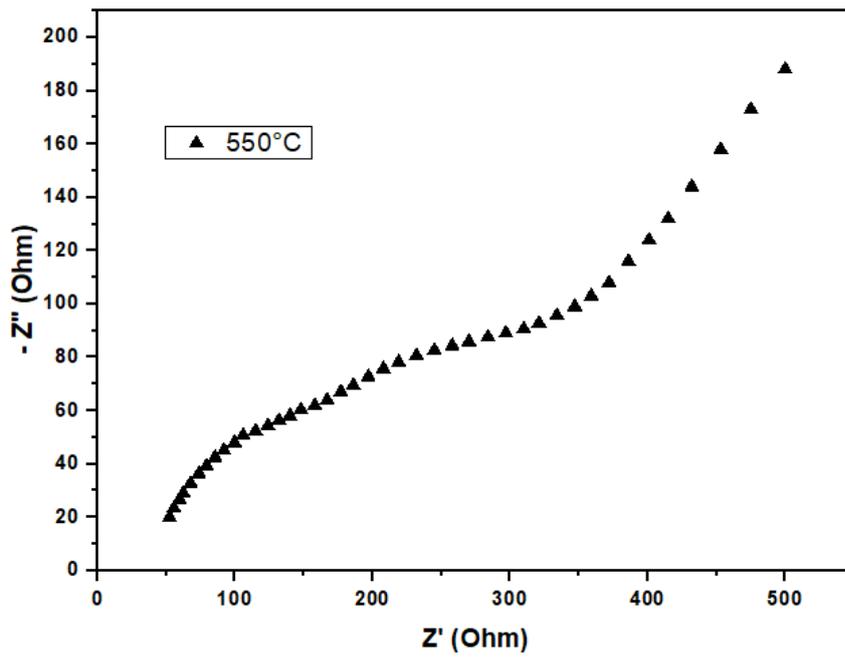
Variasi Sampel	Kapasitansi Spesifik (F/g)
550°C	5,2 x 10 ⁻⁶
600°C	7,3 x 10 ⁻⁵
650°C	8,8 x 10 ⁻⁴

Penggunaan model kapasitor dapat digunakan untuk mempelajari perilaku elektroda pada saat pengisian dan pengosongan muatan. Kapasitansi merupakan

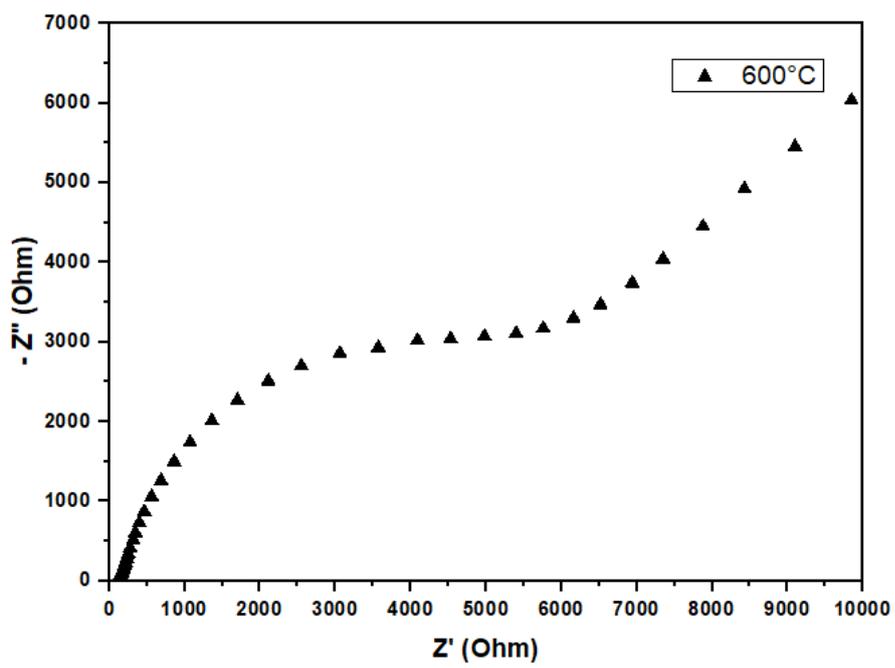
indikator yang sangat penting dalam menentukan kuantitatif muatan yang disimpan pada kapasitor atau penyimpanan muatan lainnya. *Scan rate* dapat menjadi salah satu faktor kemunculan puncak reduksi dan oksidasi. Pada *scan rate* yang tinggi, ketebalan lapisan difusi yang terbentuk semakin rendah sehingga kapasitansinya semakin tinggi. Sedangkan *scan rate* yang rendah, ketebalan lapisan difusi yang terbentuk semakin tinggi sehingga kapasitansinya semakin rendah. Apabila dimensi lapisan semakin tinggi akan mengakibatkan kapasitansi dan arus reduksi-oksidasi yang dihasilkan rendah. Dengan demikian, berdasarkan data yang diperoleh pada Tabel 4.4 dapat disimpulkan bahwa adanya keterkaitan antara *scan rate* dengan arus reduksi-oksidasi. Pada penelitian ini, sampel yang dikalsinasi pada suhu yang lebih tinggi, yaitu 650°C, memiliki nilai kapasitansi yang lebih besar yaitu $8,8 \times 10^{-4}$ F/g.

4.2.2 Analisis *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

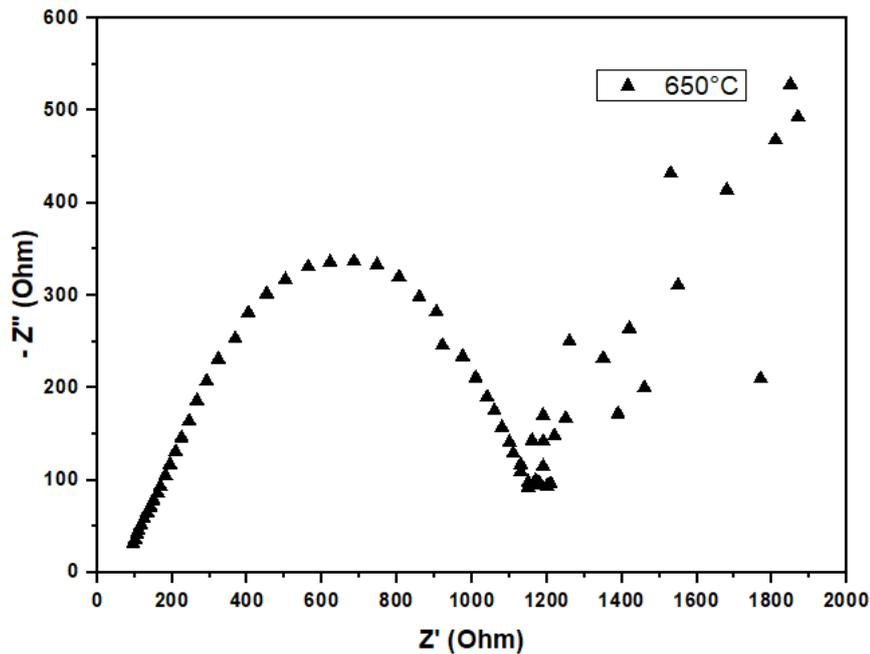
Pengujian EIS dilakukan pada serbuk NFP dengan variasi 550°C, 600°C, dan 650°C. Salah satu parameter keberhasilan pengujian EIS yaitu menghasilkan kurva *semicircle* dan garis lurus (*straight line*) dalam grafik *Nyquist plot*. Grafik *Nyquist plot* menyatakan impedansi *real* (Z') sebagai sumbu-x dan impedansi *imaginer* ($-Z''$) sebagai sumbu-y. Terdapat beberapa parameter penting pada pengujian EIS yang kemudian dibahas yaitu : diameter dan tinggi *semicircle*, titik perpotongan awal impedansi *real* pada frekuensi tinggi, titik perpotongan akhir impedansi *real* pada frekuensi tinggi, serta *slope* pada daerah frekuensi rendah. Titik perpotongan awal impedansi *real* menginterpretasikan resistansi elektrolit (R_s) sedangkan titik perpotongan akhir impedansi *real* akan menginterpretasikan resistansi muatan (R_p). *Slope* pada daerah frekuensi rendah akan menginterpretasikan impedansi Warburg yang berkaitan dengan difusi ion Na^+ dalam partikel material katoda. Nilai dari R_s dan R_p dapat digunakan untuk menentukan konduktivitas listrik dan konduktivitas ionik dari masing-masing sampel katoda. Hasil pengujian EIS pada sampel katoda NaFePO_4 dengan variasi suhu ditampilkan pada Gambar 4.5.



(a)



(b)



(c)

Gambar 4.5 Kurva *Semicircle* hasil pengujian EIS pada baterai NaFePO₄ dengan variasi suhu kalsinasi: (a) 550°C, (b) 600°C, dan (c) 650°C

Pada penelitian ini aspek utamanya yang ditinjau adalah konduktivitas listrik, konduktivitas ionik, dan difusi ion natrium. Analisis secara kualitatif dapat dilakukan dengan mengamati beberapa parameter yaitu : diameter *semicircle*, tinggi *semicircle*, *slope* pada daerah frekuensi rendah. Secara kualitatif, besarnya diameter *semicircle* berkaitan dengan nilai resistansi *charge transfer* atau transfer muatannya (R_p). Semakin besar diameter *semicircle* akan semakin besar nilai resistansi muatannya. Berdasarkan data yang didapat pada penelitian kali ini menunjukkan semakin tinggi suhu kalsinasi sampel menyebabkan semakin kecil diameter *semicircle*. Semakin tinggi suhu kalsinasi semakin banyak material konduktif sehingga meningkatkan transfer muatan. Parameter yang kedua yaitu tinggi puncak pada *semicircle*. Semakin tinggi puncak kurva *semicircle* mengakibatkan sifat kapasitif sampel akan semakin rendah. Sifat kapasitif berkaitan dengan kemampuan material untuk menyimpan ion Na⁺ dalam strukturnya. Berdasarkan Gambar 4.5 tampak bahwa sampel dengan kalsinasi 650°C memiliki sifat kapasitif yang paling baik dibandingkan dengan sampel lainnya. *Slope* pada

daerah frekuensi rendah kaitannya dengan difusi ion saat interkalasi dan de-interkalasi (Ma dkk., 2012). *Slope* yang memiliki kemiringan tinggi mengindikasikan proses difusi ion natrium yang lebih cepat. Semakin tinggi suhu kalsinasi menyebabkan *slope* yang semakin tinggi, yang mengindikasikan proses difusi ion natrium pada sampel lebih cepat dibandingkan dengan sampel lainnya. Hal ini juga mengonfirmasikan bahwa peningkatan suhu kalsinasi dapat meningkatkan transfer elektron pada permukaan partikel sampel. Pada baterai dalam bentuk sel, pergerakan elektron yang lebih mudah akan menyebabkan ion Na^+ yang berdifusi semakin cepat. Difusi yang cepat ini disebabkan karena pergerakan elektron bersamaan dengan pergerakan ion natrium pada saat proses pengisian dan pengosongan.

Tabel 4.5 menunjukkan hasil analisis dari pengujian EIS yang dilakukan pada penelitian ini. Tabel 4.5 menampilkan hasil analisis berupa nilai resistansi elektrolit (R_s), nilai resistansi transfer muatan (R_p), koefisien difusi ion natrium (D_{Na^+}), konduktivitas listrik (σ_e), dan konduktivitas ionik (σ_i). Pada penelitian ini mengindikasikan bahwa peningkatan suhu kalsinasi menyebabkan nilai resistansi yang cenderung naik. Pada sampel yang dikalsinasi dengan suhu 600°C memiliki nilai resistansi transfer muatan paling tinggi. Tingginya resistansi transfer muatan ini mengindikasikan bahwa pergerakan elektron pada material katoda berlangsung secara lamban. Sedangkan pada sampel yang dikalsinasi menggunakan suhu 550°C memiliki nilai resistansi transfer muatan yang lebih rendah dibandingkan dengan sampel lainnya. Hal tersebut mengonfirmasi bahwa pergerakan elektron pada sampel yang dikalsinasi pada suhu 550°C lebih cepat. Apabila dikaitkan dengan nilai konduktivitas listriknya, sampel dengan nilai resistansi transfer muatan yang tinggi akan memiliki nilai konduktivitas listrik yang rendah, dan begitupula sebaliknya. Sedangkan sampel yang memiliki nilai resistansi elektrolit rendah akan memiliki nilai konduktivitas ionik yang tinggi. Pemilihan elektrolit menjadi penting karena hal tersebut juga saling berkaitan.

Tabel 4.5 Nilai koefisien difusi Ion Na⁺, konduktivitas listrik, dan konduktivitas ionik sampel NaFePO₄

Jenis Sampel	Rs (Ω)	Rp (Ω)	D_{Na⁺} (cm²s⁻¹)	σ_e (S cm⁻¹)	σ_i (S cm⁻¹)
550°C	5,3	656,5	4,5x10 ⁻¹⁵	4,7x10 ⁻³	5,9x10 ⁻¹
600°C	117,4	9051	1,6x10 ⁻¹⁷	3,0x10 ⁻⁴	2,3x10 ⁻²
650°C	81,0	1184,2	2,3x10 ⁻¹⁰	3,4x10 ⁻³	5,0x10 ⁻²

Hasil perhitungan koefisien difusi ion Na⁺ (D_{Na⁺}) untuk tiap sampel ditunjukkan pada Tabel 4.5. Berdasarkan Tabel 4.5 terlihat bahwa koefisien difusi meningkat seiring kenaikan suhu kalsinasi yaitu rentang 4,5x10⁻¹⁵ cm²s⁻¹ hingga 2,3x10⁻¹⁰ cm²s⁻¹. Selaras dengan penelitian yang dilakukan oleh Massaro dkk., (2020), melaporkan bahwa koefisien difusi ion natrium yang diselidiki dalam elektrolit yang terdiri dari natrium *bis(fluorosulfonyl)imide*, (Na[FSI], dalam N,N-*methylpropylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide*, pada konsentrasi garam yang berbeda. Sistem dimodelkan dengan cara simulasi dinamis molekuler menggunakan medan gaya terpolarisasi bidang (Drude). Berdasarkan penelitian tersebut, difusi ion natrium yang didapat berskala ~10⁻¹¹ m²s⁻¹ setara dengan ~10⁻⁹ cm²s⁻¹. Semakin tinggi suhu kalsinasi koefisien difusi ion natrium akan semakin tinggi yang menandakan difusi ion akan semakin cepat. Penelitian yang dilakukan oleh Liu dkk., (2006) melaporkan bahwa salah satu kekurangan yang dimiliki oleh baterai ion lithium (LiFePO₄) yaitu difusi ion lithium yang lamban. Mereka melakukan *study* terkait dengan peningkatan koefisien difusi ion lithium dengan cara meningkatkan konsentrasi penambahan karbon. Pada material LFP tanpa pelapisan karbon difusi ion lithiumnya berskala ~10⁻¹⁶ cm²s⁻¹ dan material LFP yang telah dilakukan pelapisan karbon difusi ion lithiumnya naik menjadi ~10⁻¹³ cm²s⁻¹. Apabila dilihat dari nilai koefisien difusi ionnya, NaFePO₄ memiliki nilai koefisien difusi yang lebih baik apabila dibandingkan dengan LiFePO₄ yaitu senilai 2,3x10⁻¹⁰ cm²s⁻¹.

Koefisien difusi ion lithium berkorelasi dengan nilai konduktivitas ionik, dimana semakin tinggi suhu kalsinasi maka akan meningkat. Seperti hubungan matematis antara koefisien difusi dan konduktivitas ionik dalam suhu mutlak dan

terdapat parameter konsentrasi ion, muatan elektron, dan konstanta Boltzman menunjukkan keterkaitan dimana nilai konduktivitas ionik dan koefisien difusi ion berbanding lurus. Semakin tinggi koefisien difusi ion akan meningkatkan konduktivitas ioniknya. Hal ini sesuai dengan hasil yang didapat pada perhitungan EIS.

Berdasarkan penjelasan di atas, peningkatan suhu kalsinasi dapat mempengaruhi beberapa aspek, yaitu : (i) mempengaruhi pembentukan fasa *maricite* NaFePO_4 karena terdapat fasa sekunder yang terbentuk. Sampel yang dikalsinasi pada suhu tertinggi, yaitu 650°C , memiliki kemurnian fasa yang paling tinggi apabila dibandingkan dengan sampel lainnya. Fasa impuritas yang terbentuk pada sampel (ii) suhu kalsinasi yang semakin tinggi menyebabkan ukuran partikel rata-rata semakin besar yang dibuktikan pada pengukuran SEM. Ukuran partikel yang semakin besar akan memperpanjang lintasan difusi ion natrium, sehingga ion natrium sulit berpindah saat interkalasi dan de-interkalasi (J. Wang dan Sun, 2012). Selain itu, ukuran partikel yang besar juga menyebabkan luas area kontak antar partikel dan elektrolit saat proses oksidasi dan reduksi menurun. Hal ini dibuktikan dengan pengujian CV yang tidak membentuk puncak reduksi dan oksidasi. Puncak arus oksidasi-reduksi yang rendah dikarenakan keterbatasan pergerakan elektron dan konduktivitas listrik yang rendah. Hal ini didukung dengan hasil pengujian EIS. (iii) Semakin tinggi suhu kalsinasi akan menyebabkan difusi ion yang semakin cepat dan dibuktikan dengan perhitungan pada pengujian EIS. Nilai difusi ion tertinggi dimiliki oleh sampel yang dikalsinasi pada suhu 650°C .

Halaman ini sengaja dikosongkan.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan data penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Sintesis katoda baterai NaFePO_4 yang dilakukan dengan metode *sol-gel* memiliki kemurnian fasa tertinggi sebesar 82,1%. Fasa tertinggi tersebut dimiliki oleh sampel yang dikalsinasi pada suhu 650°C .
2. Suhu kalsinasi berpengaruh terhadap sifat elektrokimia katoda baterai NaFePO_4 meliputi :
 - Semakin tinggi suhu kalsinasi menyebabkan semakin tinggi nilai kapasitansi spesifik. Kapasitansi spesifik tertinggi dimiliki oleh sampel yang dikalsinasi pada suhu 650°C yakni sebesar $8,8 \times 10^{-4} \text{F/g}$.
 - Semakin tinggi suhu kalsinasi mengakibatkan difusi ion Na^+ semakin meningkat. Difusi ion Na^+ tertinggi dimiliki oleh sampel yang dikalsinasi pada suhu 650°C senilai $2,3 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

5.2 Saran

Beberapa saran yang dapat digunakan untuk penelitian selanjutnya, yaitu:

- Melakukan kalsinasi dengan waktu tahan yang lebih lama.
- Melakukan preparasi sampel untuk pengujian elektrokimia dengan cara yang berbeda.
- Mempertimbangkan faktor oksidasi pada sampel sebelum pengujian karena sifat dari sampel katoda NaFePO_4 yang rentan teroksidasi apabila terkena udara bebas.

Halaman ini sengaja dikosongkan.

DAFTAR PUSTAKA

- Aulia, C. D., 2020. Karakterisasi Material Aktif Katoda Baterai NaFePO₄. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Azmi, R.F., 2020. Studi Pengaruh Suhu Kalsinasi Pada Pembentukan NaFePO₄ Sebagai Bahan Katoda Baterai Melalui Metode Sol-Gel. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Cao, Yongjie, Yao Liu, Deqiang Zhao, Xiuping Xia, Laichang Zhang, Junxi Zhang, Haishen Yang, and Yongyao Xia. 2020. "Highly Stable Na₃Fe₂(PO₄)₃@Hard Carbon Sodium-Ion Full Cell for Low-Cost Energy Storage." *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 8 (3): 1380–87. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05098>.
- Dave, Bakul C., and Sarah B. Lockwood. 2012. "Sol-Gel Method." *Encyclopedia of Nanotechnology*, 2459–70. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4_359.
- Ellis, Brian L., and Linda F. Nazar. 2012. "Sodium and Sodium-Ion Energy Storage Batteries." *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16 (4): 168–77. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.04.002>.
- Environ, Energy. 2015. "Environmental Science Olivine LiFePO₄: The Remaining Challenges for Future Energy Storage." *Energy & Environmental Science* 8: 1110–38. <https://doi.org/10.1039/C4EE04016C>.
- Ge, Pascal, and Mireille Fouletier. 1988. "Electrochemical Intercalation of Sodium in Graphite." *Solid State Ionics* 28–30 (PART 2): 1172–75. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90351-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90351-7).
- Hwang, Jinkwang, Kazuhiko Matsumoto, Yuki Orikasa, Misaki Katayama, Yasuhiro Inada, Toshiyuki Nohira, and Rika Hagiwara. 2018. "Crystalline Maricite NaFePO₄ as a Positive Electrode Material for Sodium Secondary Batteries Operating at Intermediate Temperature." *Journal of Power Sources* 377 (September 2017): 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.003>.
- Ji, Mandi, Yunlong Xu, Zhen Zhao, Huang Zhang, Dong Liu, Chongjun Zhao, Xiuzhen Qian, and Chunhua Zhao. 2014. "Preparation and Electrochemical

- Performance of La³⁺ and F - Co-Doped Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material for Lithium-Ion Batteries.” *Journal of Power Sources* 263: 296–303. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.051>.
- Julien, Christian M., Alain Mauger, Karim Zaghbi, and Henri Groult. 2014. “Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries.” *Inorganics* 2014, Vol. 2, Pages 132-154 2 (1): 132–54. <https://doi.org/10.3390/INORGANICS2010132>.
- Kim, Jongsoon, Dong Hwa Seo, Hyungsub Kim, Inchul Park, Jung Keun Yoo, Sung Kyun Jung, Young Uk Park, William A. Goddard, and Kisuk Kang. 2015. “Unexpected Discovery of Low-Cost Maricite NaFePO₄ as a High-Performance Electrode for Na-Ion Batteries.” *Energy and Environmental Science* 8 (2): 540–45. <https://doi.org/10.1039/c4ee03215b>.
- Kim, Taewhan, Woosung Choi, Heon Cheol Shin, Jae Young Choi, Ji Man Kim, Min Sik Park, and Won Sub Yoon. 2020. “Applications of Voltammetry in Lithium Ion Battery Research.” *Journal of Electrochemical Science and Technology* 11 (1): 14–25. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00619>.
- Kubota, Kei, and Shinichi Komaba. 2015. “Review—Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries.” *Journal of The Electrochemical Society* 162 (14): A2538–50. <https://doi.org/10.1149/2.0151514jes>.
- Laffont, L., C. Delacourt, P. Gibot, M. Yue Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, and J. Marie Tarascon. 2006. “Study of the LiFePO₄/FePO₄two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy.” *Chemistry of Materials* 18 (23): 5520–29. <https://doi.org/10.1021/cm0617182>.
- Liu, Dan. 2020. “(12) United States Patent” 2.
- Liu, H., C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, Y. P. Wu, and H. Q. Wu. 2006. “Kinetic Study on LiFePO₄/C Nanocomposites Synthesized by Solid State Technique.” *Journal of Power Sources* 159 (1 SPEC. ISS.): 717–20. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.098>.
- Liu, Mingkai, Peng Zhang, Zehua Qu, Yan Yan, Chao Lai, Tianxi Liu, and Shanqing Zhang. 2019. “Conductive Carbon Nanofiber Interpenetrated Graphene Architecture for Ultra-Stable Sodium Ion Battery.” *Nature Communications* 10 (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11925-z>.

- Liu, Shuxin, Haibin Wang, Jianfeng Gao, Jichuan He, Guoqiang Yu, and Tianming Zhou. 2017. “Effect of Nanophase Li₃PO₄ and Li₄P₂O₇ on the Electrochemical Performance of LiFePO₄ Cathode Materials.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 18 (5): 3631–38. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14629>.
- Ma, Jun, Baohua Li, Hongda Du, Chengjun Xu, and Feiyu Kang. 2012. “Inorganic-Based Sol-Gel Synthesis of Nano-Structured LiFePO₄/C Composite Materials for Lithium Ion Batteries.” *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (4): 1353–62. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1491-8>.
- “Maricite Mineral Data.” n.d. Accessed October 20, 2021. http://www.webmineral.com/data/Maricite.shtml#.YXAk_rP3IU.
- Massaro, Arianna, Jocasta Avila, Kateryna Goloviznina, Ivan Rivalta, Claudio Gerbaldi, Michele Pavone, Margarida F. Costa Gomes, and Agilio A.H. Padua. 2020. “Sodium Diffusion in Ionic Liquid-Based Electrolytes for Na-Ion Batteries: The Effect of Polarizable Force Fields.” *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (35): 20114–22. <https://doi.org/10.1039/d0cp02760j>.
- Ou, Junke, Lin Yang, Feng Jin, Shugen Wu, and Jiayi Wang. 2020. “High Performance of LiFePO₄ with Nitrogen-Doped Carbon Layers for Lithium Ion Batteries.” *Advanced Powder Technology* 31 (3): 1220–28. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.12.044>.
- Palmero, Paola. 2021. “Synthesis of Ceramic Powders by Wet Chemical Routes.” *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, January, 27–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00035-7>.
- Palomares, Verónica, Paula Serras, Irune Villaluenga, Karina B. Hueso, Javier Carretero-González, and Teófilo Rojo. 2012a. “Na-Ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Cost Energy Storage Systems.” *Energy and Environmental Science* 5 (3): 5884–5901. <https://doi.org/10.1039/c2ee02781j>.
- . 2012b. “Na-Ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Cost Energy Storage Systems.” *Energy and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/c2ee02781j>.
- Park, Myounggu, Xiangchun Zhang, Myoungdo Chung, Gregory B. Less, and Ann

- Marie Sastry. 2010. "A Review of Conduction Phenomena in Li-Ion Batteries." *Journal of Power Sources* 195 (24): 7904–29. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.06.060>.
- Purawiardi, R Ibrahim, Christin Rina Ratri, Endang Suwandi, Pusat Penelitian, Fisika Lipi, and Tangerang Selatan. 2016. "LiFePO₄ D."
- Rahman, Md Mokhlesur, Irin Sultana, Srikanth Mateti, Junnan Liu, Neeraj Sharma, and Ying Chen. 2017. "Maricite NaFePO₄/C/Graphene: A Novel Hybrid Cathode for Sodium-Ion Batteries." *Journal of Materials Chemistry A* 5 (32): 16616–21. <https://doi.org/10.1039/C7TA04946C>.
- Randviir, Edward P, and Craig E Banks. 2013. *Electrochemical Impedance Spectroscopy - an Overview. Anal. Methods.* Vol. 5. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/electrochemical-impedance-spectroscopy>.
- Ribero, Daniel. 2014. "Synthesis And Microstructural Characterization Of Phosphate Cathode Materials Prepared By A Polymeric Steric Entrapment Precursor Route," 151.
- Sevinc, Serkan, Burak Tekin, Ali Ata, Mathieu Morcrette, Hubert Perrot, Ozlem Sel, and Rezan Demir-Cakan. 2019. "In-Situ Tracking of NaFePO₄ Formation in Aqueous Electrolytes and Its Electrochemical Performances in Na-Ion/Polysulfide Batteries." *Journal of Power Sources* 412 (February): 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.035>.
- Subhan, Achmad, and Bambang Prihandoko. 2017. "Studi Sifat Elektrokimia Sel Baterai Sekunder Pouchcell Lithium Ion Lifepo₄/Graphite Aplikasi Daya Tinggi." *Spektra: Jurnal Fisika Dan Aplikasinya* 2 (3): 173–78. <https://doi.org/10.21009/spektra.023.02>.
- Sun, Ann, Faith R. Beck, Daniel Haynes, James A. Poston, S. R. Narayanan, Prashant N. Kumta, and A. Manivannan. 2012. "Synthesis, Characterization, and Electrochemical Studies of Chemically Synthesized NaFePO₄." *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 177 (20): 1729–33. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.08.004>.
- Toprakci, Ozan, Hatice A K Toprakci, Liwen Ji, and Xiangwu Zhang. 2010. "28_2010008" 28 (28): 50–73.

- Wang, Duan, Yuanbo Wu, Jinmeng Lv, Rongrong Wang, and Sailong Xu. 2019. "Carbon Encapsulated Maricite NaFePO₄ Nanoparticles as Cathode Material for Sodium-Ion Batteries." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 583 (June): 123957. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123957>.
- Wang, Jiajun, and Xueliang Sun. 2012. "Understanding and Recent Development of Carbon Coating on LiFePO₄ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries." *Energy and Environmental Science* 5 (1): 5163–85. <https://doi.org/10.1039/c1ee01263k>.
- Xia, Xiuping, Yongjie Cao, Liu Yao, Haishen Yang, and Junxi Zhang. 2020. "MCNT-Reinforced Na₃Fe₂(PO₄)₃ as Cathode Material for Sodium-Ion Batteries." *Arabian Journal for Science and Engineering* 45 (1): 143–51. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-03979-4>.
- Zhao, Ling, Dengmei Zhou, Wanxia Huang, Xueya Kang, Qiwu Shi, Zhilin Deng, Xianwei Yan, and Yongbo Yu. 2017. "Electrochemical Performances of Maricite NaFePO₄/C as Cathode Material for Sodium-Ion and Lithium-Ion Batteries." *International Journal of Electrochemical Science* 12 (4): 3153–65. <https://doi.org/10.20964/2017.04.35>.
- Zheng, Mei Ying, Zong Yao Bai, Yue Wen He, Shunqing Wu, Yong Yang, and Zi Zhong Zhu. 2020. "Anionic Redox Processes in Maricite- And Triphylite-NaFePO₄ of Sodium-Ion Batteries." *ACS Omega* 5 (10): 5192–5201. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04213>.
- Zhu, Yujie, Yunhua Xu, Yihang Liu, Chao Luo, and Chunsheng Wang. 2013. "Comparison of Electrochemical Performances of Olivine NaFePO₄ in Sodium-Ion Batteries and Olivine LiFePO₄ in Lithium-Ion Batteries." *Nanoscale* 5 (2): 780–87. <https://doi.org/10.1039/c2nr32758a>.

Halaman ini sengaja dikosongkan.

LAMPIRAN A

1. Bahan-bahan Pembuatan Katoda NaFePO_4



Na_2CO_3



$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$



$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2. Proses Sintesis Katoda NaFePO_4



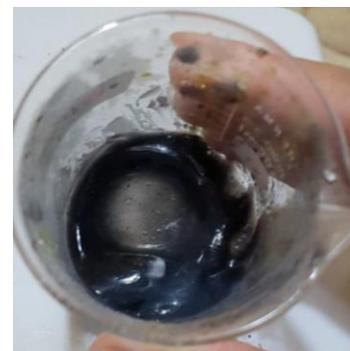
Penimbangan bahan dasar



Pencampuran bahan padatan dengan larutan



Gel setelah dikeringkan



Sampel berbentuk gel





Kalsinasi sampel menggunakan aliran gas argon

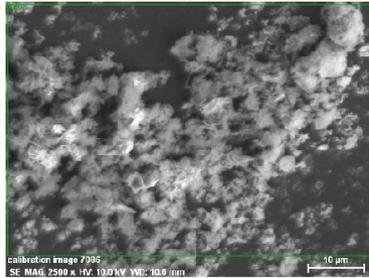


Sampel setelah kalsinasi

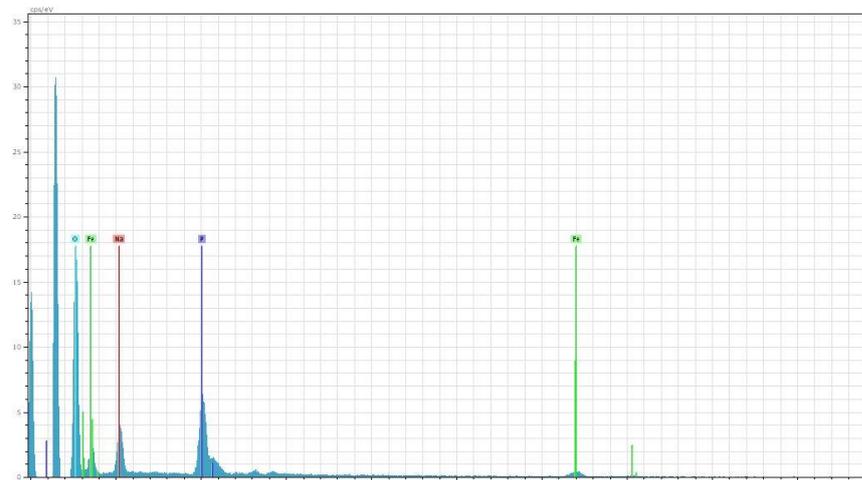
LAMPIRAN B

1. Data Hasil Pengujian EDX Pada Sampel yang Dikalsinasi Suhu 550°C

550



calibration image 7086 Date:1/4/2022
1:15:21 PM Image size:512 x
384 Mag:2500x HV:10.0kV



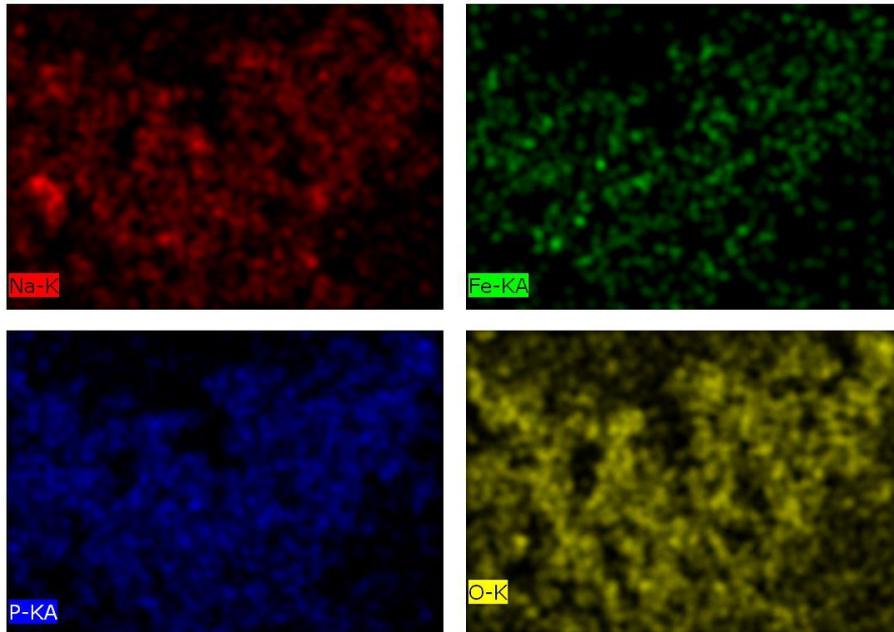
120 Date:1/4/2022 1:15:33 PM HV:10.0kV Puls th.:5.10kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
O	8	K-series	38.56	43.00	64.46	5.0
Fe	26	K-series	28.14	31.38	13.48	1.6
P	15	K-series	15.54	17.33	13.42	0.6
Na	11	K-series	7.43	8.29	8.65	0.5
Total:			89.67	100.00	100.00	

1/4/2022

3. Page

2. Data Hasil Pengujian *Mapping* Pada Sampel yang Dikalsinasi Suhu 550°C

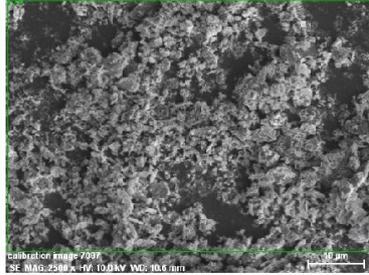


Na-K, Fe-KA, P-KA, O-KDate:1/4/2022 1:15:30 PM
Image size:497 x 350
Mag:2500x
HV:10.0kV

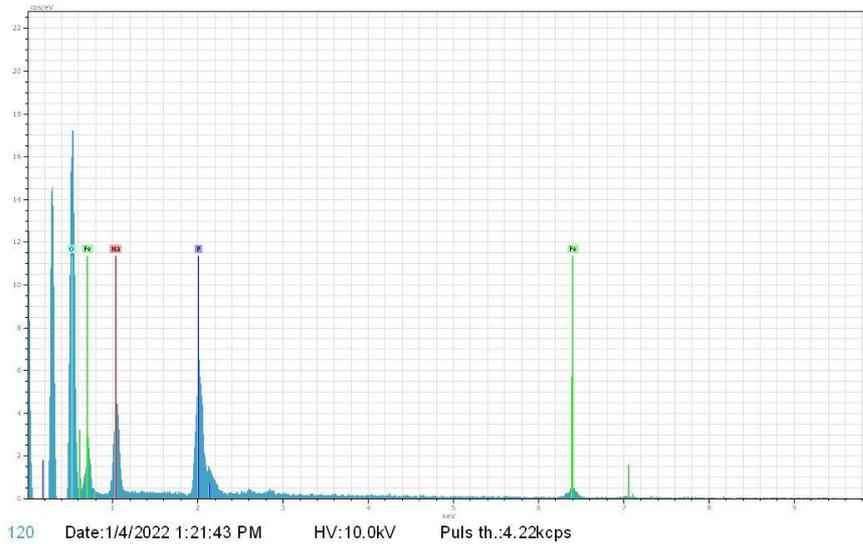
2. Page

3. Data Hasil Pengujian EDX Pada Sampel yang Dikalsinasi Suhu 600°C

600



calibration image 7087 Date: 1/4/2022
 1:20:33 PM Image size: 512 x
 384 Mag: 2500x HV: 10.0kV



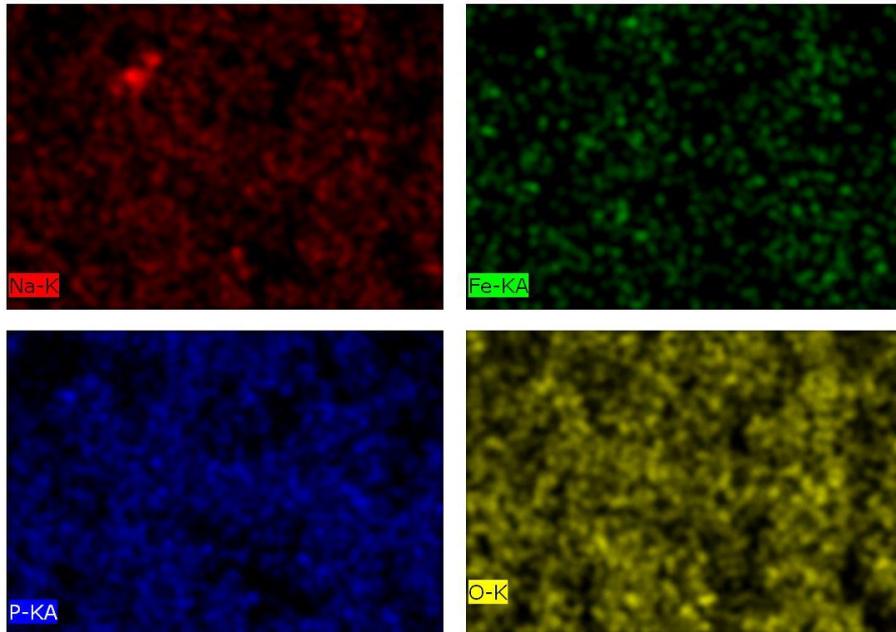
120 Date: 1/4/2022 1:21:43 PM HV: 10.0kV Puls th.: 4.22kcps

El	AN	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	Error [%]
O	8	K-series	37.33	39.61	60.80	4.8
Fe	26	K-series	30.35	32.20	14.16	1.8
P	15	K-series	17.35	18.41	14.59	0.7
Na	11	K-series	9.22	9.78	10.45	0.6
Total:			94.24	100.00	100.00	

1/4/2022

6. Page

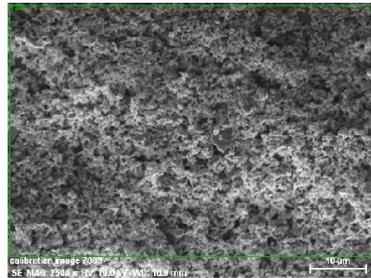
4. Data Hasil Pengujian *Mapping* Pada Sampel yang Dikalsinasi Suhu 600°C



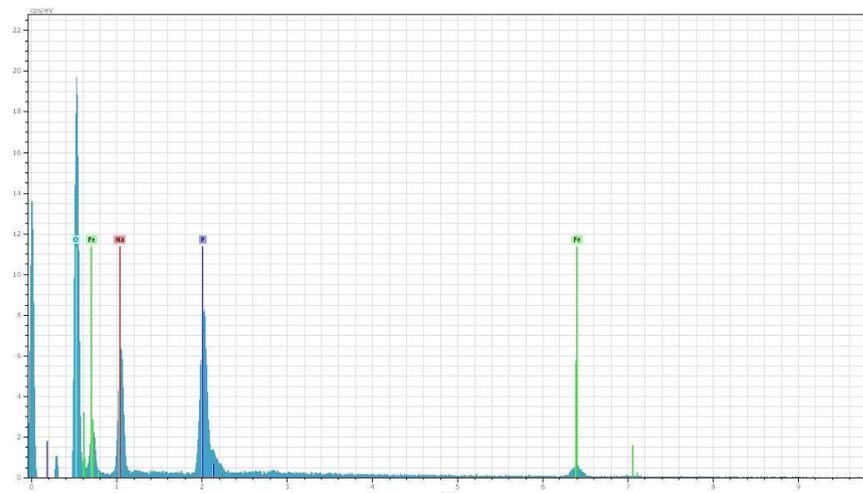
Na-K, Fe-KA, P-KA, O-KDate:1/4/2022 1:21:39 PM
Image size:497 x 350
Mag:2500x
HV:10.0kV

5. Data Hasil Pengujian EDX Pada Sampel yang Dikalsinasi Suhu 650°C

650



calibration image 7088 Date: 1/4/2022
 1:25:38 PM Image size: 512 x
 384 Mag: 2500x HV: 10.0kV



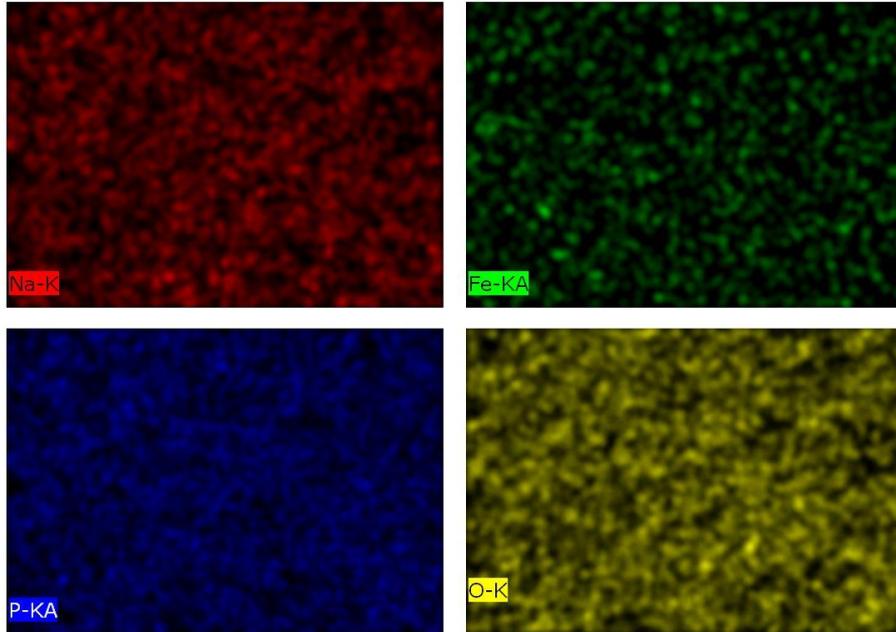
120 Date: 1/4/2022 1:26:37 PM HV: 10.0kV Puls th.: 4.10kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Fe	26	K-series	37.60	36.10	16.98	2.0
O	8	K-series	33.12	31.80	52.21	4.2
P	15	K-series	20.72	19.90	16.87	0.8
Na	11	K-series	12.70	12.20	13.93	0.8
Total:			104.13	100.00	100.00	

1/4/2022

9. Page

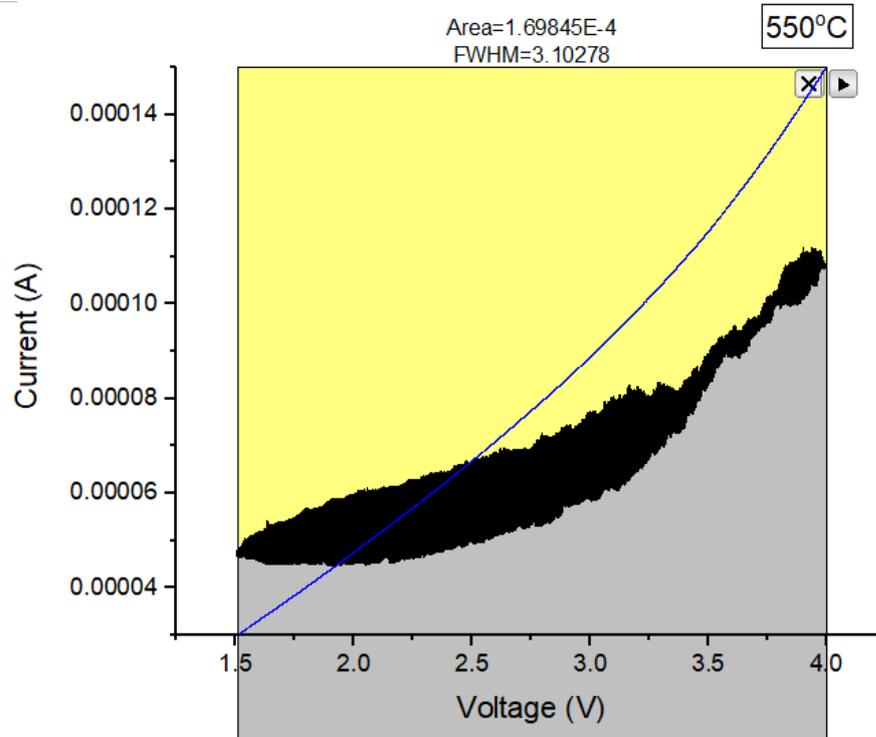
6. Data Hasil Pengujian *Mapping* Pada Sampel yang Dikalsinasi Suhu 650°C



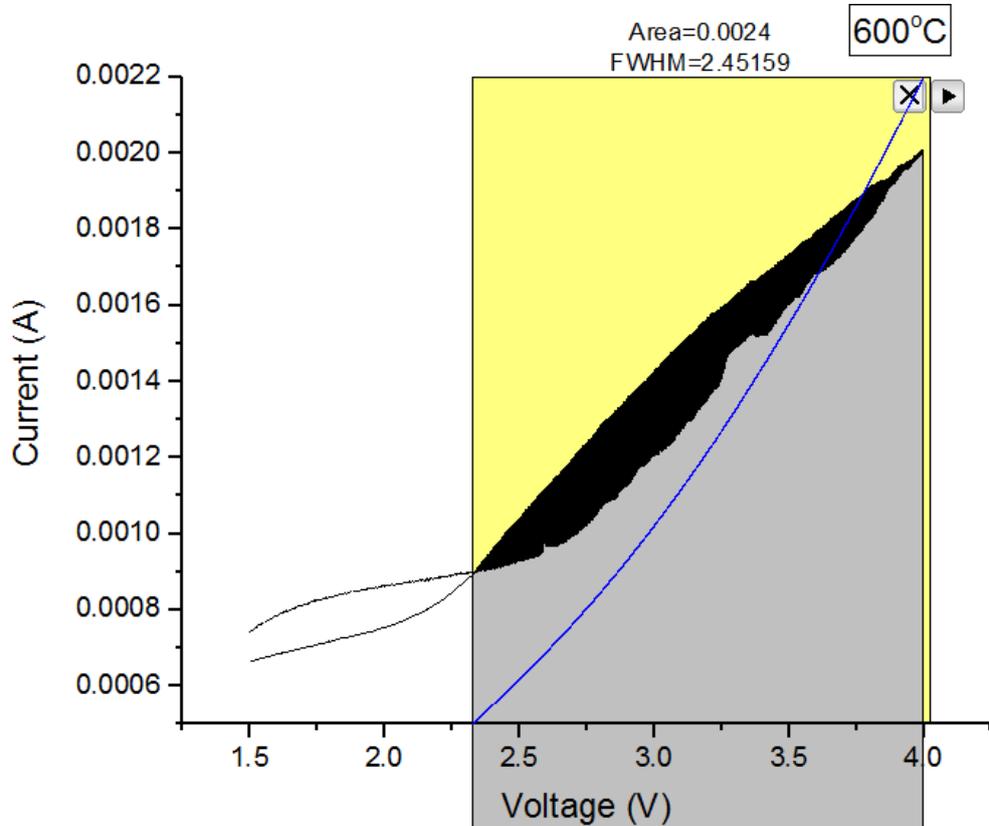
Na-K, Fe-KA, P-KA, O-KDate:1/4/2022 1:26:32 PM
Image size:497 x 350
Mag:2500x
HV:10.0kV

LAMPIRAN C

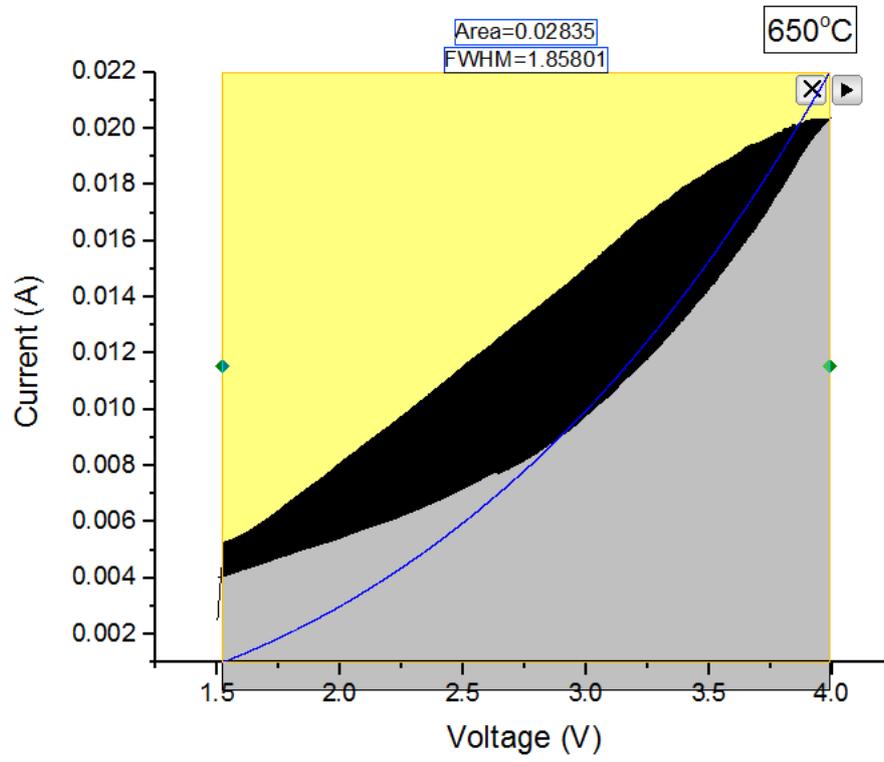
1. Menghitung Luas Daerah Kurva Menggunakan Integrasi Variasi 550 °C



2. Menghitung Luas Daerah Kurva Menggunakan Integrasi Variasi 600 °C

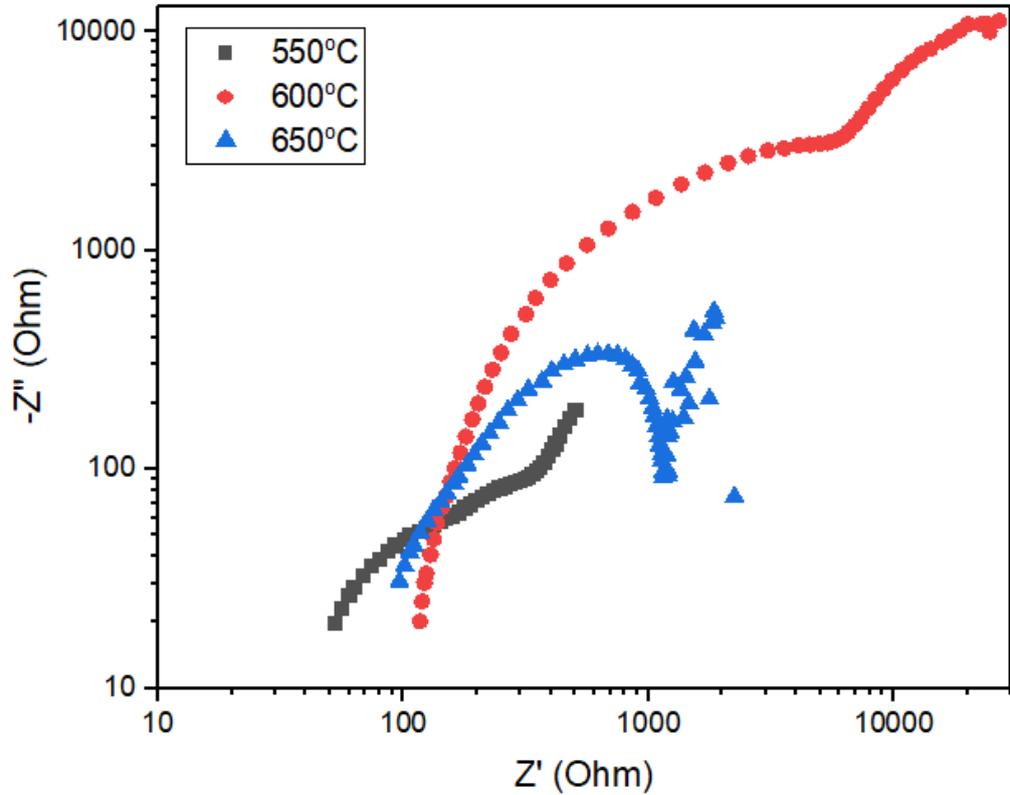


3. Menghitung Luas Daerah Kurva Menggunakan Integrasi Variasi 650 °C



LAMPIRAN D

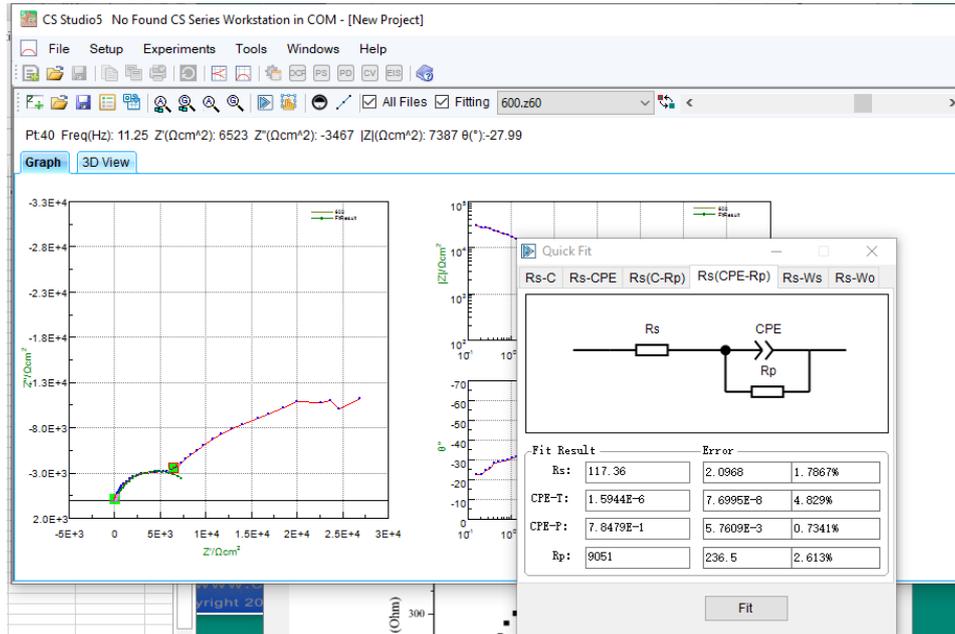
1. Gabungan Kurva EIS Semua Variasi Dalam Skala Logaritmik



2. Menentukan R_s dan R_p Melalui Fitting Kurva EIS Variasi Suhu 550 °C



3. Menentukan R_s dan R_p Melalui Fitting Kurva EIS Variasi Suhu 600 °C



4. Menentukan R_s dan R_p Melalui Fitting Kurva EIS Variasi Suhu 650 °C



BIOGRAFI PENULIS



Rima Feisy Azmi lahir di Gresik pada tanggal 30 Juli 1997. Penulis merupakan anak kedua dari dua bersaudara. Penulis merupakan anak terakhir dari pasangan Bapak Zainal Arifin dan Ibu Cholifatun Amiliya. Penulis memulai sekolah formal di TK Islam

Bakti 5 Gresik, dilanjutkan pada tahun 2004 di SDN 2 Sidokumpul, kemudian 2010 menempuh pendidikan di SMPN 3 Gresik dan pada tahun 2013 penulis mengenyam pendidikan di SMAN 1 Kebomas Gresik. Semasa SMA penulis aktif mengikuti organisasi Paskibra hingga diterima menjadi Paskibra Kab. Gresik. Pada tahun 2016 penulis melanjutkan *study* Strata-1 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya (ITS) jurusan Fisika bidang minat material. Selama berkuliah penulis aktif mengikuti beberapa kepanitiaan PAMITS, GERIGI ITS, pengurus PSDM Himpunan Mahasiswa Fisika (HIMASIKA), hingga menjadi staff Kementerian Perekonomian Badan Eksekutif Mahasiswa (BEM) ITS Gelora Aksi 2019/2020 dan menjadi sekretaris menteri Kementerian Perekonomian BEM ITS Kolaborasi 2020/2021. Ditengah kesibukan berorganisasi, penulis pernah melaksanakan kerja praktik di LIPI Serpong khususnya LIPI Material Metalurgi selama 1 bulan dengan judul ``Sintesis dan Analisis Struktur MgB_2 dengan Substitusi Nanocarbon Menggunakan Metode Pemaduan Mekanik``. Penulis kemudian melanjutkan pendidikan Pascasarjana di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya (ITS) jurusan Fisika bidang minat material pada tahun 2020/2022 dengan topik katoda baterai $NaFePO_4$.