

Promotor

Prof. Dr. Ir. Eddy Sumarno Siradj, M.Eng
Guru Besar Fakultas Teknik
Universitas Indonesia

Ko-promotor

Prof. Dr. Ir. Anne Zulfia, M.Sc
Guru Besar Fakultas Teknik
Universitas Indonesia

Ko-promotor

Dr. Ing. Priyo Sardjono
Kepala Pusat Penelitian Fisika
Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia

Panitia Penguji :

1. **Prof. Dr. Ir. Bambang Sugiarto, M.Eng**
2. **Prof. Dr. Ir. Eddy Sumarno Siradj, M.Eng.**
3. **Prof. Dr. Ir. Anne Zulfia, M.Sc.**
4. **Dr. Ing. Priyo Sardjono**
5. **Prof. Dr. Widodo Wahyu Purwanto, D.E.A.**
6. **Prof. Dr. Ir. Johny Wahyuadi, D.E.A.**
7. **Dr. Ir. Dedi Priadi, D.E.A.**
8. **Prof. Dr. Bambang Prasetyo**
9. **Rifaid M. Nur, Ph.D.**
10. **Dr. Sunit Hendrana**

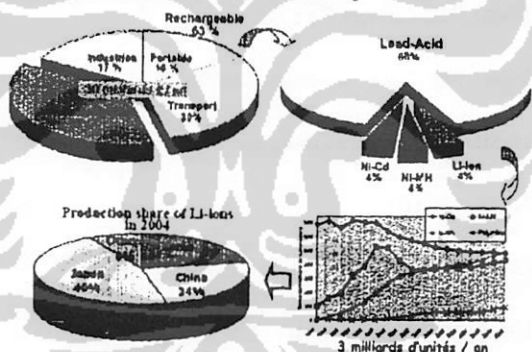
DAFTAR ISI

Latar Belakang	1
Masalah Penelitian	2
Tujuan Penelitian	2
Hipotesa	3
Landasan Teori	3
Metodologi	6
Hasil Pembuatan Gelas Konduktif	7
Hasil Pembuatan Komposit	10
Hasil Peningkatan Sifat komposit	16
Hasil Uji Karakter Baterai	23
Kesimpulan	28
Daftar Acuan Ringkasan Disertasi	28
Ucapan Terima Kasih	29
Riwayat Hidup	29
Daftar Publikasi	31

LATAR BELAKANG

Baterai merupakan salah satu kebutuhan bagi manusia dalam memperoleh energi. Pengembangan energi terbarukan baik sebagai pembangkit listrik maupun dalam transportasi memerlukan *energy storage* atau baterai. Mobil konvensional menggunakan baterai *Lead Acid* atau accu. Accu dapat digunakan secara optimal hanya 40% dari keseluruhan daya yang dimiliki agar tidak cepat rusak. Mobil *hybride* biasanya menggunakan baterai *metal hydride*. Baterai ini mempunyai "*memory effect*", sehingga baterai ini cenderung mudah rusak. Mobil listrik yang sudah diproduksi oleh NISSAN menggunakan baterai lithium [1]. Baterai lithium mempunyai optimasi pemakaian sampai 80% dari kemampuannya, ringan, tidak ada *memory effect* dan tahan lama.

Kondisi yang ada seperti di atas membutuhkan baterai lithium yang tahan panas agar dapat menggantikan accu dan baterai *metal hydride*. Baterai lithium yang tahan panas dibuat penelitian ini berbasis keramik dan gelas. Oleh karena itu baterai yang dihasilkan dalam penelitian ini akan ikut mengambil pasar baterai otomotif sebesar 30% seperti di Gambar 1.



Gambar 1. Market Profile dari baterai di dunia[2].

Pengembangan baterai berbasis keramik sangat bergantung pada keberhasilan pembuatan lembaran elektrolit yang akan digunakan sebagai substrat dalam proses pelapisan elektroda. Elektrolit $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Al}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$ mempunyai konduktivitas yang cukup tinggi (sekitar $7 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$) dan mudah dalam pembuatannya [3]. LTAP mempunyai struktur kristal NASICON yang membuat kationnya dapat bebas bergerak di antara tempat-tempat *interstisiel* dalam jaringan [4].

Beberapa peneliti membuat LTAP dalam bentuk gelas kemudian dilakukan perlakuan panas untuk membentuk kristal. Metoda pembuatan gelas dilakukan metoda metalurgi serbuk atau sol gel. Mereka sudah membuktikan bahwa elektrolit LTAP dapat digunakan sebagai elektrolit padat dalam pembuatan baterai lithium.

Pembuatan lembaran LTAP dalam ukuran besar secara langsung dari metoda metalurgi serbuk sangat susah didapatkan. Lembaran elektrolit LTAP pada penelitian ini dibuat dalam komposit elektrolit LTAP yang menggunakan matriks gelas. Bahan gelas digunakan sebagai perekat bagi serbuk LTAP. Bahan gelas dipilih adalah kaca jendela yang bening atau *window glasses* atau *soda lime silica*.

PERUMUSAN MASALAH

Beberapa permasalahan yang akan diteliti adalah:

1. Baterai lithium yang berkapasitas besar dan berukuran besar sangat dibutuhkan sebagai pendukung dalam pembangkit listrik dan transportasi. Baterai lithium ini harus tahan terhadap kenaikan suhu akibat proses charging dan discharging.
2. Lembaran elektrolit akan dijadikan sebagai substrat dimana elektroda dilapiskan di atas permukaannya. Lithium Titanium Alumunium Phosfat (LTAP) sebagai kandidat bahan elektrolit sangat susah dibentuk secara langsung menjadi lembaran plat berukuran besar dan tipis, sehingga bahan perekat dibutuhkan.
3. Sifat ion konduktif harus dimiliki oleh bahan perekat agar dapat membantu sifat ion konduktif dari LTAP. Metoda penambahan dan komposisi ion Li perlu dicarikan solusinya.
4. Lembaran plat elektrolit akan mempunyai porositas, sedangkan karakter elektrolit harus tidak berpori. Bahan penambah perlu dicarikan untuk menutupi porositas.

TUJUAN PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan dengan bertujuan :

1. Memanfaatkan kaca jendela (*soda lime silica*) sebagai perekat dalam pembuatan plat elektrolit,
2. Mendapatkan parameter proses pembuatan secara *sintering* dan *quenching* pada temperatur transisi gelas,
3. Mengetahui interaksi dan komposisi antara filler LTAP dan matrik *soda lime silica*,
4. Mengetahui kemampuan plat elektrolit dalam berinteraksi dengan elektroda.

HIPOTESA

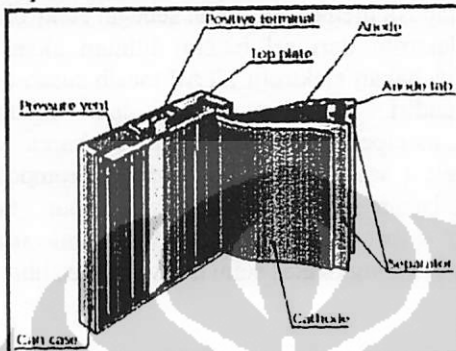
1. Kaca jendela yang berwarna bening, atau *windows glass* atau *soda lime silica*, bersifat *rubber* di temperatur transisi gelas, sehingga *soda lime silica* dapat digunakan sebagai perekat bagi serbuk – serbuk LTAP.
2. Pembuatan lembaran komposit elektrolit LTAP dan *soda lime silica* dilakukan melalui metoda *sintering* pada temperatur di atas transisi gelas, sehingga seluruh metoda pembuatan dapat dilakukan dalam metoda metalurgi serbuk.
3. Sifat *rubber soda lime silica* akan tetap pada suhu kamar, jika *soda lime silica* bersifat gelas atau amorf. Bentuk amorf dari bahan gelas dapat dibentuk dengan proses pendinginan cepat (*quenching*).
4. *Soda lime silica* belum mempunyai Li ion sebagai *ion modified network* yang dipunyai sesuai dengan namanya adalah Na dan Ca ion, sehingga bahan aditif perlu ditambahkan dalam bentuk serbuk lithium oksida (Li_2O) dalam komposisi tertentu.
5. Lithium perklorat (LiClO_4) yang mempunyai titik leleh (*melting point*) di suhu 250°C dapat digunakan sebagai bahan penutup porositas lembaran elektrolit.

LANDASAN TEORI

Baterai lithium secara teori adalah baterai yang digerakkan oleh ion lithium. Dalam kondisi *discharge* dan *recharge* baterai lithium bekerja menurut fenomena interkalasi, dimana ion lithium melakukan migrasi dari katoda lewat elektrolit ke anoda atau sebaliknya tanpa terjadi perubahan struktur kristal dari bahan katoda dan anoda.

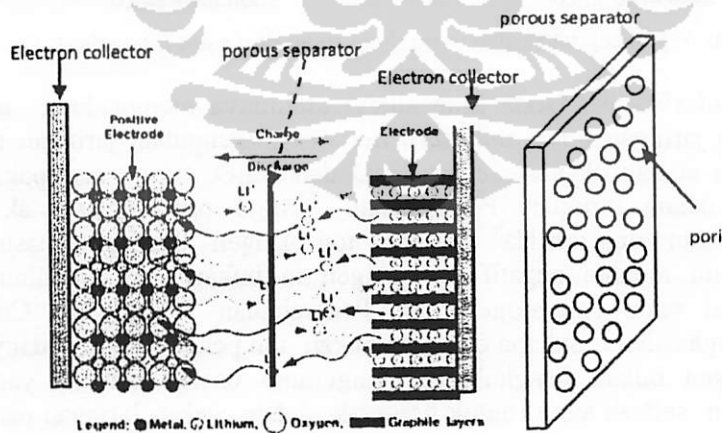
Dalam memahami proses interkalasi fungsi elektrolit cair perlu dimengerti. Proses interkalasi berjalan dengan lancar, jika bahan elektroda bersentuhan langsung dengan bahan elektrolit. Bahan elektrolit cair dapat menembus celah – celah atau pori – pori dari bahan elektroda, baik anoda maupun katoda. Karena elektrolit berupa larutan, maka elektrolit sangat mudah mencapai permukaan serbuk elektroda. Pada penerapan elektrolit padat persyaratan tersebut harus tetap dipenuhi, dimana pertemuan permukaan serbuk elektroda dan elektrolit harus terjadi. Oleh karena itu komponen elektroda dibuat dengan komposisi pencampuran dari bahan elektroda dan bahan elektrolit padat atau garam lithium. Sehingga reaksi redoks dapat berlangsung tepat di permukaan serbuk elektroda.

Elektrolit yang dibuat merupakan bahan keramik berupa komposit dari bahan gelas *soda lime silica* dan LTAP. Bahan keramik selalu mempunyai pori pada hasil akhir dari proses pembuatannya. Kehadiran pori pada lembaran elektrolit dapat dipastikan muncul dan tidak dapat dihindari. Kondisi ini dapat diambil contoh penerapan elektrolit cair pada baterai lithium dengan separator porous atau polimer pemisah antara bahan katoda dan anoda, sebagaimana desain umum dari baterai telepon selular di Gambar 2.



Gambar 2. Konstruksi baterai telepon selular dengan elektrolit cair[5]

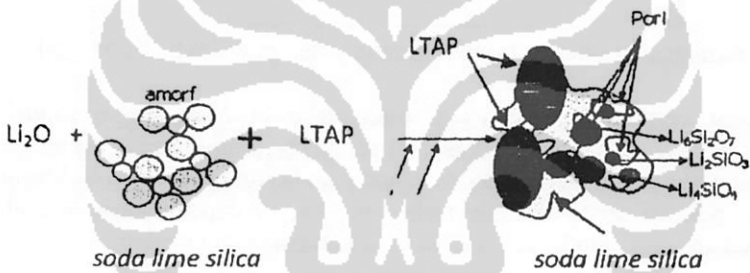
Separator berpori dapat dilewati oleh elektrolit cair dengan mudah melalui pori – porinya. Sehingga separator ini yang sebelumnya hanya berfungsi sebagai pembatas antara anoda dan katoda, dapat juga berfungsi sebagai elektrolit dengan pori – porinya terisi oleh elektrolit cair. Ion Li dapat dengan mudah mencapai anoda ataupun katoda, sebagaimana diilustrasikan di Gambar 3.



Gambar 3. Separator berpori dalam sel baterai lithium dengan elektrolit cair[6].

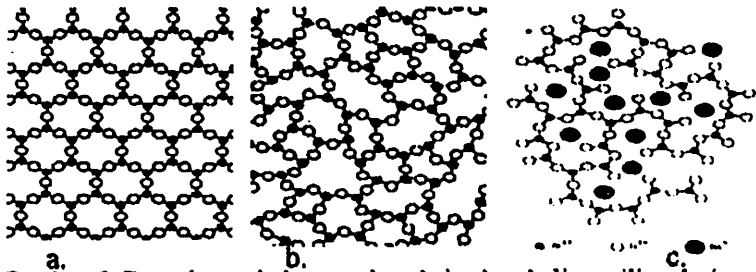
Prinsip separator berpori menjadi sarana penerapan konsep elektrolit padat yang menyesuaikan dengan penggunaan elektrolit cair. Banyak penerapan elektrolit padat berbasis polimer menggunakan prinsip ini. Hal ini dapat diterapkan dalam lembaran komposit keramik yang dibuat dalam penelitian ini. Pori – pori yang timbul dapat diisi oleh garam lithium melalui proses infiltrasi dari kondisi cair. Penutupan pori dengan garam lithium dapat membuat lembaran komposit memenuhi syarat sebagai elektrolit tanpa pori.

Komponen elektrolit dari sel baterai lithium akan dibuat dalam bentuk komposit, karena bahan elektrolit LTAP masih susah dibentuk dalam lembaran secara mandiri. Sehingga bahan lain dibutuhkan untuk mendukungnya dalam memperkuat pembentukan lembaran komponen sel, yaitu gelas kaca jendela (*window glasses*). Bahan komposit merupakan perpaduan antara dua bahan atau lebih yang bercampur tanpa bereaksi. Proses *wetting* terjadi akibat pelunakan dari *soda lime silica* pada saat pemanasan atau proses sintering di atas suhu transisi gelas, lihat Gambar 4.



Gambar 4. Konsep perekatan yang diinginkan dari *soda lime silica*

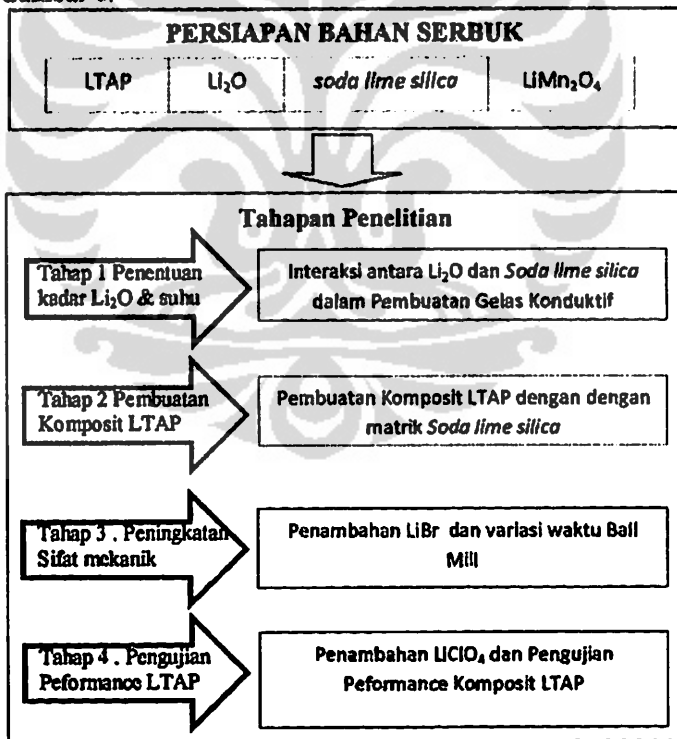
Gelas silika (*soda lime silica*) umumnya mengandung ion pengubah jaringan (*ion modified network*). Pengubah jaringan ini umumnya adalah oksida – seperti CaO dan Na_2O , dan merupakan kation dalam struktur. Penambahan Na_2O pada gelas akan menghasilkan dua ion Na^+ dan dua ion oksigen masing – masing dengan satu muatan negatif. Ion oksigen ini bukan ion penghubung dan terikat pada satu atom silikon. Penambahan sebuah ion Ca^{2+} akan menghasilkan dua ion oksigen bukan ion penghubung. Adanya ion oksigen bukan penghubung mengurangi energi aktivasi yang diperlukan sebuah atom untuk bergerak dalam gelas. Jaringan pada gelas menjadi lebih terbuka, seperti di Gambar 5.



Gambar 5. Bentuk perubahan struktur kristal soda lime silica dari a. kristalin, b. amorf dan c. amorf dengan jaringan terbuka [7,8]

METODOLOGI

Penelitian disertasi ini akan dilakukan dalam beberapa tahapan setelah dilakukan persiapan serbuk bahan sebagai bahan utama yang digunakan. Tahapan penelitian beserta alur pelaksanaan penelitian dapat dilihat di Gambar 6.



Gambar 6. Alur pelaksanaan penelitian

Penelitian ini menerapkan beberapa metoda dalam pembuatan serbuk dan sampel, yaitu :

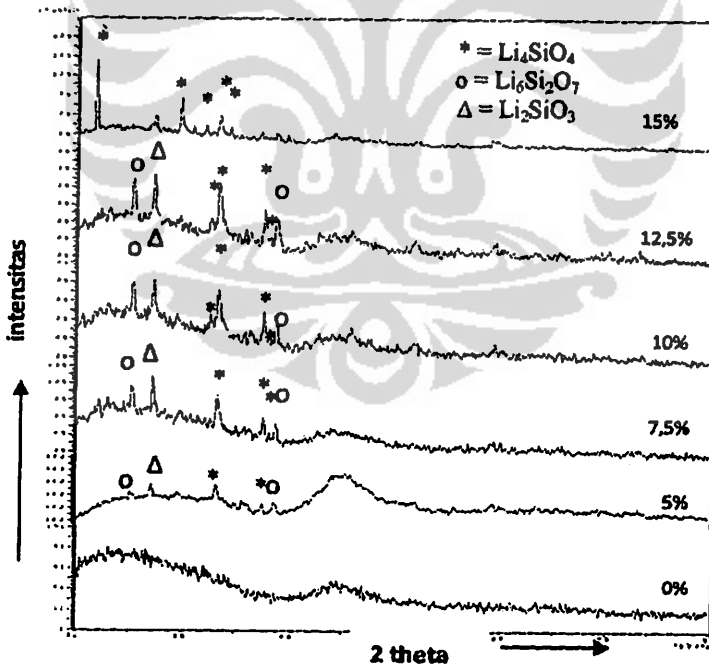
1. Metoda Ball Mill dalam pencampuran dan penghalusan,
2. Metoda casting dan press dalam pembentukan sampel,
3. Metoda metalurgi serbuk,
4. Metoda *quenching* dalam proses pendinginan,
5. Metoda painting dan infiltrasi dalam pelapisan bahan elektroda.

Beberapa metoda pengujian dilakukan antara lain :

1. XRD
2. SEM dan EDX
3. Porositas dan densitas
4. Kekerasan
5. Konduktifitas dengan EIS

HASIL PEMBUATAN GELAS KONDUKTIF

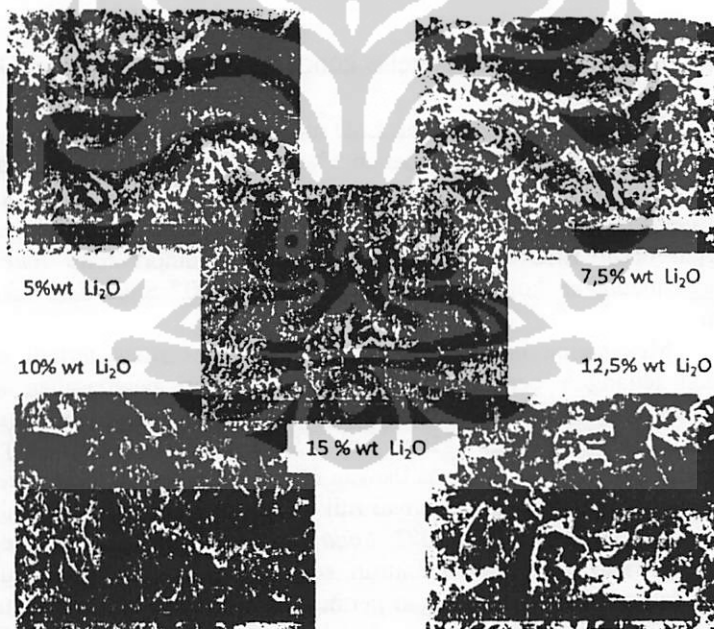
Analisa XRD di Gambar 7 menunjukkan tidak terbentuknya Lithium Hidrat karena pada saat sampel diquenching dengan Nitrogen cair, uap air dari udara tidak dapat bereaksi dengan ion-Lithium sampel.



Gambar 7. Hasil analisa XRD dengan variasi

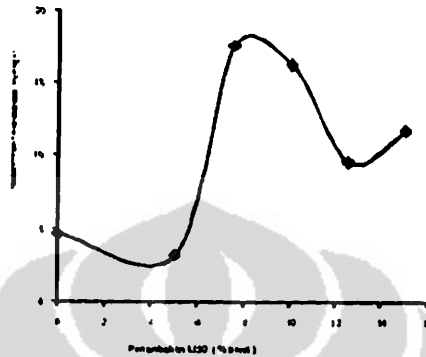
Puncak-puncak yang terbentuk pada Gambar 7 menunjukkan terjadinya perubahan fasa untuk setiap penambahan Li_2O . Sampel tanpa kandungan Li_2O masih memperlihatkan fasa gelas atau fasa amorf yang ditandai dengan puncak-puncak fasa setara dengan background. Sampel dengan kandungan 5% berat Li_2O mulai menunjukkan fasa kristalin, tetapi sebahagian besar dari gambar XRD masih berfasa amorf. Pada komposisi lainnya Li_2O mulai bereaksi dengan material gelas dan membentuk senyawa Lithium Silikat, antara lain : Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 dan $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, tetapi sampel dengan penambahan 15% Li_2O menunjukkan satu fasa kristal yang dominan yaitu kristal Li_4SiO_4 .

Konsep “perekat” pada semua sampel berdasarkan sifat viscositas gelas dapat bekerja dengan baik pada penelitian ini hal ini ditandai dengan analisa XRD yang menunjukkan banyaknya fasa amorf yang timbul pada masing-masing sample yang diuji, dan fasa soda lime silica tidak berubah menjadi fasa kristalin. Pada hasil analisa SEM di Gambar 8 bentuk hubungan satu serbuk dengan yang lain menunjukkan adanya penyatuan sebagai bentuk perekatan antar serbuk soda lime silica dan senyawa lithium silikat



Gambar 8. Hasil foto SEM dari variasi penambahan Li_2O

Pengukuran konduktivitas untuk sampel gelas konduktif dengan kandungan Li_2O 0, 5, 7,5, 10, 12,5, dan 15%wt Li_2O . Semua sampel diukur konduktivitasnya dengan metoda impedansi kompleks, yang hasilnya disimpulkan pada Gambar 9.



Gambar 9. Konduktivitas gelas konduktif dengan variasi Li_2O

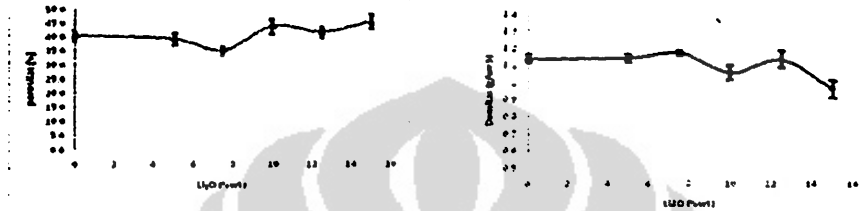
Sampel tanpa kandungan Li_2O mempunyai konduktivitas lebih besar daripada sampel dengan penambahan 5%wt Li_2O , meskipun sampel ini tidak memiliki ion-lithium di dalam struktur kristalnya. Konduktivitas ionik dari bahan gelas digerakan oleh ion sodium (Na^+) yang merupakan ion modifier. Sebagian besar Li_2O masuk ke dalam struktur amorf *soda lime silica*, sehingga menaikkan konduktivitas sampel sampai 10^6 S/cm dari sekitar 10^{10} S/cm.

Mekanisme interaksi Li_2O dan *soda lime silica* terjadi menurut interaksi tegangan permukaan di keduanya. Teori pembasahan ataupun pembentukan nukleasi menjelaskan tentang interaksi tegangan permukaan dari beberapa benda pada saat terjadi *solidification* (pembekuan) [9,10]. Pada saat sintering 600°C panas banyak mengalir ke serbuk *soda lime silica*, karena *soda lime silica* mempunyai titik perubahan fase lebih rendah, yaitu suhu transisi gelas sekitar 550°C . *Soda lime silica* melunak dan tegangan permukaan *soda lime silica* menurun, sehingga gaya gravitasi serbuk Li_2O menjadi lebih besar dari tegangan permukaan *soda lime silica*. Serbuk Li_2O memasuki *soda lime silica* yang melunak. Proses ini dapat dilihat di Gambar 10.

Ion Li melakukan pemutusan rantai ikatan silica dalam *soda lime silica*, sebagaimana fungsinya sebagai *ion modified network*. Ruang kosong di dalam *soda lime silica* semakin banyak. Hal ini membuat ion Li leluasa bergerak sebagai ion konduktif.

Pada saat *quenching* dengan nitrogen cair terjadi proses presipitasi dari reaksi ion Li dan ikatan silica yang terputus. Mereka mengelompok secara cepat dalam berbagai bentuk presipitasi. Sehingga beberapa ikatan lithium silica muncul dan terdeteksi dalam analisa XRD.

Penambahan Li_2O dalam *soda lime silica* mempunyai nilai optimum pada 7,5% berat. Peningkatan konduktifitas gelas bisa mencapai 10000 dari bahan aslinya ($\sigma_{7,5\%} = 1,76 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$). Porositas dan densitas masih tergolong rendah. Porositas berada pada kisaran 40% dan densitas di bawah 2 gr/cm^3 , di Gambar 10.

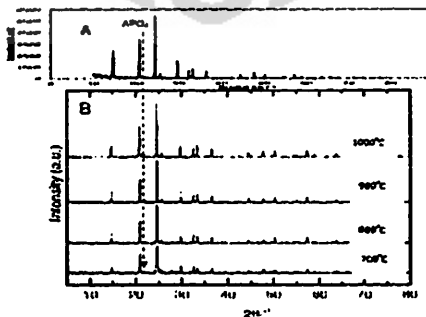


Gambar 10. Porositas dan densitas gelas konduktif

Dengan demikian *soda lime silica* terbukti tidak mengalami kristalisasi dan tetap amorf. Parameter proses pada suhu pembakaran $600 \text{ }^\circ\text{C}$ dan *quenching* di dalam nitrogen cair pada suhu sekitar -60°C dapat memberikan hasil pelunakan bahan gelas, sehingga *soda lime silica* dapat berfungsi sebagai perekat, dan dapat digunakan sebagai matriks.

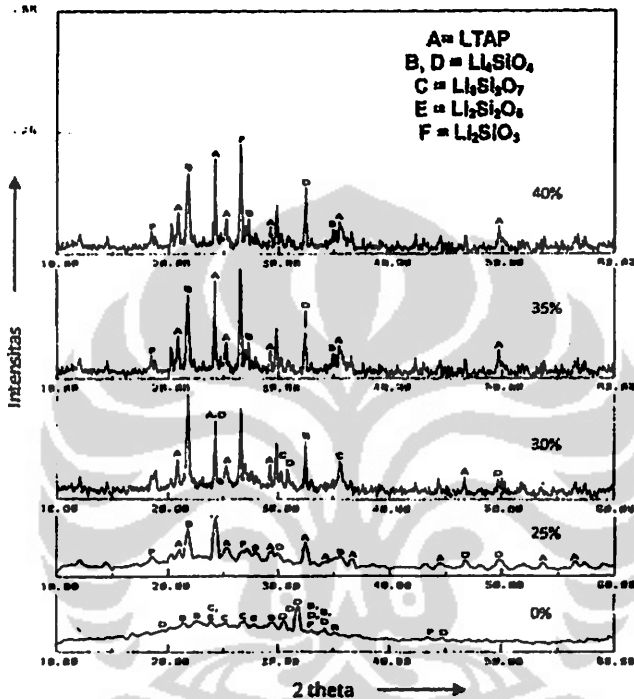
HASIL PEMBUATAN KOMPOSIT

Persiapan serbuk LTAP perlu dilakukan lebih dahulu. Serbuk LTAP yang sudah dibuat dengan metoda metalurgi serbuk dianalisa dahulu dengan XRD untuk mengetahui fasa nasicon yang terbentuk. Kondisi patron ini sama dengan patron LTAP yang dihasilkan oleh beberapa peneliti di luar negeri, seperti di Gambar 11.



Gambar 11. Perbandingan patron XRD LTAP[9]

Pembuatan sampel dimulai pada pencampuran filler sampai 50%wt LTAP untuk mengetahui pengaruh suhu *quenching* pada fasa yang terbentuk. Suhu *quenching* yang digunakan pada pembuatan komposit dengan suhu *quenching* ketika pembuatan matrik dengan penambahan lithium oksida, yaitu -60°C .

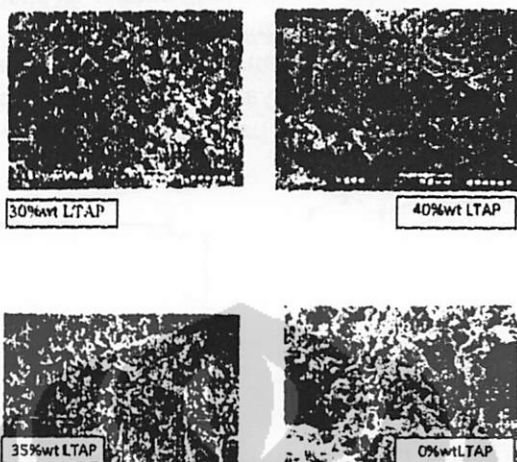


Gambar 12. Hasil XRD komposit dengan komposisi LTAP di bawah 50%

Dilihat dari hasil patron-patron XRD diatas diperoleh bahwa variasi LTAP memberikan variatif fasa yang muncul. Fasa lithium silikat berupa Li_4SiO_4 , $\text{Li}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ dan Li_2SiO_3 telah muncul dalam patron XRD. Semakin banyak LTAP lithium silikat dari jenis Li_4SiO_4 , $\text{Li}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ dengan unsur lithium yang banyak lebih dominan. Lithium hidroksida tidak nampak dalam patron, hal ini menunjukkan situasi *quenching* dalam nitrogen cair cukup melindungi sampel dari reaksi dengan uap air.

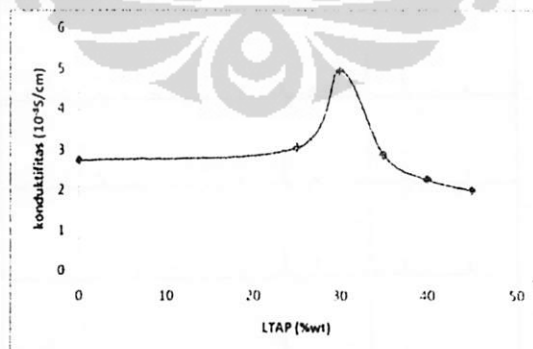
Pengaruh dominasi komposisi *soda lime silica* sangat nampak dengan munculnya background yang terlihat jelas dari patron XRD di atas. *Soda lime silica* menjadi kembali amorf melalui metoda *quenching* di bawah nol dengan media nitrogen cair. Sedangkan *soda lime silica* dalam bentuk kristal tidak nampak dalam patron.

Hasil karakteristik SEM (*Scanning Electron Microscope*) dengan pembesaran 500x dari bahan komposit ditunjukkan dalam Gambar 13.



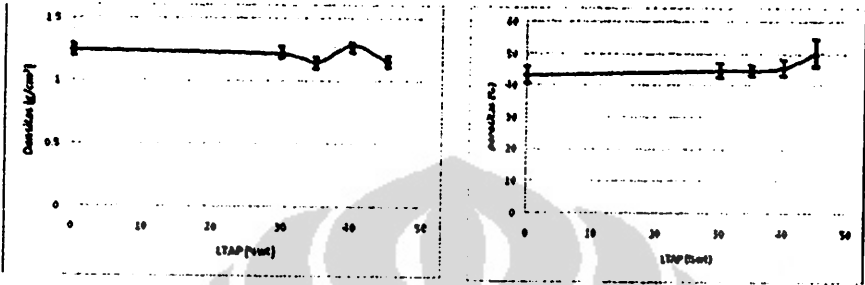
Gambar 13. Hasil SEM dengan pembesaran 500x

Pada Gambar 13, terlihat partikel besar dilingkupi oleh partikel kecil yang terlihat menyatu. Dengan demikian *soda lime silica* dapat berfungsi sebagai perekat, walaupun fungsi perekat belum dapat melingkupi butiran besar. Semakin besar butiran yang ada akan semakin sulit dilingkupi oleh butiran kecil, sebagaimana nampak butiran besar di komposisi 30%wt LTAP. Hasil pengukuran konduktifitas diperoleh bahwa bahan gelas kaca + 7,5%wt Li_2O dengan penambahan 35%wt LTAP memiliki konduktifitas ionik yang paling tinggi sebesar 4.94×10^{-8} S/cm, sedangkan pada konsentrasi lebih dari 35%wt LTAP mengalami penurunan kembali nilai konduktifitasnya seperti diperlihatkan di Gambar 14.



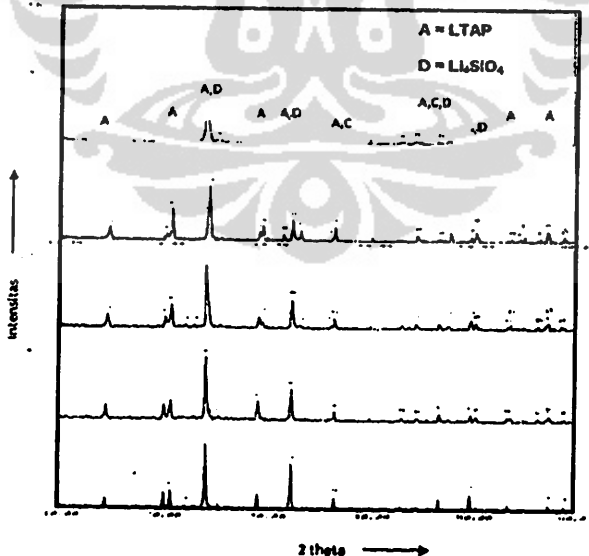
Gambar 14. Konduktifitas komposit dengan variasi komposisi LTAP

Porositas sampel komposit hampir mempunyai nilai yang sama berkisar pada 40% sampai 50%, sebagaimana terlihat di Gambar 15. Besarnya porositas sangat dipengaruhi oleh media methanol yang digunakan pada saat pencetakan. Hasil pengukuran densitas pada Gambar 15, menunjukkan nilai yang cukup rendah, rata-rata dibawah $1,2 \text{ gr/cm}^3$, dibanding densitas pada bahan gelas $2,49 \text{ gr/cm}^3$.



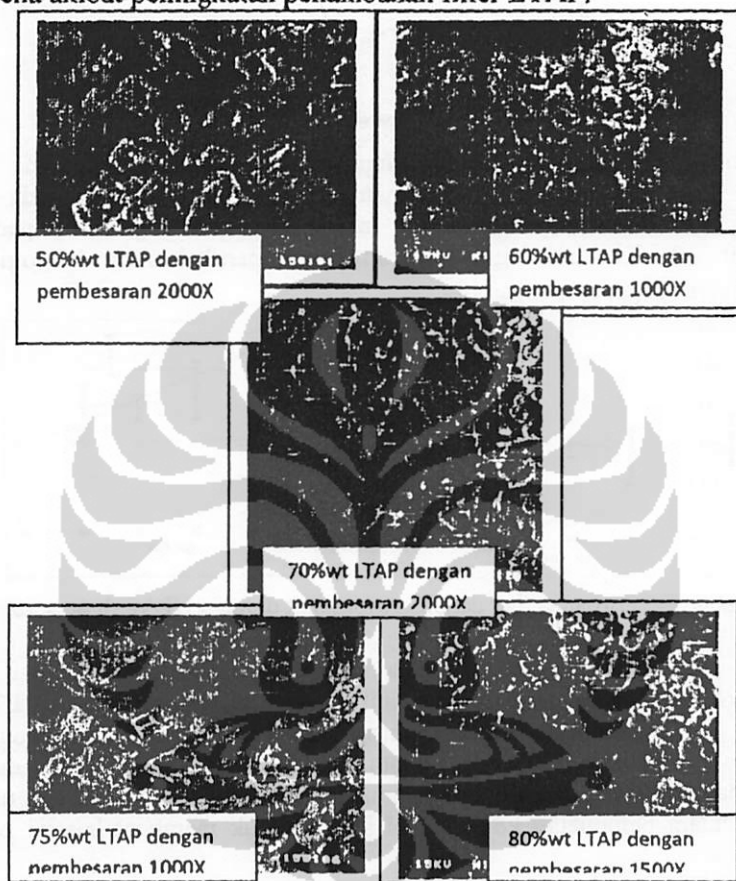
Gambar 15. Porositas dan densitas komposit

Pembuatan lembaran komposit elektrolit ternyata tidak bisa dibuat pada suhu *quenching* -60°C . Sampel sangat rapuh, kemungkinan banyak *soda lime silica* menjadi kristal. Sehingga suhu *quenching* diturunkan lagi sampai -100°C . Hasil XRD sampel dengan komposisi LTAP di atas 50% tidak menunjukkan perubahan patron seperti di patron LTAP 45%, seperti di Gambar 16.



Gambar 16. Hasil XRD dari komposit dengan variasi LTAP di atas 50%

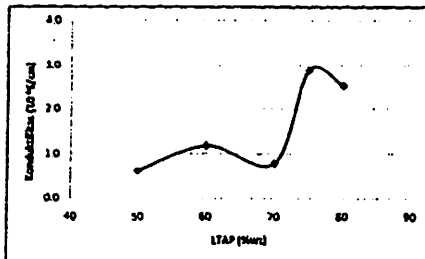
Foto SEM di Gambar 17. menunjukkan interaksi antara *soda lime silica* sebagai perekat dan LTAP sebagai filler sudah terjadi. Namun pori dan kepadatan terlihat bervariasi dan tidak mengikuti suatu fenomena akibat peningkatan penambahan filler LTAP.



Gambar 17. Analisa SEM dengan komposisi LTAP di atas 50%

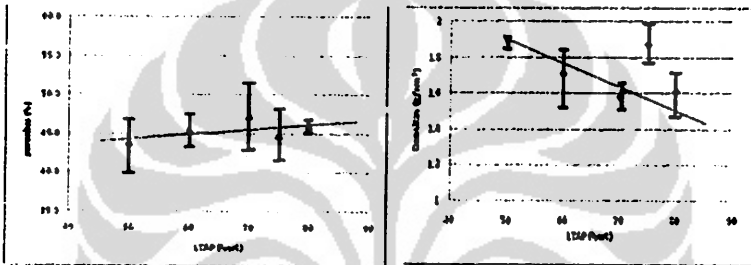
Pengaruh LTAP semakin nampak pada bentuk grafik impedansi. Gejala Warburg semakin tegak dengan banyaknya LTAP, namun gejala Warburg memberikan harapan bahwa komposit keramik ini dapat digunakan sebagai bahan elektrolit. Porositas dan densitas yang kurang memenuhi syarat harus ditingkatkan menuju semakin besar peluang menjadi bahan elektrolit.

Komposisi penambahan 75%wt LTAP mempunyai nilai konduktifitas tertinggi, yaitu $2,88 \times 10^{-6}$ S/cm, seperti di Gambar 18. Namun nilai ini sangat bergantung pada besar partikel dari serbuk LTAP.



Gambar 18. Konduktivitas ionic komposit dengan LTAP di atas 50%

Porositas mempunyai nilai hampir sama, yaitu berkisar pada 40% sampai 50%. Densitas sampel juga masih di bawah 2 gr/cm^3 seperti di Gambar 19. Kembali lagi pengaruh besar partikel serta homogenitas besarnya sangat berpengaruh.



Gambar 19. Porositas dan densitas komposit dengan LTAP di atas 50%

Penggambaran porositas dapat diamati dengan kasar pada hasil foto SEM. Porositas meningkat pada penambahan LTAP. Pada komposisi LTAP 80%wt porositas semakin lebar di permukaan dan terlihat semakin banyak. Komposisi LTAP 75%wt dapat diambil sebagai komposisi optimum dalam penambahan LTAP, dimana LTAP diharapkan sebagai filler menjadi unsur utama dalam pembuatan komposit elektrolit untuk membuat baterai padat lithium.

LTAP tidak melakukan reaksi dengan *soda lime silica*, dimana natrium titanium aluminium fosfat tidak terbentuk di XRD patron. Sehingga LTAP masih dapat berfungsi sebagai bahan elektrolit. Serbuk LTAP yang semakin banyak mengakibatkan fungsi perekat *soda lime silica* semakin nampak terbatas. Besar butiran dari serbuk LTAP semakin memberikan memperkecil peran *soda lime silica*.

Keadaan ini dapat diperbaiki dengan memperkecil besar butiran LTAP, sehingga *soda lime silica* dapat menjangkau fungsi perekat di seluruh butiran LTAP. Mekanisme fungsi perekat *soda lime silica* mengikuti proses pembasahan atau proses solidification sebagaimana dibahas pada bab sebelumnya.

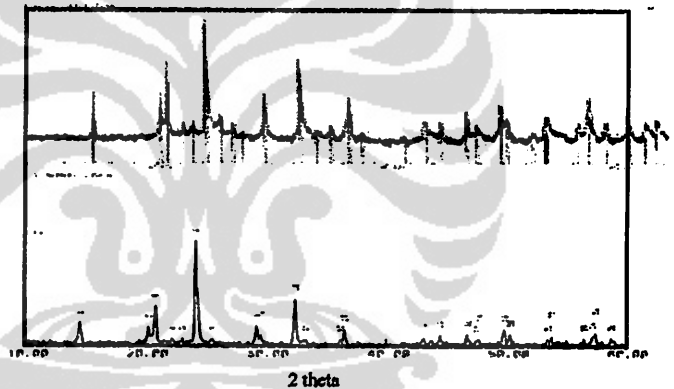
HASIL PENINGKATAN SIFAT KOMPOSIT

Peningkatan sifat komposit dilakukan dengan 2 langkah, yaitu

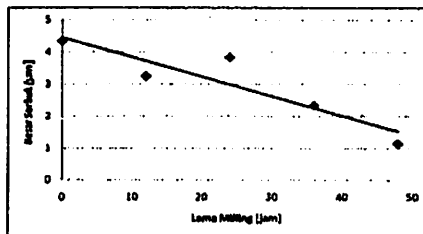
1. melakukan pengecilan besar butiran dengan bervariasi waktu penghalusan (*milling*) di Ball Mill
2. melakukan penambahan LiBr yang diharapkan sebagai penambah bahan perekat dan garam lithium dalam peningkatan konduktivitas..

Variasi Waktu Penghalusan

Hasil XRD patron di atas mempunyai kemiripan dengan hasil XRD patron dari sampel dengan penambahan 70%wt dan 75%wt LTAP, dimana komposisi seluruh sampel memang berada pada 75%wt LTAP. Perbandingan ini dapat diamati di Gambar 21.

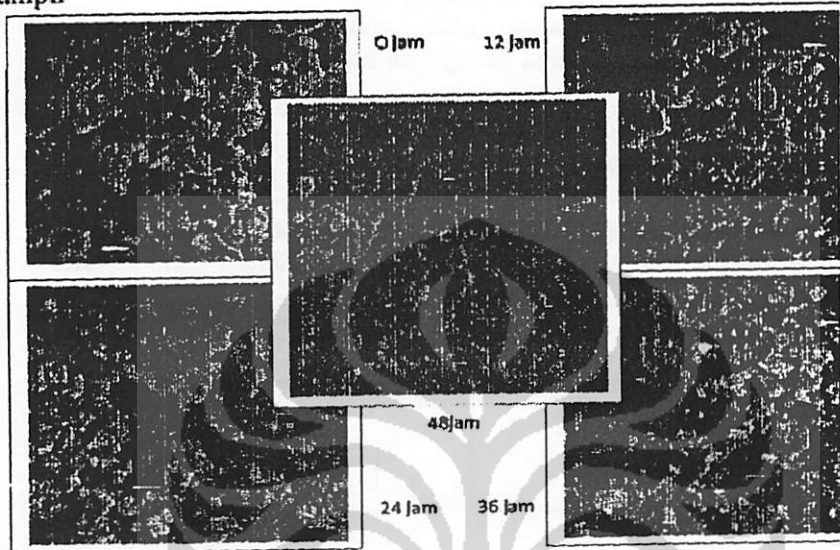


Gambar 21. Perbandingan patron XRD hasil penghalusan dan komposisi 75%wt LTAP.



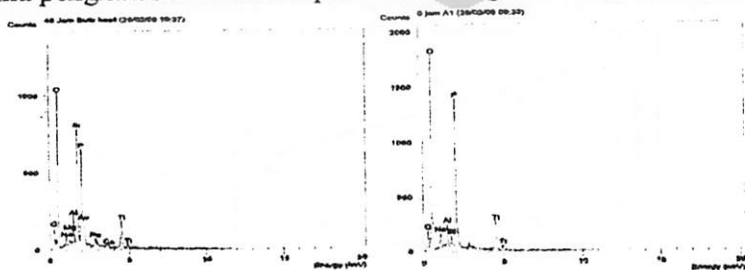
Gambar 22. Hasil pengukuran besar serbuk menurut lama penghalusan

Ukuran serbuk pada penghalusan selama 48 jam terlihat kecil dan hampir merata, seperti di Gambar 22 dan 23. Butiran juga terlihat terhubung cukup rapat satu dengan yang lain. Pada penghalusan yang lain efek lama peghalusan hampir tidak terlihat. Variasi ukuran serbuk hampir sama.



Gambar 23. Hasil analisa SEM dari variasi lama penghalusan

Hasil analisa EDX di Gambar 24 menunjukkan proses homogenisasi dari fungsi perekatan soda lime silica. Semakin lama proses penghalusan dengan semakin kecil ukuran serbuk LTAP, maka soda lime silica dapat menjangkau hampir semua butiran. Sehingga soda lime silica dapat menyelimuti seluruh butiran LTAP pada penghalusan selama 48 jam. Foto permukaan sampel dengan 48 jam lama penghalusan terlihat rapat dan terhubung satu dengan yang lain.



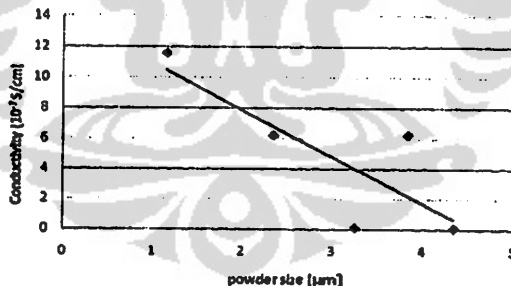
Gambar 24. Hasil EDX dari lama penghalusan 48jam dan 0 jam

Hasil foto SEM dan analisa EDX ini dapat memberikan ilustrasi model kerja soda lime silica dalam melakukan fungsinya sebagai perekat. Pada butiran – butiran besar dan tidak teratur bentuknya, soda lime silica merekatkan diri dengan hanya sekedar menempel. Hal ini terbukti ketika butiran di analisa EDX senyawa yang terdeteksi hanya LTAP. Tidak sedikit juga butiran serbuk soda lime silica tidak menempel di permukaan yang luas.



Gambar 25. Model perekatan soda lime silica pada serbuk LTAP

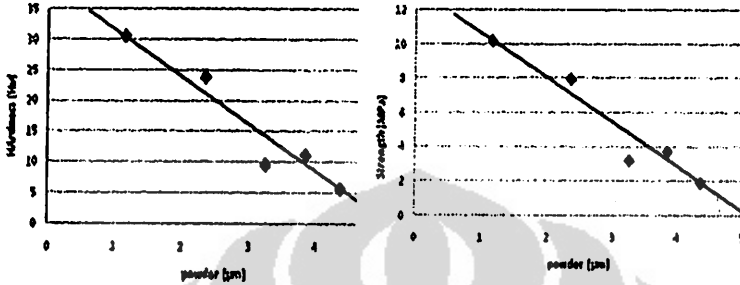
Kondisi menyelimuti terjadi pada serbuk LTAP dengan lama penghalusan 48 jam, sedangkan pada yang lain terjadi di kondisi sekedar menempel. Hasil EDX menunjukkan perbedaan antara keduanya. Kondisi A mempunyai konsentrasi Si sangat rendah, dan pada kondisi B mempunyai konsentrasi Si menyamai jumlah konsentrasi P, dimana ion Si berasal dari soda lime silica dan P dari LTAP. Sifat mekanik sangat diuntungkan pada kondisi B. Konduktifitas ionik seharusnya juga diuntungkan dengan kondisi B, dimana kontak permukaan semakin luas dan mempermudah gerak ion Li, seperti di Gambar 26..



Gambar 26. Konduktifitas pengaruh besar serbuk

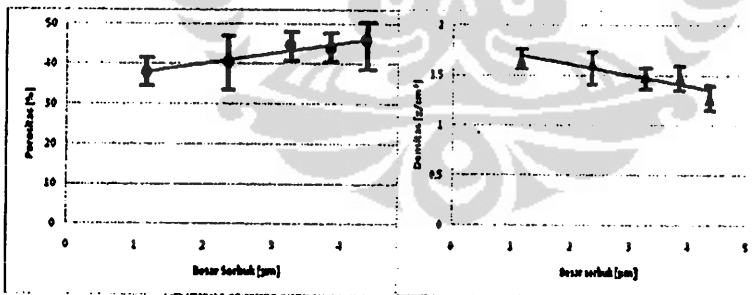
Namun nilai konduktifitas sampel dengan lama penghalusan 48 jam yang setara dengan besar serbuk tidak dapat melebihi orde 10^{-6} . Nilai ini mendekati angka konduktifitas gelas konduktif di dalam bab hasil pembuatan gelas konduktif. Serbuk LTAP secara keseluruhan terselimuti oleh soda lime silica pada sampel dengan besar sekitar $1\mu\text{m}$. Sehingga soda lime silica membentuk lapisan intermediate di antara dua serbuk LTAP. Gerak ion lithium dari LTAP harus melalui lapisan intermediate ini.

Kekerasan cenderung meningkat dengan semakin lama waktu penghalusan atau semakin kecil ukuran serbuk, lihat di Gambar 27. Pada 48 jam penghalusan nilai kekerasan dan kekuatan tarik terlihat melonjak. Hal ini sesuai dengan kecilnya dan rapatnya serbuk pada foto SEM. Peningkatan nilai kekerasan dan kekuatan terjadi hampir 2,5 kali dari sampel yang tidak dihaluskan.



Gambar 27. Hasil pengukuran kekerasan dan kekuatan.

Porositas dan densitas tidak banyak berbeda dengan hasil – hasil sebelumnya Porositas di Gambar 28 menunjukkan penurunan, namun penurunannya tidak terjadi dengan drastis. Pengaruh penghalusan dengan Ball Mill yang kecil kurang memberikan dampak yang kuat terhadap pengecilan butiran serbuk LTAP.



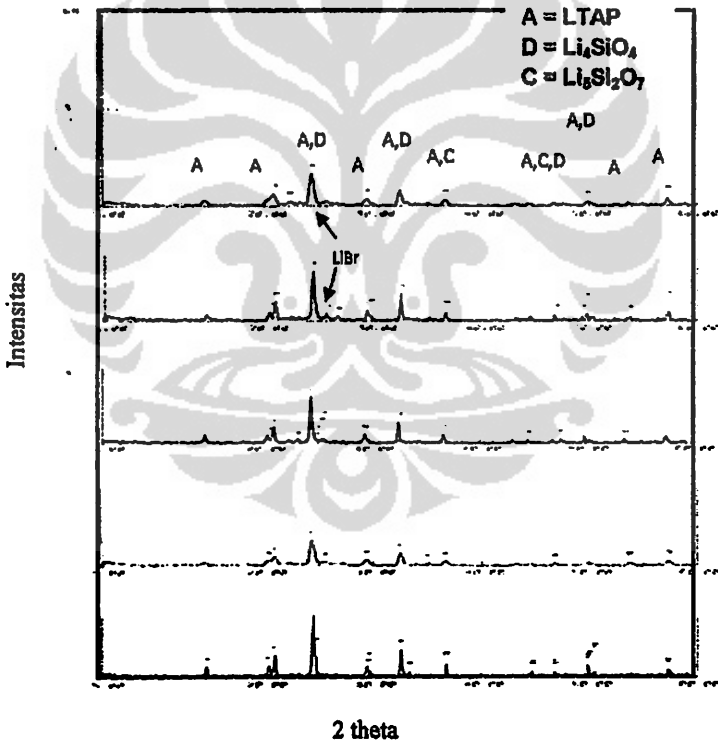
Gambar 28. Porositas dan densitas menurut variasi besar serbuk

Densitas menunjukkan kenaikan yang juga tidak terlalu kuat. Media methanol masih tetap digunakan dalam penelitian ini, sehingga pemampatan serbuk terhalangi oleh cairan metanol.

Variasi Penambahan LiBr

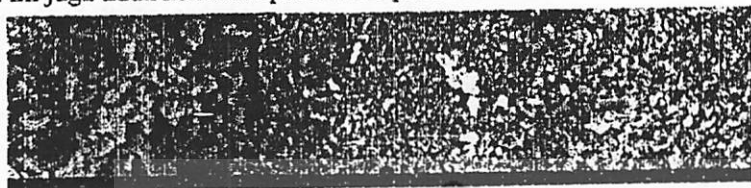
Penambahan serbuk LiBr yang mempunyai titik leleh di bawah 600°C diharapkan menjadi bahan perekat tambahan bagi soda lime silica. LiBr juga merupakan garam lithium yang dapat berfungsi sebagai elektrolit. Sehingga LiBr diharapkan dapat meningkatkan sifat mekanik dan sifat elektrik komposit.

Pada Gambar 29, yang merupakan gabungan dari beberapa XRD patron di atas, dua puncak LiBr belum muncul ketika sampel tanpa LiBr dan mempunyai intensitas semakin naik dengan penambahan LiBr. Namun pada penambahan 10%wt LiBr dua puncak ini kembali menghilang. Sehingga XRD patronnya mempunyai kesamaan dengan XRD patron tanpa penambahan LiBr. Penambahan puncak baru juga tidak diketemukan dalam XRD patron. LiBr bereaksi dengan soda lime silica seperti Li_2O pada pembuatan gelas konduktif.



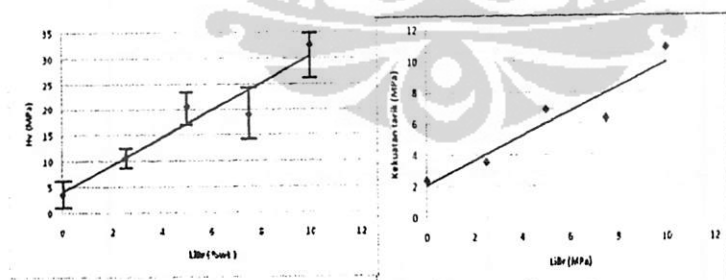
Gambar 29. Hasil XRD komposit dengan penambahan LiBr.

Lembaran LiBr terlihat dalam foto SEM pada penambahan 2,5%, 5 % dan 7,5%wt LiBr, seperti di Gambar 30 tengah, dimana penambahan 5%LiBr. Pada SEM bagian kiri dan kanan tanpa dan 10%wt LiBr lembaran putih ini tidak nampak, dimana tanpa penambahan memang tidak ada LiBr di dalamnya. Sedangkan pada penambahan 10%wt LiBr reaksi terjadi dengan soda lime silica, sehingga senyawa ini terlarut dalam soda lime silica amorf. Hal ini juga tidak kelihatan pada XRD patron di atas.



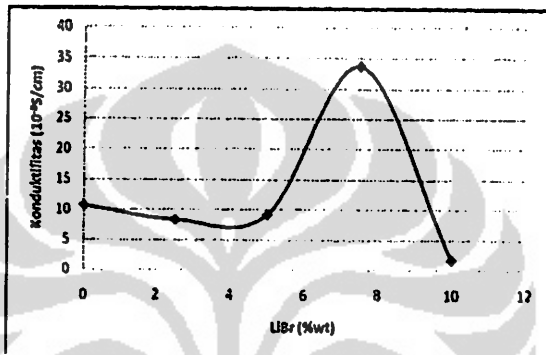
Gambar 30. Hasil SEM dengan tanpa, 5%wt dan 10%wt LiBr.

Penambahan LiBr memberikan dampak positif pada peningkatan sifat mekanik. Grafik - grafiknya di Gambar 31 menunjukkan kenaikan dengan semakin banyaknya penambahan LiBr. Penambahan 10%wt LiBr mempunyai pengaruh langsung ke soda lime silica, dimana LiBr yang terlarut meningkatkan kekerasan gelas konduktif. Peningkatan kekerasan di 10%wt LiBr terjadi di dalam struktur amorf soda lime silica. Spesifik volume gelas menjadi berkurang oleh LiBr, sehingga soda lime silica menjadi lebih penuh. Sedangkan penambahan di bawah 10%wt meningkatkan daya perekat dengan membantu proses perekatan di luar struktur amorf.



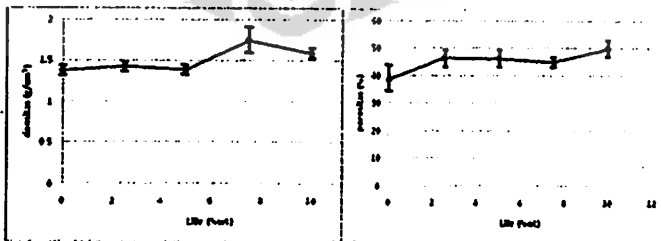
Gambar 31. Hasil pengukuran kekerasan dan kekuatan

Nilai konduktifitas diperoleh angka optimum pada penambahan 7,5%wt LiBr seperti tergambar di Gambar 32.. Sehingga LiBr dapat membantu dalam proses perpindahan ion Li dengan berfungsi sebagai perekat. Konduktifitas sampel dengan penambahan 10%wtLiBr menurun drastic dibandingkan dengan panambahan 7,5%wt LiBr. Gejala bisa dijelaskan bahwa LiBr melakukan reaksi dan masuk ke dalam soda lime silica, sehingga LiBr menempati sebagian ruang kosong di struktur amorf soda lime silica. Karena ruang kosongnya menjadi kepenuhan, maka gerak ion Li menjadi susah. Soda lime silica yang berfungsi sebagai lapisan perantara menjadi sangat sulit menghubungkan gerak ion Li antar serbuk.



Gambar 32. Konduktifitas pengaruh penambahan LiBr

Porositas di penelitian ini mempunyai kecenderungan tetap, yaitu berkisar pada 40% sampai 50%. Porositas hampir tidak terpengaruh oleh penambahan LiBr di Gambar 33. Penambahan LiBr 7,5%wt mempunyai kecenderungan sebagai angka optimal pada peningkatan sifat komposit. Penambahan LiBr 7,5%wt mempunyai porositas relatif lebih rendah dan densitas lebih tinggi dibandingkan dengan penambahan LiBr yang lain.

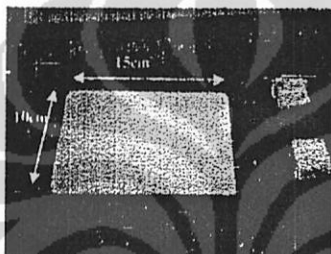


Gambar 33. Porositas dan densitas dengan variasi penambahan LiBr

Penambahan LiBr hanya menguntungkan pada nilai optimum saja, walaupun kekuatan mekanik meningkat pada penambahan 10%wt LiBr. Sifat komposit lebih mengutamakan pada sifat elektriknya untuk mendukung aplikasi di baterai lithium. Penambahan LiBr juga memberikan kerugian diproses pembuatan, karena LiBr mudah korosi dan menyerap air. Peralatan proses menjadi cepat korosi dan rusak. Oleh karena itu penambahan LiBr perlu dipertimbangkan lagi.

Hasil Uji Karakter Baterai

Proses pembuatan komposit dapat dikerjakan untuk pembuatan lembaran pada ukuran yang besar. Lembaran komposit ini bisa dijadikan sebagai prototipe plat komposit yang digunakan sebagai elektrolit. Prototipe komposit ini berukuran 15cm x 10cm dengan tebal sekitar 0,5mm, seperti di Gambar 34.



Gambar 34. Prototipe lembaran komposit

Uji performance bahan elektrolit dilakukan dengan mengamati interaksi bahan elektroda dan elektrolit untuk melihat hubungan gerak electron dan ion lithium. Pelapisan elektroda pada komposit dilakukan menurut metoda painting yang cara pengerjaannya dapat dilihat di Gambar 35.

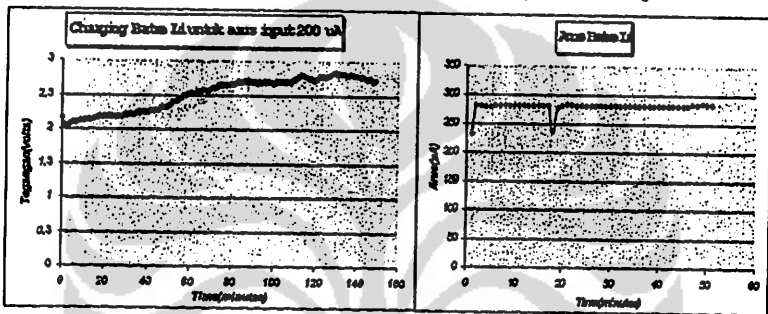


Gambar 35. Pelapisan elektroda dengan metoda painting

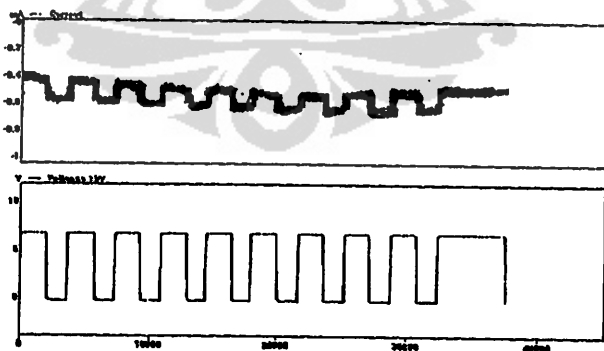
LiClO_4 sebagai garam lithium ditambahkan pada elektroda agar elektroda dapat berfungsi dip roses interkalasi. Hal ini sesuai dengan konsep elektrolit cair dimana bahan elektroda dapat bersentuhan langsung dengan bahan elektrolit. Pengujian performance dilakukan metoda EIS, sebagaimana hasilnya di Gambar 36, 37 dan 38.

Uji performance sel baterai juga mempunyai garis yang mulus, sehingga hubungan gerak elektron dan ion bisa saling berinteraksi dengan baik. Resistansi dari bahan elektrolit masih tinggi walaupun telah dimasukkan garam lithium. Pada uji sel resistansinya berada di sekitar 2×10^4 Ohm. Hal ini dikarenakan pengisian lithium perkloratnya kurang sempurna. Resistansi total masih sangat tinggi sekitar 47000 Ohm.

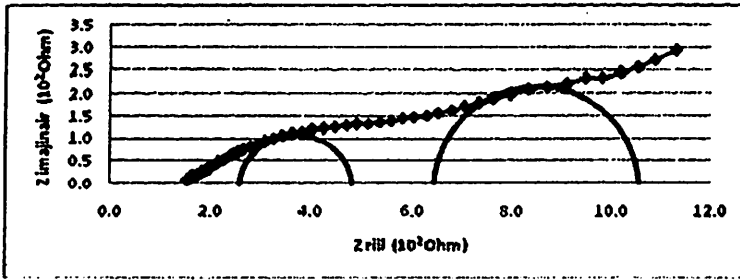
Pengujian sel baterai juga dilakukan dengan proses charging. Uji ini dilakukan melalui pembuatan sel baterai lithium sesuai di Gambar 3.9. Sel baterai diisi dengan arus listrik $200 \mu\text{A}$ dan voltage 5 volt. Grafik proses pengisian ini dapat dilihat di Gambar 40., dimana voltase baterai bergerak naik dari 2 volt menuju 3 volt. Percobaan pengisian ini baru dilakukan pada beberapa menit, yang seharusnya dilakukan samapi 3 atau 4 jam.



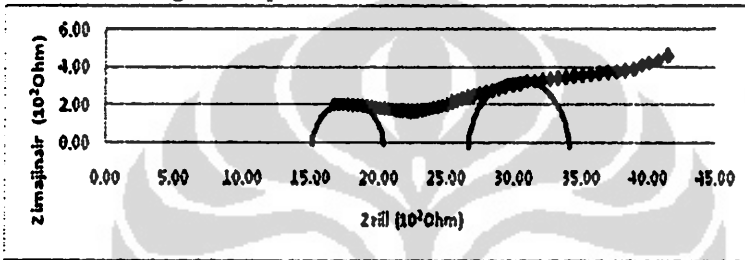
Gambar 40. Grafik pengisian sel baterai lithium berbasis keramik.



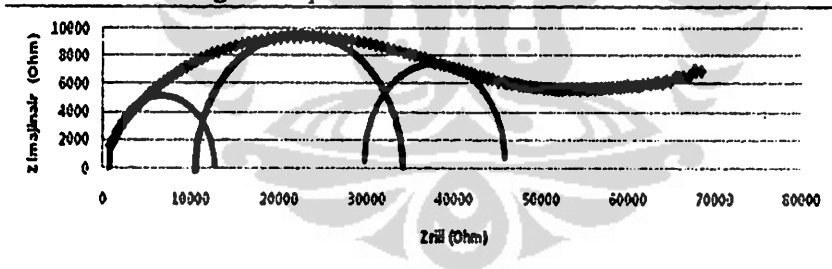
Gambar 40. Grafik pengisian sel baterai lithium berbasis keramik dan self discharging.



Gambar 36. Plot setengah lingkaran dari pengukuran impedansi sampel dengan komposisi anoda dan elektrolit



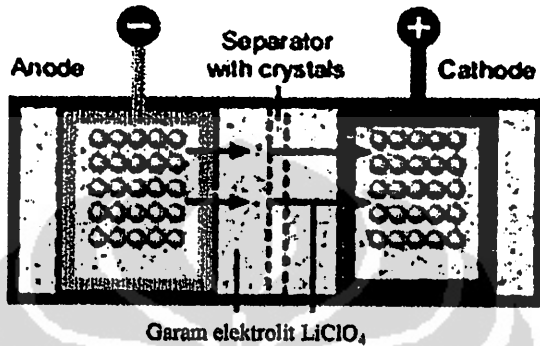
Gambar 37. Plot setengah lingkaran dari pengukuran impedansi sampel dengan komposisi katoda dan elektrolit



Gambar 38. Plot setengah lingkaran dari pengukuran impedansi sampel dengan komposisi anoda, elektrolit dan katoda

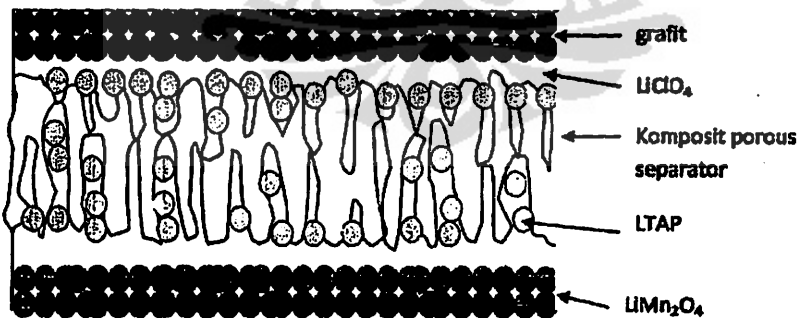
Pada uji komponen anoda dan elektrolit resistansi komposit elektrolit menjadi sekitar 400 Ohm, sedang pada uji dengan komponen katoda sekitar 750 Ohm. Nilai ini jauh sekali dibandingkan dengan bahan komposit tanpa garam lithium. Resistansi komponen katoda adalah 500 Ohm dan komponen anoda 200 Ohm. Namun resistansi total masih tinggi, sekitar 1100 Ohm di uji dengan komponen anoda dan 3500 Ohm di uji dengan komponen katoda.

Model baterai lithium di Gambar 41 dibentuk dari penggunaan elektrolit padat yang terdiri dari komposit separator elektrolit LTAP dan soda lime silica dan garam elektrolit LiClO_4 . Dalam memenuhi konsep elektrolit cair dimana serbuk elektroda berhubungan langsung dengan bahan elektrolit, maka garam elektrolit dicampurkan di lapisan elektroda.



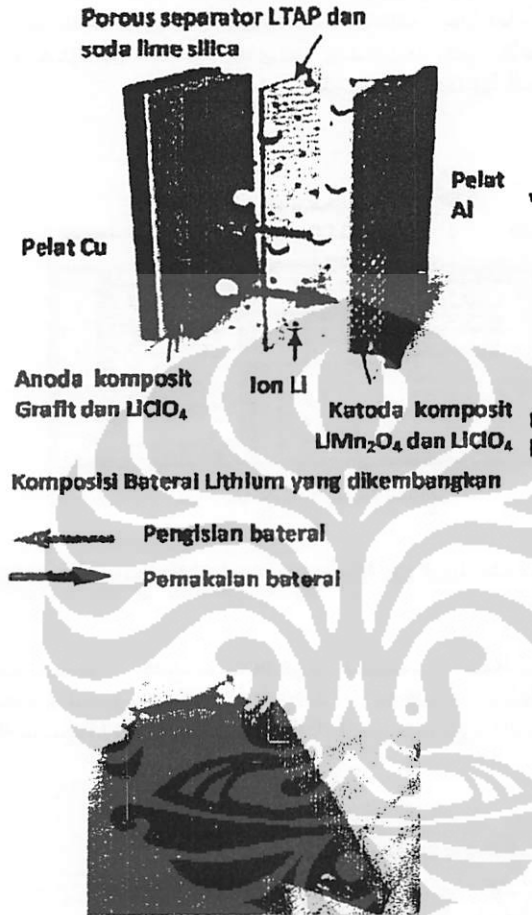
Gambar 41. Model baterai lithium berbasis separator berpori dengan LiClO_4 sebagai garam elektrolit

Sehingga model baterai lithium tergambar seakan – akan seluruh bagian berada dalam garam elektrolit LiClO_4 . Bentuk nyata dari hasil proses infiltrasi dan pelapisan elektroda dengan perekat LiClO_4 terdapat pada Gambar 42.



Gambar 42. Model baterai lithium dari hasil infiltrasi dan pelapisan elektroda

Adapun hasil penelitian di atas menghasilkan komposisi sel baterai lithium berbasis keramik sebagaimana di Gambar 43.



Gambar 43. Model baterai lithium berbasis keramik [110] dan prototipenya.

KESIMPULAN

1. *Soda lime silica* atau kaca jendela sebagai bahan baku matriks dalam pembuatan komposit elektrolit baterai lithium dapat disintering pada suhu 600°C dan didinginkan cepat dengan suhu -100°C dalam nitrogen cair untuk menghasilkan struktur amorf. Pengkondisi dengan nitrogen cair dapat menghindarkan reaksi dengan uap air. Dengan demikian fungsi sebagai perekat dapat dijalankan oleh *soda lime silica*.
2. Penambahan Li_2O pada *soda lime silica* membentuk gelas $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ yang konduktif. Li_2O bereaksi dengan baik dengan silikat dan membentuk senyawa lithium silikat, yaitu : Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 dan $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Komposisi optimal adalah sampel dengan penambahan 7,5% berat Li_2O , yaitu $1,76 \times 10^{-6}$ S/cm
3. Penambahan filler LTAP menuntut penurunan suhu quenching sampai di bawah -100°C . *Soda lime silica* dapat berinteraksi sesuai dengan hukum pembasahan pada syarat terjadinya komposit, tanpa adanya reaksi dengan LTAP. Komposisi optimum terletak pada penambahan 75%wt LTAP.
4. Peningkatan sifat komposit dapat dilakukan dengan penghalusan yang lebih lama. Penghalusan dengan lama 48 jam yang menghasilkan besar serbuk $1,15 \mu\text{m}$ dapat mengoptimalkan fungsi perekat *soda lime silica*, dimana seluruh serbuk LTAP dapat terikat.
5. LiBr dapat meningkatkan sifat komposit, namun tidak direkomendasikan untuk digunakan, karena sangat korosif dan mudah menyerap uap air.
6. Komposit LTAP dengan matrik *soda lime silica* dapat difungsikan sebagai lembaran elektrolit melalui konsep separator berpori, dimana porinya diisi dengan lithium perklorat.
7. Uji performance menunjukkan interaksi anoda, katoda dan komposit elektrolit berjalan dengan baik. Dengan demikian bahan komposit dapat digunakan sebagai lembaran elektrolit bagi baterai lithium berbasis keramik.

Daftar Acuan Ringkasan Disertasi

1. J.M. Tarascon, "Progress in Lithium Batteries", Global Climate and Energy Project's Advanced Transportation Workshop, Stanford University, USA, October 10th-11th, 2006.
2. Carson 1998, *PR Newswire*, 18 Desember 1998, California, USA.
3. U.v.Alpen et. al., "Electrochemical Properties of Some Solid Lithium Electrolytes", *Fast Ion Transport in Solids*, 1979 : hal. 463-469.
4. C.R. Schlaikjer and C.C. Liang, *Journal of Electrochemical Society*, vol 118, 1971: hal 1447..

5. Structure of lithium ion rechargeable battery tersedia di :
<http://www.nec-tokin.com>
6. Battery Power, battery history tersedia di :
<http://inventors.about.com/.../inventors/blbattery1.htm>
7. Kingery, W.D., Introduction to Ceramics, 1976
8. Van Vlack, L.H, Ilmu dan Teknologi Bahan (Ilmu Logam dan Bukan Logam) Edisi kelima, terjemahan Sriati , Penerbit Erlangga, Jakarta,1997.

Ucapan Terima Kasih

Penulis ingin menyampaikan pada kesempatan ini terima kasih yang sebesar – besarnya kepada semua pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan seluruh penyelesaian penelitian dan aktivitas perkuliahan ini, Kami mengucapkan terima kasih kepada Program Beasiswa Pascasarjana Menristek, Pusat Penelitian Fisika LIPI dan Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik UI beserta Fakultas Teknik dan seluruh teman – teman.

RIWAYAT HIDUP

Nama Lengkap	: Dr.Ir. Bambang Prihandoko, M.T.
N I P	: 320005627
Tempat/Tanggal Lahir	: Pasuruan, 25 Desember 1965
Jenis Kelamin	: Pria
Bidang Keahlian	: Material Science and Engineering
Jabatan Fungsional	: Peneliti Muda
Kantor/Unit Kerja	: Puslit Fisika - LIPI
Alamat Kantor	: Puslit Fisika LIPI Kawasan PUSPIPTEK Kota : Tangerang Kode Pos : 15314 Telepon : (021) 7560570 Faksimile : (021) 7560554 E-Mail : http://lipi.fisika.net
Alamat Rumah	: Kompleks PUSPIPTEK IIA no. 5, Serpong Kota : Tangerang Kode Pos : 15314 Telepon : Faksimile : --- E-Mail : bamb012@lipi.go.id

N o.	Perguruan Tinggi	Kota&Negar a	Tahun Lulus	Bidang Studi
1	T.U. Delft	Delft, Belanda	1987-1998	Material Science (S1/S2)
2	Fakultas Teknik UI	Depok, Indonesia	2003 -- 2005	Teknik Material (S2)
3	Fakultas Teknik UI	Depok, Indonesia	2005 -- 2008	Teknik Material (S3)

Pengalaman Riset

N o.	Judul Riset	Tahun
1.	Synthese van $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ (Riset Doctoral 1)	1996
2.	Lithiumionsgeleiding in de LTAP ($Li_{1,3}Ti_{1,7}Al_{0,3}(PO_4)_3$) (Stage Riset Doctoral 2)	1997
3.	Synthese en Karakteriseren van $Li_2O \cdot \beta Al_2O_3$ (Thesis Doctoral 2)	1997
4.	Pembuatan Bahan Na- β " Alumina Sebagai Elektrolit Padat Dalam Baterai (RUT VI)	1999/2000
5.	Pembuatan Baterai Padat Lithium Rechargeable Berbentuk Lembaran (DIP)	2000 - 2004
6.	Pembuatan Lembaran Elektrode Graphite dan Lithium Mangan Oxide (Paten) (terdaftar, 2001)	2001
7.	Pembuatan Lithium Titanium Aluminium Phosphate (LTAP) (Paten, terdaftar 2002)	2002
8.	Pembuatan Lithium Titanium Aluminium Phosphate (LTAP) berbentuk komposit polimer (Paten, terdaftar 2002)	2002
9.	Pembuatan Sel Baterai Lithium berbentuk komposit Polimer (Paten, terdaftar 2003)	2003

A. Publikasi Paten :

1. Bambang Prihandoko dan Priyo Sardjono, Pembuatan Keramik Komposit Elektrolit Litium Titanium Alumunium Posfat Bermatrik Gelas Kaca Jendela (Paten Indonesia, P00200600675) (terdaftar 2006)
2. Bambang Prihandoko, Metoda Pembuatan Sel Dan Kluster Baterai Padat Lithium Berbasis Keramik (Paten Indonesia, sedang didaftarkan 2008)

B. Publikasi Internasional :

1. Bambang Prihandoko, Priyo Sardjono, and Anne Zulfia, Study of Li_2O Addition at Electrolyte LTAP with Windows Glasses as Matrix, Proceedings of Sub Committee on Material Science and Technology, The 2nd ASEAN Congress and Sub Committee Conference, Jakarta, 2005.
2. Bambang Prihandoko, Priyo Sardjono, and Anne Zulfia, The Effect of Sintering Time on Glass Matrix Composite LTAP, Proceeding of The 8th International Conference on QIR, Depok, 2005.
3. Bambang Prihandoko, Priyo Sardjono, Anne Zulfia and Eddy S. Siradj, The Effect of Composition Variation of LTP on a Quenched Windows Glasses, Proceeding of The 9th International Conference on QIR, Depok, 2006.
4. Bambang Prihandoko, Priyo Sardjono, Anne Zulfia and Eddy S. Siradj, The Effect of Li_2O on Composite LTAP and Windows Glasses, Proceeding of International Conference on Solid State Ionics, Serpong, 2007.
5. Bambang Prihandoko, Priyo Sardjono, dan Anne Zulfia, The Effect of Ball Mill Time on the Electrolyte Composite of Lithium Battery, Workshop Advanced Materials Science and Nanotechnology, Hanoi, 15-21 September 2008, submitted

C. Publikasi Nasional :

6. Bambang Prihandoko, Priyo Sardjono, Anne Zulfia dan Wihatmoko Waskitoaji, The Phase Transformation on LTAP Composite With Soda Lime Silica Glasses Matrices on Sintering at Above Glass Transition, Proceeding of The 6th National Seminar on Neutron and X-ray Scattering, Serpong, 2005.
7. Bambang Prihandoko, Priyo Sardjono, Anne Zulfia dan Eddy S Siradj, The Effect of Li_2O Addition on a Quenched Windows Glasses, Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia 2005, Surabaya, 2005.