



UNIVERSITAS INDONESIA

**FABRIKASI DAN KARAKTERISASI $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ UNTUK BAHAN
ANODA BATERAI LITHIUM KERAMIK**

TESIS

**ACHMAD SUBHAN
NPM. 0906579582**

**FAKULTAS TEKNIK
DEPARTEMEN TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL
PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU BAHAN**

JUNI 2011



UNIVERSITAS INDONESIA

**FABRIKASI DAN KARAKTERISASI $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ UNTUK BAHAN
ANODA BATERAI LITHIUM KERAMIK**

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Teknik

**ACHMAD SUBHAN
NPM. 0906579582**

**FAKULTAS TEKNIK
DEPARTEMEN TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL
PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU BAHAN**

JUNI 2011

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Achmad Subhan

NPM : 0906579582

Tanda Tangan :



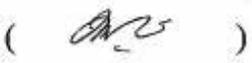
Tanggal : 17 Juni 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :
Nama : Achmad Subhan
NPM : 0906579582
Program Studi : Magister Teknik Metalurgi dan Material
Judul Tesis : Fabrikasi dan Karakterisasi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ untuk Bahan Anoda Baterai Lithium Keramik.

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Magister Teknik pada Program Studi Magister Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Prof. Dr. Ir. Anne Zulfia, M.Sc ()
Pembimbing II : Dr. Ir. Bambang Prihandoko, M.T ()
Penguji I : Dr. Ir. Muhammad Anis, M.Met ()
Penguji II : Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono ()
M. Phil. Eng.

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 17 Juni 2011

UCAPAN TERIMA KASIH

Segala puji dan syukur kepada ALLAH SWT, atas berkat dan rahmat serta ridho-NYA penulis dapat menyelesaikan tesis ini. Shalawat dan salam semoga selalu tercurah kepada tauladan sekalian umat, Rasulullah Muhammad SAW beserta keluarga dan sahabatnya.

Penulisan tesis ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelardengan judul “ **FABRIKASI DAN KARAKTERISASI $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ UNTUK BAHAN ANODA BATERAI LITHIUM KERAMIK**” ini disusun untuk memenuhi sebagian persyaratan akademis dalam meraih gelar Magister Teknik Program Studi Teknik Metalurgi dan Material dengan Kekhususan Material Program Pasca Sarjana Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa penyelesaian tesis ini tidak akan tercapai jika tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan hingga sampai pada akhir penyusunan tesis ini. Oleh karena itu dalam kesempatan ini, saya ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Prof. Dr. Ir Anne Zulfia, M.Sc, sebagai pembimbing yang dengan penuh dedikasi kesabaran memberikan bimbingan dan dorongan semangat kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan tesis ini;
2. Dr. Ir. Dedi Priadi, DEA selaku pembimbing akademik;
3. Dr. Muhammad Anis, Dr. Ir. Ahmad Herman Yuwono, Dr. Ir Bambang Prihandoko, M.T, selaku Dewan Penguji tesis atas koreksi, saran dan masukannya;
4. RISTEK yang diwakili oleh Bapak Dr. Freddy Permana Zein, selaku Deputi Menristek Bidang Sumber Daya Iptek, beserta staff pengurus karya siswa :Bapak Fathoni, Mbak Laila, dan Mas Sandi atas segala dukungannya, terutama atas dibangunnya situs pustaka.ristek.go.id yang sangat membantu dalam perolehan jurnal-jurnal internasional dari *science direct*;

5. Dr.Ing. Prijo Sardjono, Dr Nenen Rusnaeni , Dr Achiar Oemry, dan Dr. Masbah Siregar, yang selalu mengingatkan dan memberi semangat selama saya mengikuti program Magister ini;
6. Keluargaku tercinta: istriku (Nita) bersama si kecil Aliefiya Subhan, Mimih dan Bapa, Amak dan Apa, seluruh saudara-saudaraku ditambah juga keponakan-ponakanku tercinta yang selalu memberikan inspirasi dan kasih sayang, serta *support* dan doa yang selalu terpanjatkan untuk penulis;
7. Rekan-rekan kelompok baterai di Puslit Fisika LIPI, Pak Joko, Pak Slamet, Pak Andi, Pak Endang dan Edi yang selalu siap membantu saya di laboratorium, Pak Adang dan Pak Djandjani yang selalu bisa membuat komponen-komponen mekanik yang diperlukan selama riset, serta rekan lainnya yang tidak dapat saya sebutkan satu persatu;
8. Bu Ety, Pak Wisnu, dan Pak Wahyu atas bantuannya dalam analisa XRD, SEM-EDS;
9. Sahabat-sahabat S2 angkatan 2009/2011: Pak Ari Witjaksono, Tia Rahmiati, Odi, Arif Rahman, Alfian, Uthi, Reza, Andita, Kamda, dan pak Hafid, atas kebersamaan selama menempuh kuliah dengan berbagai tugas-tugasnya. Juga kepada Mbak Nur selaku petugas perpustakaan Metalurgi atas kemudahannya dalam meminjam berbagai literatur;

Dengan segala kerendahan hati, penulis menyadari keterbatasan kemampuan sepenuhnya dalam menyusun tesis yang masih jauh dari kesempurnaan ini. Oleh karena itu, penulis sangat mengharapkan saran dan kritik demi semakin sempurnanya tesis ini. Semoga Allah SWT membalas segala budi baik semua pihak yang telah membantu. Dan semoga tesis ini dapat memberikan manfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan, amin.

Depok , 17 Juni 2011

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

=====
Nama : Achmad Subhan
NPM : 0906579582
Program Studi : Magister Material
Departemen : Teknik Metalurgi dan Material
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Tesis

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

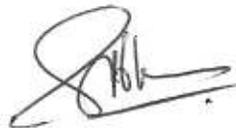
**Fabrikasi dan Karakterisasi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ untuk Bahan Anoda Baterai Lithium
Keramik**

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 17 Juni 2011

Yang Menyatakan



(Achmad Subhan)

ABSTRAK

Nama : Achmad Subhan
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul : **FABRIKASI DAN KARAKTERISASI BAHAN $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ UNTUK BAHAN ANODA BATERAI LITHIUM KERAMIK**

Telah dilakukan penelitian sintesa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ untuk aplikasi komponen anoda pada baterai lithium keramik. Sintesa dilakukan dengan metoda SSR (*solid state reaction*) dari bahan serbuk Li_2CO_3 dan TiO_2 . Percobaan dilakukan untuk mendapatkan optimasi parameter sintesa, yaitu dengan melakukan variasi suhu sinter dan lama waktu penahanan sinter. Proses diawali dengan kalsinasi pada suhu 700°C selama 1 jam. Kemudian dilakukan penggerusan dengan mortal hingga lolos 200 mesh. Sebelum disinter terlebih dahulu serbuk dipastakan dalam larutan metanol 99% sebagai pendispersi sehingga diharapkan campuran homogen. Variasi suhu sinter dilakukan pada suhu 750°C , 800°C , 850°C , 900°C dan 950°C masing-masing selama 2 jam. Sedangkan variasi waktu dilakukan pada suhu sinter 850°C dengan variasi waktu 1jam, 4 jam dan 8 jam. Identifikasi fasa yang terbentuk dilakukan dengan XRD, struktur mikro dengan SEM/EDX, konduktifitas *grain* dan *grain boundary* dengan spektrum impedansi AC. Untuk mengetahui porositas dan densitas dilakukan untuk pengujian dengan mengacu pada standar ASTM C 20-92. Sifat mekanik bahan dipelajari dari uji kekerasan *mikrohardness* dengan metoda Vickers. Dari penelitian ini didapatkan konduktifitas listrik tertinggi adalah $\sim 1.0 \cdot 10^{-7}$ S/cm dihasilkan dari suhu 850°C selama 2 jam. Prototip baterai lithium keramik telah dibuat LTO/LATP/LMO dengan tambahan elektrolit LiClO_4 . Tegangan sel mampu mencapai 2.5 V pada *first charging*, sementara pengujian kapasitas *charge/discharge* menunjukkan kapasitas *discharge* maksimal hanya 7%. Sel baterai juga menunjukkan gejala *self discharge*.

Kata Kunci:

Baterai lithium padat, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, *electrochemical impedance spectroscopy*, uji kapasitas baterai, *self discharge*.

ABSTRACT

Name : Achmad Subhan
Programme : Metallurgy dan Material Engineering
Title : **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ AS ANODE MATERIAL FOR LITHIUM
CERAMIC BATTERY**

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ceramic battery has been synthesized. Synthesis has been done by solid state reaction (SSR) method with the powder of Li_2CO_3 and TiO_2 as starting materials. Research has been done to get optimum parameters during the synthesizing anode material by varying sinter temperature and time. Synthesis of anode material was initiated by calcination process, where the mixture of Li_2CO_3 and TiO_2 was heated at 700°C for 1 hour. The obtained material from this step was further ground and sieved 200 mesh. Methanol with a purity of 99% was added to the powder after grinding. The purpose of this step is to get a homogene mixture. The sinter process of this homogene mixture was done by heating this material with temperature variation of 750°C , 800°C , 850°C , 900°C and 950°C for 2 hours each. Varying sinter time of 1, 4, and 8 hours was done during sintering anode material at 850°C . The obtained phases from sintering was done by XRD, microstructure by SEM/EDX, and conductivity of grain and grain boundary by AC Impedance Spectroscopy. The porosity and density of the obtained material were determined, referring to ASTM C 20-92 standard measurement. The mechanical property was studied by microhardness with vickers method. This research showed that the anode material has a high electrical conductivity around $1.0 \cdot 10^{-7}$ S/cm by sintering at 850°C for 2 hours. Prototype of lithium ceramic battery LTO/LATP/LMO was made with an addition of LiClO_4 . Battery performance was analyzed by charge/discharge capacity test. Cell voltage at first cycle was excellently reach about 2.5 Volt. It showed that the maximum discharge capacity of the cell was only 7% from charge capacity. The cell also showed a self discharge phenomenon.

Keywords:

Lithium solid battery, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, electrochemical impedance spectroscopy, battery capacity test, self discharge.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xvii
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang Penelitian	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Ruang Lingkup Penelitian	5
1.5 Hipotesis	6
1.6 Sistematika Penulisan	6
2. TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Baterai Lithium Sekunder	7
2.2 Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	16
2.2.1 Bahan Pembentuk Komposit keramik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /gelas	20
2.2.1.1 Li_2CO_3 (Lithium Karbonat)	20
2.2.1.2 TiO_2 (Titanium Oksida=Titania)	21
2.2.1.3 Material Gelas Sodalime Silica	23
2.3. Impedansi Elektrokimia	24
2.4. Identifikasi Efek Butir dan Batas Butir dengan EIS	29
3. METODOLOGI PENELITIAN	33
3.1 Diagram Penelitian	33
3.2 Persiapan Sampel	35
3.2.1. Alat dan Bahan	36
3.2.2. Alat Karakterisasi	36
3.3. Karakterisasi	37
3.3.1. Analisa Struktur Kristal dengan XRD	37
3.3.2. Analisa Uji Densitas dan Porositas	38
3.3.3. Pengujian Impedansi AC dengan EIS	40
3.3.4. Pengujian <i>Charge-Discharge</i> Baterai Komposit Keramik	40

4. HASIL DAN PEMBAHASAN	47
4.1. Variasi dengan Suhu Sinter	47
4.1.1. Hasil dan Analisa XRD Variasi Suhu Sintering	46
4.1.2. Analisa SEM dan EDX dengan Variasi Suhu Sintering	48
4.1.3. Hasil dan Analisa <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>	51
4.1.4. Pengukuran Densitas dan Porositas	56
4.1.5. Pengujian Mikro Hardness	57
4.2. Variasi Dengan Lama Waktu Sinter	59
4.2.1. Analisa XRD Lithium Titanate dengan Variasi Lama Waktu Sinter	59
4.2.2. Analisa SEM dan EDX dengan Variasi Lama Waktu Penahanan	60
4.2.3. Hasil Analisa EIS untuk Variasi Waktu Sinter	63
4.2.4. Pengujian Mikro Hardness	66
4.3. Hasil Uji Karakterisasi Sel Baterai Lithium Keramik	67
5. KESIMPULAN DAN SARAN	79
DAFTAR PUSTAKA	81
LAMPIRAN 1-7	

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1.	(a) Perbandingan berbagai teknologi baterai sekunder dalam bentuk spesifik gravimetrik dan spesifik energi volumik, (b) perbandingan energi baterai dengan kapasitas mesin berbahan bakar gasolin[4,5].	1
Gambar 1.2.	(a) Perbandingan high energy (garis hitam) dan high power (garis biru putus-putus). (b) Efek <i>pulveration</i> dan pertumbuhan dendrit lithium metalik pada elektroda negatif [9,10].	2
Gambar 1.3.	Konfigurasi elektroda anoda/negatif dengan katoda/positif. Tegangan sel baterai yang dihasilkan adalah selisih potensial keduanya [10].	3
Gambar 2.1.	Tiga buah sel elektrokimia yang berfungsi sebagai penyimpan dan konversi energi listrik, (a) sel baterai, (b) supercapacitor, dan (c) sistem fuel cell [5].	7
Gambar 2.2.	Skematik proses <i>discharge</i> dan <i>charge</i> yang terjadi pada elektroda baterai primer dan sekunder. (a) skematik <i>discharge</i> baterai primer, (b)-(e) skematik proses redoks dalam baterai sekunder [5].	9
Gambar 2.3.	Proses interkalasi ion Li^+ <i>charging</i> dan <i>discharging</i> [9]. Permukaan lapisan film SEI (<i>solid electrolyte interface</i>) terbentuk antara lapisan elektroda dengan elektrolit, membentuk lapisan berhambatan yang membatasi kemampuan daya baterai dan juga menghasilkan panas buang.	11
Gambar 2.4.	Tegangan kerja dari elektroda material-material oksida logam transisi (MO_x) terlitiasi [14].	12
Gambar 2.5.	Bentuk kurva <i>discharge</i> sebuah sel baterai, diperlihatkan pengaruh polarisasi pada profil I-V sel baterai [5].	16
Gambar 2.6.	Kedudukan atom-atom dalam 2 subsel unit kubik dari struktur spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [19].	17
Gambar 2.7.	(a) Visualisasi stuktur kristal $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ memperlihatkan 3 lokasi lithium : tetrahedral 8a (putih), octahedral 16c (abu-abu) dan oktahedral 16d (hitam). Titanium dan oksigen digambarkan bola kecil abu-abu dan bola besar abu-abu. Akupansi dari lokasi-lokasi ini akan bervariasi bergantung suhu dan Li^+ yang ada. (b) Gambar ini menunjukkan jarak inter-atomic antara 16d-16c (2.95Å), 16c-8a (1,81 Å), dan 8a-16d (3.46 Å) berdasarkan struktur yang dilaporkan oleh Kataoka et al [24-26].	19
Gambar 2.8.	Struktur kristal <i>oktahedral dalam tetrahedral</i> (a). TiO_2 anatase, (b). TiO_2 rutile[13].	21
Gambar 2.9.	TG/DTA dari prekursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ disintesa melalui reaksi <i>solid state</i> [27].	22

Gambar 2.10.	Pengaturan DC <i>bias</i> pada sel baterai selama uji impedansi AC [29].	25
Gambar 2.11.	Interaksi signal AC dengan sampel menghasilkan perubahan signal output baik dari intensitas maupun terjadinya pergeseran sudut fasa signal [30].	25
Gambar 2.12.	Pengukuran signal AC pada sampel menghasilkan signal konvolusi yang membentuk dua buah signal Real dan imaginer [30].	26
Gambar 2.13.	Posisi sudut fasa positif dan negatif dalam diagram bidang kompleks.	27
Gambar 2.14.	(a). Model sel <i>Randles</i> merupakan model sederhana yang banyak dijumpai terdiri dari komponen impedansi R dan C, digambarkan model <i>interface</i> antara elektroda dengan elektrolit padat (b). plot nilai impedansi real dan imaginer dalam bidang kompleks, (c). bode plot nilai Z_{total} dan pergeseran sudut fasa $\phi(f)$ sebagai fungsi dari $\log(f)$ [30].	28
Gambar 2.15.	(a). Model sederhana untuk keramik dua fasa, dimana butiran dipisahkan oleh fasa <i>discontinuous grain boundary</i> . (b). Proses pergerakan ion Li^+ dalam grain (konduktifitas ionik) dan elektron (e^-) dalam batas butir (konduktifitas elektronik).(c).Model rangkaian setara elektronik pada kasus butir dan batas butir yang homogen [29].	29
Gambar 2.16.	Interpretasi bentuk semicircle dari grafik impedansi kompleks [30].	30
Gambar 2.17.	(a) Spektrum impedansi ac dari CZY dan CZYA disinter pada suhu: (■) 1400°C, (●) 1450°C, (▲)1480°C, (□) 1500°C masing-masing selama 2 jam, diukur pada kondisi suhu 400oC dalam lingkungan udara. (b) Efek suhu sinter pada bulk, grain boundary dan konduktifitas total dari sampel (■) CZY dan (□)CZYA, diukur pada suhu 500°C di udara [33].	31
Gambar 2.18.	(a) Plot impedansi kompleks pada temperatur ruang dari $Li_4Ti_5O_{12}$ LTO disinter dalam lingkungan H_2/Ar [35]. (b) Impedansi AC pelet $Li_4Ti_5O_{12}$ dan doping Ag pada $Li_4Ti_5O_{12}$ [62].	32
Gambar 2.19.	Interpretasi data impedansi AC dengan konduktifitas butir dan batas butir [42].	32
Gambar 3.1.	Proses penyiapan prekursor $Li_4Ti_5O_{12}$ dari pencampuran serbuk Li_2CO_3 dan TiO_2 .	33
Gambar 3.2.	Diagram Alir Penelitian pembuatan $Li_4Ti_5O_{12}$.	34
Gambar 3.3.	Pola difraksi sinar-X yang terhambur oleh kisi-kisi dalam bidang kristal [22].	38

Gambar 3.4.	Gambar ilustrasi tiga macam densitas: bulk density, apparent density, dan true density. $A = \text{closed porosity}$, $B = \text{open porosity}$, $M = \text{bulk volume}$.	39
Gambar 3.5.	(a) Peralatan pengujian electrochemical impedance spectroscopy (EIS). (b) Skematik setup pengukuran EIS.	40
Gambar 3.6.	Profil tegangan yang harus dipenuhi selama mengisi ulang sebuah baterai lithium. Terdiri dari 3 tahapan. Stage 1 baterai diisi dengan sumber arus tetap, stage 2-3 dengan sumber tegangan tetap.	41
Gambar 3.7.	Gambaran skema konfigurasi elektronik pengujian karakterisasi <i>charge/discharge</i> sel baterai.	42
Gambar 3.8.	Pola rekam proses <i>charge/discharge</i> . Sumbu Y primer adalah arus listrik (mA), sumbu Y sekunder adalah data tegangan (volt), dan sumbu x adalah satuan waktu dalam detik.	43
Gambar 3.9.	Pengujian <i>charge-discharge</i> sel baterai komersil (nokia BL-6C 1100 mAh) dengan kapasitas laju arus 0.5C, 0.7C, 2C, dan 4C.	44
Gambar 3.10.	(a).Tegangan antara anoda spinel lithium titanium oxide dan berbagai variasi material katoda. (b). grafik uji <i>charge-discharge</i> digunakan untuk melihat kapasitas sel baterai dengan anoda keramik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [69].	45
Gambar 4.1.	Hasil analisis XRD dari LTO dengan variasi suhu sinter yang masing- masing ditahan selama 2 jam.	47
Gambar 4.2.	Struktur mikro $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bervariasi suhu dengan pengamatan SEM pada perbesaran 100 x.	49
Gambar 4.3.	Struktur mikro $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bervariasi suhu dengan pengamatan SEM pada perbesaran 2000 x.	49
Gambar 4.4.	Perbandingan antara % Ti, %O, %Na, %Si, %Ca pada tiga wilayah spot untuk komposit LTO/glass dengan suhu 850°C.	51
Gambar 4.5.	Spektrum impedansi AC pada suhu ruang dari LiTiO dengan variasi suhu sinter. Busur setengah lingkaran menunjukkan pola <i>semicircle</i> dari tiap sampel. Tegangan DC dipilih 4 V.	52
Gambar 4.6.	Konduktifitas <i>bulk</i> dan <i>grain boundary</i> dari LiTiO dengan variasi suhu sinter.	53
Gambar 4.7.	Spektrum EIS pergeseran sudut fasa dan Z_{total} dari komposit keramik LTO dengan variasi suhu. Pergeseran sudut fasa berkisar antara 0 hingga -90°.	55
Gambar 4.8.	Perubahan pada suhu kamar dari densitas, <i>apparent density</i> dan porositas pellet $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ terhadap variasi suhu sinter.	56
Gambar 4.9.	Potret hasil pengamatan indentasi pada pengujian mikrohardness pelet komposit keramik LTO/gelas.	58
Gambar 4.10.	Hasil uji mikro hardness komposit keramik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /gelas dengan variasi suhu sinter.	58
Gambar 4.11.	Pola XRD dari hasil preparasi <i>solid-state reaction</i> $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ setelah sinter pada suhu 850°C dengan variasi lama waktu sinter 1 jam, 4 jam, 8 jam.	60

Gambar 4.12.	Foto SEM $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dikalsinasi pada 850°C dengan variasi selama (a) 1 jam, (b) 4 jam, dan (c) 8 jam, masing pembesaran pada 500x, 300x, dan 5000x.	61
Gambar 4.13.	Mikrostruktur dengan EDX pada pelet $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ suhu sinter 850°C dengan waktu sinter 4 jam.	62
Gambar 4.14.	Spektrum impedansi AC pada suhu ruang dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan variasi waktu sinter. Busur merah menunjukkan pola <i>semicircle</i> dari tiap sampel. Tegangan DC dipilih 4 V.	63
Gambar 4.15.	Konduktifitas <i>bulk</i> dan <i>grain boundary</i> dari LiTiO disinter pada 850°C dengan variasi waktu 1, 2, 4, dan 8 jam.	64
Gambar 4.16.	Spektrum EIS pergeseran sudut fasa dan Z_{total} dari keramik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan variasi waktu sinter. Pergeseran sudut fasa berkisar antara 0 hingga -90° .	66
Gambar 4.17.	Hasil uji mikro hardness $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan variasi waktu sinter.	67
Gambar 4.18.	Model baterai lithium komposit keramik 12/LATP-glass/ LiMn_2O_4 dengan lithium perchlorat sebagai elektrolit cair [13].	67
Gambar 4.19.	Prototip sel baterai lithium keramik LTO/LATP/LMO.	68
Gambar 4.20.	Pengisian sel baterai keramik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /LATP/ LiMn_2O_4 + elektrolit garam LiClO_4 dengan arus tetap sebesar 5mA.	69
Gambar 4.21.	Tegangan sirkuit terbuka baterai keramik LTO setelah dilakukan pengisian pada <i>first charging</i> .	69
Gambar 4.22.	Pengisian sel baterai dengan tegangan tetap sebesar 10 V menghasilkan arus maksimum 5 mA.	70
Gambar 4.23.	Pengujian arus <i>charging</i> sebesar $\sim +7$ mA kemudian dilakukan arus <i>discharging</i> sebesar ~ -2 mA.	71
Gambar 4.24.	Pengujian kemampuan isi ulang sel baterai setelah <i>first charging</i> . Dan perilaku <i>self discharge</i> dalam sel baterai uji.	72
Gambar 4.25.	Pembesaran pada bagian inset lingkaran pada Gambar 4.23. memperlihatkan fenomena tegangan sirkuit terbuka sel baterai yang mengalami <i>self discharge</i> .	72

- Gambar 2.26. Kapasitas *charging* baterai LTO/LATP/LMO dengan penambahan elektrolit cair LiClO_4 . Garis putus-putus menunjukkan sloop tegangan yang menaik ketika variasi *charging* dinaikkan dari 10 hingga 30mA. 73
- Gambar 4.27. Pengaruh besar butir (*grain size*) dari lithium yang terdeposisi pada lapisan anoda pada laju *discharging* yang berbeda. Inset, SEM mikrograf fi dari deposisi Li^+ pada *high charging* dan *low charging* (C/3 h) [77]. 74
- Gambar 4.28. (a).Rekaman data I-V pada pengujian *charge/discharge* sel baterai keramik LTO/LATP/LMO dengan tambahan elektrolit cair LiClO_4 . (b) Perbesaran dari grafik (a) pada kondisi *first discharging*. 75
- Gambar 4.29. Kurva kapasitas baterai LTO/LATP/LMO dengan tambahan elektrolit cair LiClO_4 . (a). Kapasitas *discharging* pada *cycle* ke-1, 2, 3, 4, dan 5. (b). Kapasitas maksimum pada *cycle* ke-1. 76
- Gambar 4.30. Tegangan sirkuit terbuka OCV (*open circuit voltage*) baterai setelah pengujian kapasitas baterai yang digambarkan pada Gambar 4.29. 77

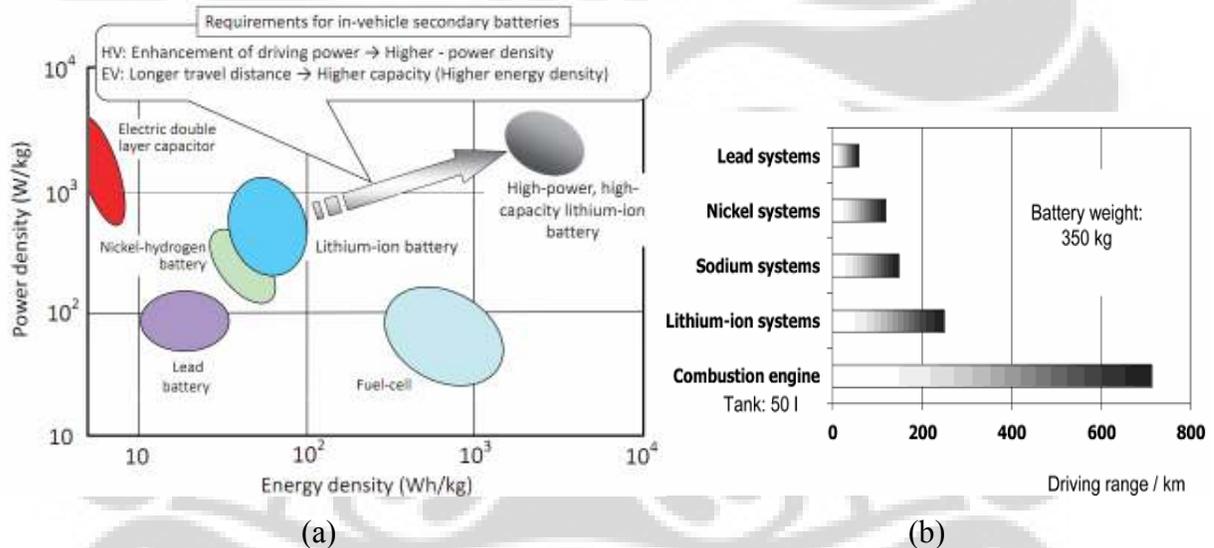
DAFTAR TABEL

Tabel 2.1.	Komposisi gelas komersial	24
Tabel 4.1.	Tabel perbandingan antara atomik persen pada tiga wilayah spot untuk komposit LTO/glass dengan suhu 850°C.	50
Tabel 4.2.	Hasil pengujian impedansi AC $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Nilai konduktifitas dalam S/cm.	53
Tabel 4.3.	Tabel perbandingan antara %atomik pada 3 wilayah spot yang berbeda	61
Tabel 4.4.	Hasil perhitungan konduktifitas $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan variasi waktu sinter.	64
Tabel 4.5.	Parameter pengujian <i>charge/discharge</i> Sel Baterai LTO/LATP/LMO.	76

BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Penelitian

Dominasi baterai lithium terus berkembang sebagai *secondary batteries* yang paling banyak diaplikasikan dalam berbagai divais elektronik portabel ataupun mobil listrik HEV (*hybrid electric vehicle*) dalam dunia otomotif [1-4]. Motivasi utamanya adalah karena memiliki sifat utama yaitu nilai spesifik energi baik secara gravimetrik maupun volumik jauh lebih unggul dibandingkan dengan baterai jenis lain. Kawamoto[2] menggambarkan kondisi perkembangan ini seperti diperlihatkan pada Gambar 1.1.

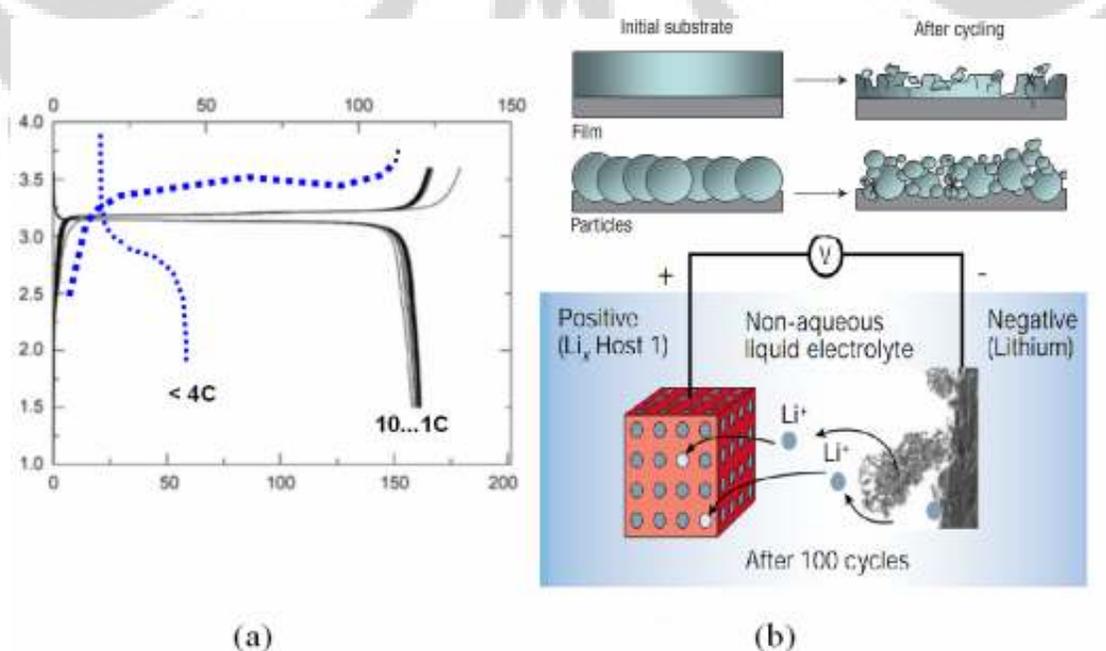


Gambar 1.1. (a) Perbandingan berbagai teknologi baterai sekunder dalam bentuk spesifik gravimetrik dan spesifik energi volumik, (b) perbandingan energi baterai dengan kapasitas mesin berbahan bakar gasolin[2,4].

Nampak dari Gambar 1.1.(a) lithium *high-power* berada pada daerah kanan atas, yang berarti mampu sebagai penyimpan energi dengan volume lebih kecil dan bobot jauh lebih ringan pada kapasitas yang sama jika dibandingkan dengan jenis baterai lainnya. Sedangkan Gambar 1.1.(b) memperlihatkan keunggulan baterai lithium dibandingkan baterai lainnya, meskipun kapasitasnya dalam aplikasi otomotif masih di bawah mesin kombusti [5].

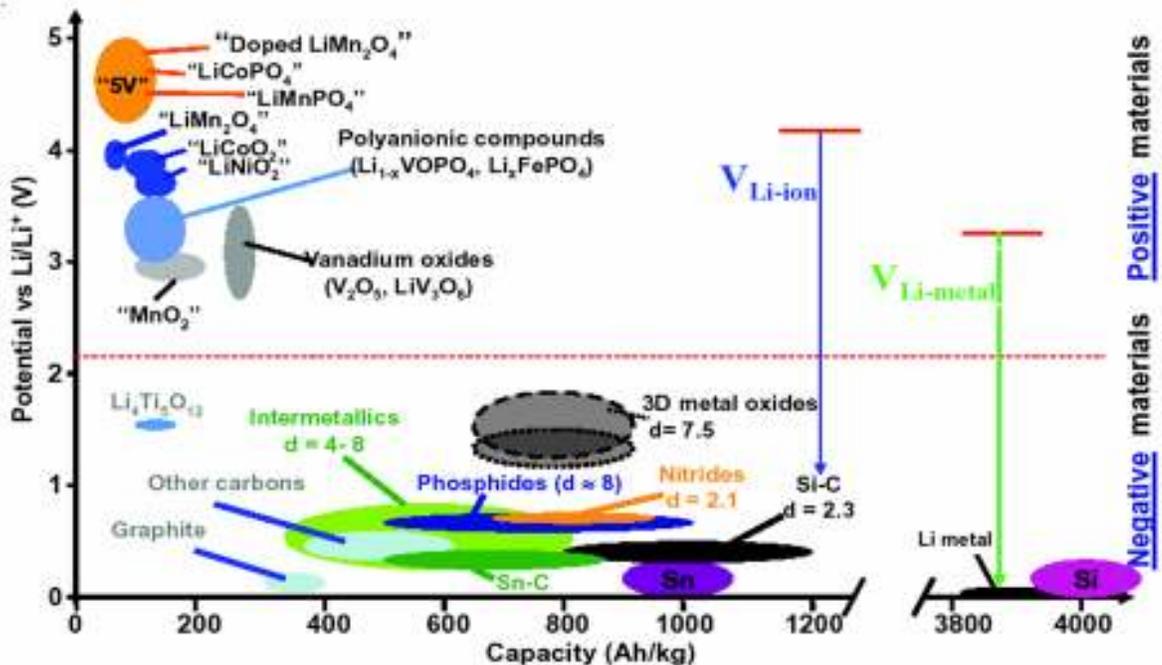
Elektroda negatif/anoda pada baterai komersial umumnya terbuat dari bahan grafit. Namun, salah satu kelemahan dari bahan anoda grafit/C ini adalah tidak mampu diaplikasikan dalam kondisi *high rate power*, disamping itu juga diketahui ketika pertama kali *charging* dimensi grafit berubah. Jarak *interlayer* antar lapisan grafit meningkat sehingga anoda mengalami anomali ekspansi akibat insertion ion lithium ke dalam struktur grafit[6,7]. Walaupun kapasitas penyimpanan grafit besar (8.9Ah/g) akan tetapi arus elektronnya tidak akan mampu untuk diambil dalam jumlah cukup besar ($>4C$). Hal ini dikarenakan potensial sel akan drop dibawah tegangan *cutoff* baterai ketika arus dalam kondisi *high rates* [2]. Grafik kapasitasnya menjadi tidak datar dan cenderung mengalami deklinasi arus /potensial sehingga akan mengurangi kapasitas baterai, disamping itu faktor keamanan eksplosifitas sel akibat gejala *lithiation* (lapisan intermetalik lithium) pada *interface* sel anoda [8].

Kemampuan *discharging* baterai menjadi timpang ketika dibebani dengan laju discharge lebih dari 4C. Ini diakibatkan adanya fenomena *pulverisasi* dan pertumbuhan dendrit logam lithium pada anoda akibat *high rate power* digambar pada Gambar 1.2.



Gambar 1.2. (a) Perbandingan *high energy* (garis hitam) dan *high power* (garis putus-putus). (b) Efek *pulverisasi* dan pertumbuhan dendrit lithium metalik pada elektroda negatif [9,10].

Karena itu untuk aplikasi yang mensyaratkan high power, diperlukan elektroda negatif yang mampu mensuplai arus besar ($>4C$) tanpa terjadi, baik penurunan tegangan yang drastis (tegangan flat), maupun penurunan nilai kapasitas energi. Beberapa kandidat anoda material diantaranya berbasis silikon, akan tetapi walaupun mampu dalam kondisi *high discharge*, silikon mengalami perubahan volume hingga 400% selama proses insersi dan ekstraksi ion lithium yang berefek pada *pulverisasi* (keruntuhan struktur permukaan) dan hilangnya kapasitas [9].



Gambar 1.3. Konfigurasi elektroda anoda/negatif dengan katoda/positif. Tegangan sel baterai yang dihasilkan adalah selisih dari potensial keduanya [10].

Salah satu material anoda yang tengah banyak menjadi perhatian para peneliti adalah material LTO yang tersusun dari *lithium titanate*. Gambar 3.1. memperlihatkan desain pemilihan pasangan material elektroda anoda dan elektroda katoda. Sifat yang dimiliki bahan ini mempunyai kemampuan *high rates* dengan grafik potensial yang flat. Salah satu yang menjanjikan adalah kestabilannya terhadap perubahan ekspansi saat insersi dan deinsersi lithium, seperti yang dilaporkan Ohzuku *et al.*, dengan menyebutnya *zero strain materials* [11,12].

1.2. Perumusan Masalah

Dalam penelitian sebelumnya [13], pembuatan baterai padat lithium yang berbasis bahan keramik menggunakan bahan elektrolit LTAP dengan matrik gelas. Kemudian bahan anoda dilapiskan dalam bentuk *slurry* bahan grafit. Dalam penelitian ini akan difokuskan pada substitusi bahan anoda yang berbasis keramik yaitu LiTiO dengan gelas sebagai matriknya membentuk komposit keramik. Diharapkan *interface bonding* akan terjadi dengan baik karena baik elektrolit maupun anoda keduanya berbasis komposit keramik. Pembuatan material aktif akan dilakukan melalui proses metalurgi serbuk. Permasalahan utama dalam sintesa ini adalah pembentukan fasa yang diinginkan sangat bergantung pada parameter proses terutama pemilihan suhu sinter yang tepat dan lama waktu proses, serta diharapkan kemunculan fasa impuritas yang kecil sehingga konduktifitas yang dihasilkan akan optimum. Struktur mikro dari fasa yang terbentuk terkait dengan ukuran *grain*, *grain boundary* sangat menentukan nilai konduktifitas material aktif anoda.

Permasalahan yang ingin dipecahkan adalah untuk menjawab pertanyaan-pertanyaan berikut:

1. Berapa suhu/waktu sinter yang tepat, tidak ketinggian sehingga terjadi fasa tunggal, atau dengan impuritas terkecil.
2. Bagaimana pengaruhnya terhadap sifat konduktifitas baik ionik maupun elektronik.
3. Bagaimana membuat prototip baterai lithium padat ?
4. Bagaimana membuat sistem pengujian sel baterai ?

Tantangan permasalahan ini yang pada akhirnya akan dipecahkan satu-persatu selama proses penelitian berlangsung.

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian dan pengembangan baterai padat lithium akan dilakukan dalam rangka menguasai teknologi pembuatan baterai padat lithium dan juga dalam rangka melakukan perbaikan dari komposisi sel baterai dan pemanfaatan bahan baku dari industri nasional. Baterai lithium yang dihasilkan akan diaplikasikan sebagai

pengganti aki atau baterai nikel *metal hydride* dalam mobil listrik *hybrid*. Manfaat yang dapat diambil secara tidak langsung adalah mengurangi pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh asam sulfat dan timah hitam yang bersumber dari pemakaian aki selama ini.

Penelitian ini secara khusus bertujuan untuk :

1. Menguasai pembuatan bahan komposit gelas dalam baterai lithium padat *rechargeable*.
2. Mendapatkan parameter proses pembuatan secara *solid state reaction*.
3. Mengetahui pengaruh suhu dan waktu selama proses *sintering*, sehingga mampu menentukan :
 - a. suhu sinter yang tepat untuk mendapatkan senyawa yang diinginkan.
 - b. waktu optimum sinter yang mempengaruhi konduktifitas material, baik dikarenakan kemungkinan terbentuknya impuritas maupun bertambahnya ukuran besar butir.

1.4. Ruang Lingkup Penelitian

Lingkup penelitian yang akan dilakukan adalah:

1. Pembuatan material aktif anoda melalui metalurgi serbuk. Bahan baku berupa serbuk, yaitu pencampuran Li_2CO_3 , TiO_2 , dan metanol akan dihaluskan, dikalsinasi, dibentuk pellet dan disinter pada suhu dan waktu sinter yang bervariasi. Serbuk yang dihasilkan akan dikarakterisasi XRD untuk mengetahui jenis fasa yang terbentuk.
2. Melakukan uji konduktifitas menggunakan metoda *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), sementara morfologi besar butir dan elemen yang terbentuk akan dianalisa dengan SEM EDX.
3. Melakukan uji awal baterai keramik berbahan anoda LTO untuk mengetahui adanya sifat *charging* dan *discharging*.
4. Melakukan pengukuran kapasitas baterai prototip.

1.5. Hipotesis

Proses sintesis material anoda dengan variasi suhu dan lama sinter akan mempengaruhi nilai konduktifitas listik material yang akan diketahui dengan metoda pengukuran EIS. Konduktifitas bahan dipengaruhi oleh fasa yang terbentuk, semakin sedikit fasa impuritas akan semakin besar nilai konduktifitasnya. Hal ini akan tercapai pada suhu sinter yang optimum. Sementara itu variasi waktu sinter akan mempengaruhi besar butir, yang semakin besar batas butir akan semakin sedikit endapan dalam batas butir sehingga akan mempengaruhi nilai konduktifitas listrik dari material.

1.6. Sistematika Penulisan

Penulisan tesis ini dibuat agar penyajian tersusun secara teratur dan berurutan sehingga didapat kerangka alur pemikiran yang mudah difahami. Sistematika penulisan dalam tesis ini terdiri dari 5 bab dengan urutan sebagai berikut :

Bab 1 Pendahuluan, menjelaskan latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, ruang lingkup, dan hipotesis.

Bab 2 Tinjauan Pustaka, membahas dasar teori baterai secara singkat, sistem kristal spinel LTO, EIS, efek *grain boundary*.

Bab 3 Metodologi Penelitian, menguraikan prosedur sintesa material aktif LTO yang berfungsi sebagai anoda dan rangkaian pengujian untuk mempelajari karakteristik bahan hasil sintesa.

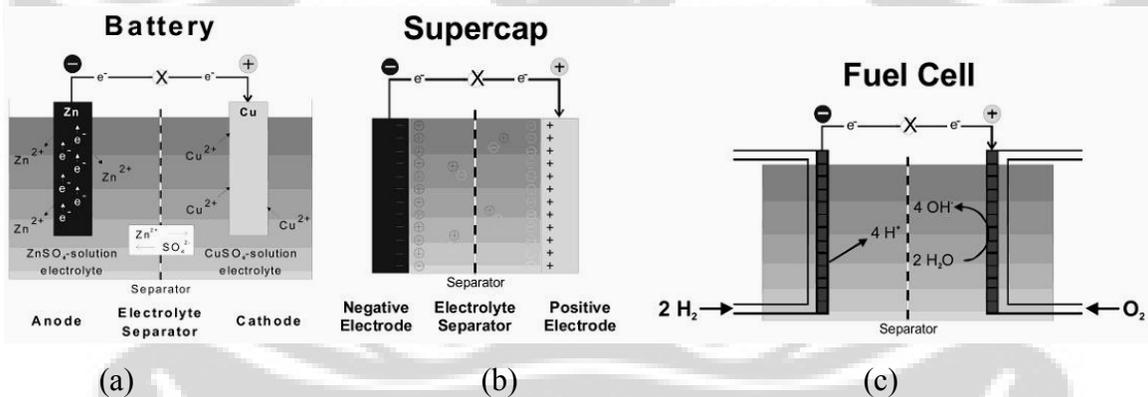
Bab 4 Hasil dan Pembahasan, menjelaskan data-data yang didapatkan dari proses sintesa dan membahas hasil perhitungan atau analisa data karakterisasi. Pembahasan dilakukan dengan melakukan perbandingan data referensi dan literatur sehingga didapatkan hasil analisa yang mampu menjelaskan fenomena yang didapatkan dari hasil-hasil percobaan.

Bab 5 Kesimpulan dan Saran, memberikan kesimpulan dari hasil penelitian berdasarkan hasil pembahasan. Menyampaikan saran-saran yang diperlukan untuk perbaikan penelitian lanjutan.

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Baterai Lithium sekunder.

Suatu sistem sel elektrokimia yang berfungsi sebagai penyimpan dan pengkonversi energi dapat meliputi : baterai, *fuel cell*, dan *double layer capacitor* (*electrochemical capacitor/EC*). Baterai lithium seperti digambarkan dalam Gambar 2.1. adalah baterai yang tersusun dari sel elektrokimia yang mampu menyimpan dan menghasilkan konversi dari reaksi kimia tidak spontan (reduksi oksidasi/redoks) menjadi energi listrik. Baterai lithium dapat dibuat sebagai baterai primer ataupun sekunder. Keduanya memiliki fungsi dan karakter yang berbeda. Sebuah baterai primer memiliki kemampuan pakai satu kali saja, satu kali *discharge*, sementara baterai sekunder memiliki kemampuan *charge/discharge* berulang-ulang.



Gambar 2.1. Tiga buah sel elektrokimia yang berfungsi sebagai penyimpan dan konversi energi listrik, (a) sel baterai, (b) supercapacitor, dan (c) sistem fuel cell [5].

Konfigurasi dasar suatu sel baterai tunggal terdiri dari 3 bagian yaitu : elektroda anoda, elektrolit, dan elektroda katoda. Anoda adalah elektroda negatif yang berkaitan dengan reaksi oksidasi setengah sel yang melepaskan elektron ke dalam sirkuit eksternal. Katoda adalah elektroda positif dimana terjadi reaksi setengah sel lainnya, yaitu reaksi reduksi yang menerima elektron dari sirkuit luar sehingga reaksi kimia reduksi terjadi pada elektroda ini. Komponen elektrolit berfungsi sebagai material yang mampu menjadi penghubung reaksi. Karakteristik yang perlu dimiliki elektrolit adalah

konduktifitas ionik tinggi dan sekaligus konduktifitas elektronik yang rendah sehingga mampu menghantarkan ion selama proses reaksi redoks terjadi antara elektroda positif dan elektroda negatif tanpa terjadi kebocoran arus elektron. Selain 3 komponen di atas ada satu komponen lain yang perlu diaplikasikan sebagai penjamin faktor keamanan baterai yaitu, komponen separator. Komponen ini berfungsi sebagai *barrier* antara elektroda untuk menjamin tidak terjadinya hubungan pendek yang bisa menyebabkan kegagalan dalam baterai. Separator dapat berupa elektrolit yang berbentuk gel, atau plastik film *microporous* (nano pori), atau material *inert* berpori yang diisi dengan elektrolit cair. Sifat listrik separator ini mampu dilewati oleh ion tetapi juga mampu memblokir elektron, jadi bersifat konduktif ionik sekaligus tidak konduktif elektron.

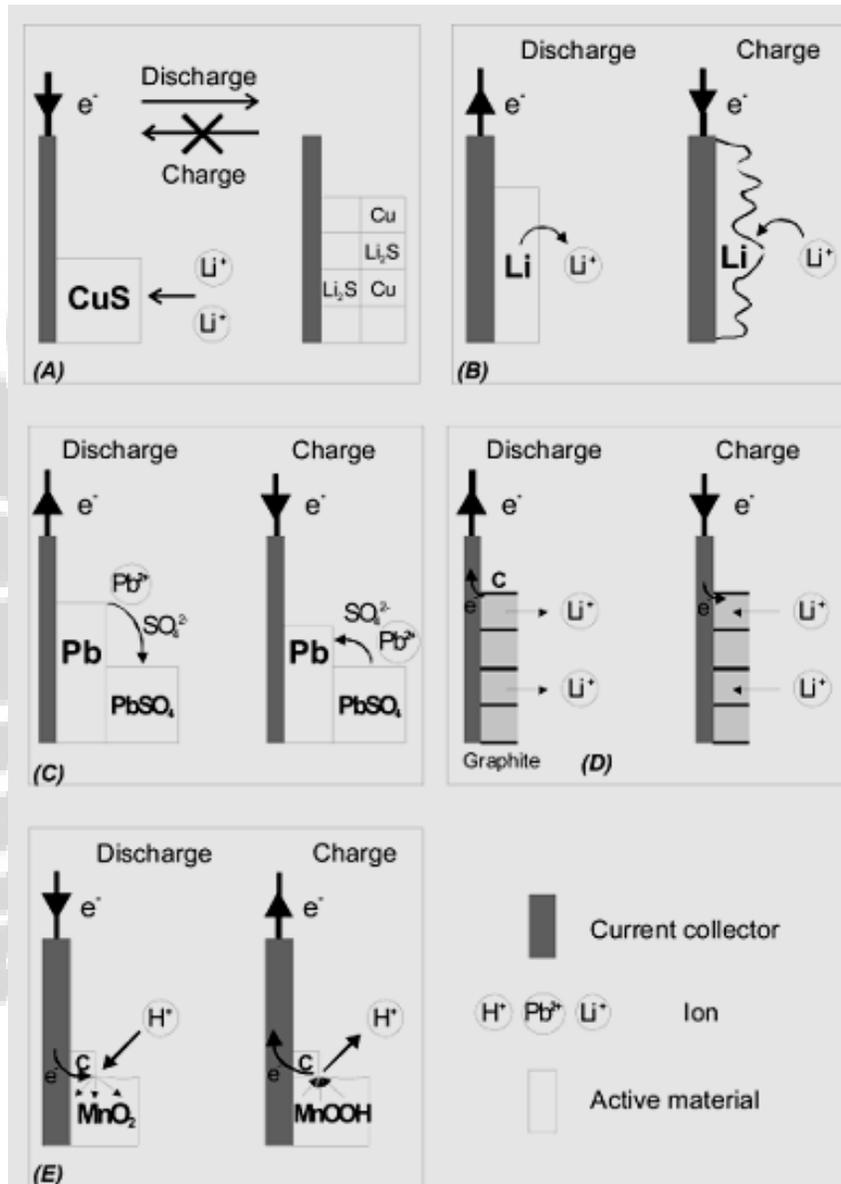
Komponen elektroda umumnya tersusun dari hasil sintesa material aktif yang bersifat konduktif baik secara ionik maupun elektronik. Material aktif ini yang umumnya berdasarkan material keramik yang mampu bereaksi secara kimia menghasilkan aliran arus listrik selama baterai mengalami proses *charging* dan *discharging*.

Reaksi kimia dalam baterai sekunder bersifat *reversible*, sehingga material penyusun sel dipilih dari material yang memiliki struktur kristal dengan kemampuan '*insertion compound*' [8], yaitu material keramik yang mampu menerima dan melepaskan x koefisien ion lithium per mol A_zB_y tanpa mengalami perubahan besar atau kerusakan dalam struktur kristalnya. Persamaan dasar dari reaksi kimia yang terjadi dalam sel sekunder ditunjukkan pada persamaan (2.1) berikut ini:



Konstruksi yang berbeda terjadi pada sistem baterai lithium primer karena material yang dipilih bersifat hanya satu kali *discharge* dan struktur kristal dalam komponen katoda akan mengalami perubahan yang tidak *reversible* (permanen). Meski demikian keunggulan utama dari baterai primer adalah kapasitasnya yang jauh lebih tinggi dikarenakan bagian anodanya memakai material lithium metal, dibandingkan baterai lithium sekunder yang 'lithium'-nya terkandung dalam senyawa insersi (*insertion compound*). Namun keunggulan baterai sekunder yang mampu diisi ulang ini lebih banyak aplikasinya dalam pemakaian hampir semua perangkat elektronik portabel.

Sedangkan baterai lithium primer spesial yang memiliki densitas energi tinggi lebih banyak diaplikasikan untuk tujuan khusus, seperti dalam militer yang digunakan sebagai sumber energi dalam berbagai teknologi balistik.



Gambar 2.2. Skematik proses *discharge* dan *charge* yang terjadi pada elektroda baterai primer dan sekunder. (a) skematik *discharge* baterai primer, (b)-(e) skematik proses redoks dalam baterai sekunder [5].

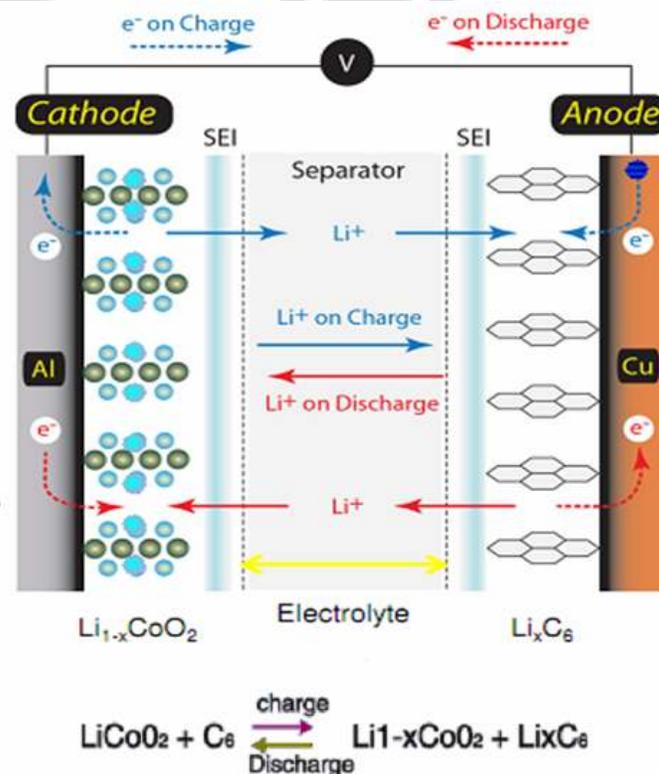
Baterai lithium sekunder yang beredar di pasar saat ini umumnya disebut sebagai Li-ion (LIB/*lithium ion battery*) yang terdiri dari karbon/grafit sebagai anoda, katoda dari lithium-cobalt oxide, dan elektrolit garam organik *lithium hexafluorophosphate* (LiPF_6)

dipadu dengan *ethylene carbonate*-pelarut organik sebagai pencampur. Mekanisme perpindahan ion lithium yang terjadi dalam sel adalah insersi interkalasi ke dalam struktur *host* [5]. Mekanisme *charge/discharge* yang terjadi pada sistem baterai primer dan sekunder digambarkan pada Gambar 2.2.

Gambar 2.2. (a) memperlihatkan baterai lithium primer Li-CuS. Selama proses *discharge* terjadi dengan reaksi kimia pada elektroda CuS. Cu digantikan oleh Li^+ dan bersegregasi dalam fasa solid pada bagian katoda. Produk yang dihasilkan Li_2S dan Cu adalah fasa stabil (permanen) sehingga tidak dapat bersifat *reversible*. Karena itu, reaksi kimia dalam elektroda baterai ini tidak dapat diisi dan sel dikategorikan sebagai sel primer. Pada Gambar 2.2.(b) elektroda Li di-*discharge* mengalami proses oksidasi. Kation Li^+ masuk ke dalam larutan. Reaksi ini *reversible* dengan hasil Li yang mengalami redeposisi. Namun seperti kebanyakan sifat metal, redeposisi yang terjadi tidak halus, tetapi kasar, *mossy*, dan menumbuhkan dendritik yang mengindikasikan masalah serius pada faktor keamanan baterai (*short circuit*/eksplosif). Kondisi ini sangat kontras berbeda dengan yang terjadi pada sistem baterai *lead acid*. (c) Elektroda pada baterai Pb berupa larutan sama seperti tipe (b) namun proses yang terjadi kation Pb^+ hanya sedikit terlarut dalam larutan asam sulfur, dan PbSO_4 mengendap (*precipitation*) pada permukaan elektroda. Paduan mekanisme *solution-precipitation* ini juga berlangsung selama proses *charging*, ketika PbSO_4 dilarutkan kembali dan bertransformasi menjadi Pb metalik. Gambar 2.2 (d) memperlihatkan tipe reaksi elektrokimia insersi. Penyebutan insersi merujuk pada reaksi redok padat (*solid-state redox reaction*) yang menyebabkan perpindahan muatan, berkopling dengan proses perpindahan ion Li^+ dari elektrolit ke dalam struktur *host* padat, yaitu grafit yang memiliki sifat konduktor ionik dan elektronik. Tidak seperti tipe pergantian tempat/*displacement* (a) atau tipe elektroda larutan (b), tipe elektroda insersi memiliki kapabilitas reversibel yang lebih tinggi dikarenakan keuntungan adanya kombinasi kestabilan struktur kristal dan bentuk sel. Pemilihan elektroda insersi padat mensyaratkan dua sifat yang baik pada konduktivitas elektron dan konduktivitas ion. Namun, untuk material keramik yang memiliki konduktivitas elektronik rendah, seperti MnO_2 , masih dimungkinkan dipilih sebagai elektroda dengan penambahan aditif karbon

sebagai matrik sehingga bahan aditif ini mampu memberikan kontak yang baik ke dalam *bulk* material partikel MnO_2 [5].

Kemampuan kapasitas energi yang tersimpan dalam baterai lithium tergantung pada berapa banyak ion lithium yang dapat disimpan dalam struktur bahan elektrodanya dan berapa banyak yang dapat digerakan dalam proses *charging* dan *discharging*, karena jumlah arus elektron yang tersimpan dan tersalurkan sebanding dengan jumlah ion lithium yang bergerak[8]. Pada proses *charging*, material katoda akan terionisasi, menghasilkan ion lithium bermuatan positif dan bermigrasi ke dalam *electrolyte* menuju komponen anoda, sementara elektron yang diberikan akan dilepaskan bergerak melalui rangkaian luar menuju anoda. Ion lithium ini akan masuk ke dalam anoda melalui mekanisme interkalasi seperti yang terlihat pada Gambar 2.3. Saat *discharging* akan terjadi aliran ion dan elektron dengan arah kebalikan dari proses *charging*.



Gambar 2.3. Proses interkalasi ion Li^+ *charging* dan *discharging* [9]. Permukaan lapisan film SEI (*solid electrolyte interface*) terbentuk antara lapisan elektroda dengan elektrolit, membentuk lapisan berhambatan yang membatasi kemampuan daya baterai dan juga menghasilkan panas buang dan tempat awal terbentuknya dendritik akibat litiasi.

Suatu material elektrokimia dapat berfungsi baik sebagai elektroda anoda maupun katoda bergantung pada pemilihan material (*material selection*) yang akan menentukan karakteristik perbedaan nilai tegangan kerja (*working voltage*) dari ke dua material yang dipilih. Potensial tegangan yang terbentuk antara elektroda anoda dan katoda bergantung dari reaksi kimia reduksi-oksidasi dari bahan elektroda yang dipilih. Beberapa material dapat berfungsi sebagai anoda terhadap material katoda lainnya jika memiliki potensial Li^+ yang lebih rendah. Contoh, grafit adalah anoda dalam sistem elektroda $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, namun akan berfungsi sebagai katoda saat dipasangkan dengan elektroda Li metal sebagai anodanya. Berikut ini adalah grafik potensial dari berbagai material elektroda.

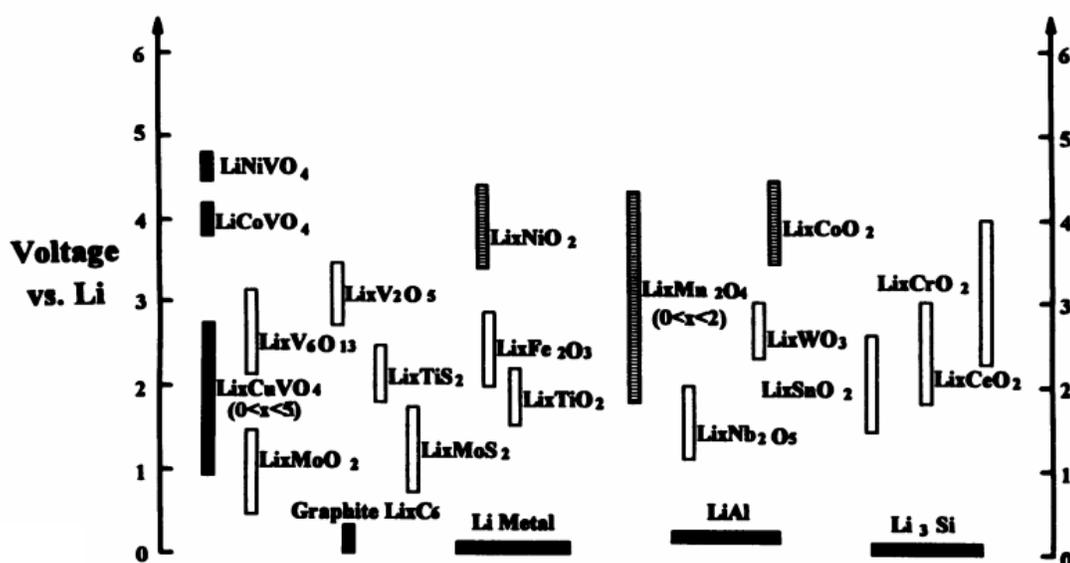


FIGURE 9 Approximate Working Voltage of Lithiated Transition Metal Oxides and Sulfides.

Gambar 2.4. Tegangan kerja dari elektroda material-material oksida logam transisi (MO_x) terlitiasi [14].

Terlihat bahwa grafit termasuk dalam group elektroda yang potensialnya rendah terhadap potensial Li metal ($V_{\text{Li}/\text{Li}^+}$). Proses interkalasi dan deinterkalasi dalam struktur karbonus, namun hampir sebagian besar elektrolit tidak stabil pada nilai tegangan rendah, akibatnya pada pengisian pertama kali akan ada ion lithium yang membentuk lapisan pasivasi berupa lapisan film tipis. Ini akan mengambil sebagian migrasi ion lithium dari katoda yang kemudian tidak bisa balik berinterkalasi, dan akan terdekomposisi pada suhu lebih tinggi yang bisa mengakibatkan kegagalan dalam sel baterai [15].

Material lain yang mampu berfungsi sebagai anoda diantaranya adalah Sn, Si, LiTiO, dan metal oksida lainnya. Beberapa penelitian mempercayai jika material LiTiO dengan struktur spinel adalah anoda yang mampu menjawab kebutuhan dalam aplikasi high power, Ohzuku *et al.* [16], Colbow *et al* [17], menunjukkan profil tegangan *discharge* material ini sangat flat dengan tidak ada perubahan dimensi dalam unit selnya, ini adalah hal terpenting yang menjanjikan untuk baterai padat Lithium-ion karena akan mampu meminimalkan kerusakan struktur akibat ekspansi yang berlebihan ketika berlangsung proses *charge/discharge* dalam kondisi *high rates*.

Karakteristik penyimpanan energi dan daya listrik yang dihasilkan dalam suatu sistem konversi energi elektrokimia bergantung pada formulasi termodinamik dan kinetik yang terjadi selama reaksi kimia berlangsung. Persamaan dasar termodinamika untuk reaksi elektrokimia reversibel adalah sebagai berikut:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

dan

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.3)$$

dimana ΔG adalah energi bebas gibbs[18], energi yang tersedia selama reaksi (=bebas) untuk kerja sepenuhnya, ΔH adalah entalpi, energi yang dilepaskan dalam reaksi, ΔS adalah entropi, dan T adalah suhu absolut, nilai $T\Delta S$ menunjukkan panas yang terlepas dalam lingkungan selama reaksi organisasi/disorganisasi dalam material. Suku ΔG , ΔH , ΔS adalah fungsi keadaan dan bergantung hanya pada properti identitas material pada saat awal dan akhir reaksi. Karena ΔG merepresentasikan jumlah bersih total yang tersedia dari reaksi, dalam bentuk listrik menjadi memenuhi persamaan faraday berikut :

$$\Delta G = - nFE \quad (2.4)$$

dan

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (2.5)$$

dimana n adalah jumlah elektron per mol reaktan, F adalah konstanta faraday, sebagai nilai muatan listrik untuk 1 ekuivalen elektron dalam atom, E adalah nilai potensial sel dari reaksi kimia spesifik; dengan kata lain adalah gaya elektromotif (emf) dari reaksi sel. Nilai potensial ini bersesuaian dengan pasangan elektroda yang digunakan. nF memberikan nilai jumlah total material tersedia selama reaksi sehingga dapat diacu sebagai nilai yang menunjukkan faktor kapasitas; tegangan sel menunjukkan faktor intensitas. Perhitungan termodinamik selalu dipengaruhi oleh besaran suhu, tekanan, dan sebagainya yang diberikan selama reaksi berlangsung. Proses spontan memiliki nilai energi bebas negatif dan emf positif dengan reaksi dapat dituliskan reversibel. *The van't Hoff isotherm* mengidentifikasi hubungan energi bebas dengan bulk reaksi kimia dengan persamaan berikut :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln\left(\frac{A_p}{A_r}\right) \quad (2.6)$$

R adalah konstanta gas, T adalah suhu absolut, A_p produk aktifitas dari produk hasil reaksi dan A_r produk aktifitas dari reaktan. Kombinasi persamaan 2.5 dan 2.6 menghasilkan persamaan Nernst untuk reaksi elektrokimia sebagai berikut:

$$E = E^{\circ} + (RT / nF) \cdot \ln\left(\frac{A_p}{A_r}\right) \quad (2.7)$$

Termodinamika menjelaskan reaksi pada kesetimbangan dan energi maksimum yang terlepas dari suatu reaksi. Secara kinetik memiliki penjelasan yang sama dengan kondisi kesetimbangan tegangan (tegangan terbuka, E_{ocv}), drop tegangan (=”polarisasi elektroda atau *over voltage*) ketika arus listrik diambil dari baterai karena keterbatasan kinetik dari reaksi. Secara mendasar efek kinetik yang menyebabkan terjadinya polarisasi pada elektroda dibedakan dalam 3 bentuk :

1. Polarisasi aktifasi, kinetik elektrokimia redoks (*charge transfer*) yang terjadi pada permukaan elektroda.
2. Polarisasi ohmik, adanya hambatan pada komponen individu sel dan hambatan akibat problem kontak antara komponen sel.
3. Polarisasi konsentrasi, yang diakibatkan keterbatasan perpindahan masa selama reaksi berlangsung.

Polarisasi, dilambangkan η , memiliki persamaan sebagai berikut :

$$\eta = E_{OCV} - E_T \quad (2.8)$$

dengan E_{OCV} adalah tegangan sel dalam kondisi sirkuit terbuka (*open circuit voltage*) dan E_T adalah tegangan terminal sel selama arus i mengalir.

Polarisasi aktivasi meningkat seiring dengan laju penghalangan reaksi *charge transfer* pada permukaan elektroda. Fenomena ini dapat dipelajari dengan memakai teori keadaan transisi (*Transition state theory*). *Charge-transfer-controlled* dalam baterai mengikuti persamaan yang diberikan Butler-Volmer sebagai berikut:

$$i = i_o \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT}\right) \quad (2.9)$$

dimana perubahan kerapatan arus, $i_o = k_o FA$ adalah perubahan kerapatan arus (k_o adalah konstanta laju reaksi dari elektroda, dan A adalah produk aktifitas dari reaktan), η adalah polarisasi (overpotensial) dari keadaan setimbang, pers(2.8), dan α adalah koefisien transfer yang bersesuaian dengan dengan fraksi dari perubahan overpotensial yang menyebabkan perubahan laju konstan dari reaksi *charge-transfer*. Perubahan kerapatan arus secara langsung berhubungan dengan laju konstan reaksi, akibat aktifitas reaktan dan produk, dan drop potensial sepanjang lapisan *double layer*. Perubahan kenaikan dan penurunan (*decay*) dari polarisasi aktivasi berlangsung cepat dan bisa dideteksi dengan perubahan tegangan yang terjadi selama interupsi arus yang berjalan antara 10^{-2} - 10^{-4} detik.

Polarisasi aktivasi mengikuti persamaan Tafel yang dapat diturunkan dari persamaan (2.9) sebagai berikut :

$$\eta = a - b \log\left(\frac{I}{I_o}\right) \quad (2.10)$$

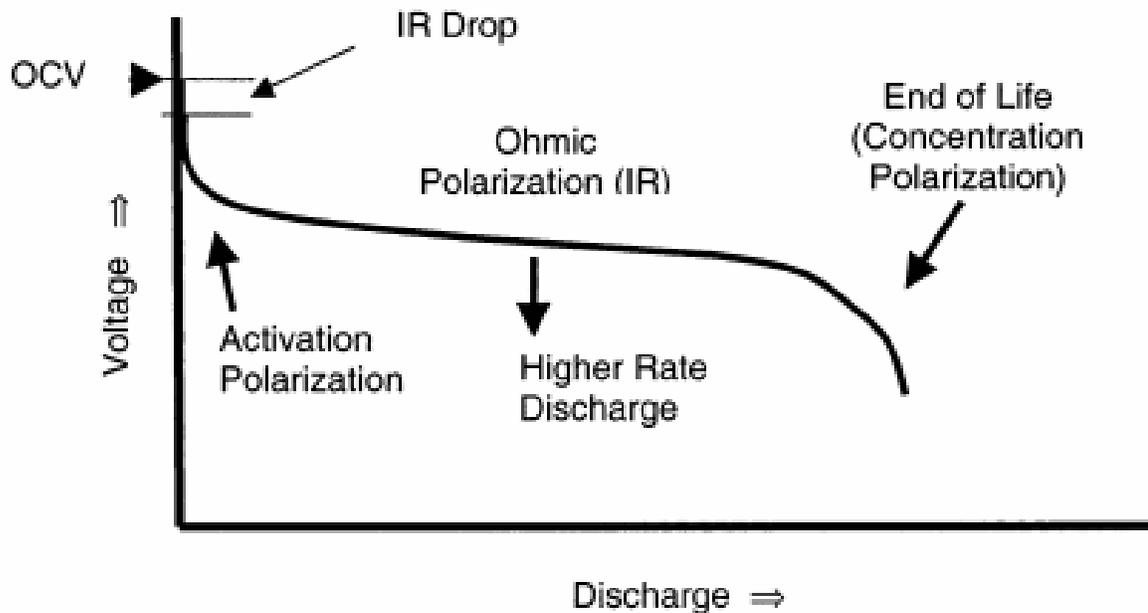
Polarisasi ohmik bermula dari hambatan dalam elektrolit, material penyusun elektroda, bahan kolektor arus, terminal, dan kontak antar partikel dari material aktif, hambatan tipis pada permukaan elektroda. Polarisasi ohmik muncul dan hilang dalam waktu singkat ($\leq 10^{-6}$ s) ketika arus mengalir dan berhenti. Hubungan linear menurut hukum Ohm antara I dan η adalah sebagai berikut:

$$\eta = IR \quad (2.11)$$

Selama proses redok berlangsung, ketersediaan spesies aktif pada elektroda/elektrolit mengalami perubahan. Polarisasi konsentrasi menaik berawal ketika keterbatasan kemampuan transport material, sebagai contoh akibat keterbatasan difusi pada permukaan elektroda. Proses difusi biasanya berlangsung lambat ($\geq 10^{-2}$ s). Akibat keterbatasan ini, polarisasi konsentrasi dapat diekspresikan dalam persamaan berikut :

$$\eta = (RT/n \ln(\frac{C}{C_o})) \quad (2.12)$$

dimana C adalah konsentrasi pada permukaan elektroda, C_o adalah konsentrasi dalam bulk larutan. Ketiga polarisasi ini yang selalu mempengaruhi arus dan tegan dalam sel elektrokimia. Karakteristik I-V akibat efek kinetik di atas mempunyai profil seperti digambarkan berikut ini:

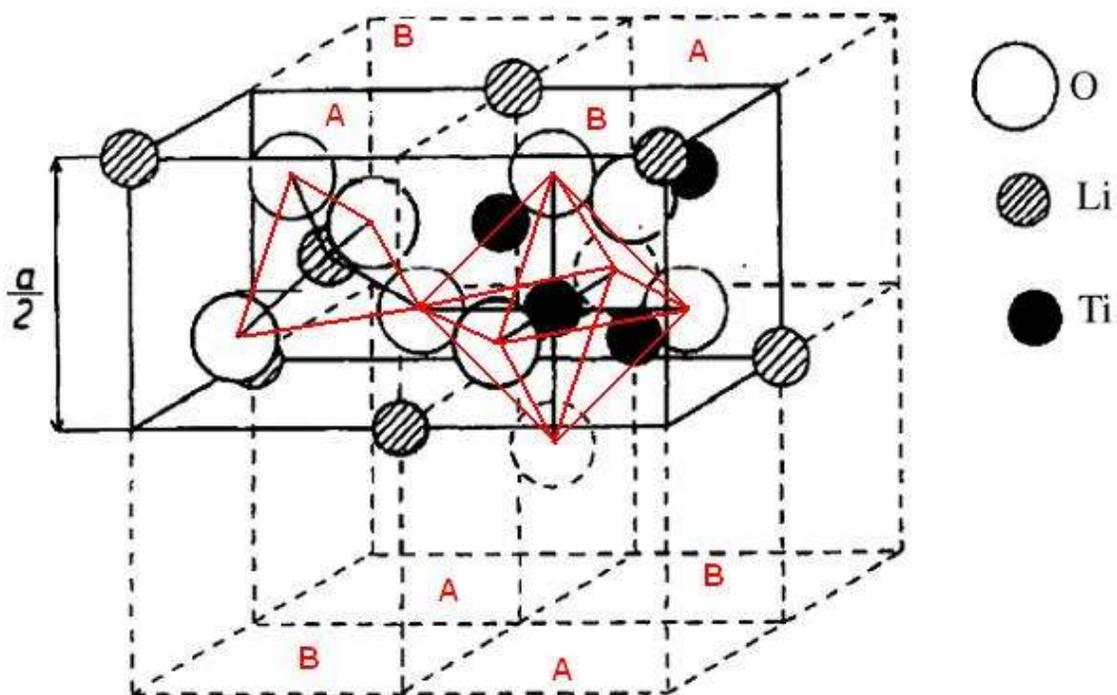


Gambar 2.5. Bentuk kurva *discharge* sebuah sel baterai, diperlihatkan pengaruh polarisasi pada profil I-V sel baterai [5].

2.2. Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Anoda yang digunakan dalam baterai Lithium umumnya adalah tersusun dari grafit. Namun keunggulan grafit yang memiliki kapasitas tinggi juga memiliki keterbatasan nyata, yaitu ketidakmampuan dalam kondisi *high rates discharge* dikarenakan host yang dimiliki grafit adalah interkalasi satu dimensi. Kondisi *high rate* akan menimbulkan efek litiasi yang akan menumbuhkan dendritik pada lapisan anoda sehingga rentan terhadap terjadinya hubungan pendek dalam baterai yang berakibat eksplosif dari segi faktor keamanan. Untuk itu dikembangkan material lain yang memiliki beda tegangan yang cukup tinggi terhadap Li/Li^+ sehingga menjamin tidak terbentuknya fenomena lithiasi dalam permukaan elektroda. Salah satu kandidat yang sedang banyak diteliti adalah material LTO yang merupakan material keramik lithium titanate.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ merupakan keramik lithium-titanium oxide, lebih dikenal dengan lithium titanate, memiliki struktur spinel *face-centered cubic* dalam space groups $Fd\bar{3}m$. Gambar 2.6. memperlihatkan struktur spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sebagai berikut:



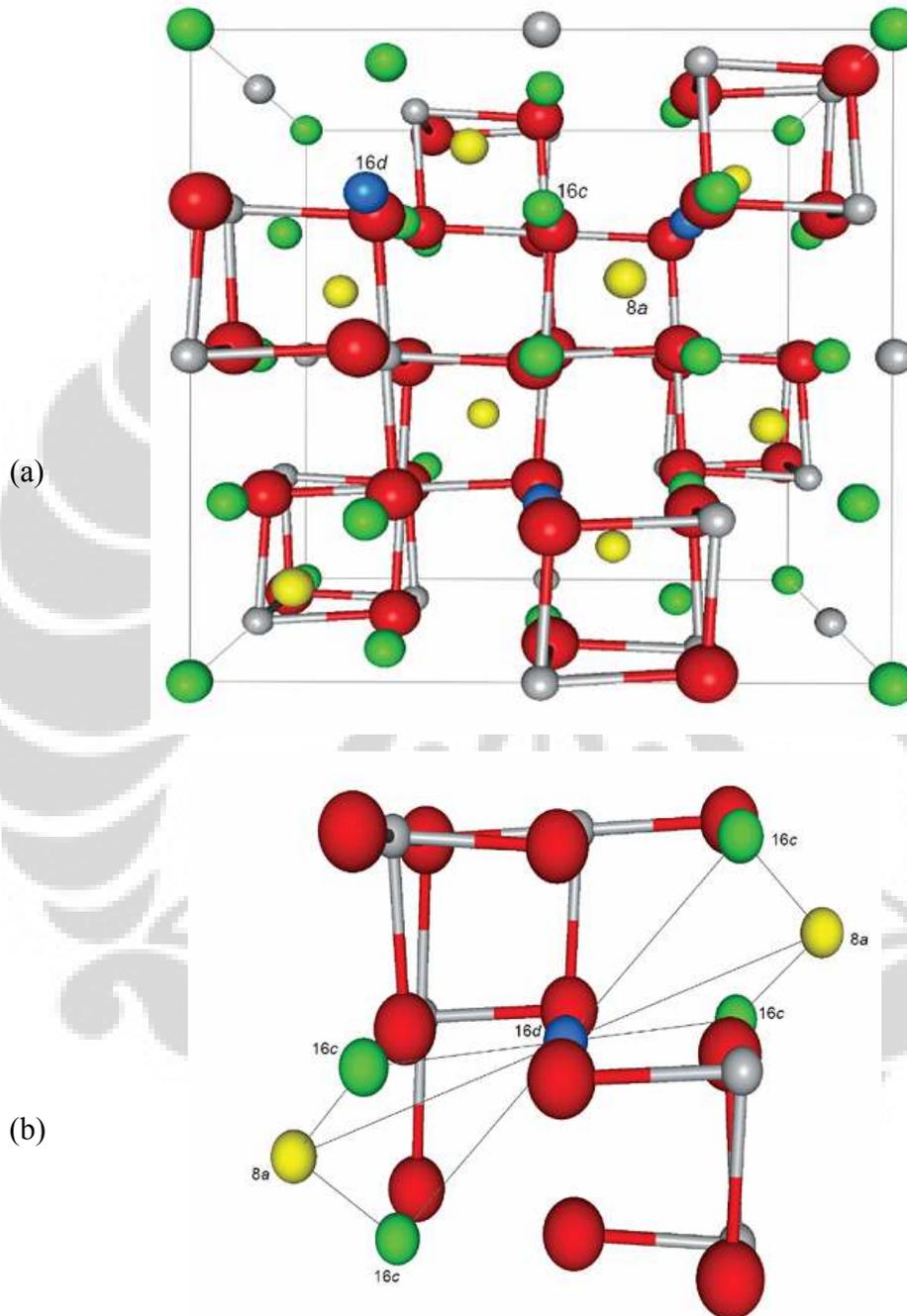
Gambar 2.6. Kedudukan atom-atom dalam 2 subsel unit kubik dari struktur spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [19].

Sifat utama dari material keramik ini adalah kemampuan strukturnya untuk tidak mengalami perubahan bentuk selama terjadi insersi ion Li^+ . Kingo Ariyoshi [20] melaporkan dengan pengamatan yang sangat presisi menggunakan *synchrotron* XRD mengukur perubahan kisi kristal yang sangat kecil, 0.002 \AA pada saat awal *discharge* dan 0.006 \AA penyusutan kisi pada proses *discharge* berikutnya. Karena itu keramik LTO dikenal dengan sebutan material *zero-strain insertion* [20]. Jika diamati struktur spinel ini merupakan gabungan dari struktur *rock salt* dan struktur ZnS [21,22]. Struktur spinel ini memiliki dua kisi yang berfungsi sebagai tempat tinggal ion-ion penyusunnya, yaitu kisi tetrahedral (A) dan kisi oktahedral (B). Kisi-kisi tersebut dibedakan oleh bilangan koordinasi oksigennya, dimana kisi A mempunyai tetangga 4 anion oksigen lainnya, sedangkan kisi B mempunyai 6 anion tetangga oksigen. Pola susunan ion-ion LTO spinel adalah kubus pusat muka (FCC). Satu unit sel mengandung 32 anion oksigen dan kation-kation logamnya tersebar dalam dua kisi yang berbeda, yaitu 64 kisi tetrahedral dan 32 kisi oktahedral. Tetapi perlu diketahui bahwa dari 96 kisi ini hanya 24 kisi saja yang diisi oleh ion-ion logam, yaitu 8 kisi tetrahedral dan 16 kisi oktahedral. Kisi tetrahedral ditempati oleh kation bervalensi 1 (Li^+) dan kisi oktahedral ditempati oleh kation bervalensi 4 (Ti^{4+}) maka jumlah total muatan positif adalah $8 \times (+1) = +8$ ditambah $16 \times (+4) = +64$, atau jumlah total muatan adalah 72. Untuk kesetimbangan diperlukan $36 \times (-2) = (-72)$ muatan negatif O^{2-} , maka dalam satu unit cell terdapat 3 molekul $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Kapasitas teoritik energi tersimpan $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ dengan mudah dapat ditentukan dari hasil di atas. Karena melibatkan 3 molekul, maka akan ada 3 Li^+ persatuan unit molekul, sementara itu per gram $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mengandung $1/459.16$ mol sehingga kapasitas teoritik muatan per gram keramik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} = 3 \times 96.500 \text{ (Coulomb)} \times 0.0021786 / 3600 = \mathbf{172.5 \text{ mAh/g}}$ [12,39].

Kehadiran ion-ion untuk menempati posisi pada dua tipe kedudukan pada kisi kristal spinel ditentukan oleh : radius ionik dari ion-ion penyusun spinel, besar ukuran kisi interstisi, suhu, dan bilangan koordinasi. Dengan keadaan ini, maka harus dipertimbangkan besar antara radius jari-jari ion dengan kisi interstisi (tetrahedral dan oktahedral). Ion dengan valensi 1 umumnya memiliki radius lebih besar dari ionik yang bervalensi 4[23].

Kataoka *et al.* [24,25] telah membahas struktur kristal tunggal LTO dan perilaku difusi lithium dalam kisi kristal. Sementara, Vijayakumar *et al.* [26] memberikan gambaran local struktur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang lebih modern seperti digambarkan berikut ini :



Gambar 2.7. (a) Visualisasi stuktur kristal $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ memperlihatkan 3 lokasi lithium : tetrahedral 8a (putih), octahedral 16c (abu-abu) dan oktahedral 16d (hitam). Titanium dan oksigen digambarkan bola kecil abu-abu dan bola besar abu-abu. Akupansi dari lokasi-lokasi ini akan bervariasi bergantung suhu dan Li^+ yang ada. (b) Gambar ini menunjukkan jarak inter-atomic antara 16d-16c (2.95Å), 16c-8a (1,81 Å), dan 8a-16d (3.46 Å) berdasarkan struktur yang dilaporkan oleh Kataoka et al. [24-26].

Gambar 2.7. (a) menunjukkan semua kemungkinan lokasi interstisi lithium. Pada $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, lokasi oktahedral 16d secara random ditempati oleh lithium dan titanium, lokasi tetrahedral 8a hanya ditempati lithium dan lokasi 16c adalah kosong (*vacant*). Sepanjang insersi lithium, lithium ion berpindah dari 8a menuju lokasi 16c, sehingga berkomposisi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, struktur rock salt terbentuk ketika seluruh site 16c terisi dan site 8a menjadi kosong. Akibatnya jumlah lithium yang bisa berinsersi dibatasi oleh ketersediaan site 16c. Namun peneliti lain menyatakan perilaku *insertion* ini lebih dipengaruhi oleh ion titanium *tetravalent* dibandingkan ketersediaan pada lokasi tetrahedral [25].

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ memiliki sifat konduktivitas yang berubah pada suhu tinggi. Dengan perbedaan hampir orde 10^6 ($\sim 10^{-3}$ s/cm) pada suhu tinggi (>600 K) dibandingkan pada suhu kamar ($\sim 10^{-8}$ S/cm). Kenaikan yang sangat tajam ini diinterpretasikan akibat pembentukan fasa *disorder* pada suhu tinggi, dimana lithium secara random terdistribusi pada site 8a dan 16c. Pergantian ion lithium dari site 8a menuju 16c dengan temperatur dan pembentukan keadaan *disorder* mempengaruhi perubahan pada intensitas infrared dan mode Raman, tetapi belum dikonfirmasi dengan penelitian lainnya [26].

2.2.1. Bahan Pembentuk Komposit keramik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /glass

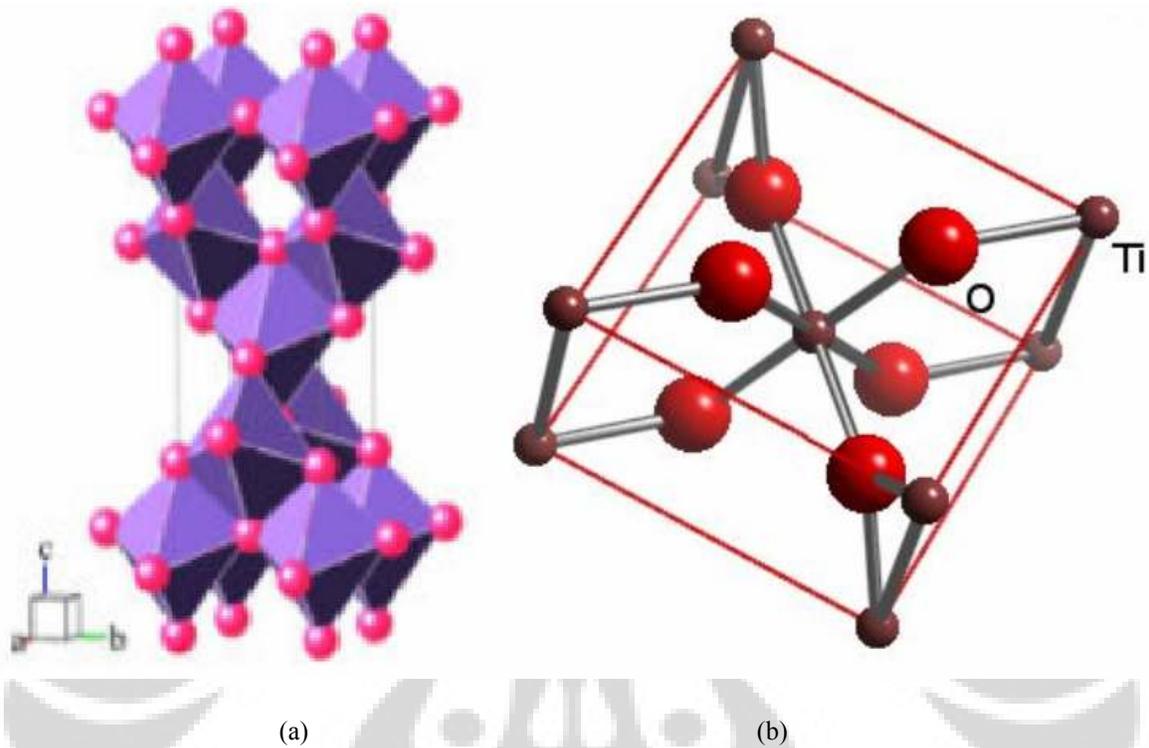
2.2.1.1. Li_2CO_3 (Lithium Karbonat)

Karakteristik dari Li_2CO_3 diantaranya adalah serbuk berwarna putih, dengan titik lebur pada 735°C , terurai pada suhu 1200°C , dan indeks refraksi 1.428. Bersifat hygroscopic, mampu menyerap H_2O dari lingkungan, memiliki toksisitas rendah. Dalam pembuatan keramik dan gelas lithium karbonat digunakan sebagai katalis dan sebagai lapisan untuk menyatukan elektroda, sedangkan dalam medis sebagai anti depresan. Bentuk kristal Li_2CO_3 adalah monoklinik.

2.2.1.2. TiO_2 (Titanium Oksida = Titania)

Titania (TiO_2) bersifat polimorfi dengan struktur kristal yaitu: 2 fasa yang stabil pada suhu rendah antara lain anatase dan brookit, sedangkan 1 fasa yang lain yaitu rutil stabil pada suhu tinggi. TiO_2 memiliki struktur dasar quasi *hexagonal closed packed*

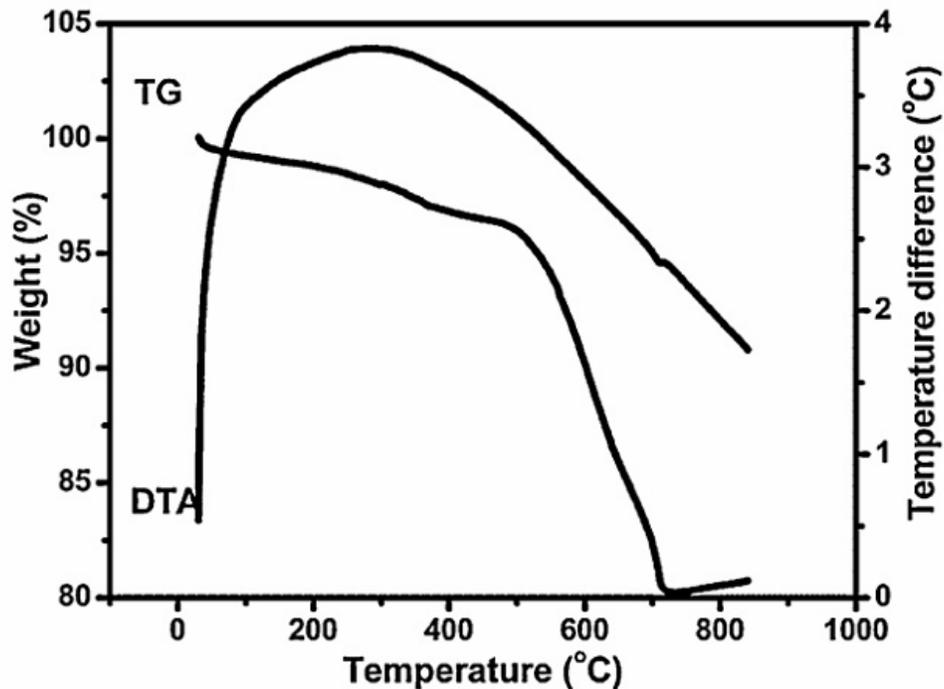
(HCP) dari oksigen, sedangkan kationnya mengisi separuh sisipan oktahedral. Namun dalam kenyataannya strukturnya berbentuk tetragonal. Jadi anatase, brookit dan rutil masing-masing memiliki bentuk struktur yang sama yaitu tetragonal dengan parameter kisinya. Bentuk struktur kristal TiO_2 ditunjukkan pada Gambar 2.8. berikut :



Gambar 2.8. Struktur kristal *oktahedral dalam tetrahedral* (a). TiO_2 anatase, (b). TiO_2 rutil[13].

Karakteristik dari TiO_2 diantaranya serbuk berwarna putih, memiliki titik lebur 1843°C , densitas 4230 kg.m^{-3} , tidak mudah terbakar dan tidak mengandung racun[13]. Berdasarkan bentuk struktur kristal TiO_2 dapat menyebabkan difusi anisotropik dari kation Ti^{4+} ke arah sumbu c lebih besar dari pada ke arah sumbu a. Memiliki konduktivitas listrik yang rendah dan konstanta dielektrik yang tinggi.

Pembuatan LTO dilakukan secara proses metalurgi serbuk dengan mencampur serbuk Lithium karbonat dan Titanium oksida. Suhu sinter yang dipilih akan sangat menentukan kualitas kristal yang terbentuk. Studi TG/DTA pada prekursor LTO juga sebenarnya perlu dilakukan untuk mengetahui perkiraan suhu sinter. Sebagai pembandingan diberikan hasil uji TG/TDA dari referensi berikut [27] :



Gambar 2.9. TG/DTA dari prekursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ disintesa melalui reaksi *solid state* [27].

Dari kurva TG di atas menunjukkan adanya 2 buah titik kehilangan bobot prekursor hingga 20%. Kehilangan bobot ini direpresentasikan dalam bentuk sebuah puncak eksotermik pada kurva DTA (30-850°C) terpusat pada suhu 298°C. Bagian pertama puncak eksotermik sangat curam hingga suhu dibawah 200°C dan zona aktif tinggi hingga suhu 500°C. Pada daerah ini menunjukkan dekomposisi karbonat pada prekursor dan menyebabkan penyusutan bobot sebesar 5%. Tahap penyusutan bobot berikutnya adalah dimulai dari suhu ~500°C hingga menyusut 15% muncul hingga suhu 850°C yang mengarah pada proses embentukan kristal teratur $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Meskipun bentuk flat TG setelah suhu 717°C mengindikasikan perubahan termal berhenti sebagai kelanjutan proses pembentukan fasa dan panas lebih lanjut membantu *refinement* kristal.

2.2.1.3. Material Gelas / Soda lime Silica.

Dalam komposit keramik anoda, gelas berfungsi sebagai matrik dan perekat. Gelas adalah campuran inorganik yang telah mengalami pendinginan tanpa terkrystalisasi (*rigid condition*) sehingga amorf, tidak memiliki simetri translasi dalam strukturnya. Gelas memiliki ciri khas yang ditandai adanya suhu transisi gelas (T_g). Dimana ketika suhu transisi gelas tercapai maka tidak terjadi pengaturan kembali atom seperti yang terjadi pada keadaan terkrystalisasi. Pada saat itu mobilitas molekul menjadi sangat kecil dan bersifat viskos. Karena tidak memiliki simetri translasi dikatakan fasa gelas adalah amorf. Penyusun utama gelas adalah silika (SiO_2) yang ditambah beberapa ion modifikasi. Selain bahan silikat juga ditambahkan oksida lain sebagai bahan pembentuk gelas. Bahan pembentuk gelas ini dapat diklasifikasikan dalam kelas : modifikasi jaringan (*network modifier* : Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, C, N, O, S, Mg, Po), pembentuk gelas (*glass formers* : Ti, Pb, Bi), pembentuk jaringan (*network formers* : B, Si, P, Ge), pembentuk jaringan yang tidak sempurna (*imperfect network formers* : As, Se, Sn, Sb, Te) dan struktur elemen aktif (Be, Al, Ga, In). Penambahan unsur-unsur ini Gelas mempunyai berbagai komposisi kimia, bergantung pada aplikasi yang diinginkan. Pengubah jaringan yang umum digunakan adalah CaO dan Na_2O . Fungsi dari ion pengubah jaringan ini adalah mengubah ion oksigen yang awalnya merupakan ion penghubung (*bridging oxygen*) menjadi ion oksigen bukan penghubung (*non-bridging oxygen*). Adanya ion oksigen bukan penghubung akan mengurangi energi aktivasi yang diperlukan sebuah atom untuk bergerak dalam gelas. Penambahan unsur juga akan mengubah viskositas gelas. Penambahan Li_2O akan menurunkan viskositas gelas secara signifikan, sehingga Li_2O dikatakan sebagai *viscosity fluxes* yang kuat [28]. *Soda lime silica* adalah tipe gelas komersial dengan pembentuk utama ion Na dan Ca, misalnya bahan gelas kaca, botol dsb. Konduktivitas soda lime silica berkisar $\sim 10^{-11}$ S/cm. Konduktivitas ini adalah konduktivitas elektronik, konduktivitas ionik bahan gelas digerakkan oleh ion sodium (Na^+) yang merupakan ion modifier [13]. Tabel 2.1 menunjukkan komposisi gelas untuk berbagai aplikasi.

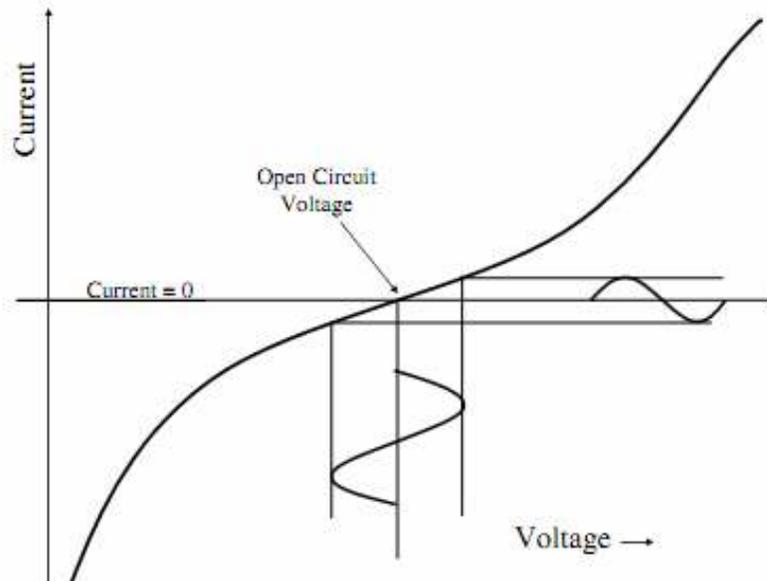
Tabel 2.1. Komposisi gelas komersial

Glass	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	F ₂	ZnO	PbO
Container Flint	72,70	2,00	0,06	10,40		0,50	13,00	0,40	0,30	0,20		
Container Amber	72,50	2,00	0,10	10,20		0,60	14,40	0,20	0,02	0,20		
Container Flint	71,20	2,10	0,05	6,30	3,90	0,50	15,10	0,40	0,30	0,10		
Container Flint	70,40	1,40	0,10	10,80	2,70	0,70	13,10	0,60	0,20	0,10		
Window Green	71,70	0,20		9,60	4,40		13,10		0,40			
Window Plate	72,00	1,30		8,20	3,50		14,30	0,30	0,30			
Opal Jar	71,60	1,00		9,80	4,30		13,30		0,20			
Opal Illuminati on	71,20	7,30		4,80			12,20	2,00		4,20		
Opal Illuminati on	59,00	8,90		4,00	2,00		7,50			5,00	12,0	3,0

Sumber : Kingery, W.D., Introduction to Ceramics, 1976

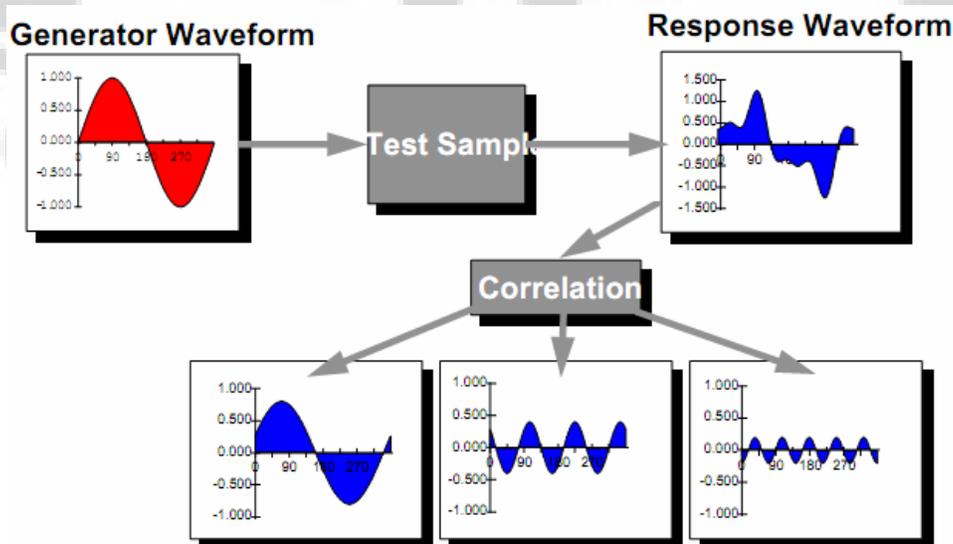
2.3. Impedansi Elektrokimia

Pada awalnya investigasi karakteristik listrik reaksi dalam elektrokimia menggunakan potensial DC sebagai signal pengukuran. Namun penggunaan signal DC ini menyebabkan kondisi sistem elektrokimia yang teramati tidak beres pada fasa kesetimbangan reaksi sesungguhnya akibat potensial DC telah mengubah potensial reaksi yang terjadi. Dan informasi yang terekam pun merupakan kolektifitas seluruh kontribusi individual, sehingga kontribusi dari tiap individu yang merupakan parameter internal dinamik reaksi elektrokimia tidak dapat diekstrak dari data dengan signal DC ini. Untuk itu dikembangkan pengukuran Metoda EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) yang digunakan dalam mengamati interaksi elektron maupun ion yang berpindah pada komponen sel selama reaksi elektrokimia. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan signal pertubasi AC yang ditumpangkan pada tegangan DC bias, sehingga tidak mengganggu kesetimbangan dari reaksi elektrokimia sel. Spektrum frekuensi yang dibangkitkan akan mengidentifikasi perubahan impedansi kompleks yang terkait dengan reaksi elektrokimia yang terjadi, yang menginterpretasikan gejala dinamika internal reaksi elektrokimia. Gambar 2.10 menunjukkan signal AC ditumpangkan pada suatu tegangan DC (*DC bias*).



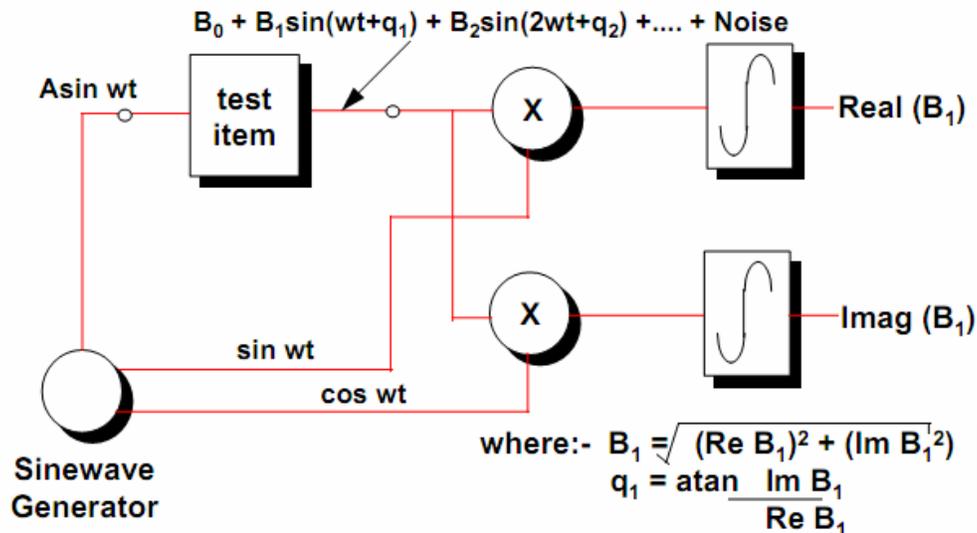
Gambar 2.10. Pengaturan DC bias pada sel baterai selama uji impedansi AC [29].

Secara skematik bentuk interaksi signal dalam sampel akan menghasilkan signal tereduksi yang mengalami pergeseran sudut fasa. Bentuk respon gelombang kemudian dikorelasikan dalam komponen impedansi ril, impedansi imajiner dan pergeseran sudut fasa sebagaimana digambarkan pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11. Interaksi signal AC dengan sampel menghasilkan perubahan signal output baik dari intensitas maupun terjadinya pergeseran sudut fasa signal [30].

Skematik pengukuran dengan EIS dapat dilihat pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12. Pengukuran signal AC pada sampel menghasilkan signal konvolusi yang membentuk dua buah signal real dan imaginer [30].

Signal AC pertubasi yang dibangkitkan merupakan fungsi dari waktu dengan bentuk persamaannya adalah :

$$E(t) = E_o \exp(j\omega t) \quad (2.13)$$

yang mengakibatkan respon arus menjadi :

$$I(t) = I_o \exp(j\omega t - j\phi) \quad (2.14)$$

sehingga impedansi kompleks yang terukur adalah :

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_r + j\mathbf{Z}_j = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{I}} = \mathbf{Z}_o \exp(j\phi) \quad (2.15)$$

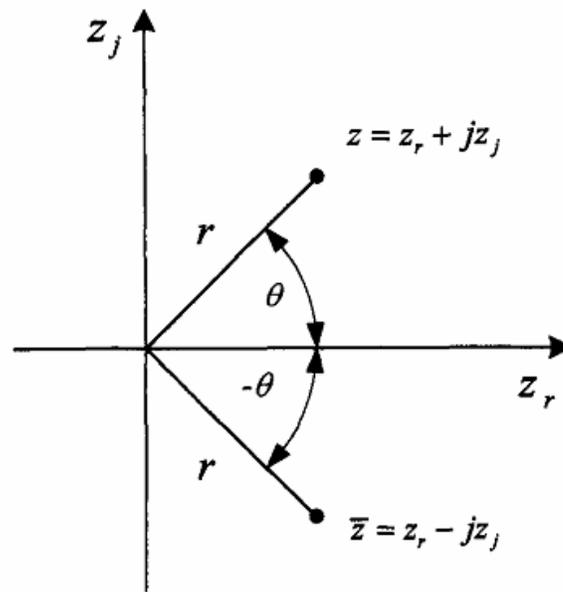
dan pergeseran sudut fasa dapat dituliskan menjadi persamaan :

$$\phi = \arctan\left(\frac{\mathbf{Z}_j}{\mathbf{Z}_r}\right) \quad (2.16)$$

dengan impedansi total dihitung dari :

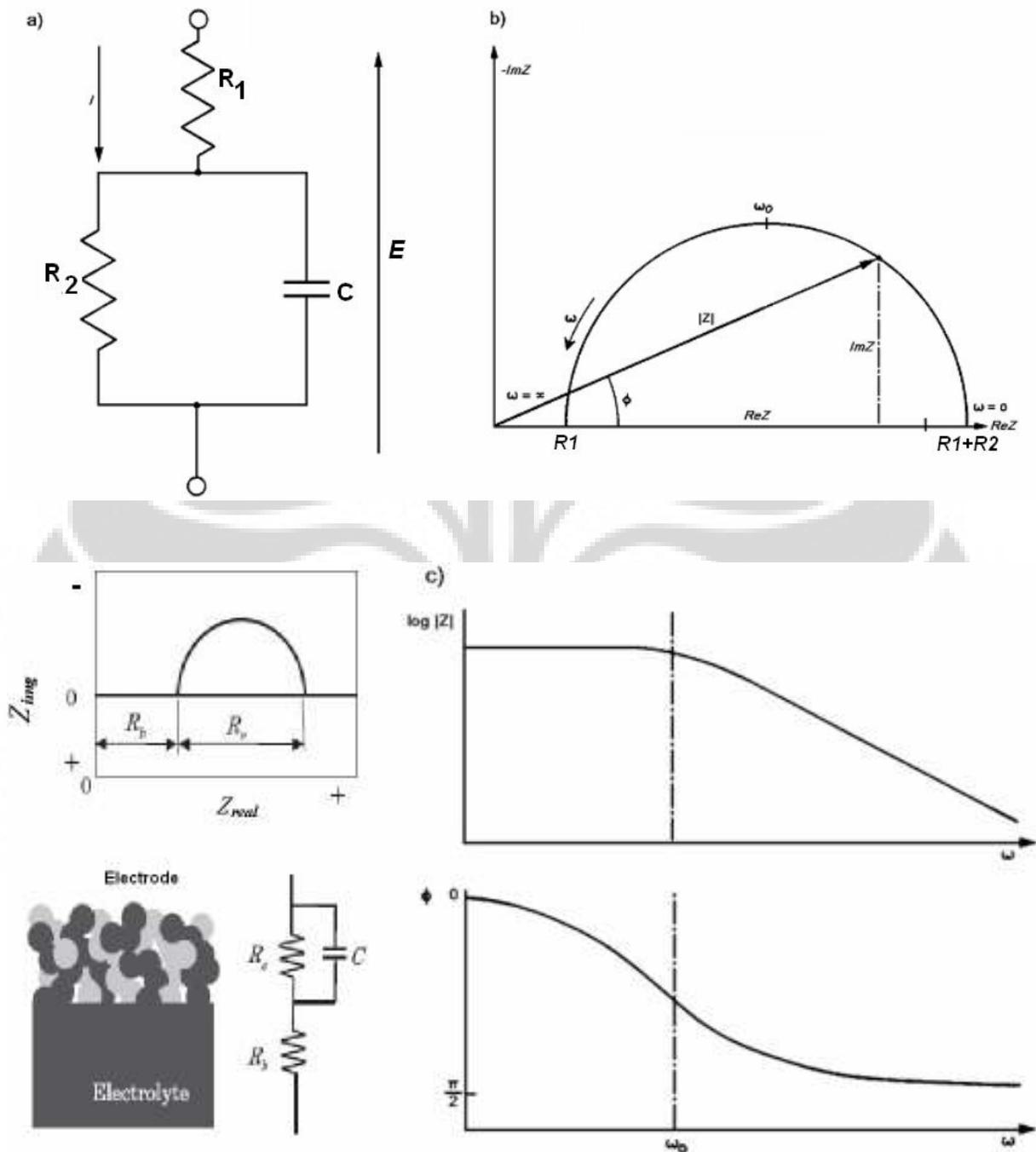
$$|\mathbf{Z}|^2 = \mathbf{Z}_j^2 + \mathbf{Z}_r^2 \quad (2.17)$$

Gambar 2.13. menunjukkan grafik bidang kompleks dalam koordinat polar , tempat memplot komponen impedansi pada suatu rangkaian setara (*equivalent circuit*).



Gambar 2.13. Posisi sudut fasa positif dan negatif dalam diagram bidang kompleks.

Suatu material yang termasuk dalam "insertion compound", umumnya akan memiliki sifat konduktifitas ionik maupun elektronik sehingga mampu menghantarkan ion ataupun elektron. Kedua sifat konduktifitas ini dapat dimodelkan sebagai rangkaian setara gabungan komponen R dan C. Konfigurasi elemen R dan C ini merepresentasikan fenomena dalam material. Untuk suatu material ideal dimana hanya terdiri dari satu macam fasa *grain* dan *grain boundary*, dapat dimodelkan menjadi rangkaian RC sederhana dengan model *Randels*. Model sederhana ini akan memiliki *single time constant* [29]. Sifat kapasitansi material dapat dilihat dengan mudah melalui hasil plot grafik perubahan sudut fasa terhadap $\log(\text{freq})$. Pola perubahan sudut fasa dari 0° hingga mendekati $\sim -90^\circ$ menunjukkan sifat kapasitansi material yang dikaitkan dengan kemampuan material dalam menghantarkan ion selama proses elektrokimia berlangsung. Gambar 2.14.(a) memperlihatkan rangkaian setara *Randels* dimodelkan bersesuaian dengan impedansi suatu interface elektrokimia antara elektrolit dan elektroda. Dari bentuk *semicircle* dapat ditentukan besaran R_1 dan R_2 yang merepresentasikan resistansi *grain* dan *grain boundary*. Konduktifitas *grain* dan *grain boundary* dapat dihitung dari kedua besaran resistansi di atas. Sedangkan plot grafik besaran Z_{total} terhadap $\log(\text{freq})$ menunjukkan pola menurun drastis dikarenakan impedansi kapasitansi makin mengecil dengan kenaikan frekuensi (ω).

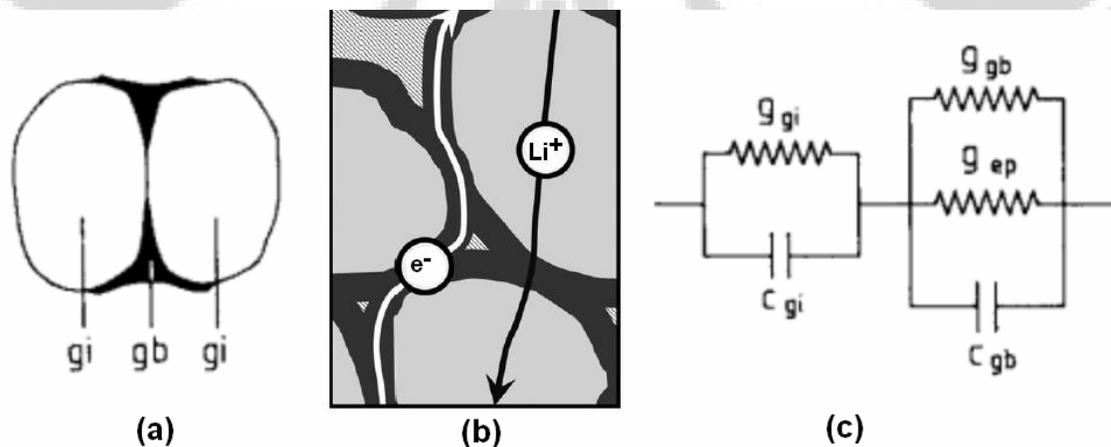


Gambar 2.14. (a). Model sel *Randles* merupakan model sederhana yang banyak dijumpai terdiri dari komponen impedansi R dan C , digambarkan model *interface* antara elektroda dengan elektrolit padat (b). plot nilai impedansi real dan imajiner dalam bidang kompleks, (c). bode plot nilai Z_{total} dan pergeseran sudut fasa $\phi(f)$ sebagai fungsi dari $\log(f)$ [30].

2.4. Identifikasi Efek Butir dan Batas Butir dengan EIS [29]

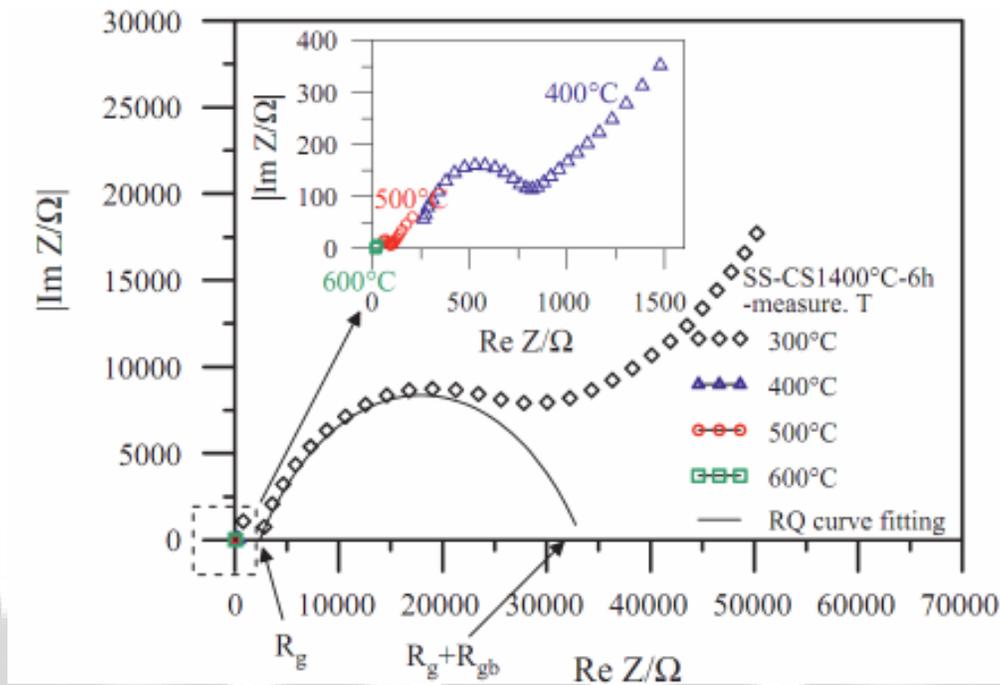
Sebuah material padat yang isotropik, homogen dan memiliki konduktifitas ionik dapat direpresentasikan sebagai rangkaian kompleks impedansi tunggal yang terdiri dari rangkaian paralel resistor dan kapasitor frekuensi tinggi ideal (RC paralel tunggal). Model ini meniadakan efek polarisasi pada elektroda dan proses relaksasi dalam kristal yang bisa menyebabkan penambahan rangkaian setara kompleks menjadi multi rangkaian setara. Namun untuk kasus dimana material adalah polikristal yang memiliki karakter void dan butir yang *misoriented* (anisotropik) sehingga mereduksi konduktifitas dibandingkan dalam bentuk kristal tunggal. Bauerle [29] menemukan adanya fasa kedua dalam *grain boundary* pada material polikristal zirkonia menyebabkan penambahan konstanta waktu sekunder dalam rangkaian setara. Impedansi tambahan ini terbukti hilang ketika material menjadi sangat tinggi kemurniaanya.

Dalam material keramik, sifat transport sangat dipengaruhi oleh mikrostruktur, dan spektrum impedansi memiliki informasi yang terkait erat dengan mikrostruktur. Gambar 2.15. berikut menggambarkan model keramik dua fasa :



Gambar 2.15. (a). Model sederhana untuk keramik dua fasa, dimana butiran dipisahkan oleh fasa *discontinuous grain boundary*. (b). Proses pergerakan ion Li^+ dalam grain (konduktifitas ionik) dan elektron (e^-) dalam batas butir (konduktifitas elektronik). (c). Model rangkaian setara elektronik pada kasus butir dan batas butir yang homogen [29].

Profil EIS *semicircle* yang dihasilkan adalah mempunyai kemiripan dengan model yang telah digambarkan pada Gambar 2.14. Contoh *semicircle* yang merepresentasikan analisa R_{gi} dan R_{gb} dapat dilihat pada Gambar 2.16.



Gambar 2.16. Interpretasi bentuk *semicircle* dari grafik impedansi kompleks [30].

Nilai R_g dan R_{gb} didapatkan dengan menentukan garis *semicircle* yang memotong sumbu-x. Selanjutnya nilai konduktifitas dihitung berdasarkan persamaan [31,32]:

$$R_i = \rho_i \frac{l}{A} \quad (2.18)$$

dengan

R = hambatan yang terukur [Ω]

l = dimensi tebal sampel [cm]

ρ = resistivitiy [$\Omega \cdot \text{cm}$]

A = luas penampang sampel [cm^2]

Nilai konduktifitas dapat dihitung dari persamaan :

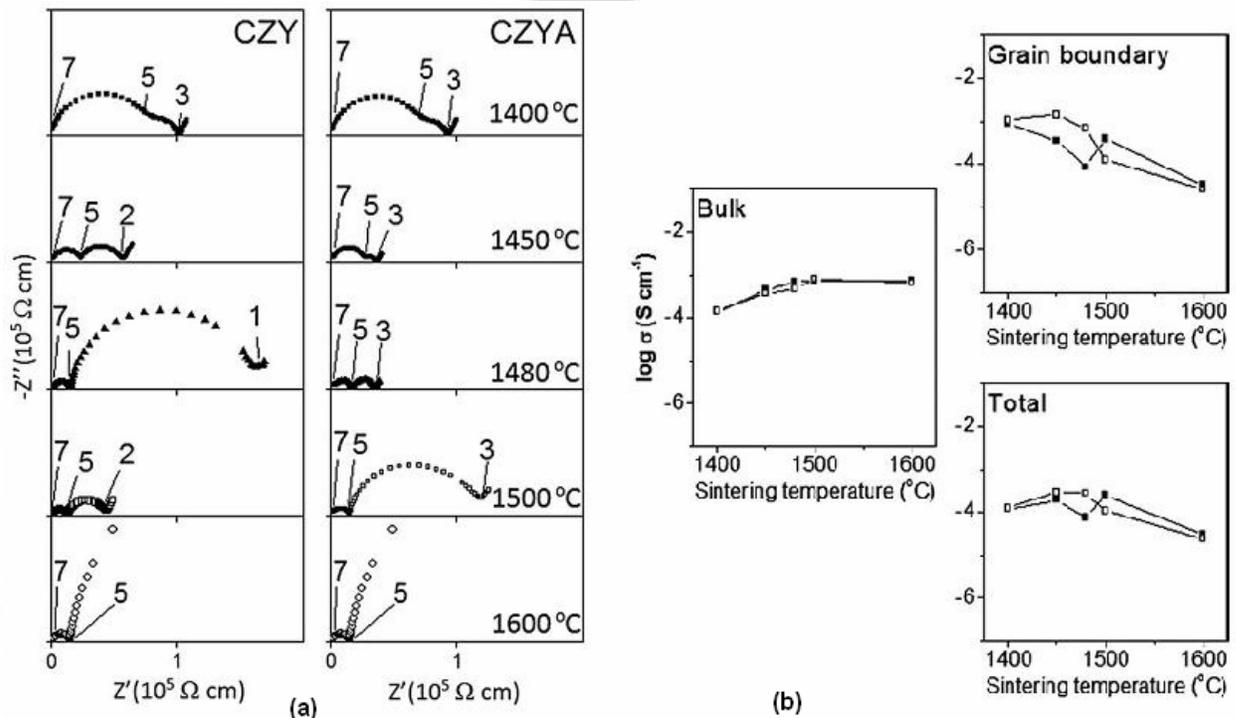
$$\sigma_{gi} = \frac{1}{\rho_{gi}} \quad (2.19)$$

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{\rho_{gb}} \quad (2.20)$$

$$\sigma_{total} = \sigma_{gi} + \sigma_{gb} \quad (2.21)$$

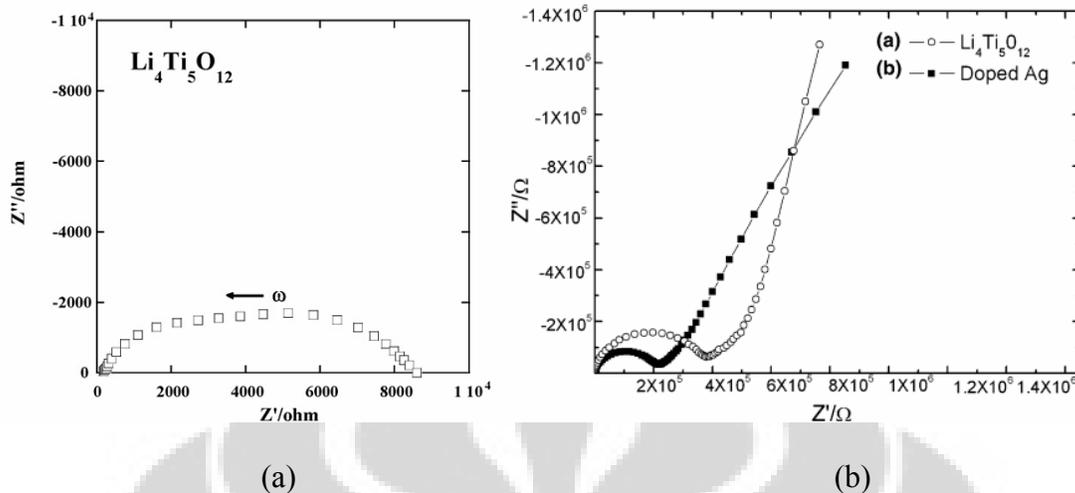
dengan satuan S/cm.

Godoi *et al* [33] memanfaatkan perhitungan impedansi AC ini untuk melihat perilaku kondisi kenaikan suhu sinter terhadap sifat listrik material keramik berbasis Ceria. Besaran konduktifitas *bulk* dan *grain boundary* yang diperolehnya dapat dilihat pada Gambar 2.17.



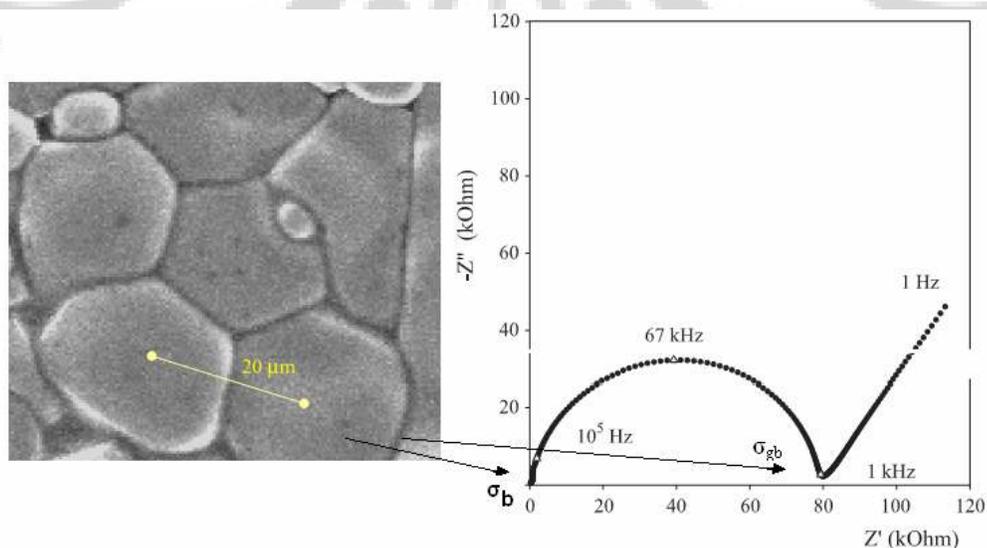
Gambar 2.17. (a) Spektrum impedansi ac dari CZY dan CZYA disinter pada suhu: (■) 1400°C, (●) 1450°C, (▲) 1480°C, (□) 1500°C masing-masing selama 2 jam, diukur pada kondisi suhu 400°C dalam lingkungan udara. (b) Efek suhu sinter pada bulk, grain boundary dan konduktifitas total dari sampel (■) CZY dan (□) CZYA, diukur pada suhu 500°C di udara [33].

Sementara, J. Wolfenstine[35] dan S. Huang[62] memperoleh data hasil pengukuran AC impedansi material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ seperti diperlihatkan pada Gambar 2.18.



Gambar 2.18. (a) Plot impedansi kompleks pada temperatur ruang dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ LTO disinter dalam lingkungan H_2/Ar [35]. (b) Impedansi AC pelet $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dan doping Ag pada $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [62].

Bentuk tunggal *semicircle* menunjukkan keberadaan konduktansi ionik/*bulk* dan elektronik/*grain boundary*, dimana nilai konduktansi elektronik didapatkan dengan menentukan perpotongan *semicircle* dengan sumbu real pada daerah spektrum frekuensi rendah [36]. Bohnke [42] memberikan gambaran strukturmikro dengan EIS sebagai berikut :



Gambar 2.19. Interpretasi data impedansi AC dengan konduktifitas butir dan batas butir [42].

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

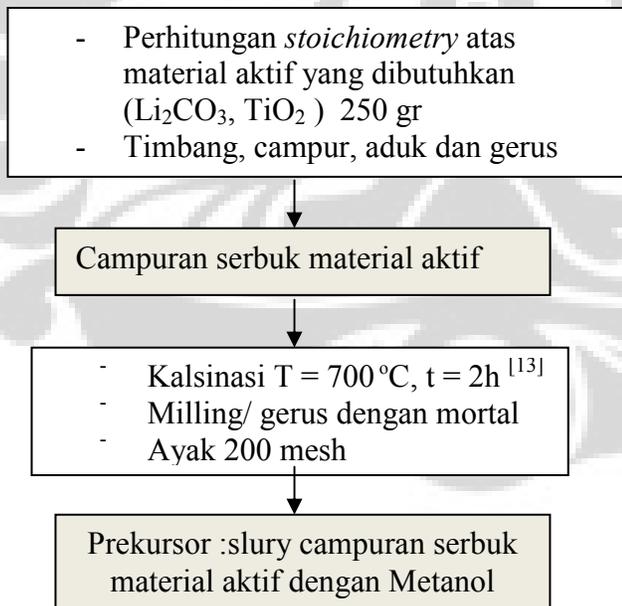
3.1. DIAGRAM ALIR PENELITIAN

Proses sintesis pembuatan bahan anoda dilakukan dengan reaksi padatan antara serbuk Li_2CO_3 dan serbuk TiO_2 (anatase) secara metalurgi serbuk menurut reaksi [37] :

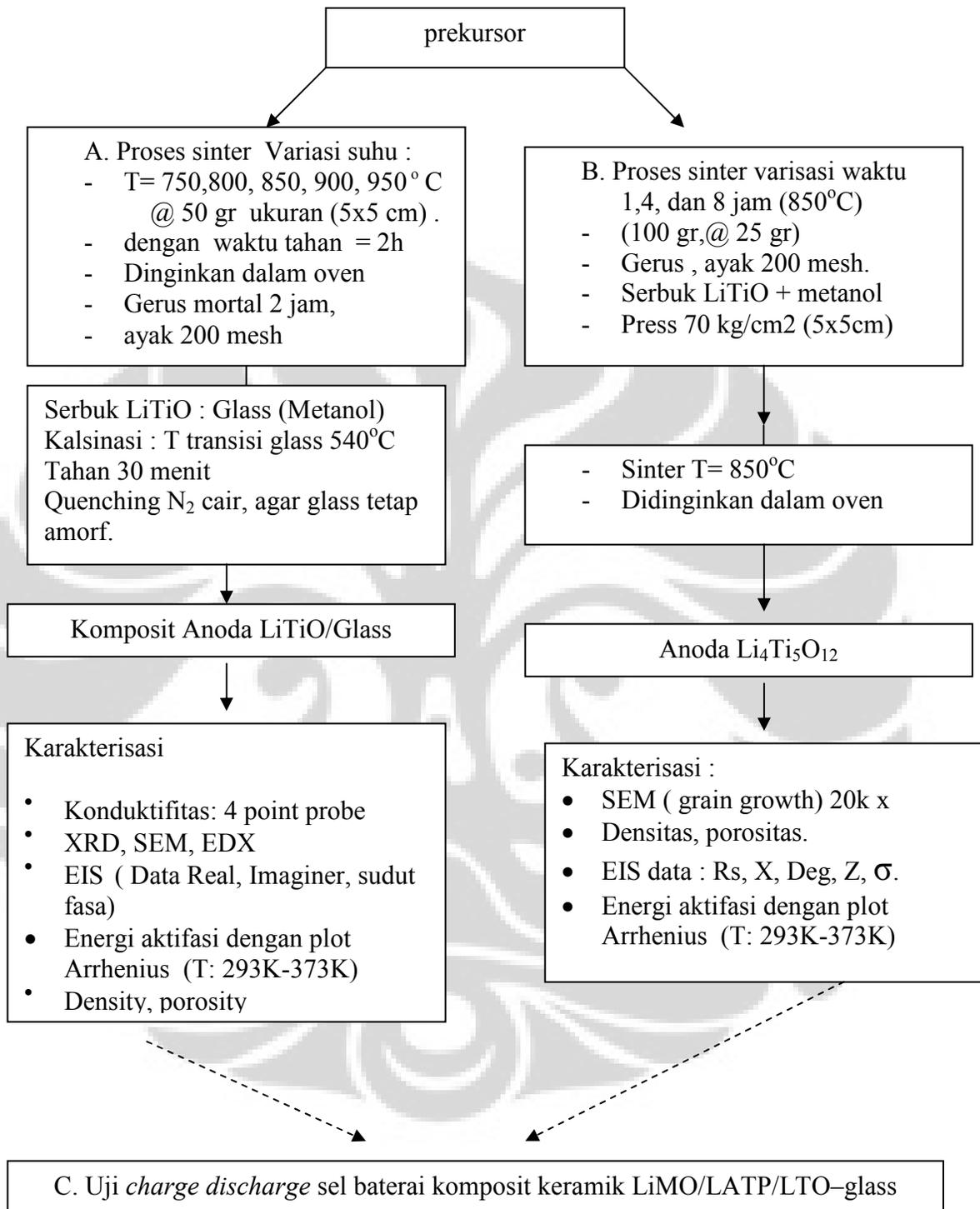


Pada penelitian ini, suhu dan waktu sinter menjadi parameter variabel bebasnya. Penentuan suhu sinter diambil dari pengamatan hasil sinter. Suhu sinter yang optimal dipilih dengan menganalisa sampel melalui XRD dimana sampel yang diinginkan adalah sampel dengan senyawa yang diinginkan tanpa adanya impuritas senyawa lain yang mungkin masih tersisa karena belum habis bereaksi disebabkan suhu sinter yang masih rendah.

Diagram alir penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.1 berikut ini:



Gambar 3.1. Proses penyiapan prekursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dari pencampuran serbuk Li_2CO_3 dan TiO_2 dalam metanol.



Gambar 3.2. Diagram Alir Penelitian pembuatan keramik Li₄Ti₅O₁₂.

3.2. Persiapan Sampel

Tahapan awal dalam penelitian ini adalah persiapan bahan. Serbuk yang akan digunakan terdiri dari Li_2CO_3 dan TiO_2 . Berdasarkan persamaan reaksi kimia di atas maka untuk 250 gram $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ diperlukan 80.47 gr Li_2CO_3 dan 217.51 gr TiO_2 . Kedua serbuk ini diaduk dan digerus dalam selama beberapa jam sehingga tercampur dengan baik. Kemudian dilakukan proses kalsinasi pada suhu 700°C selama 2 jam. Serbuk yang dihasilkan kemudian digerus kembali dan diayak dengan ukuran 200 mesh. Disamping itu juga dilakukan pembuatan serbuk gelas dari bahan dasar kaca jendela (*sodalime silica*). Sebanyak 500 gr kaca jendela dihancurkan dan ditumbuk hingga halus dengan pengayakan 200 mesh sehingga akan dihasilkan serbuk kaca yang cukup halus. Untuk setiap serbuk yang dihasilkan, sebelum dilakukan pencampuran, maka serbuk disimpan dalam oven pada suhu 70°C untuk menjaga agar serbuk tetap kering.

Dalam penelitian ini akan dilakukan 5 variasi suhu sintering, yaitu 700, 800, 850, 900, 950°C . Setiap variasi akan membutuhkan sekitar 50 gr campuran. Dari hasil kalsinasi 700°C akan dibagi dalam 5 bagian. Sebelum dilakukan sintering, serbuk dicampur dahulu dengan metanol secukupnya (40ml). Metanol digunakan sebagai bahan dispersan sehingga diharapkan campuran lebih homogen. Serbuk hasil sinterkemudian ditumbuk kembali dan diayak dengan 400 mesh. Selanjutnya akan dibuat sampel komposit keramik ukuran 5×5 cm dengan berat 15 gr yang terdiri dari LTO sebagai filler dan *sodalime silica* sebagai matrik dengan perbandingan 8:2. Campuran ini digerus dengan mortal hingga cukup merata, lalu ditambahkan metanol sehingga membentuk slurry yang siap untuk dicetak dalam mesin pres. Tekanan press yang diberikan adalah 70 kg/cm^2 . Sampel-sampel ini kemudian akan melalui proses kalsinasi kembali dan *quenching* dengan Nitrogen cair. Proses kalsinasi dilakukan pada suhu 540°C yaitu suhu dibawah temperatur glass (T_g) dari *soda lime silica*. Proses *quenching* dilakukan dengan memindahkan sampel dengan cepat dari furnace ke dalam *chamber* pendinginan Nitrogen cair. Aliran Nitrogen cair dikontrol sehingga suhu dijaga kurang dari -100°C dan ditahan selama 30 menit.

3.2.1 Alat dan Bahan.

Bahan-bahan dasar yang digunakan dalam proses ini adalah :

1. Lithium Karbonat (Li_2CO_3), Merck, Germany 99% $M=73,89$ gr/mol
2. Titanium oksida (TiO_2), Merck, Germany 99% $M=79,9$ gr/mol
3. Metanol (CH_3OH), Merck, Germany $11=0,79$ Kg
4. Gelas kaca jendela bening.

Alat yang digunakan adalah :

1. Furnace suhu mampu 1000°C .
2. Pipet ukur
3. Beker glass
4. Cawan alumina, cawan penggerus+mortal.
5. Timbangan presisi.
6. Ayakan 100, 200, dan 400 mesh.
7. Cetakan pelet
8. Mesin press hidrolis.

3.2.2. Alat Karakterisasi

1. XRD
2. SEM EDX
3. Electrochemical impedance Spectroscopy..
4. Uji densitas dan porositas.
5. Mikro hardness.
6. Uji *charging* dan *discharging* sel baterai.
7. Uji kapasitas sel baterai.

3.3. Karakterisasi

Langkah berikutnya adalah melakukan karakterisasi. Dari setiap variasi sampel yang berukuran 5x5 cm dibagi dalam 4 bagian dengan tujuan agar setiap bagian dapat digunakan dalam keperluan berbagai karakterisasi dibawah ini.

- Foto mikro (SEM, EDX)
- Komposisi (XRD)
- Konduktivitas listrik EIS (*electrochemical Impedance Spectroscopy*).
- Data EIS : Z_{real} , Z_{im} , *shift phase degree*, Z_{total} , σ (konduktivitas listrik).
- Alat : HIOKI 3532-80 Chemical Impedance Meter.
- Densitas, *bulk density*, *apparent density* : standar ASTM D 792-00
- Porositas, *apparent porosity* : standar ASTM C 20-92.
- Uji *charge/discharge* dan kapasitas sel baterai.

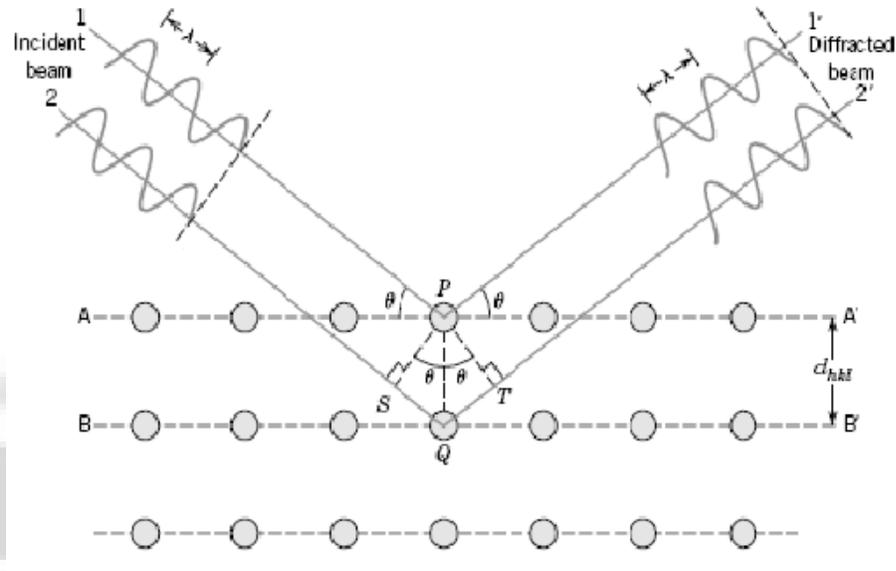
3.3.1. Analisis Struktur Kristal dengan XRD

Pengamatan struktur kristal dengan XRD dilakukan sebagai tahap awal karakterisasi untuk mengidentifikasi sejauh mana fasa yang terbentuk seperti yang diinginkan dan fasa lainnya yang tidak diharapkan . Analisa dilakukan dengan memanfaatkan fasilitas XRD di BATAN Serpong.

Sinar-X adalah gelombang elektromagnetik yang medan listriknya berubah secara sinusoidal pada setiap waktu dan setiap titik berkas (*beam*) nya. Medan listrik ini akan memberikan gaya listrik pada partikel bermuatan, seperti elektron, yang akan menyebabkan elektron bergerak beresilasi di sekitar titik setimbangnya.

Suatu elektron yang telah mengalami osilasi akibat berkas sinar-x akan mengalami percepatan dan perlambatan selama gerakanya dan akan memancarkan gelombang EM. Dikatakan elektron telah menghamburkan sinar-x yang mempunyai panjang gelombang dan frekuensi yang sama dengan sinar datang, yang disebut koheren satu sama lain. Gejala penghamburan atau difraksi ini yang akan direkam

sebagai identifikasi yang terkait dengan struktur kristal. Gambar 3.3 menunjukkan prinsip dasar XRD.



Gambar 3.3. Pola difraksi sinar-X yang terhambur oleh kisi dalam bidang kristal [22].

Penghamburan sinar ini mengikuti hukum Bragg yang memenuhi persamaan berikut :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

Struktur kristal dalam material berfasa tunggal atau lebih akan memiliki pola XRD yang unik. Pola-pola xrd ini tersimpan dalam kumpulan data JCPDS/ICDD yang dapat digunakan sebagai data pencocokan puncak-puncak 2θ dan intensitas dari data XRD sampel yang diuji.

3.3.2. Analisis Uji Densitas dan Porositas

Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui % porositas dan densitas material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Uji ini dilakukan mengacu pada standar ASTM C-20. Pengujian dilakukan di Fisika LIPI Serpong. Alat utama yang diperlukan adalah timbangan presisi yang memiliki orde pengukuran hingga 0.1 mg. Gambar 3.4. memberikan ilustrasi cara penimbangan untuk menentukan besaran W_1 , W_2 , dan W_3 . Prosedur yang dilakukan adalah sebagai berikut :

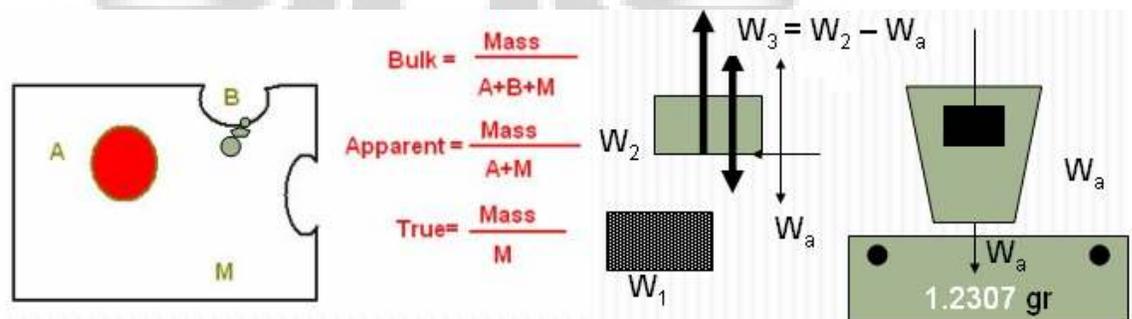
1. Sampel dikeringkan dahulu dalam oven dengan suhu 100°C selama 2 jam agar supaya kondisi fisik sampel kering dan terbebas dari uap air yang menempel. Dalam keadaan kering sampel ditimbang, didapatkan W_1 = berat kering.
2. Kemudian sampel direndam dalam air selama 6 jam untuk menjamin air mampu menempati ruang-ruang pori (*open porosity*), kemudian sampel ditimbang, didapatkan berat basah = W_2 .
3. Kemudian dengan menimbang bersama dalam sebuah gelas yang berisi air. Sampel dicelupkan kedalam air tsb sehingga cukup berada ditengah-tengah terendam. Berat yang terukur adalah berat melayang dalam air, W_{apung} . Untuk mendapatkan berat sampel dalam air dilakukan perhitungan $W_3 = W_2 - W_{apung}$.
4. Perhitungan porositas mengikuti persamaan dibawah ini :

$$\text{Porositas [\%]} : P = \frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_3} \times 100\% \quad (3.3)$$

$$\text{Densitas [gr/cm}^3\text{]} : D = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \times \rho_{air} \quad (3.4)$$

$$\text{Apparent density} : D_{app} = \frac{W_1}{W_1 - W_3} \times \rho_{air} \quad (3.5)$$

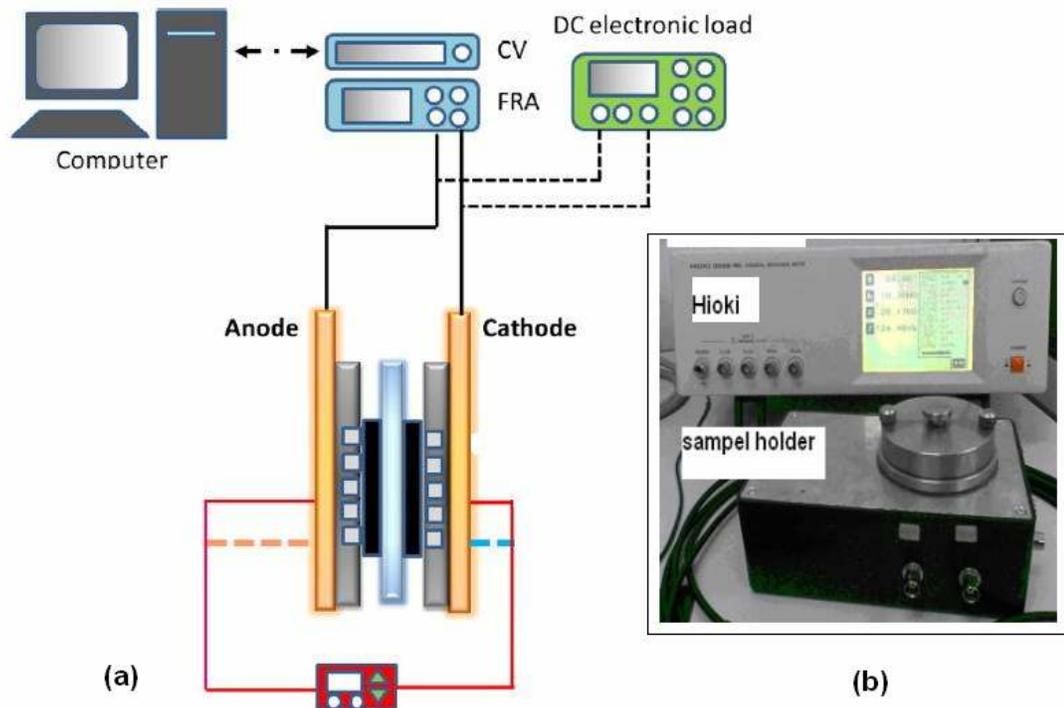
Perbedaan perhitungan densitas dan *apparent density* terletak pada keterlibatan dua macam porositas yang ada dalam sampel berpori. Pori-pori dalam suatu material terdiri dari : *open porosity* dan *closed porosity*. *Open porosity* adalah pori yang bersifat terbuka sehingga mampu terisi oleh cairan atau gas. Sementara *closed porosity* adalah pori yang terjadi di dalam material namun tidak dapat terisi oleh cairan atau gas dari luar.



Gambar 3.4. Gambar ilustrasi tiga macam densitas: bulk density, apparent density, dan true density. A=*closed porosity*, B=*open porosity*, M=*bulk volume*.

3.3.3. Pengujian Impedansi AC dengan EIS.

Pengujian EIS dilakukan untuk mengetahui perilaku impedansi kompleks dari material keramik komposit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Alat yang digunakan adalah LCR meter, HIOKI 3532-50 *Chemical Impedance Meter*. Parameter yang dapat dihasilkan adalah : impedansi ril, impedansi imajiner, pergeseran sudut fasa, dan impedansi total, dengan variasi spektrum frekuensi dalam skala logaritmik. Spektrum frekuensi dibangkitkan dari 4 Hz-1MHz (skala logaritmik dibagi dalam 100 titik data). Pemilihan skala log (f) penting dilakukan untuk menghasilkan sebaran f pada frekuensi rendah. Gambar 3.5. memperlihatkan skema dan peralatan pengukuran EIS.

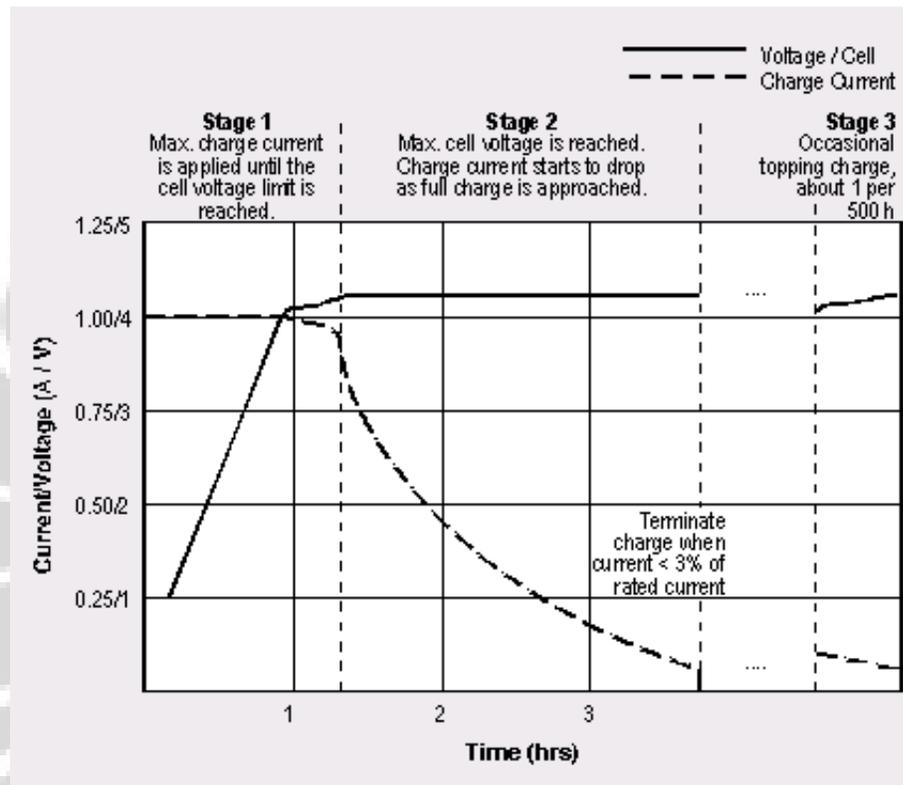


Gambar 3.5. (a) Skematik setup pengukuran EIS. (b) Peralatan pengujian *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS).

3.3.4. Pengujian *Charge-Discharge* Baterai Komposit Keramik

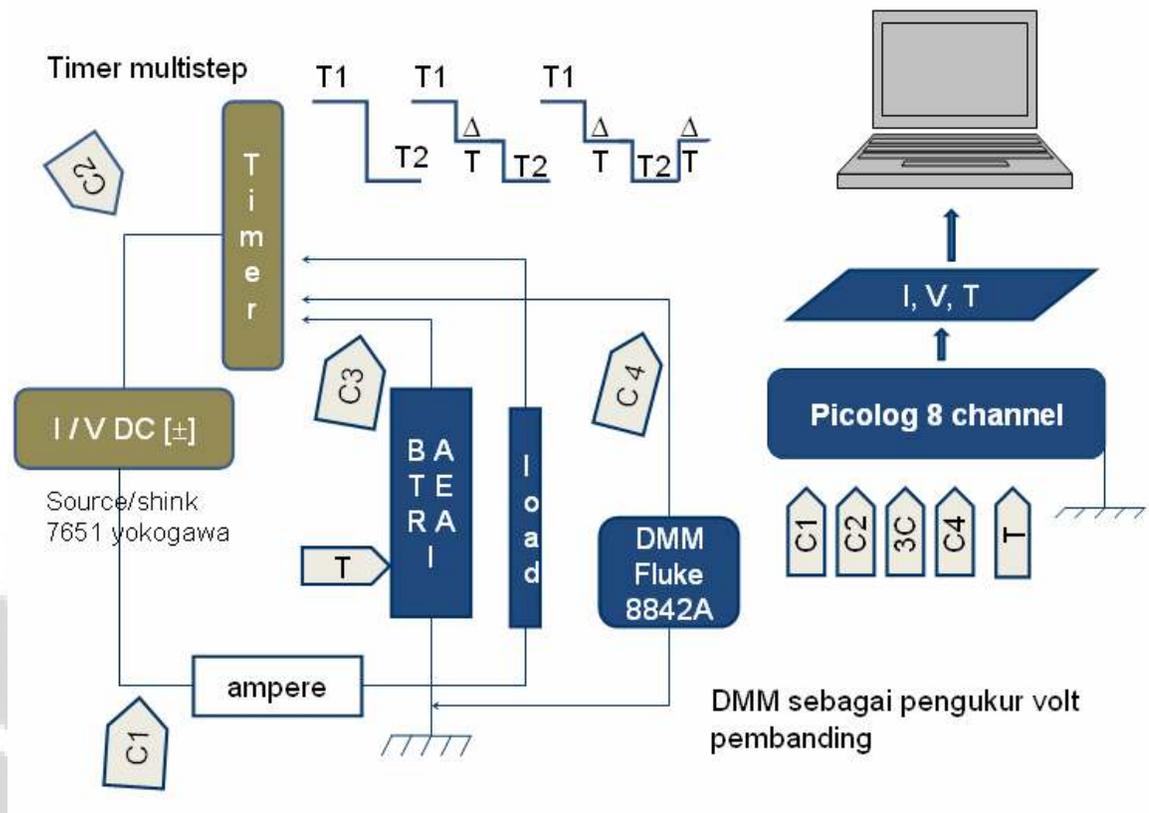
Baterai lithium sekunder memiliki pola pengisian yang agak berbeda dengan baterai lainnya. Diperlukan *charger* dengan profil I-V yang memenuhi karakteristik

sebagai sumber arus dan sekaligus diakhir tahap pengisian berkarakteristik sebagai sebuah sumber tegangan. Gambar 3.6 menunjukkan profil I-V pengisian baterai lithium ion *rechargeable*.



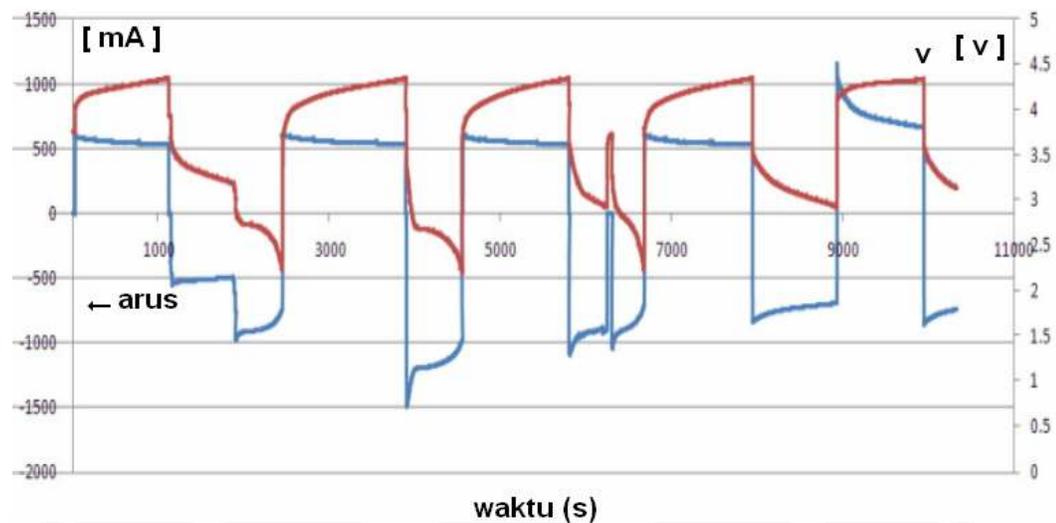
Gambar 3.6. Profil tegangan yang harus dipenuhi selama mengisi ulang sebuah baterai lithium. Terdiri dari 3 tahapan. Stage 1 baterai diisi dengan sumber arus tetap, stage 2-3 dengan sumber tegangan tetap.

Untuk mendapatkan performansi sebuah baterai maka diperlukan pengujian *charge/discharge* sehingga akan didapatkan besar kapasitas sel baterai. Pada penelitian ini pengujian dilakukan dengan membuat sistem pengujian *charging* dan *discharging*. Gambar 3.7 memperlihatkan desain skematik rangkaian elektronik pengujian sel baterai. Data selama pengujian sel direkam dengan picologer ADC20 yang memiliki kemampuan merekam hingga 50 ms yang terdiri dari 8 channel input. Multitimer dibuat sebagai pengatur waktu *switch* antara *charge-discharge*.



Gambar 3.7. Gambaran skema konfigurasi elektronik pengujian karakterisasi *charge/discharge* sel baterai.

Pengaturan waktu T1 dilakukan untuk waktu *charging*, T2 untuk mengatur waktu *discharging* dan ΔT untuk mengatur waktu jeda antara *charging* dan *discharging*. Pengaturan ΔT diperlukan untuk mengamati tegangan baterai V_{ocv} . Data pengukuran dapat direkam setiap 50-500 ms. Sebagai pembanding, sistem pengujian ini diaplikasikan untuk mengamati karakteristik sebuah baterai handphone yang banyak beredar dipasaran. Sampel baterai komersil Nokia BL-6C 1100 mAh diambil sebagai sampel uji kapasitas baterai. Kapasitas 1C dari sel baterai ditentukan 1000 mAh, sedikit di bawah label yang menunjukkan 1100 mAh. Perhitungan kapasitas dilakukan dengan program excel sederhana. Data pengamatan yang dihasilkan adalah rekaman waktu (t / ms), arus (i / mA), tegangan ($V / volt$) diperlihatkan pada Gambar 3.8.



Gambar 3.8. Pola rekam proses charge/discharge. Sumbu Y primer adalah arus listrik (mA), sumbu Y sekunder adalah data tegangan (volt), dan sumbu x adalah satuan waktu dalam detik.

Dari setiap data waktu (t), arus (i), dan tegangan (v) dapat dihitung nilai kapasitas sel baterai. Kapasitas merupakan jumlah total dari perkalian arus (i) dan waktu (s), memenuhi persamaan berikut :

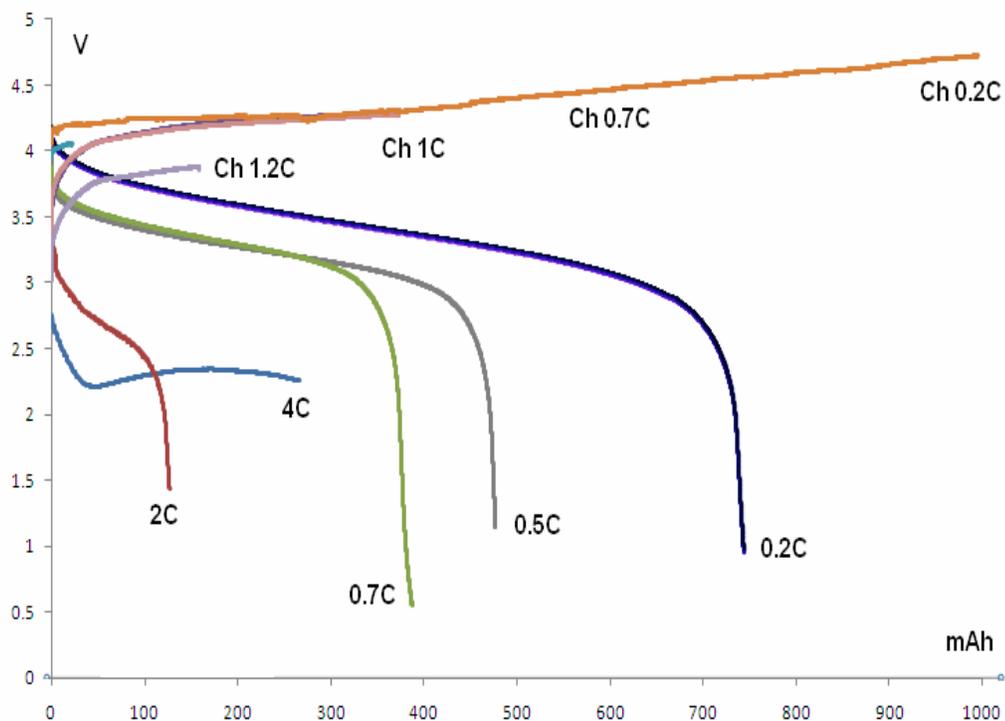
$$C_j = \sum_i^j \Delta t_i \cdot i_i \quad ; \text{ dengan, } j = \text{detik ke-1,2,3..., terakhir} \quad (3.6)$$

dan kapasitas total dihitung berdasarkan persamaan :

$$C_{total} = \sum C_j \quad (3.7)$$

Gambar 3.9 memperlihatkan contoh grafik kapasitas yang dibuat dengan memplotkan data tegangan V_j dan C_j . Pengamatan yang didapatkan menunjukkan kapasitas baterai sesungguhnya. Gambar 3.9. menampakkan performa baterai mengalami penurunan ketika dilakukan arus discharge yang menaik. Kapasitas baterai masih besar yaitu sekitar ~ 750 mAh ketika laju arus discharge hanya $0.2 C$ tetapi kapasitas menurun drastis menjadi ~ 150 mAh ketika laju arus discharge $= 2 C$. Hasil pengujian menunjukkan kapasitas maksimum baterai Nokia BL-6C 1100 mAh

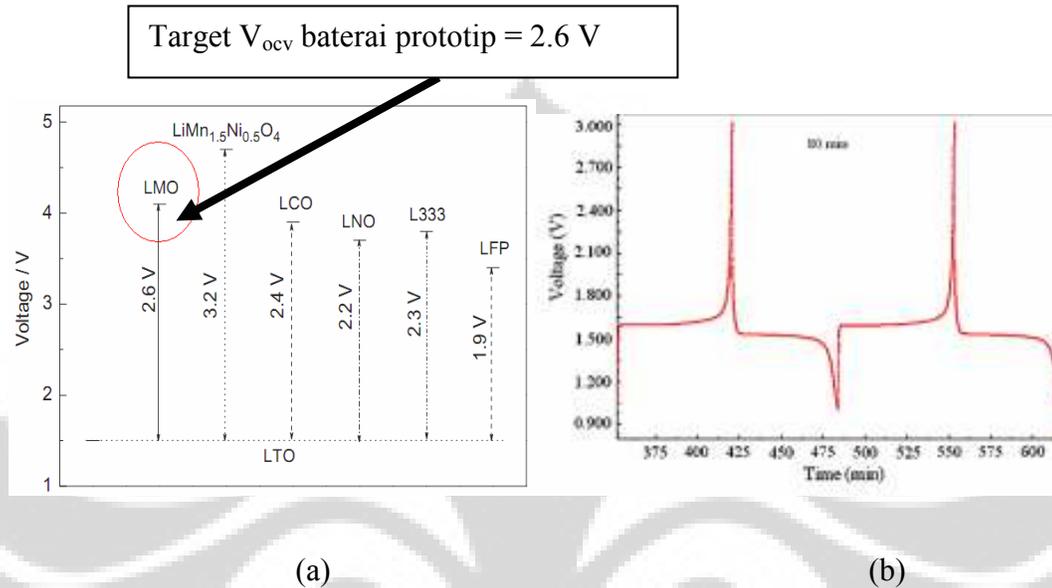
sebesar ~ 750 mAh, 32% lebih rendah dari yang tercantum dalam label. Perhatikan juga profil kurva pada laju discharge 4C, terlihat bentuk profilnya tidak sempurna lagi. Kurva awal menunjukkan tegangan baterai turun drastis, namun pada kapasitas baterai ~ 50 mAh kurva berbentuk mengayun dan tegangan baterai stabil pada 2.2 V. Namun tegangan ini sudah dibawah tegangan aman baterai Li-ion ($3.0V < V_{\text{operasi}} < 4.2$ V). Kapasitas akhir pada kondisi 4C mampu mencapai ~ 300 mAh. Akan tetapi setelah pengujian diketahui telah terjadi perubahan permanen pada fisik baterai yaitu, baterai mengalami penggelembungan/*swelling* dan tegangan operasionalnya telah berubah. Disimpulkan baterai ini belum memiliki kemampuan discharging di atas 2C. Karena itu, baterai NOKIA BL-6C tersebut belum dapat dikategorikan sebagai baterai untuk aplikasi *high rates/power*.



Gambar 3.9. Pengujian charge-discharge sel baterai komersil (nokia BL-6C 1100 mAh) dengan kapasitas laju arus 0.5C, 0.7C, 2C, dan 4C.

Gambar 3.10. menunjukkan karakteristik tegangan sistem sel baterai dengan anoda LiTiO bervariasi terhadap berbagai sistem elektroda katoda. Pada penelitian ini

prototip baterai keramik yang akan dibuat menggunakan material LiMn_2O_4 atau LMO sebagai bahan aktif pada komponen katoda [81], sehingga diharapkan tegangan baterai dapat mencapai nilai 2.6 V.



Gambar 3.10. (a).Tegangan antara anoda spinel lithium titanium oxide dan berbagai variasi material katoda. (b). grafik uji charge-discharge digunakan untuk melihat kapasitas sel baterai dengan anoda keramik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [69].

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Variasi dengan Suhu Sinter

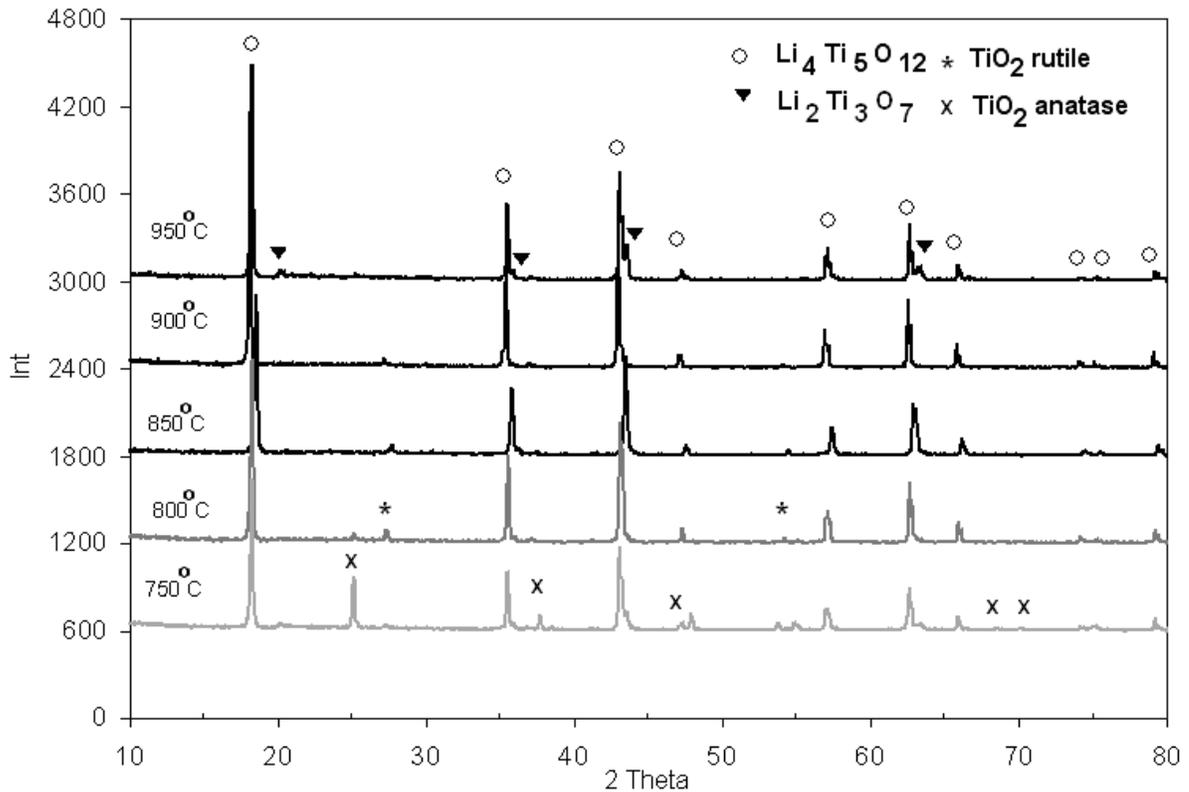
Dari hasil percobaan yang diperoleh, dapat dilakukan beberapa pembahasan yang meliputi : pengaruh variasi suhu sintering terhadap konduktivitas dan densitas, pengaruh variasi waktu sintering terhadap konduktivitas dan densitas LTO, pembentukan fasa dan pertumbuhan butir. Dengan bahasan di atas diharapkan akan terlihat bagaimana pengaruhnya terhadap struktur LTO sehingga akan didapatkan parameter optimal.

4.1.1. Hasil dan Analisa XRD Variasi Suhu Sintering

Serbuk yang dihasilkan dari sintesa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ menunjukkan warna putih tanpa adanya perbedaan warna lainnya. Identifikasi pembentukan fasa Lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) dilakukan dengan menggunakan analisa XRD pada sampel uji. Analisa XRD dilakukan untuk suhu sinter pada variasi 750, 800, 850, 900, 950°C. Identifikasi fasa yang terbentuk dilakukan dengan membandingkan harga sudut 2θ hasil pengujian dengan harga 2θ sampel standar (JCPDS # 26-1198). Dengan sudut pengukuran dari 10-80° . Hasil analisa XRD selengkapnya dapat dilihat pada lampiran. Gambar 4.1. memperlihatkan hasil pengolahan XRD dengan variasi suhu sinter.

Dari identifikasi fasa menggunakan difraksi sinar-X terlihat dengan kenaikan suhu terdapat perubahan-perubahan puncak. Beberapa puncak tampak menghilang dengan kenaikan suhu, namun pada suhu tinggi muncul puncak baru yang menunjukkan adanya fasa lain. Secara umum pada suhu 750 hingga 950 °C fasa utama, yaitu: lithium titanate telah terbentuk. Akan tetapi pada suhu 750 dan 850 °C masih teramati adanya puncak impuritas lain, yaitu dimiliki oleh TiO_2 anatase dan TiO_2 rutile. Fasa rutile merupakan fasa TiO_2 yang cukup stabil pada suhu tinggi, sementara fasa TiO_2 anatase adalah metastabil [37-40]. Tao Yuan et al, melaporkan impuritas TiO_2 ini mulai hilang namun pada suhu lebih rendah. Ini dimungkinkan karena

sintesis yang dilakukannya melalui proses *cellulose-assisted combustion* yang kemudian dilakukan kalsinasi pada 750°C selama 5 jam [41].



Gambar 4.1. Hasil analisis XRD dari LTO dengan variasi suhu sinter yang masing-masing ditahan selama 2 jam. JCPDS # 49-0207 digunakan sebagai data pembandingan.

Pada suhu 850°C meskipun masih memiliki impuritas rutile, akan tetapi puncak impuritasnya semakin mengecil dibandingkan dengan impuritas pada suhu yang lebih rendah. Sementara pada suhu di atasnya, yaitu 900 dan 950°C mulai teramati puncak kecil sudut utama pada 20.19° yang dimiliki oleh fasa $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Bohnke *et al.* [42], melaporkan kemunculan pembentukan fasa $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ pada suhu tinggi antara 940°C-1050°C yang kemudian didinginkan cepat pada udara terbuka pada suhu ruang karena struktur ini hanya stabil pada suhu di atas 940°C. Baru-baru ini, X. HU *et al.* [43] juga menyebutkan komposisi berat mol bahan yang tidak tepat menyebabkan juga munculnya impuritas $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ramsdellite.

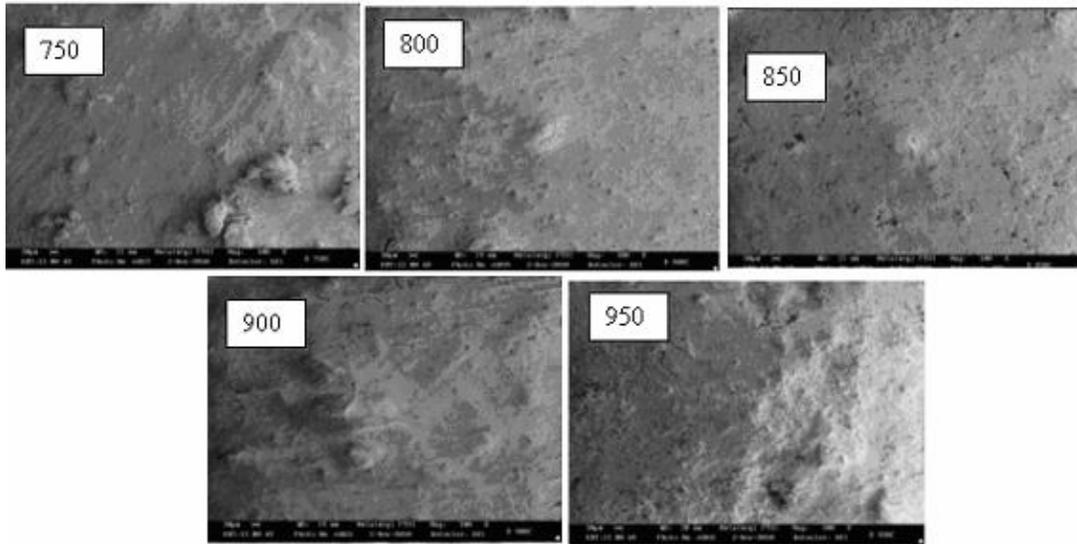
Wu Le *et al.* [44] menunjukkan impuritas TiO₂ rutil ini mampu dihilangkan ketika menggunakan pelarut ethanoline atau menggunakan partikel nano TiO₂, sementara jika menggunakan partikel mikro TiO₂ dan pelarut etanol masih memunculkan fasa rutil [45,46].

Identifikasi Li₄Ti₅O₁₂ dari pola XRD pada gambar 4.1 memperlihatkan seluruh karakteristik puncak difraksi pada (111), (311), (400), (511), dan (440) yang merupakan fasa-fasa difraksi dari Li₄Ti₅O₁₂ dengan struktur kubik spinel dan *space group* Fd3m (JCPDS card no. 26-1198) [47]. Hilangnya puncak utama, yaitu : karakteristik dari TiO₂ yang terlokalisasi pada sudut Bragg 2θ pada ~25 - 24° mengindikasikan telah terjadi konversi lengkap TiO₂ dalam *solid-state reaction* [48]. Puncak utama yang semakin tajam pada 2θ=18.36° juga mengindikasikan kristalinitas semakin tinggi. Sedangkan bahan gelas sebagai matrik dalam komposit keramik Li₄Ti₅O₁₂/NaSiO₂ anoda tidak tampak dikarenakan fasa gelas adalah tetap amorf. Analisa XRD juga menunjukkan tidak terbentuknya fasa lithium hidrat. Karena pada proses quenching uap N₂ telah mencegah Lithium bereaksi dengan uap air dari udara. Selama proses quenching (suhu -130°C, 30 menit) uap N₂ cair menutupi sampel hingga suhu mencapai suhu kamar. Kondisi ini sangat baik selama pembuatan material aktif anoda [13].

Parameter kisi kristal LTO pada suhu 850°C telah dihitung dari data FWHM XRD : $a = 8.232 \text{ \AA}$. Metoda yang digunakan adalah metoda *Williamson-Hall*. Nilai ini mendekati laporan *lattice parameter* yang didapatkan dari metoda *solid-state reaction* yang dilakukan oleh beberapa peneliti berikut: K. Kataoka[24] sebesar $a = 8.352 \text{ \AA}$, K.Zaghib[47] sebesar $a = 8.36 \text{ \AA}$, K.-Chsiao[67] sebesar $a = 8.35204 \text{ \AA}$. Perhitungan lengkap dapat dilihat pada lampiran L3.

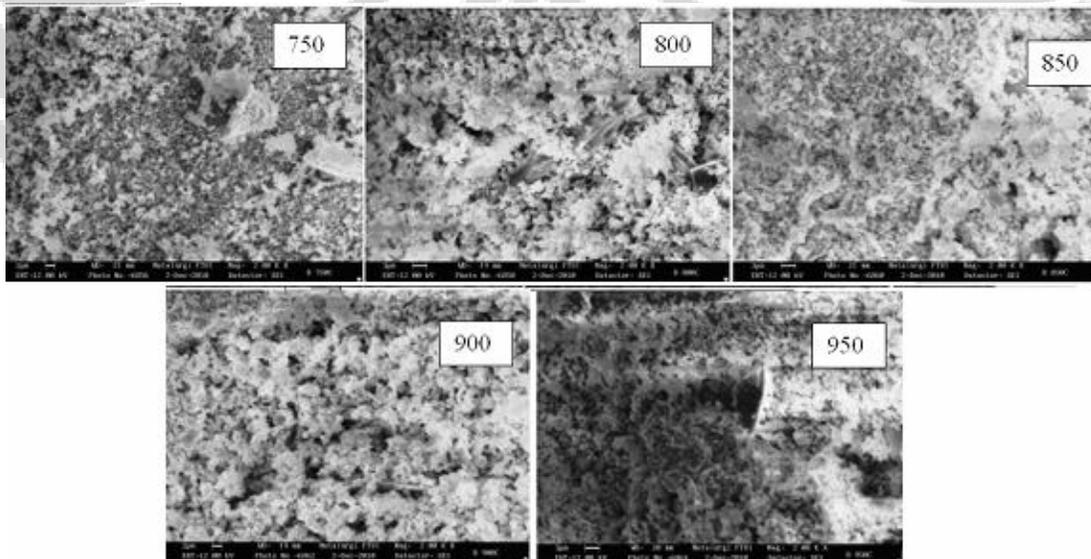
4.1.2. Analisis SEM dan EDX dengan Variasi Suhu Sintering

Struktur mikro Li₄Ti₅O₁₂ dengan variasi suhu sinter diamati dengan SEM. Gambar 4.2 menunjukkan foto hasil SEM yang didapatkan dengan variasi suhu sinter pada 750, 800, 850, 900, dan 950°C. Pengamatan pembesaran dilakukan pada 100x dan 2000x .



Gambar 4.2. Struktur mikro $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bervariasi suhu dengan pengamatan SEM pada perbesaran 100 x.

Dari gambar di atas nampak perbesaran 100x belum cukup untuk melihat struktur mikro $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dikarenakan ukuran partikel cukup kecil yang diperkirakan kurang dari $30\ \mu\text{m}$. Perkiraan ini berdasarkan ukuran awal serbuk sebelum sinter yang diayak dengan ayakan 200 mesh.



Gambar 4.3. Struktur mikro $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bervariasi suhu dengan pengamatan SEM pada perbesaran 2000 x.

Pada perbesaran 100x nampak butiran telah cukup merata dan halus. Sedangkan pada perbesaran 2000x memperlihatkan mikrostruktur dengan kenaikan

suhu sinter yang dikaitkan dengan pertumbuhan butir, namun ini belum dapat dilihat dengan jelas karena keterbatasan perbesaran dari alat SEM. Untuk melihat pertumbuhan butir dan batas butir yang halus diperlukan perbesaran antara 20.000-50.000 x.

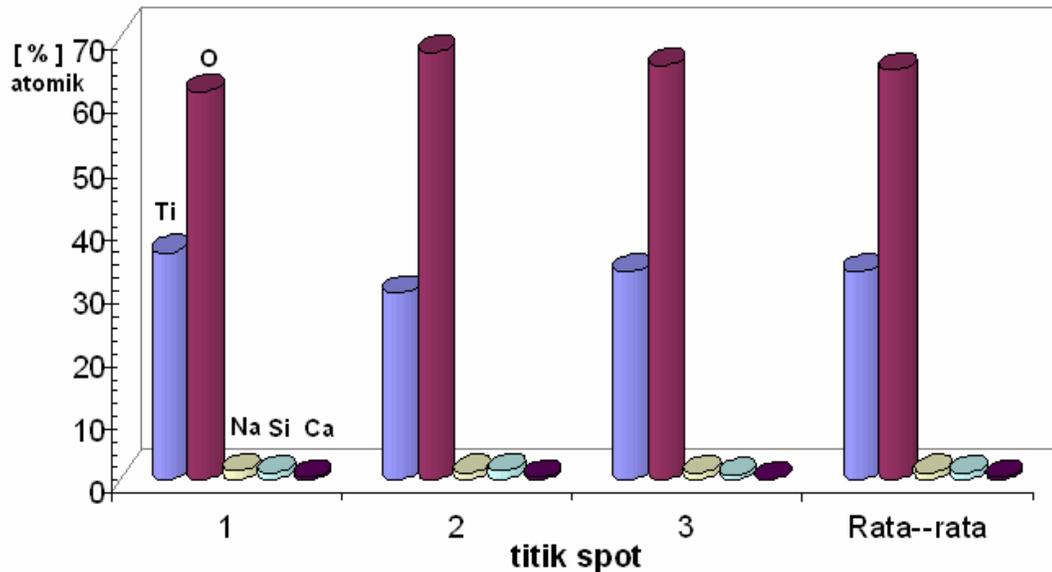
Gambar 4.3 menunjukkan hasil SEM pada suhu 750°C hingga 950°C dengan perbasaran 2000x. Suhu 850°C dan 900°C menunjukkan partikel yang lebih homogen dibandingkan dengan sampel lainnya. Pada sampel 750°C meski sudah menampakkan adanya kristalisasi namun masih terlihat adanya ketidakhomogenan. Sementara pada suhu 950°C terlihat ketidakberaturan morfologi butiran kristal yang semakin membesar, membentuk aglomerasi [49,50] yang mengakibatkan proses konsolidasi antar butir sehingga ukuran butir membesar dengan pori-pori yang semakin sedikit [51].

Untuk melihat komposisi element yang terbentuk dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /glass dengan berbagai waktu sinter dipilih hanya salah satu variasi saja, yaitu suhu sinter 850°C untuk dilakukan uji EDX pada tiga spot yang berbeda. Berikut Tabel 4.1. menunjukkan perbandingan persen atomik dari tiap-tiap sampel.

Tabel 4.1. Tabel perbandingan antara atomik persen pada tiga wilayah spot untuk komposit LTO/glass dengan suhu 850°C.

Spot	% Ti	% O	% Na	% Si	% Ca
1	35.86	61.39	1.41	1.00	0.34
2	29.64	67.53	1.13	1.30	0.40
3	33.02	65.64	0.84	0.50	0.00
Rata-rata	32.84	64.85	1.13	0.93	0.25

Grafik perbandingan % atomik untuk komposit LTO/glass dengan suhu sinter 850°C dapat dilihat pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4. Perbandingan antara % Ti, %O, %Na, %Si, %Ca pada tiga wilayah spot untuk komposit LTO/glass dengan suhu 850°C.

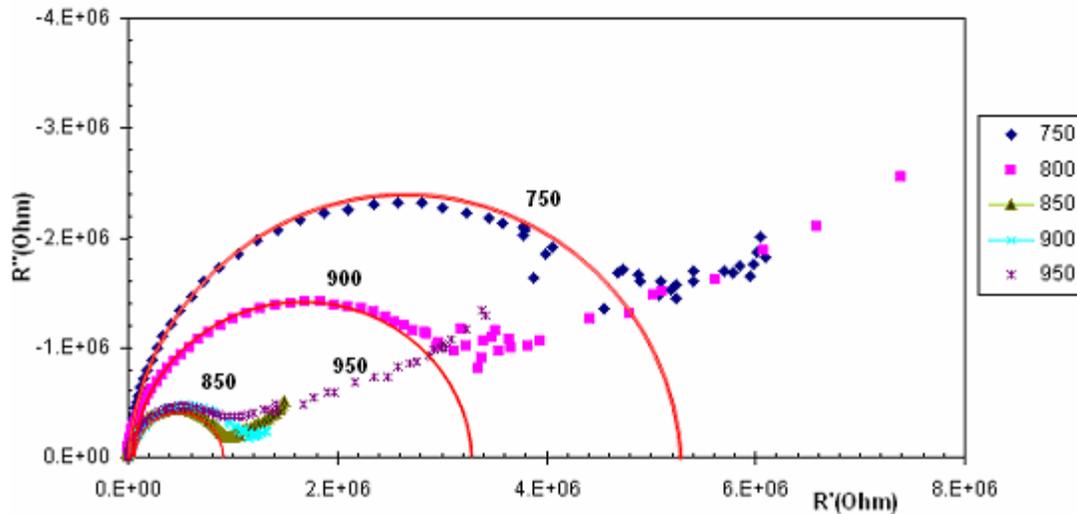
Hasil data ini menunjukkan keberadaan element Ti, O, Na, Si, Ca. Unsur pembentuk gelas dalam hal ini nampak dengan terdeteksinya Na, Si, dan Ca. Walaupun dengan presentase yang sangat kecil, namun hal ini bersesuai dengan komposisi yang terdapat pada tabel 2.1. Dari gambar 4.4. nampak jelas perbandingan persen atomik pada tiga lokasi hampir selalu sama, sehingga secara mikrostruktur bahan uji telah memiliki homogenitas sebaran fasa.

Element yang dominan dari ketiga titik spot adalah keberadaan elemen Ti dan O yang merupakan unsur utama dalam serbuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Sementara keberadaan Li tidak dapat terdeteksi oleh sinar-X dari EDX dikarenakan Li merupakan unsur yang sangat ringan hampir sama dengan unsur Hidrogen yang juga tidak akan terdeteksi oleh EDX.

4.1.3. Hasil dan Analisis *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

Pengukuran konduktifitas dilakukan dengan menggunakan metoda EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy). Dengan melihat profil EISnya akan dapat dilihat apakah telah membentuk kurva dengan baik. Anoda yang baik akan membentuk pola busur setengah lingkaran (semicircle), dan jika dilihat pada hasil plot grafik phase akan menunjukkan pola kurva ideal berupa huruf 'S' terbalik.

Berikut ini adalah grafik gabungan dari bahan uji dengan variasi suhu :



Gambar 4.5. Spektrum impedansi AC pada suhu ruang dari LiTiO dengan variasi suhu sinter. Busur setengah lingkaran menunjukkan pola *semicircle* dari tiap sampel. Tegangan DC dipilih 4 V.

Pengukuran impedansi dilakukan dengan pemberian tegangan DC bias sebesar 4V dan signal AC kecil (*signal pertubation*) 10 mV yang ditumpangkan pada tegangan bias tersebut. Pemberian bias DC dibawah 3V menghasilkan kurva yang kurang menampakkan pola busur setengah lingkaran. Jangkauan frekuensi diberikan antara 4 Hz - 1 MHz.

Dari Gambar 4.5. dapat dilihat untuk suhu 750°C menampakkan ukuran busur besar, namun semakin menaik suhunya maka ukuran busur secara gradual mengecil hingga pada suhu 850°C adalah yang terkecil. Sementara itu pada suhu 900°C dan 950°C ukuran busur membesar kembali. Ukuran busur ini sebanding dengan besar resistansi sehingga dari suhu 750°C hingga 850°C resistansinya mengalami reduksi, sementara pada suhu berikutnya yang lebih tinggi resistansi membesar. Secara umum seluruh perlakuan suhu sinter menunjukkan bentuk *semicircle* yang muncul adalah tunggal. Dengan menggunakan persamaan 2.19 dan persamaan 2.20 nilai konduktifitas dapat ditentukan. Konduktifitas selalu berbanding terbalik dengan resistansi.

Perhitungan konduktifitas dilakukan dengan melakukan interpretasi dari ukuran busur. Dimana akan didapatkan nilai impedansi R_b (*bulk resistance*) dan R_{gb} (*grain boundary resistance*) [52,53]. Nilai R_b menunjukkan karakteristik dari bulk

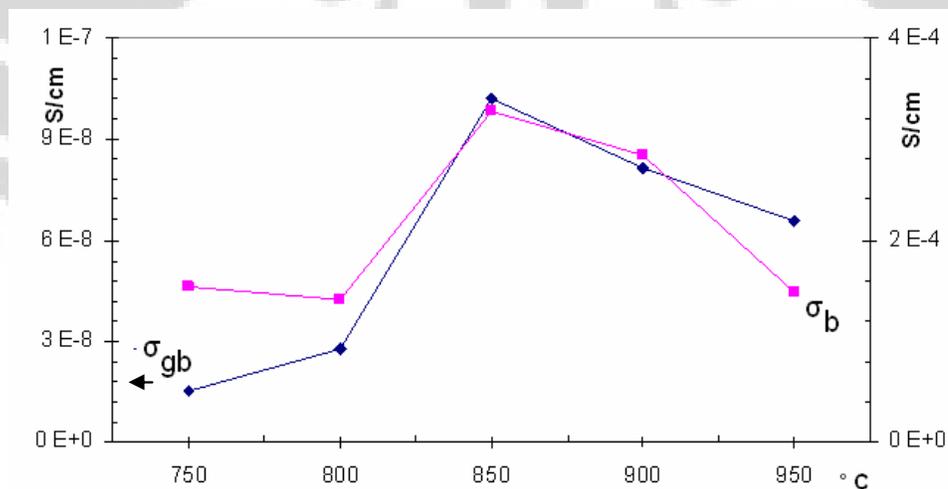
material yang bersifat ohmik, sementara R_{gb} menunjukkan karakteristik kualitatif dari grain boundary yang bersifat kapasitif. Karakteristik R_b selalu nampak pada data berfrekuensi tinggi, sementara R_{gb} teramati pada frekuensi rendah [54-57].

Tabel 4.2 adalah hasil perhitungan konduktifitas komposit keramik LTO dengan variasi suhu.

Tabel 4.2. Hasil pengujian impedansi AC dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Suhu (°C)	t (mm)	p	l	$R_{gb} (\Omega)$	R_b	area	σ_{gb} (S/cm)	σ_b (S/cm)
750	2.56	20.15	22.6	5.30E+06	520	455.39	1.52E-08	1.54E-04
800	3.47	22.8	23.8	3.30E+06	650	542.64	2.77E-08	1.41E-04
850	3	22.3	23.5	8.00E+05	250	524.05	1.02E-07	3.27E-04
900	3.1	23.4	22.2	1.05E+06	300	519.48	8.12E-08	2.84E-04
950	2	22.3	21.6	9.00E+05	400	481.68	6.59E-08	1.48E-04

Grafik konduktifitas bulk dan grain boundary terhadap perubahan suhu diperlihatkan pada Gambar 4.6.

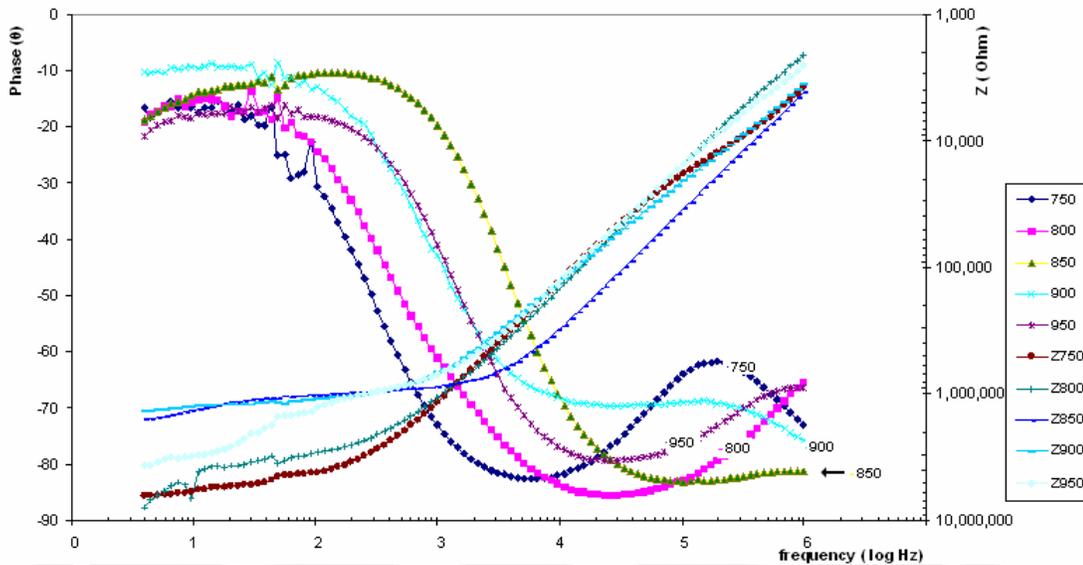


Gambar 4.6. Konduktifitas *bulk* dan *grain boundary* dari LiTiO dengan variasi suhu sinter.

Dari Gambar 4.6. menunjukkan adanya pola nilai konduktifitas yang menaik hingga suhu 850°C dan cenderung menurun pada kenaikan suhu berikutnya. Besar konduktifitas *bulk* σ_b tertinggi pada suhu 850°C mencapai $3.27 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, dengan konduktifitas σ_{gb} mencapai $1.02 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. Jika dikaitkan dengan proses kristalisasi,

maka terjadi kecenderungan dimana dari suhu 750 hingga 850°C material telah mengalami kristalisasi yang semakin baik, namun dengan kenaikan suhu hingga 950°C mengakibatkan struktur kristal yang makin membesar ukuran butirnya hingga terjadi aglomerasi butiran pada sampel 950°C. X.Xu *et al.* juga melaporkan pola yang hampir mirip namun untuk kasus pada material keramik untuk elektrolit padat LATP [55]. Ketika terjadi ukuran partikel yang makin membesar dari data EIS menunjukkan nilai konduktifitas yang makin mengecil. Hasil ini menguatkan hasil analisa SEM, dimana pada partikel yang belum teraglomerasi akan menghasilkan perpindahan ion yang lebih mudah dikarenakan konduktifitas yang meningkat. Pada partikel yang teraglomerasi maka ukuran partikel membesar akan mengakibatkan perpindahan ion lebih panjang yang mengakibatkan jarak panjang difusi (*diffusion length*)[58, 59, 60] bertambah, sebagai akibatnya konduktifitas menurun[48]. Jika melihat hasil nilai konduktifitas di atas ternyata memiliki orde yang hampir sama dengan yang dilaporkan Vijayakumar (2011) bahwa pada suhu kamar konduktifitas $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ berkisar $\sim 10^{-8}$ S/cm [26], Yanling Qi mendapatkan nilai konduktifitas $2.5 \cdot 10^{-8}$ S/cm [60], Hao *et al.* memperoleh $7.1 \cdot 10^{-8}$ S/cm [61], sementara Huang *et al.* mendapatkan $2.5 \cdot 10^{-7}$ S/cm [62]. Sementara konduktifitas pada suhu 900 dan 950°C yang semakin kecil dipengaruhi karena munculnya fasa impuritas $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ yang memiliki konduktifitas jauh lebih rendah, Bohnke [42] melaporkan $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ S/cm.

Untuk data pergeseran sudut fasa dan nilai impedansi total (Z_{total}) dibuat dengan memplotkan data pergeseran sudut fasa terhadap log (freq). Sumbu vertikal primer merupakan data pergeseran sudut fasa, sementara sumbu vertikal sekunder merupakan besar dari impedansi $\log(Z_{\text{total}})$ [63-66]. Gambar 4.7 menunjukkan grafik perpaduan data phase dan Z_{total} :



Gambar 4.7. Spektrum EIS pergeseran sudut fasa dan Z_{total} dari komposit keramik LTO dengan variasi suhu. Pergeseran sudut fasa berkisar antara 0 hingga -90° .

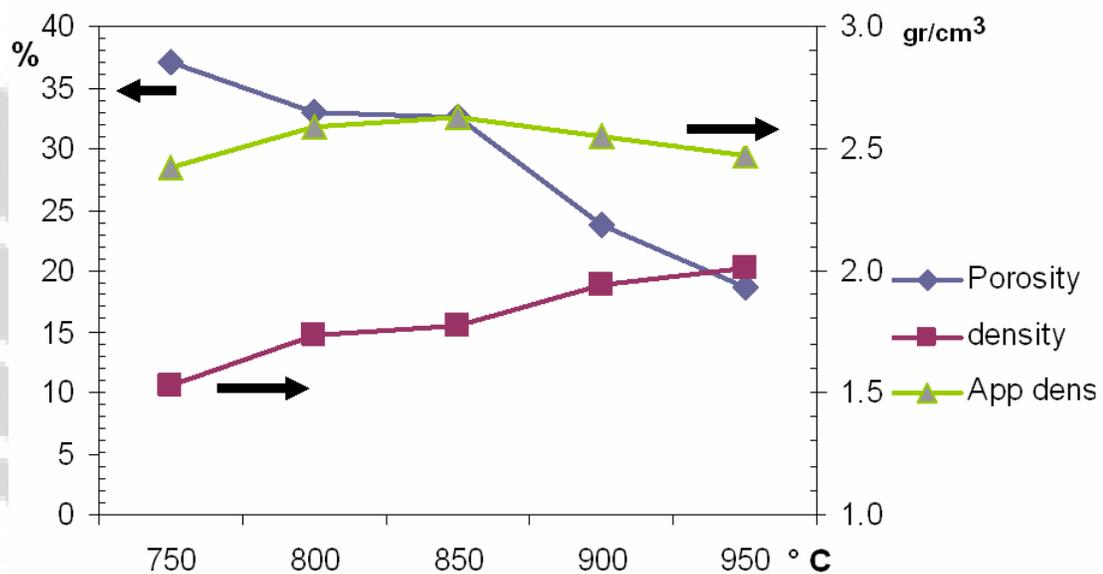
Pola pada grafik sudut fasa memperlihatkan rata-rata sampel telah memiliki sifat kapasitansi yang ditandai dengan perubahan berkisar dari 0° hingga -90° . Pola berupa lekukan huruf 'S' terbalik dijumpai pada suhu 850°C dan suhu 900°C , namun sudut fasa terendah pada suhu 900°C hanya -70° , sedangkan pada suhu 850°C menampakkan lebih baik dengan sudut fasa hampir pada -90° . Pada suhu lainnya kecenderungan phase membentuk lengkungan tambahan. Pola lekukan sederhana ini memberikan informasi adanya fasa tunggal ataupun lebih akibat fasa impuritas lainnya. Pada suhu 850°C menunjukkan sampel mendekati berfasa tunggal, seperti yang digambarkan pada Gambar 2.13. dalam bab 2, sementara pada suhu lainnya menunjukkan adanya keberadaan fasa-fasa lain.

Pada grafik Z_{total} terhadap $\log(f)$ menunjukkan hampir pada seluruh suhu memiliki pola hampir bersama yaitu pada frekuensi rendah Z total bernilai tinggi, kemudian pada frekuensi tinggi menurun drastis hingga berbeda orde 10^{-4} kali. Ini menunjukkan bahwa pada frekuensi tinggi impedansi kapasitif memiliki nilai kecil ($\frac{1}{j\omega C}$). Sehingga pada frekuensi tinggi kontribusi dari impedansi *bulk* lebih menentukan, sementara pada frekuensi rendah impedansi *grain boundary* lebih terlihat efeknya [29,31].

4.1.4. Pengukuran Densitas dan Porositas

Pengujian densitas dan porositas dilakukan dengan prinsip metoda Archimides dan mengacu pada standar ASTM C 20-92. Grafik pengukuran diberikan pada Gambar 4.8.

Densitas sampel menunjukkan nilai yang semakin padat ketika suhu menaik. Hasil ini memperlihatkan kenaikan suhu sintering berakibat pada pemadatan material dikarenakan pada suhu yang semakin tinggi proses kristalisasi semakin baik, ditandai telah terjadinya menyusutan dimana ruang-ruang kosong semakin diisi oleh partikel yang terkristalisasi akibat pertumbuhan butir yang terus berlangsung pada suhu yang semakin tinggi.



Gambar 4.8. Perubahan pada suhu kamar dari densitas, *apparent density* dan porositas pellet $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ terhadap variasi suhu sinter.

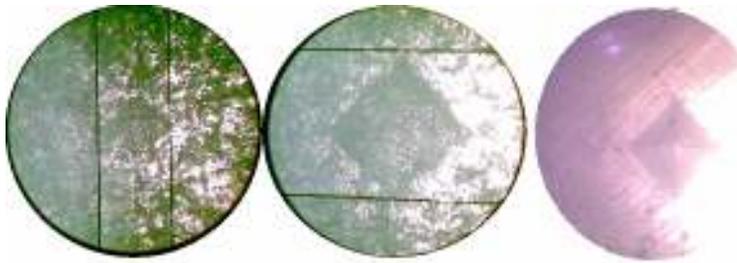
Nilai porositas menunjukkan kecenderungan yang menurun dengan meningkatnya suhu sinter. Hal ini menginformasikan ketika terjadi pemadatan dan menyusutan pada material maka sebagai konsekuensinya mengakibatkan porositas akan makin mengecil. Nilai porositas menurun dari 40% hingga menjadi 18%. Adanya porositas akan mempengaruhi nilai konduktifitas. Porositas pada suhu 750 dan 800°C memiliki nilai yang besar yaitu di atas 35%, sedangkan jika melihat nilai konduktifitasnya jauh lebih rendah dibandingkan suhu yang lebih tinggi. Ini menunjukkan sampel yang memiliki porositas terlalu tinggi cenderung memiliki

kondutifitas yang kurang baik dikarenakan pada sampel tersebut akan memiliki resistansi yang lebih besar dibandingkan dengan material yang lebih padat sehingga menurunkan konduktifitas secara keseluruhan.

Pengukuran densitas memberikan nilai densitas dan *apparent density*. Dua densitas ini meningkat dengan semakin naiknya suhu sinter. Nilai densitas selalu lebih rendah dari *apparent density* dikarenakan pada volume *apparent density* tidak melibatkan *open porosity* tetapi hanya adanya (*closed porosity*). Yang cukup menarik adalah selisih nilai keduanya pada tiap suhu sinter semakin mengecil dengan kenaikan suhu. Hal ini bisa juga menunjukkan proses pepadatan yang semakin tinggi dengan kenaikan suhu sinter. Nilai densitas komposit keramik LTO menaik dari 1.52 gm/cm^3 hingga 2.01 gr/cm^3 , nilai ini masih dibawah dibandingkan yang dilaporkan Hsiao *et al.* [67], yang berada pada kisaran $\sim 3 \text{ gr/cm}^3$.

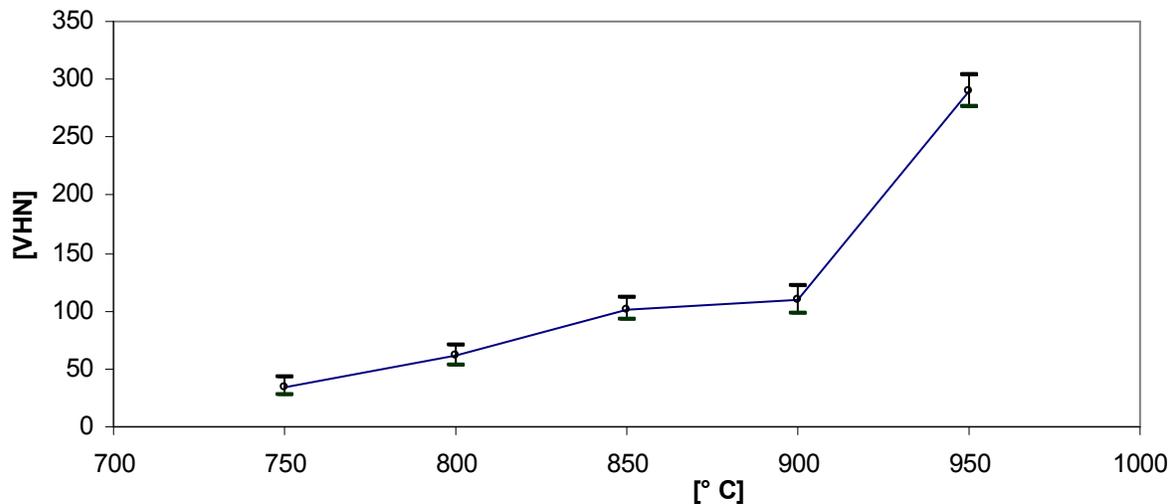
4.1.5. Pengujian Mikro Hardness

Pengujian kekerasan material dilakukan dengan metoda mikro hardness. Metoda pengujian yang digunakan adalah metoda Hardness Vickers (VHN). Dengan mengacu pada standar ASTM C 1327. Preparasi awal yang perlu dilakukan untuk melakukan pengujian ini adalah disamping memoles permukaan sampel hingga halus diperlukan juga pemberian lapisan cat metalik agar supaya permukaan teramati dengan baik melalui mikroskop. Lapisan permukaan yang terbentuk membantu sinar pencahayaan memantulkan bentuk permukaan sampel. Kekerasan lapisan ini jauh lebih lunak dibandingkan kekerasan material sampel, sehingga yang teramati dan terukur adalah indentasi yang terjadi tetap merupakan kekerasan dari sampel komposit. Pengujian dilakukan pada 4 buah titik spot yang berbeda pada setiap sampel uji. Beban load dipilih antara 300, 500 dan 1000 gf untuk menghasilkan citra indentasi yang cukup teramati yang lebih besar dari lubang pori permukaan sampel. Ukuran indentasi dengan beban di atas menghasilkan dimensi indentasi berkisar antara 50-100 μm Salah satu gambar indentasi yang diambil dengan kamera selama pengujian diperlihatkan pada Gambar 4.9. Hasil pengukuran selengkapnya dapat dilihat pada Lampiran 7.



Gambar 4.9. Potret hasil pengamatan indentasi pada pengujian mikrohardness pelet komposit keramik LTO/gelas.

Hasil pengujian mikrohardness ditampilkan pada Gambar 4.10. yang menunjukkan grafik kekerasan VHN terhadap fungsi suhu sinter.



Gambar 4.10. Hasil uji mikro hardness komposit keramik $\text{Li}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ /gelas dengan variasi suhu sinter.

Dari gambar di atas menunjukkan kekerasan semakin meningkat dengan naiknya suhu sinter. Kekerasan secara signifikan meningkat tajam pada suhu 950°C , hal ini menunjukkan pada suhu tersebut telah terjadi pepadatan dan penyusutan pori yang lebih besar dibandingkan dengan suhu lainnya. Informasi dari hasil pengujian porositas juga menunjukkan pada suhu 950°C ini memiliki porositas yang jauh lebih kecil. Hal ini bersesuaian dengan pengamatan SEM yang menunjukkan juga pori yang mengecil akibat aglomerasi butiran partikel [68].

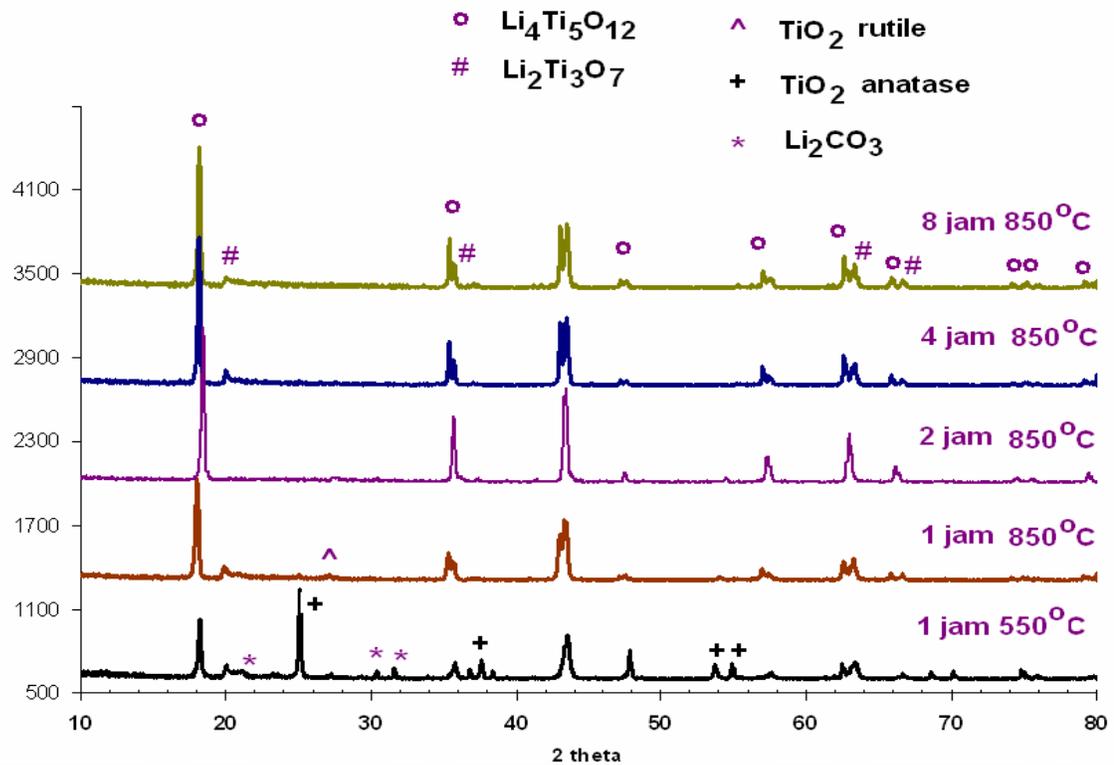
4.2. Variasi Dengan Lama Waktu Sinter

Untuk percobaan berikutnya dilakukan pembuatan dan karakterisasi bahan dengan memvariasikan lama waktu penahanan sinter. Dari hasil pengamatan variasi sebelumnya, yaitu pada variasi suhu sinter, didapatkan suhu optimal adalah 850°C dengan melihat nilai konduktifitasnya yang terbaik dibandingkan sampel lainnya. Dengan memilih suhu 850°C kemudian akan divariasikan lama waktu sintering mulai dari 1 jam, 4 jam dan 8 jam. Data 2 jam pada percobaan pertama akan dimasukkan juga dalam setiap pengolahan karakterisasi dengan variasi waktu.

4.2.1. Analisa XRD Lithium Titanate dengan Variasi Lama Waktu Sinter

Serbuk yang dihasilkan dari sintesa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tetap menunjukkan warna putih tanpa adanya perbedaan warna lainnya. Identifikasi pembentukan fasa Lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) dilakukan dengan menggunakan analisa XRD pada sampel uji. Analisa XRD dilakukan untuk suhu sinter pada variasi 1,4, dan 8 jam . Identifikasi fasa yang terbentuk dilakukan dengan membandingkan harga sudut 2θ hasil pengujian dengan harga 2θ standar dari JPDS. Dengan sudut pengukuran dari 10-80° Hasil analisa XRD selengkapnya dapat dilihat pada lampiran, berikut ini adalah gambar hasil pengolahan XRD dengan variasi waktu penahanan sinter

Gambar 4.11. memperlihatkan hasil penggabungan data XRD $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan variasi waktu sinter pada 1, 4, dan 8 jam. Secara umum puncak-puncak XRD menunjukkan sudah terbentuknya lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Namun dijumpai juga identifikasi adanya fasa lain yang terbentuk yaitu $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Jika mengacu pada hasil XRD dengan variasi suhu maka nampak bahwa hampir semua XRD variasi waktu menunjukkan pola yang mirip dengan XRD pada sampel dengan suhu 950°C yang juga menunjukkan adanya fasa $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Sehingga dikhawatirkan pada percobaan yang kedua ini dimana dilakukan pada suhu operasi furnace yang lebih tinggi dari yang diharapkan jika dibandingkan dengan percobaan sebelumnya.

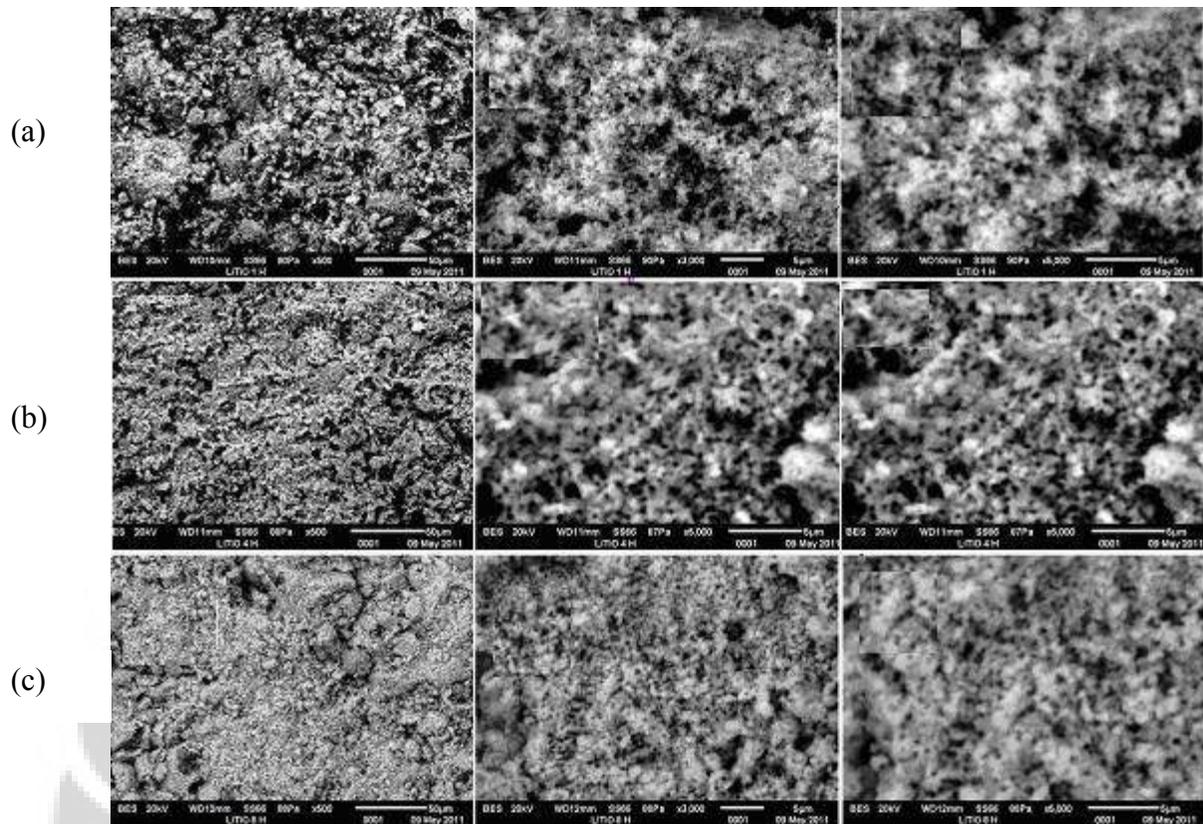


Gambar 4.11. Pola XRD dari hasil preparasi *solid-state reaction* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ setelah sinter pada suhu 850°C dengan variasi lama waktu sinter 1, 2, 4, dan 8 jam. XRD pada kalsinasi selama 1 jam pada suhu 550°C diperlihatkan pada bagian bawah.

4.2.2. Analisis SEM dan EDX dengan Variasi Lama Waktu Penahanan

Gambar 4.12 menunjukkan struktur mikro hasil sinter dengan berbagai variasi waktu dianalisis SEM pada pembesaran 500x, 3000x, dan 5000x. Pada penahanan 1 jam sudah menunjukkan adanya proses kristalisasi yang ditandai oleh sudah terbentuknya leher antar butiran. Perpindahan massa yang menyebabkan terjadinya peningkatan densifikasi selama proses sinter semakin terjadi pada penahanan waktu yang lebih lama dan sejalan dengan waktu bentuk butiran dan pori terus berubah.

Pada penahanan 8 jam menampakkan bentuk struktur mikro dengan kristalisasi sangat padat dibandingkan 4 dan 1 jam, konsolidasi butiran ini mengakibatkan aglomerasi butiran dimana jumlah pori jauh menurun dibandingkan pada penahanan 1 jam.



Gambar 4.12. Foto SEM $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dikalsinasi pada 850°C dengan variasi selama (a) 1 jam, (b) 4 jam, dan (c) 8 jam, masing pembesaran pada 500x, 3000x, dan 5000x.

Untuk melihat komposisi element yang terbentuk dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan berbagai waktu sinter dipilih hanya salah satu variasi saja, yaitu waktu sinter 4 jam untuk dilakukan uji EDX pada tiga spot yang berbeda. Hal ini dilakukan untuk melihat tingkat homogenitas pembentukan fasa. Perbandingan dari persen atomik tiap element yang dideteksi pada 3 spot yang berbeda dapat menunjukkan apakah proses fasa yang terbentuk sudah cukup homogen. Tabel 4.3 menunjukkan perbandingan persen atomik dari tiap-tiap sampel.

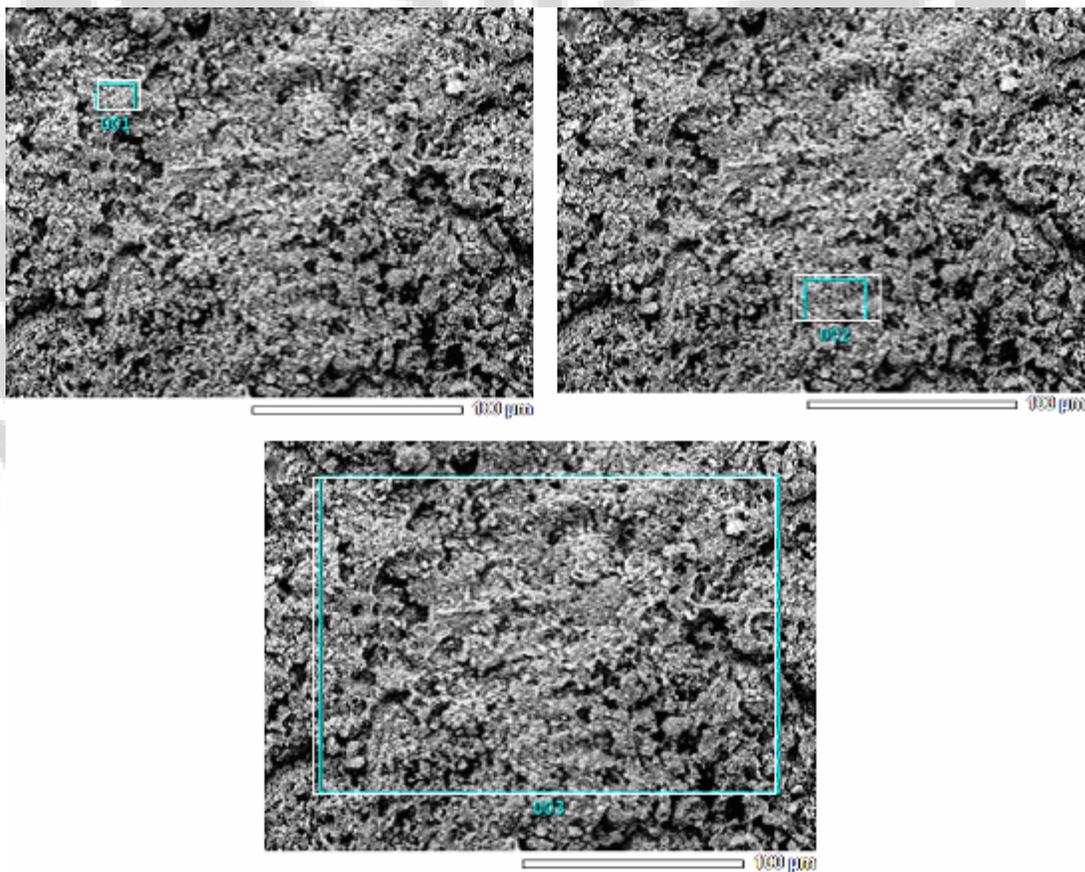
Tabel 4.3. Tabel perbandingan antara %atomik pada 3 wilayah spot yang berbeda.

Spot	% Ti	% O
1	23.41	76.59
2	22.59	77.41
3	22.17	77.83
Rata-rata	23	77

Tabel 4.3. menunjukkan perbandingan persen Ti dan O memiliki nilai yang konsisten di tiga tempat yang berbeda. Hasil data EDX hanya mendeteksi keberadaan dua element saja yaitu Ti dan O sementara atom Li tidak bisa terdeteksi keberadaannya oleh sinar-x dikarenakan Li atom yang sangat ringan.

Perbandingan persen atomik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ adalah 19% : 23% : 57%. Dengan melakukan perhitungan renormalisasi sederhana terhadap ketiadaan atom Li, didapatkan perbandingan persen atomik Ti:O adalah 23/80 : 57/80 atau 28% : 72%. Sementara dari data hasil uji EXD didapatkan nilai rata-rata persen atomik Ti:O adalah 23 % : 77 %. Hasil ini cukup dekat dan menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk cukup homogen dan bukan lagi persen atomik TiO_2 (33%:67%).

Berikut ini adalah gambar hasil uji spot EDX pada sampel 4 jam.

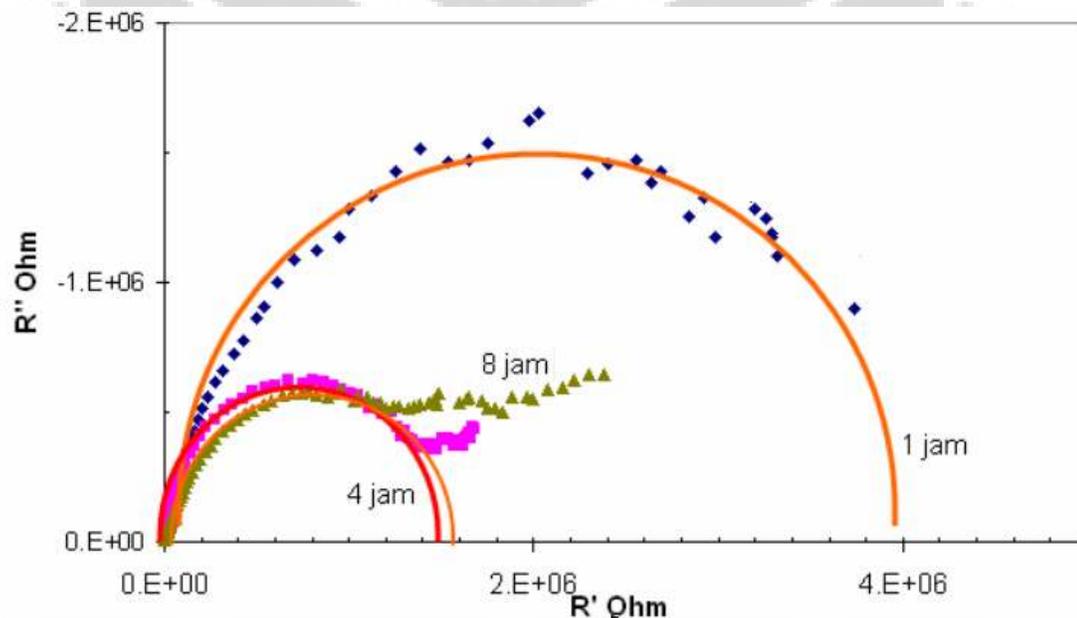


Gambar 4.13. Mikrostruktur dengan EDX pada pelet $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ suhu sinter 850°C dengan waktu sinter 4 jam. Dilakukan pada 3 daerah spot yang berbeda. Spot ketiga dilakukan pada daerah yang lebih luas.

4.2.3. Hasil Analisa EIS untuk Variasi Waktu Sinter

Pengukuran impedansi dilakukan dengan pemberian tegangan DC bias sebesar 4V dan signal AC kecil (pertubasi ~ 10 mV) ditumpangkan pada tegangan bias tersebut. Pemberian bias DC dibawah 4V menghasilkan kurva yang kurang menampakkan pola busur setengah lingkaran. Jangkauan spektrum frekuensi diberikan antara 4 Hz - 1 MHz.

Data hasil pengukuran lengkap EIS dapat dilihat pada lampiran. Berikut ini adalah kumpulan 3 buah grafik impedansi kompleks dengan variasi waktu penahanan.



Gambar 4.14. Spektrum impedansi AC pada suhu ruang dari $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan variasi waktu sinter. Busur merah menunjukkan pola *semicircle* dari tiap sampel. Tegangan DC dipilih 4 V.

Dari grafik di atas menunjukkan pola busur setengah lingkaran yang semakin mengecil. Pada sinter 1 jam pola busur yang lebih besar dibandingkan sampel lainnya. Sementara itu untuk sinter 4 jam memiliki busur yang sedikit lebih kecil dari sinter 8 jam. Dari hasil impedansi ril dan imajiner akan dapat dihitung nilai impedansi resistansi *bulk* dan *grain boundary*. Perhitungan konduktifitas dilakukan dengan melakukan interpretasi dari ukuran busur akan didapatkan nilai impedansi R_b (*bulk resistance*) dan R_{gb} (*grain boundary resistance*). Nilai R_b menunjukkan karakteristik dari *bulk* material yang bersifat ohmik, sementara R_{gb} menunjukkan karakteristik

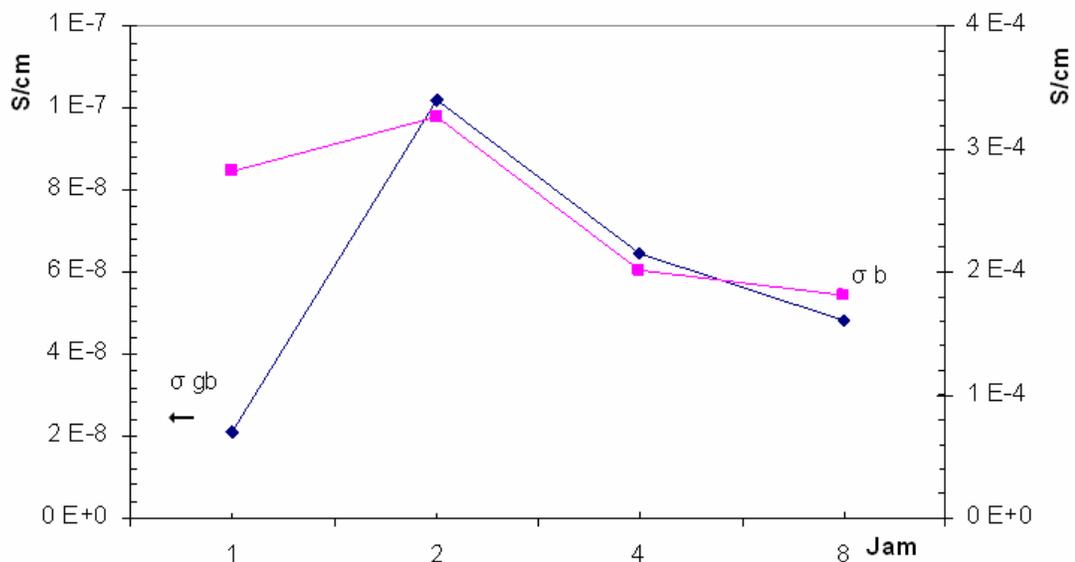
kualitatif dari *grain boundary* yang bersifat kapasitif. Dimana R_b selalu nampak pada data berfrekuensi tinggi, sementara R_{gb} teramati pada frekuensi rendah.

Nilai konduktifitas *grain/bulk* dan *grain boundary* dapat dihitung berdasarkan persamaan 2.19 dan 2.20. Hasil perhitungan ditampilkan pada Tabel 4.4. Perhitungan konduktifitas dilakukan dengan menggunakan persamaan 2.19 dan 2.20. Dengan ukuran dimensi sampel adalah tebal(t) x panjang(p) x lebar(l).

Tabel 4.4. Hasil perhitungan konduktifitas $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan variasi waktu sinter.

Sampel (jam)	t (mm)	p	l	$R_{gb} (\Omega)$	R_b	area	σ_{gb} (S/cm)	σ_b (S/cm)
1	2.4	20.2	20	4.00E+6	300	404	2.12 E-8	2.83 E-4
2	3	22.3	23.5	8.00 E+5	250	524.05	1.02 E-7	3.27 E-4
4	2	18	17.5	1.40E+6	450	315	6.48 E-8	2.02 E-4
8	2	18.2	18	1.80E+6	480	327.6	4.85 E-8	1.82 E-4

Grafik dari nilai konduktifitas terhadap variasi waktu dapat dilihat pada Gambar 4.15.



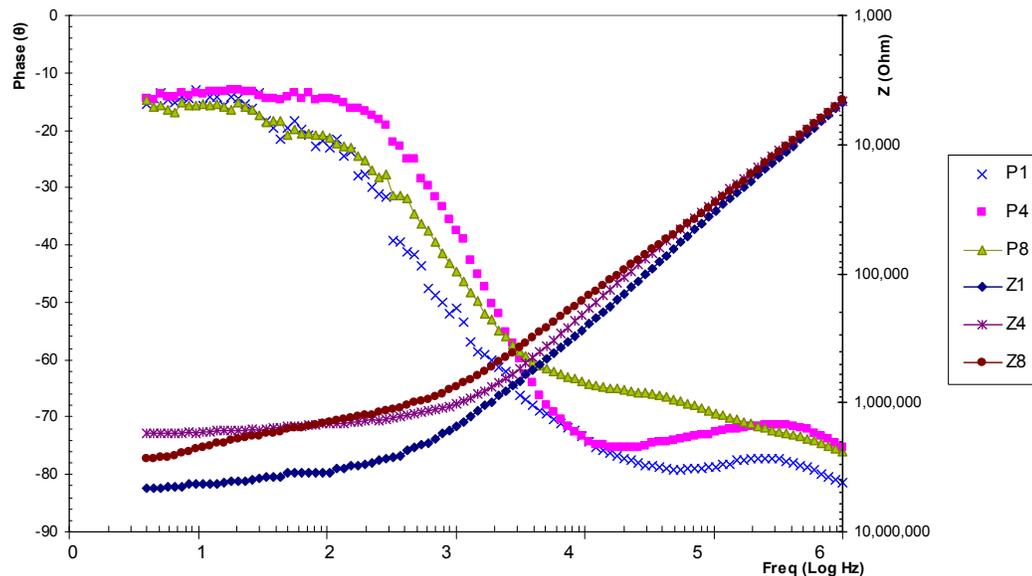
Gambar 4.15. Konduktifitas *bulk* dan *grain boundary* dari LiTiO disinter pada 850°C dengan variasi waktu 1 jam, 2 jam, 4 jam dan 8 jam.

Grafik pada Gambar 4.15. menunjukkan konduktifitas tertinggi adalah pada sinter 2 jam. Sementara itu pola konduktifitas baik *bulk* maupun *grain boundary* menunjukkan makin menurun dengan semakin lama waktu penahanan proses sintering. Dari grafik di atas dapat pula ditunjukkan bahwa selama proses sintering telah terjadi pertumbuhan butir yang semakin mengkristal. Pada penahanan waktu 1 jam telah terjadi kristalisasi namun belum mencapai optimum, sedangkan selama 2 jam pertumbuhan butir kristal yang terjadi telah mencapai kondisi maksimum. Sementara pada penahanan waktu 4 dan 8 jam menunjukkan pertumbuhan butir yang makin mengkristal. Namun sebagai akibat dari konsolidasi pertumbuhan kristal yang makin besar ini membuat nilai konduktifitas justru semakin menurun.

Hasil ini menguatkan hasil analisis SEM, dimana pada ukuran butir yang kecil akan dapat menyelimuti dengan utuh dan kerapatan ini akan menghasilkan perpindahan ion yang lebih mudah dikarenakan konduktifitas yang meningkat. Sementara untuk partikel yang teraglomerasi maka ukuran partikel membesar akan mengakibatkan perpindahan ion/elektron lebih panjang yang mengakibatkan jarak panjang difusi (*diffusion length*) bertambah sebagai akibatnya konduktifitas menurun.

Untuk data pergeseran sudut fasa dan nilai impedansi total (Z_{total}) dibuat dengan memplotkan data pergeseran sudut fasa terhadap $\log(\text{freq})$. Sumbu vertikal primer merupakan data pergeseran sudut fasa, sementara sumbu vertikal sekunder merupakan besar dari impedansi $\log(Z_{total})$ [63-66].

Pola pada grafik sudut fasa memperlihatkan rata-rata sampel telah memiliki sifat kapasitansi yang ditandai dengan perubahan phase berkisar dari 0° hingga -90° . Hampir pada setiap sampel menunjukkan pola grafik lekukan perubahan fasa yang kurang sempurna, tidak seperti halnya pada sampel 850°C pada percobaan pertama. Adanya pola ketidak sempurnaan ini menunjukkan keberadaan fasa yang tidak tunggal. Indikasi ini bersesuaian dengan hasil XRD yang menunjukkan pada semua variasi waktu sinter memiliki fasa impuritas baik TiO_2 rutil maupun keberadaan $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Gambar 4.16. menunjukkan grafik perpaduan data pergeseran sudut phase dan Z_{total} sebagai fungsi dari $\log(f)$. Pergeseran sudut phase digambarkan pada sumbu vertikal primer, sedangkan sumbu vertikal sekunder menunjukkan nilai $\log(Z_{total})$.

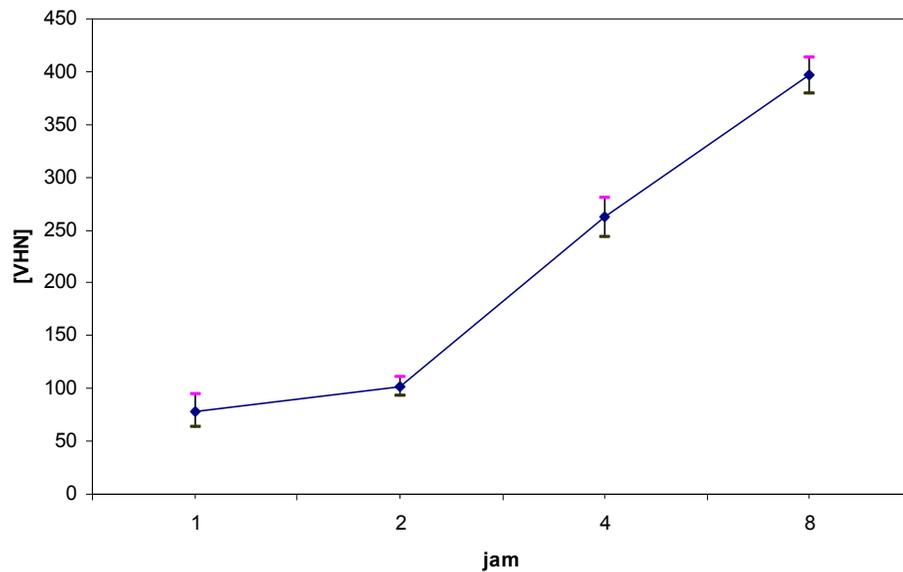


Gambar 4.16. Spektrum EIS pergeseran sudut fasa dan Z_{total} dari keramik $Li_4Ti_5O_{12}$ dengan variasi waktu sinter. Pergeseran sudut fasa berkisar antara 0 hingga -90° .

Pada grafik Z_{total} terhadap $\log(f)$ menunjukkan hampir seluruh sampel memiliki pola yaitu pada frekuensi rendah Z total bernilai tinggi, kemudian pada frekuensi tinggi menurun drastis hingga berbeda orde 10^{-4} kali. Ini menunjukkan bahwa pada frekuensi tinggi impedansi kapasitif memiliki nilai kecil ($\frac{1}{j\omega C}$). Sehingga pada frekuensi tinggi kontribusi dari impedansi bulk lebih menentukan, sementara pada frekuensi rendah impedansi grain boundary lebih terlihat efeknya.

4.2.4. Pengujian Mikro Hardness

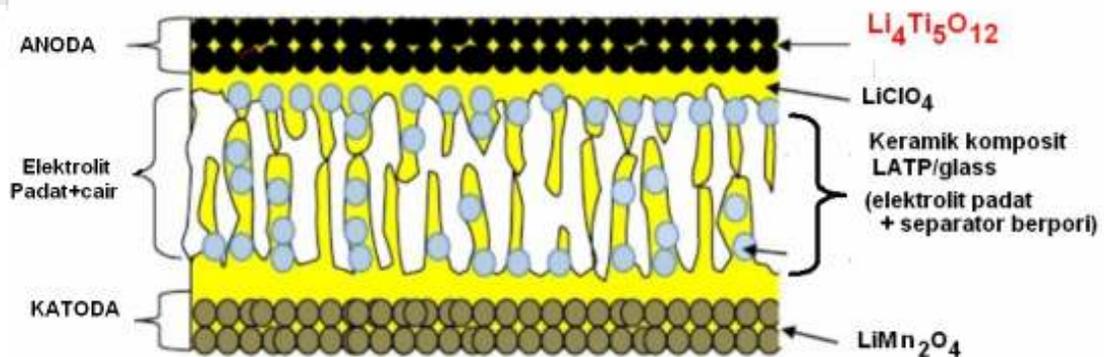
Pengujian dilakukan pada 4 titik yang berbeda pada setiap variasi waktu sinter. Grafik hasil pengujian mikro hardness dapat dilihat pada Gambar 4.8. Dari grafik tersebut menunjukkan nilai kekerasan yang semakin meningkat ketika waktu penahanan sinter semakin lama. Penahanan waktu yang semakin lama akan mengakibatkan proses konsolidasi kristalisasi yang semakin kompak dan densitas material meningkat sehingga akan makin menaikkan nilai kekerasan material.



Gambar 4.17. Hasil uji mikro hardness $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan variasi waktu sinter.

4.3. Hasil Uji Karakterisasi Sel Baterai Lithium Keramik

Pembuatan sel baterai dilakukan mengikuti tahapan yang pernah dilakukan pada penelitian sebelumnya [13]. Desain pembuatan prototip sel baterai dipelihatkan pada Gambar 4.19.



Gambar 4.18. Model baterai lithium komposit keramik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /LAMP-glass/ LiMn_2O_4 dengan lithium perclorat sebagai elektrolit cair [13].

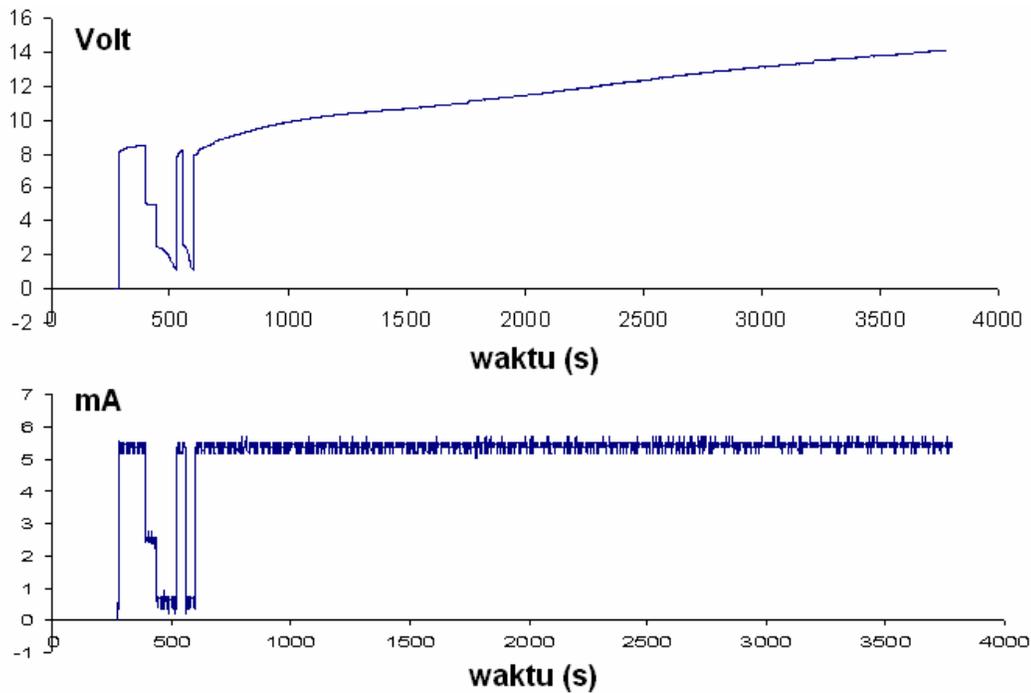
Desain dilakukan dengan melakukan penggantian/substitusi pada bagian komponen anoda yang sebelumnya menggunakan grafit. Serbuk LTO yang digunakan berasal dari optimasi percobaan pertama, yaitu suhu sinter $850^\circ\text{C}/2$ jam.

Komponen anoda dibuat dari campuran LTO:Grafit:LiClO₄ dengan berat 5gr : 0.5gr : 5 gr. Elektrolit terdiri dari LTAP padat dan lithium *perchlorate* (LiClO₄) dengan perbandingan berat LATP:LiClO₄ = 5 gr:3 gr.. Bahan katoda dibuat dari LiMn₂O₄:carbon black:LiClO₄ dengan perbandingan berat 5gr : 0.25gr : 5gr [81]. Campuran ini dilarutkan dengan metanol 10 ml sehingga membentuk slury/pasta yang kemudian dilapiskan pada LATP dengan memakai kuas. Fungsi LATP adalah sekaligus sebagai separator berpori. Sementara garam LiClO₄ berfungsi sebagai elektrolit cair penghubung yang menjamin elektrolit dan eletroda memiliki kontak permukaan yang baik dengan elektrolit sehingga proses perpindahan ion berjalan dengan baik. Prototip baterai lithium keramik berdimensi 18x15x2 cm diperlihatkan pada Gambar 4.19.



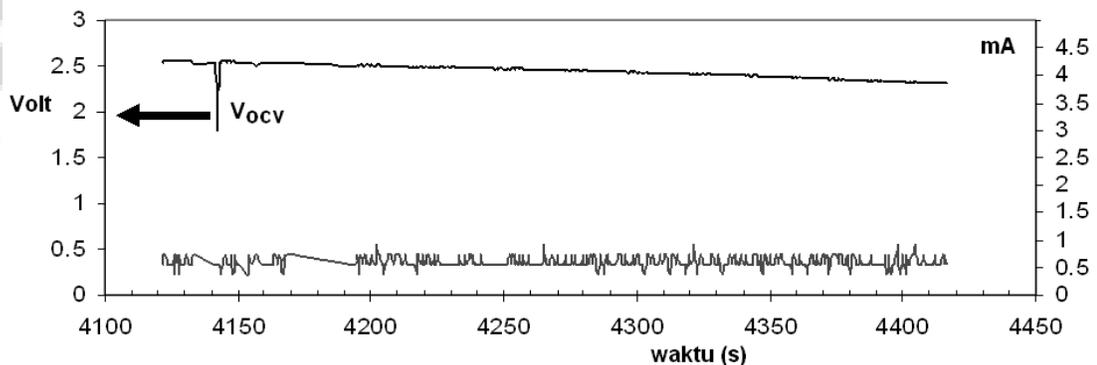
Gambar 4.19. Prototip sel baterai lithium keramik LTO/LATP/LMO.

Pengujian sel baterai dilakukan dengan proses *charging* dan *discharging*. Tahap pengisian awal dilakukan dengan arus tetap 5mA. Nampak dari grafik proses *charging* selama 1 jam tegangan sel menaik hingga di atas 10 Volt. Ketika proses *charging* dihentikan tegangan sel menjadi berkisar 2.4 V. Hasil pengamatannya diberikan pada Gambar 4.20.



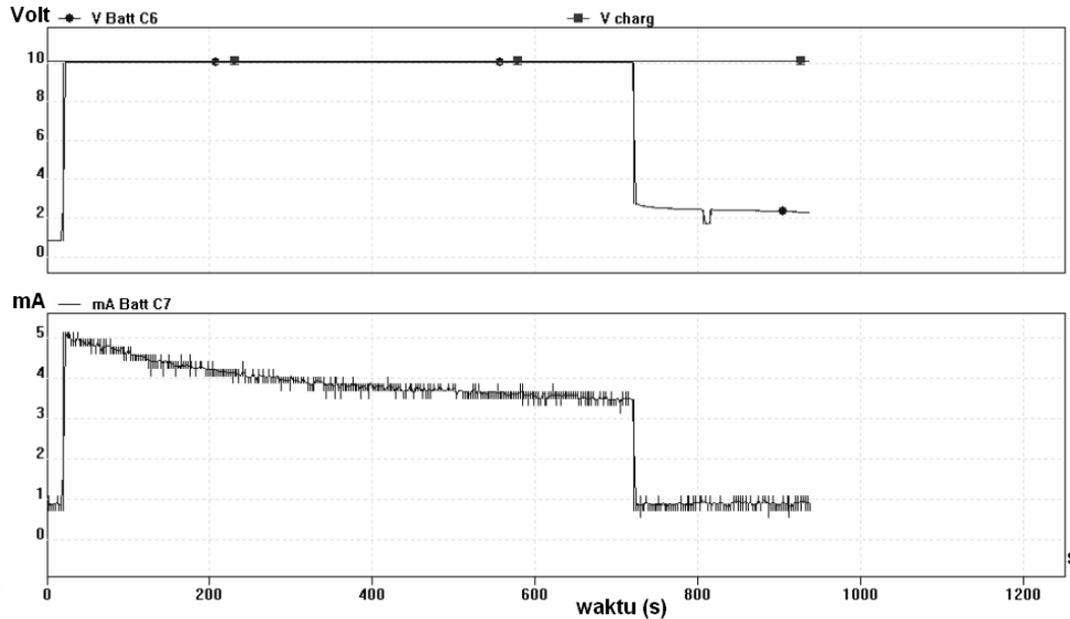
Gambar 4.20. Pengisian sel baterai keramik $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LATP}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ + elektrolit garam LiClO_4 dengan arus tetap sebesar 5mA.

Tegangan V_{ocv} terjadi ketika proses *charging* dihentikan, menghasilkan tegangan baterai adalah sekitar ~ 2.5 V. Seperti tampak pada Gambar 4.21.



Gambar 4.21. Tegangan sirkuit terbuka baterai keramik LTO setelah dilakukan pengisian pada *first charging*.

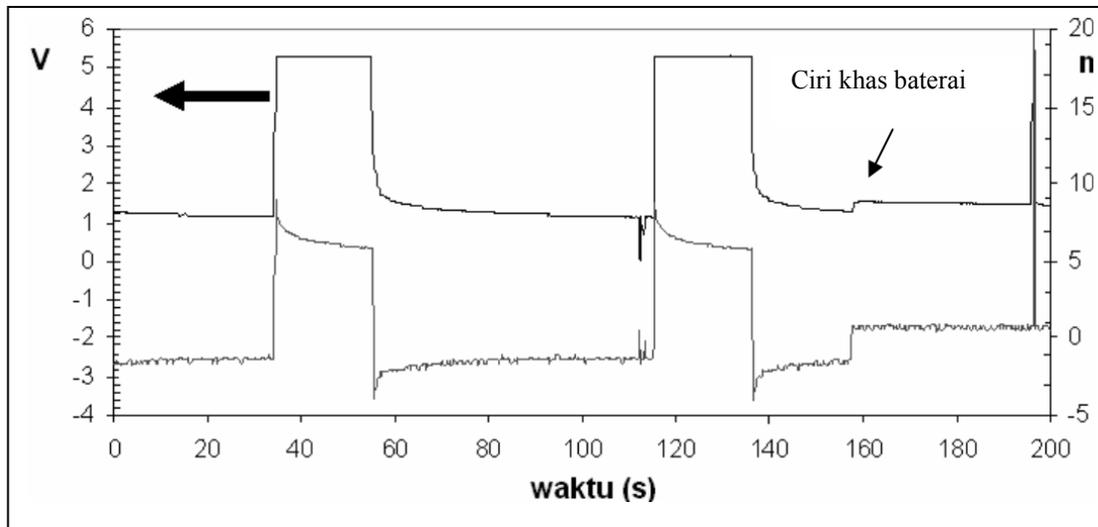
Pengujian *charging* dilakukan juga dengan menggunakan tegangan tetap, sebesar 10 V. Profil mengujiannya dapat dilihat pada Gambar 4.22.



Gambar 4.22. Pengisian sel baterai dengan tegangan tetap sebesar 10 V menghasilkan arus maksimum 5 mA.

Dari grafik pada Gambar 4.22 dapat dipelajari bahwa sel baterai telah mampu memiliki sifat dasar sebagai divais penyimpan energi listrik, ditandai oleh dua ciri yaitu adanya penurunan arus dengan berjalannya waktu pengisian dan ketika dalam keadaan sirkuit terbuka, sel baterai mampu bertahan pada tingkat tegangan karakteristik dari sel baterai. Tegangan yang dicapai telah sangat baik karena telah mendekati nilai tegangan standar LTP/LMO = 2.6 V seperti diperlihatkan pada Gambar 3.7.

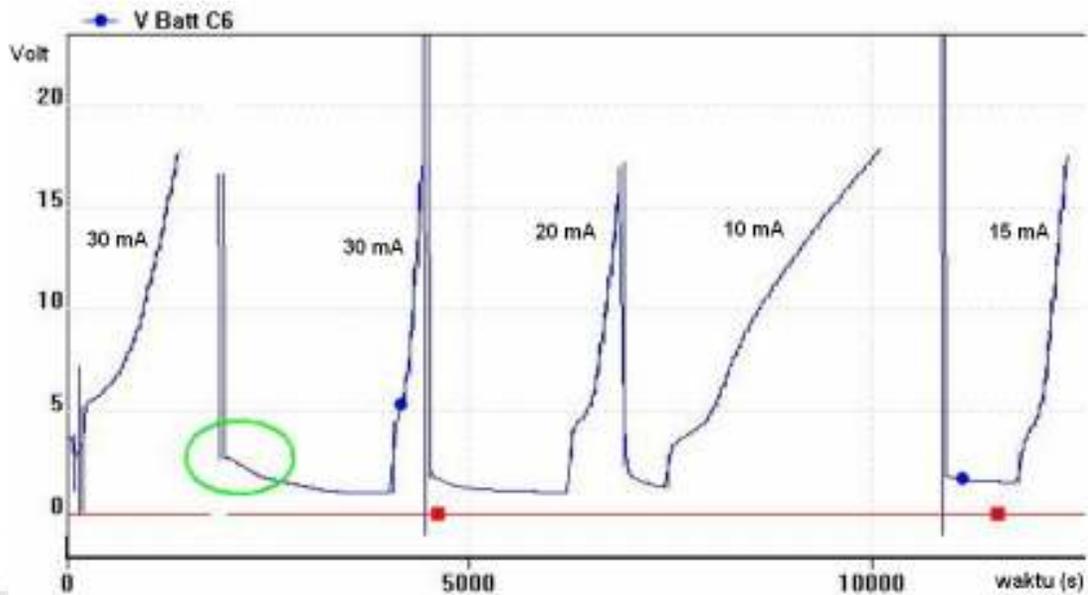
Untuk proses *discharging* dilakukan dengan memberikan arus negatif, nampak bahwa tegangan baterai mampu menaik kembali ketika arus negatif dihentikan. Ini menunjukkan bahwa sel baterai komposit keramik memiliki sifat baterai dan bukan sekedar kapasitor biasa. Perbedaan jelas dengan kapasitor adalah tegangan kapasitor ketika proses *discharging* akan semakin turun dengan adanya kehilangan muatan, dan tegangan tidak pernah menaik kembali pada suatu potensial acuan. Sementara pada baterai, tegangan sel setelah proses *dicharging* akan menaik dan berusaha kembali pada nilai tegangan acuan dari sel, meskipun muatan listriknya telah menurun.



Gambar 4.23. Pengujian arus *charging* sebesar $\sim +7$ mA kemudian dilakukan arus *discharging* sebesar ~ -2 mA.

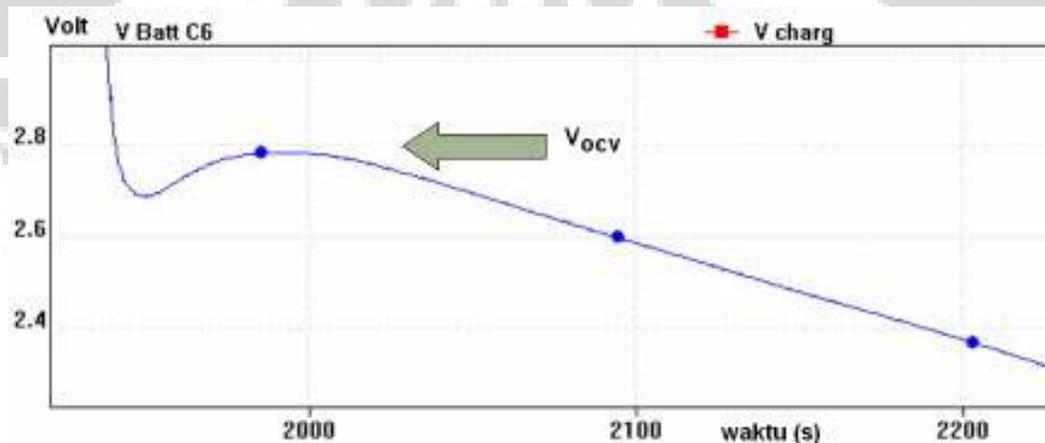
Pengujian *charging/discharging* ditunjukkan pada Gambar 4.23. menunjukkan baterai diisi dengan tegangan tetap sebesar 5 V dengan arus *charging* 7 mA yang menurun dengan berjalannya waktu pengisian selama 20 detik. Penurunan ini memperlihatkan kemampuan sel baterai untuk terisi. Namun kemampuan *discharging* baterai masih sangat rendah karena hanya mampu ditarik arus tidak lebih dari 2 mA dan tegangan sel langsung turun dengan drastis menuju angka di bawah 1 V. Ciri khas karakteristik baterai dapat diperlihatkan pada tanda panah sebelah kanan. Nampak ketika *discharging* dihentikan, tegangan baterai menaik pada nilai V_{ocv} , hal ini sangat berbeda dengan karakteristik suatu sel kapasitor. Sebuah tegangan kapasitor sangat bergantung dengan jumlah muatannya, ketika dilakukan *discharging*, maka tegangan kapasitor tidak dapat menaik kembali, tetapi tetap pada nilai dimana *discharging* dihentikan.

Pengujian sel baterai dilanjutkan untuk melihat kemampuan isian ulang (*cycle times*) berikutnya setelah *first charging*. Namun kemampuan sel baterai menunjukkan bawah karakteristik sel baterai cepat menurun. Profil tegangan sirkuit terbuka baterai menunjukkan semakin turun pada *cycle* berikutnya. Gambar 4.24 menunjukkan pengujian *charging* berulang dengan variasi arus sebesar : 10, 15, 20, dan 30 mA. Teramati adanya gejala *self discharge* yang cukup signifikan.



Gambar 4.24. Pengujian kemampuan isi ulang sel baterai setelah *first charging*. Dan perilaku self discharge dalam sel baterai uji.

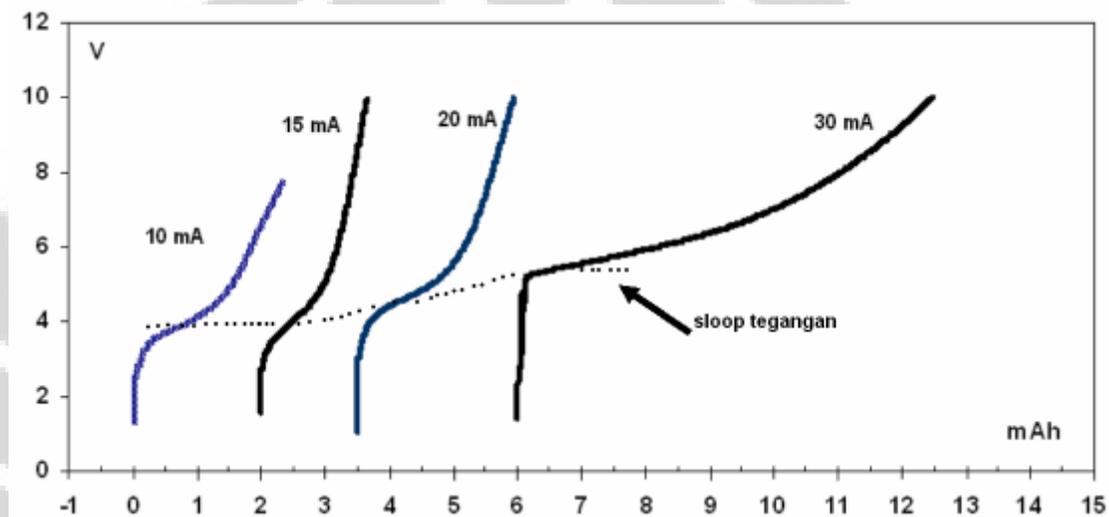
Untuk melihat lebih jelas performa tegangan baterai pada keadaan tanpa beban maka bagian yang dilingkari pada Gambar 4.24. diperbesar pada Gambar 4.25.



Gambar 4.25. Pembesaran pada bagian inset lingkaran pada Gambar 4.23. memperlihatkan fenomena tegangan sirkuit terbuka sel baterai yang mengalami *self discharge*.

Hasil perhitungan kapasitas *charging* pada Gambar 4.24 dapat dilihat pada Gambar 4.26. Kapasitas *charging* menunjukkan peningkatan dengan bertambahnya arus *charging*. Slope tegangan juga semakin meninggi dengan kenaikan arus *charging*.

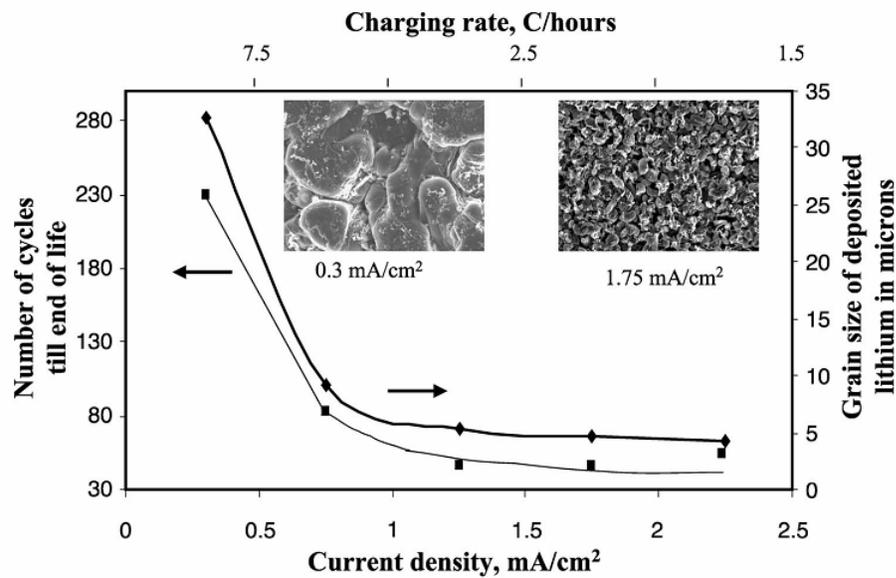
Kecenderungan meningkatnya slope tegangan ini menunjukkan impedansi resistansi dalam baterai meningkat. Kenaikan resistansi dalam baterai mengindikasikan perubahan-perubahan disetiap *interface* antara anoda, elektrolit dan katoda. Dimungkinkan juga telah terjadi pertumbuhan lapisan baru diantara interface yang mengakibatkan bertambahnya hambatan sehingga tegangan slope *charging* semakin tinggi. Atau juga telah terjadi perubahan dalam material penyusun sel sehingga mengakibatkan turunnya nilai konduktifitas ionik, ataupun konduktifitas elektronik dalam sel baterai prototip.



Gambar 2.26. Kapasitas *charging* baterai LTO/LATP/LMO dengan penambahan elektrolit cair LiClO_4 . Garis putus-putus menunjukkan sloop tegangan yang menaik ketika variasi *charging* dinaikkan dari 10 hingga 30mA.

Profil tegangan pada Gambar 4.24 menunjukkan sel baterai ketika diisi dengan arus tetap mampu bertahan pada antara tegangan 4-5 V, namun kemudian tegangan berakselerasi hingga mencapai 10 V. Sementara ketika dalam keadaan terbuka tegangan sel baterai menurun dari 2.6 – 1 V. Penurunan ini seharusnya tidak terjadi. Kemungkinan besar dalam sel baterai telah terjadi degradasi sehingga mengalami kebocoran arus internal dikarenakan terbentuknya jalur elektron dalam elektrolit yang menghubungkan elektron berpindah secara internal[71-75]. Gang Ning [76] melakukan investigasi pengujian EIS pada *discharge cycle* dengan laju arus yang tinggi menemukan bahwa hilangnya kapasitas terjadi akibat deposisi SEI (*solid electrolyte interphase*) pada strukturmikro anoda (graphite). Doron Aurbach [77] melaporkan mekanisme deposisi pembentukan lithium metalik pada anoda yang

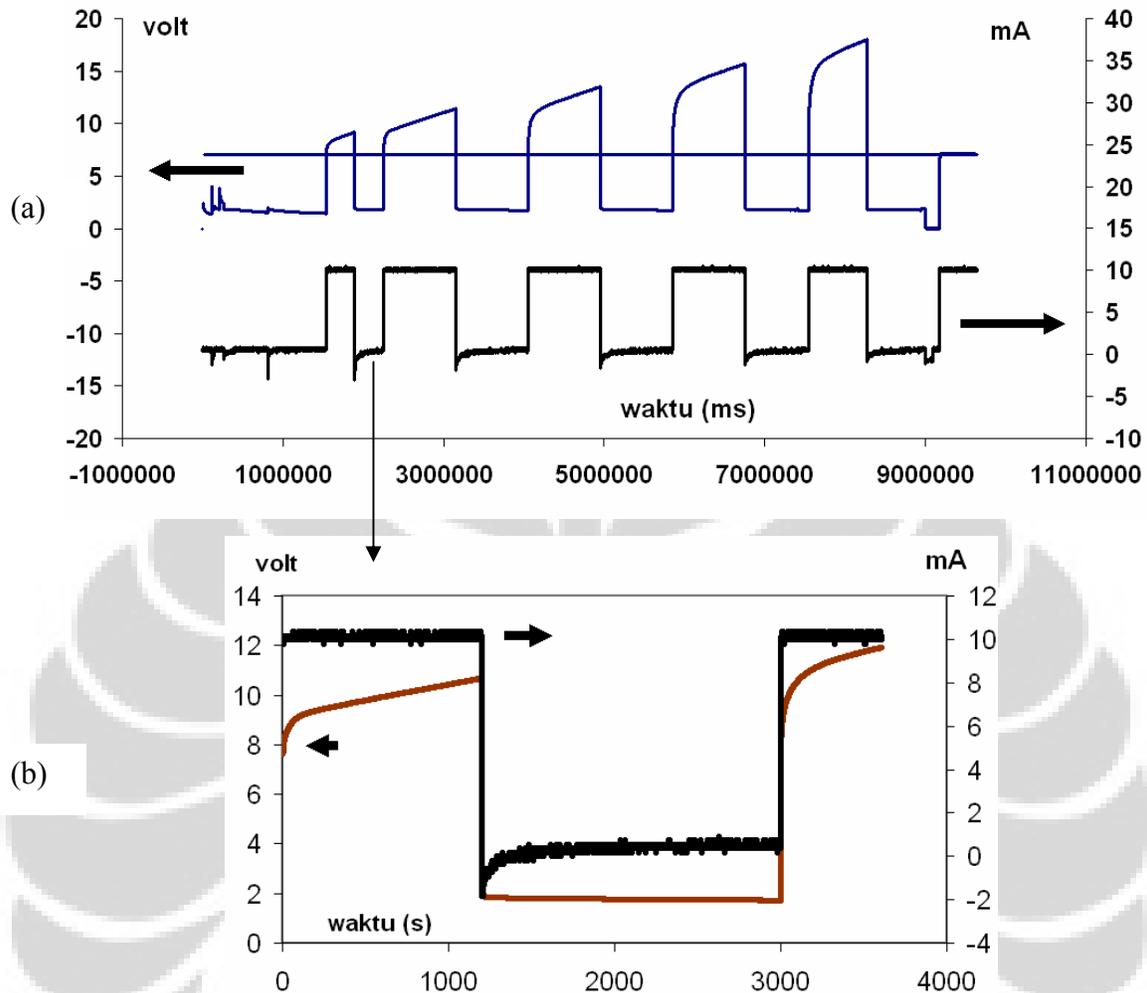
terlitiasi bertanggung jawab terhadap penurunan kapasitas baterai lithium. Fenomena ini digambarkan pada Gambar 4.27.



Gambar 4.27. Pengaruh besar butir (grain size) dari lithium yang terdeposisi pada lapisan anoda pada laju *discharging* yang berbeda. Inset, SEM mikrografifi dari deposisi Li⁺ pada *high charging* dan *low charging* (C/3 h) [77].

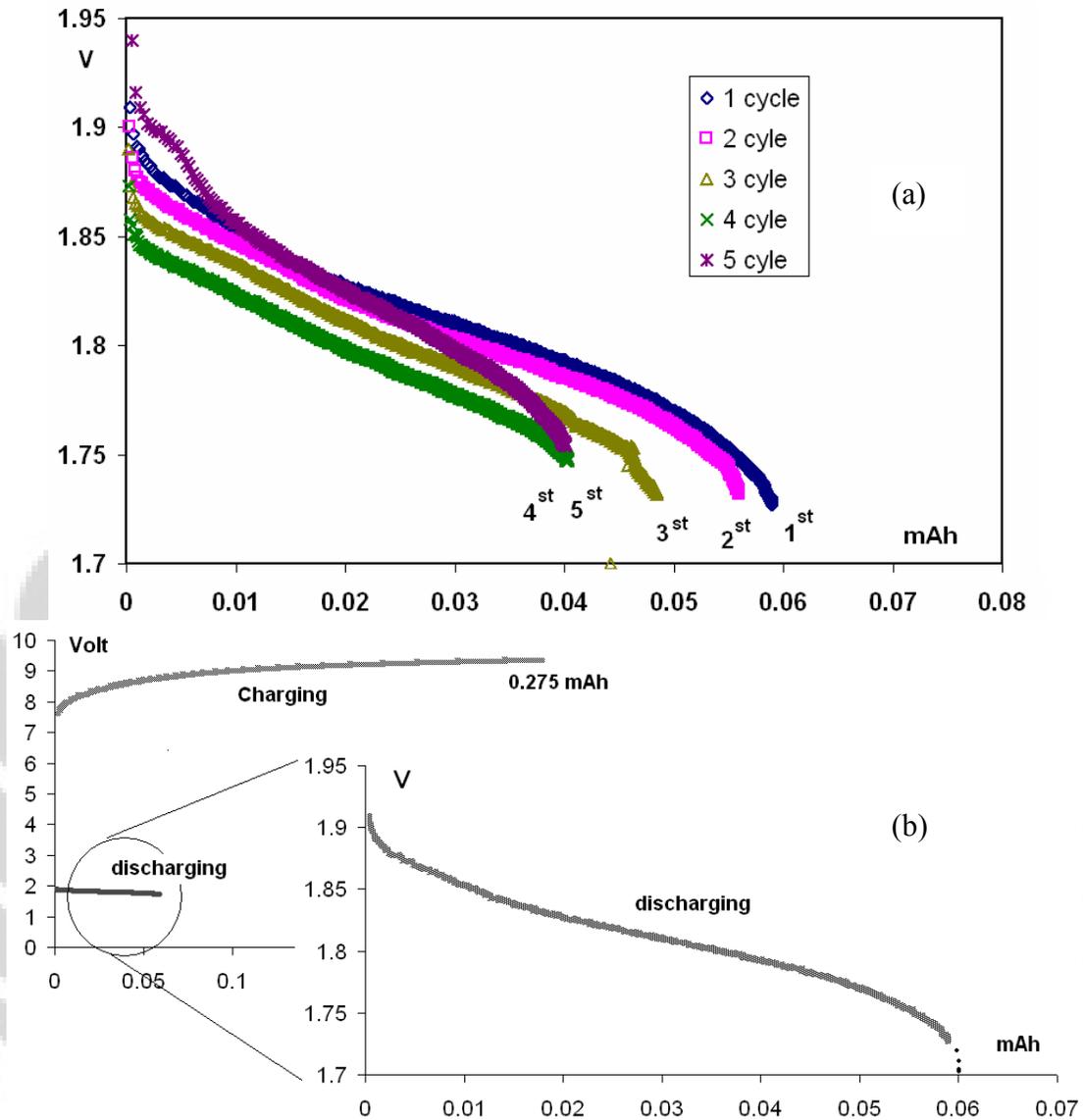
Kunci utama yang menentukan performa sel baterai terletak pada aspek kimia permukaan yang menghasilkan kontak permukaan yang bagus sehingga menjamin proses interkalasi dan deinterkalasi berjalan baik [78-80].

Penentuan kapasitas baterai dilakukan dari data terekam yang dihasilkan pada pengukuran *charge discharge* pada Gambar 4.28. Proses *charging* dilakukan dengan sumber arus listrik tetap 10 mA. Tegangan baterai bergerak dari 2-10 V. Arus maksimum *discharging* mencapai -2 mA, namun menurun tanpa tertahan menuju ~ 0 mA. Penurunan ini menunjukkan sel baterai belum memiliki karakteristik sebagai sumber arus tetap. Meskipun demikian, tegangan sel baterai mampu bertahan antara 1.5 – 2.5 volt menunjukkan performa tegangan sel baterai sudah cukup baik. Tegangan antara anoda LTO dan katoda LMO menunjukkan karakteristik tegangan sel baterai mampu bertahan tidak sampai terjadi drop tegangan hingga 0 volt meskipun selama *discharging* dilakukan pada arus *discharging* maksimum.



Gambar 4.28. (a). Rekaman data I-V pada pengujian *charge/discharge* sel baterai keramik LTO/LATP/LMO dengan tambahan elektrolit cair LiClO_4 . (b). Perbesaran dari grafik (a) pada kondisi *first discharging*.

Gambar 4.28. menunjukkan pengujian *discharging/charging* dilakukan berulang selama 5 kali *cycle*. *Charging* dilakukan dengan sumber arus tetap 10 mA. *Discharging* dilakukan dengan arus tetap maksimal $\sim -2\text{mA}$. Gambar 4.29. menunjukkan grafik kapasitas sel baterai keramik LTO/LATP/LMO. Perhitungan dilakukan berdasarkan persamaan 3.36 dan 3.37.



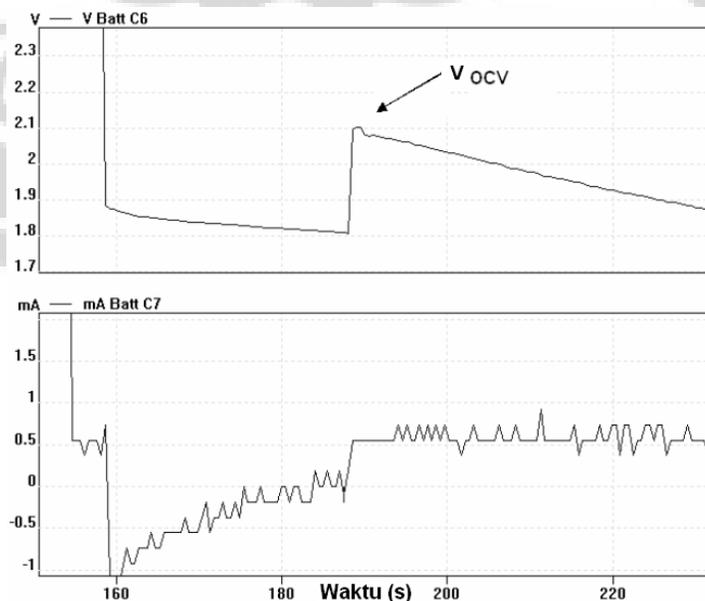
Gambar 4.29. Kurva kapasitas baterai LTO/LATP/LMO dengan tambahan elektrolit cair LiClO_4 . (a). Kapasitas *discharging* pada *cycle* ke-1, 2, 3, 4, dan 5. (b). Kapasitas maksimum pada *cycle* ke-1.

Tabel 4.5. Parameter pengujian *charge/discharge* Sel Baterai LTO/LATP/LMO.

	<i>charging</i>	<i>discharging</i>
Tegangan (volt)	6-10	2.0 - 1.0
Ampera (mA)	10	-2 - 0
Kapasitas (mAh)	0.275	0.06

Tabel 4.5 memperlihatkan spesifikasi hasil pengujian *charge/discharge* baterai keramik LTO/LATP/LMO, didapatkan besar kapasitas *charging* = 0.275 mAh, sedangkan kapasitas *discharge* sebesar 0.06 mAh dengan tegangan sel menurun dari 1.95 V. Tegangan OCV sekitar 2.1 V. Sehingga kapasitas *discharge* hanya 21.8%. Bandingkan dengan pengujian pembandingan pada bab 3, yaitu pengujian kapasitas baterai komersil Nokia BL-6C yang memiliki kapasitas *discharge* di atas 80 % dari kapasitas *chargingnya*. Hal ini menandakan masih banyak permasalahan-permasalahan seperti yang telah disebutkan di atas dan harus diinvestigasi lebih lanjut faktor-faktor fundamental dari kegagalan sel baterai, disertai juga harus dibenahi cara pembuatannya sehingga mampu meningkatkan performa dalam melakukan fabrikasi sel baterai ke depan [82,83].

Kapasitas sel semakin menurun ketika dilakukan pengujian *cycle* berikutnya.. Pada *cycle* pertama menunjukkan nilai tertinggi = 0.06 mAh, sedangkan pada *cycle* ke-5 kapasitas mencapai 0.04 mAh. Penurunan kapasitas yang terjadi mengindikasikan ion Li^+ yang berinterkalasi/deinterkalasi mengalami jumlah yang terus menurun. Kemungkinan telah terjadi pembentukan SEI (*Solid Electrolyte Interface*). Untuk mengetahui terbentuknya lapisan ini diperlukan pengujian lebih lanjut, yaitu dengan mengamati langsung pada bagian interface antara anoda dan elektrolit.



Gambar 4.30. Tegangan sirkuit terbuka OCV (*open circuit voltage*) baterai setelah pengujian kapasitas baterai yang digambarkan pada Gambar 4.29.

Pengamatan tegangan OCV dilakukan setelah pengujian kapasitas dapat dilihat pada Gambar 4.30. Kecenderungan *self discharge* setelah pengujian kapasitas menampakan tegangan OCV makin kecil jika dibandingkan dengan data *first charging* pada gambar 4.21. Performa baterai mengalami penurunan drastis sehingga kemampuan *cycling times* baterai masih rendah.



BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan yang bisa diambil dalam riset ini adalah :

1. Sintesa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ telah cukup berhasil dilakukan dengan optimasi sinter:suhu 850°C / 2jam. Hasil EDX menunjukkan homogenitas unsur-unsur penyusun dalam sampel sudah cukup baik.
2. Konduktifitas terbesar didapatkan $\sim 1.02 \cdot 10^{-8}$ S/cm. Hasil dari dua point di atas sangat bersesuaian dengan hasil laporan Vijayakumar, 2011 [26]. LTO murni masih memiliki konduktifitas listrik yang buruk. XRD pada suhu ini teramati memiliki impuritas minimal jika dibandingkan variasi lainnya. Gejala aglomerasi yang terjadi setelah suhu 900°C memberi efek penurunan konduktifitas.
3. Diagram sudut fasa pada suhu 850°C juga menunjukkan perubahan dari 0° menuju hampir -90° , dengan lengkung sederhana 'z'. Pola ini menunjukkan sifat kapasitansi terbaik dari sampel lainnya. Hal ini mengindikasikan material telah memiliki kapasitas sifat ionik yang baik sebagai '*insertion compound*'. Dari point 2-3 disimpulkan material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ memiliki karakteristik : *good ionic conductivity, but still poor in electronic conductivity*.
4. Pengujian mekanik menunjukkan tren porositas menurun, densitas menaik dengan kenaikan suhu. Tren ini dibarengi dengan data kekerasan yang makin meningkat.
5. Uji Baterai lithium padat menunjukkan prototip sudah memiliki sifat dasar baterai, dengan $V_{ocv} = \sim 2.5$ V, sangat mendekati nilai literatur [69] (2.6 V) namun kapasitas arus yang dapat disalurkan masih rendah.
6. Gejala penurunan V_{ocv} , dan *self discharge*, rendahnya *life cycle* menunjukkan performa baterai yang belum baik, dikarenakan fenomena failure dalam baterai yang dimungkinkan terjadinya degradasi material akibat dekomposisi karena faktor pembuatan baterai yang masih sangat sederhana.

7. Kapasitas *discharging* maksimal = 0.06 mAh yang didapatkan dari 5 gram material aktif $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, sehingga kapasitasnya = 0.012 mAh/g. Kapasitas sel menjadi 0.01 % dari kapasitas teoritik sebesar 175 mAh/g.
8. Penelitian berikutnya dapat dilakukan dengan fokus menaikkan nilai konduktifitas listrik. Kemungkinan yang dapat dilakukan adalah dengan doping atau *coating* dengan material tertentu. Penelitian ini ke arah ini masih sangat terbuka lebar. Terkait interpretasi EIS yang masih terus berkembang.



DAFTAR PUSTAKA

1. Wenquan Lu, Andrew Jansen, Dennis Dees, Paul Nelson, Nicholas R. Veselka, Gary Henriksen, *High-energy electrode investigation for plug-in hybrid electric vehicles*, J Power Sources 196 (2011) 1537- 1540.
2. Hiroshi Kawamoto, *Trends of R&D on Materials for High-power and Large-capacity Lithium-ion Batteries for Vehicles Applications*, Science & Technology Trends, No.36 / July (2010).
3. Juichi Arai, Yasushi Muranaka, Mitsuru Koseki, *High-power and high-energy lithium secondary batteries for electric vehicles*, Hitachi Review vol.53 (2004).
4. Antonio Salvatore Arico, *Nanostructured material for advanced energy conversion and storage devices*, Nature, Vol 4 May 2005.
5. Martin Winter, Ralph J Brodd, *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors ?*, Chem. Rev. 104 (2004) 4245-4269.
6. Keijiro Sawai, *Carbon materials for lithium-ion (shuttlecock) cells*, Solid State Ionics, volume 69, Issues 3-4, August 1994, Pages 273-283
7. Tsutomu Ohzuku, Naoki Matoba, Keijiro Sawai, *Direct evidence oh anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry*, J. Power Sources 97-98 (2001) 73-77.
8. David Linden, *Handbook of Batteries*, Mc Graw Hill, second edition, 1994.
9. Candace K. Chan, et.al, *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*, J. Nature publishing, 2008.
10. Tarascon, et al, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, Nature, Nov 2001.
11. Keijiro, et al, *Impedance measurements on lithium-ion battery consisting of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ and $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$* , Electrochimica Acta, 51 (2006) 1651-1655.
12. Tsutomu Ohzuku, Atsushi Ueda, Norihiro Yamamoto, *Zero-strain insertion mechanism of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for advances lithium-ion (shuttlecock) batteries*, Electrochimica Acta 51 (2005) 1125-1129.
13. Bambang Prihandoko, "Pemanfaatan soda lime silica dalam pembuatan komposit elektrolit baterai lithium", Disertasi Fakultas Teknik Universitas Indonesia, 2007.
14. George Ting Kuo Fey, *New High Voltage cathode materials for rechargeable lithium batteries*, Active and Passive Elec, Comp, vol 18 (1995) pp 11-21.

15. Yan-jing Hao, *et al.*, *Synthesis by citric acid sol-gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery*, *Materials Chemistry and Physics*, 94 (2005) 283-387.
16. Tsutomu Ohzuku, *et al.*, *Factor affecting the capacity retention of lithium-ion cells*, *J Power Sources*, 54 (1995) 99-102.
17. Colbow, *et al.*, *Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/4}\text{O}_4$* , *Power Sources*, 26(1989) 397-402.
18. Larry Gonick, Craig Criddle, *Kartun Kimia*, KPG Gramedia, cetakan pertama, 2007.
19. C.Q. Feng, L.Li, Z.P. Guo, D.Q. Shi, R.Zeng, X.J. Zhu, *Synthesis and properties of Li-Ti-O spinel*, *Journal of Alloys and Compounds* 478 (2009) 767-770.
20. Kingo Ariyoshi, Ryoji Yamato, Tsutomu Ohzuku, *Zero-strain insertion mechanism of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for advanced lithium-ion (shuttlecock) batteries*, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 1125-1129.
21. Lawrence H. Van Vlack, *Ilmu dan teknologi bahan*, Erlangga, edisi 5 1992.
22. William D Callister, Jr, *Materials Science and Engineering an Introduction*, seventh edition, John Wiley and Sons, 2007.
23. Karyanto Herlambang, *Studi Struktur Mikro dan Densifikasi Ferit Lunak Spinel $\text{M}_{1-x}\text{Me}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ dan Garnet $[\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ hasil proses sintering*, Tugas Akhir Jurusan Teknik Pertambangan FTM-ITB, 1997.
24. Kunimitsu Kataoka *et al.*, *Single crystal growth and structure refinement of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$* , *J Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 1454-1456.
25. Kunimitsu Kataoka *et al.*, *A single-crystal study of the electrochemically Li-ion intercalated spinel-type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$* , *Solid State Ionics* 180 (2009) 631-635.
26. M. Vijayakumar *et al.*, *Lithium diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at high temperatures*, *Power Sources* 196 (2011) 2211-2220.
27. Arumugam Sivashanmugam *et al.*, *Novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Sn nano-composites as anode material for lithium ion batteries*, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 492-500.
28. Celine Widjojo, *Pembuatan dan karakterisasi LiFePO_4 /soda lime silica sebagai bahan katoda pada baterai lithium*, Tugas akhir, Institut fur Gesteinhuttenkunde RWTH Aachen Germany, 2010.
29. Evgenij Barsaukkov, J.R Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Wiley-interscience, second edition, 2005.

30. Horng-Yi Chang, Yao-Ming Wang, Chia-Hsin Lin, Syh-Yuh Cheng, *Effects of rapid on the conductivity of multiple elements doped ceria-based electrolyte*, Power Sources 196 (2011) 1704-1711.
31. N. Nallamuthu, I Prakash, N. Satyanarayana, M. Venkasterwarlu, *Electrical conductivity studies of nanocrystalline lanthanum silicate synthesized by sol-gel route*, Journal Alloys and Compounds 509 (2011) 1138-1145.
32. Claude Gabrielli, *Identification of Electrochemical processes by frequency response analysis*, Solartron technical report number 004/83, 1998.
33. G.S Godoi, D.P.F De Souza, *Influence of sintering conditions on electrical properties of 10% ZrO₂-10% Y₂O₃-CeO₂ (mol%)*, Solid State Ionics 180 (2009) 1587-1592.
34. Jingxin Li, Zhaoyin Wen, Xiaoxiong Xu, Xiujian Zhu, *Lithium-ion conduction in the anion substituted La_{2/3-x}Li_{3x-y}TiO_{3-y}F_y electrolyte with perovskite-type structure*, Solid State Ionics 176 (2005) 2269-2273.
35. J. Wolfenstine, J.L. Allen, *Electrical conductivity and charge compensation in Ta doped Li₄Ti₅O₁₂*, Power Sources 180 (2008) 582-585.
36. Allen J. Bard, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, 1980, p 352.
37. Tao Yuan, Rui Cai, Ran Ran, Yingke Zhou, Zongping Shao, *A mechanism study of synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ from TiO₂ anatase*, J. Alloys and Compounds 505 (2010) 267-373.
38. Tao Yuan, Xing Yu, Rui Cai, Yingke Zhou, Zongping Shao, *Synthesis of pristine and carbon-coated Li₄Ti₅O₁₂ and their low-temperature electrochemical performance*, Power Sources 195 (2010) 4997-5004.
39. Tao Yuan, Rui Cai, Ran Ran, Yingke Zhou, Zongping Shao, *A mechanism study of synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ from TiO₂ anatase*, Alloy and Compounds 505 (2010) 367-373.
40. Tao Yuan, Ke Wang, Rui Cai, Ran Ran, Zongping Shao, *Cellulose-assisted combustion synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ adopting anatase TiO₂ solid as raw material with high electrochemical performance*, Alloy and Compounds 477 (2009) 665-672.
41. Tao Yuan, Rui Cai, Peng Gu, Zongping Shao, *Synthesis of lithium insertion material Li₄Ti₅O₁₂ from rutile TiO₂ via surface activation*, Power Sources 195 (2010) 2883-2887.
42. Claude Bohnke, et al., *Electrochemical insertion of lithium into the ramsdellite-type oxide Li₂Ti₃O₇ : influence of the Li₂Ti₃O₇ particle size*, Solid State Electrochem (2002) 6: 403-411.
43. Xuebu Hu, Ziji Lin, Kerun Yang, Zhenghua Deng, Jishuan Suo, *Influence factors on electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂/ C anode material pyrolyzed from lithium polyacrylate*, Alloy and Compounds 506 (2010) 160-166.

44. Wu Le, *et al.*, *Effect of particle size and agglomeration of TiO₂ on synthesis and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17(2007) s117-s121.
45. Soo Ho Kim, *et al.*, *Synthesis and structural properties of lithium titanium oxide powder as-synthesized by two step calcinations process*, *Korean J. Chem. Eng.*, 26(2) (2009), 485-488.
46. Soo Ho Kim, *et al.*, *Synthesis and structural properties of lithium titanium oxide powder*, *Korean J. Chem. Eng.*, 23(6) (2006), 961-964.
47. K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, M. Gauthier, *Electrochemical study of Li₄Ti₅O₁₂ as negative electrode for Li ion polymer rechargeable batteries*, *Power Sources* 81-82 (1999) 300-305.
48. Guerfi, P. Charest, K. Kinoshita, M. Perrier, K. Zaghib, *Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium ion storage negative electrode*, *Power Sources* 126 (2004) 163-168.
49. Chien-Te Hsieh, Jia Yi Lin, *Influence of Li addition on charge/discharge behavior of spinel lithium titanate*, *J. Alloys and Compounds* 506 (2010) 231-236.
50. Wu Le, Kan Su-rong, LU Shi-gang, Zhang Xiang-jun, Jin Wei-Hua, *Effect of particle size and agglomeration of TiO₂ on synthesis and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17 (2007) s117-s121.
51. S.Y. Yin, L. Song, X.Y. Wang, M.F. Zhang, Y.X. Zhang, *Synthesis of spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode material by a modified rheological phase reaction*, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5629-5633.
52. J. Fleig, *The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances*, *Solid State Ionics* 131 (2000) 117-127.
53. Myounggu Park, Xiangchun Zhang, Myoungdo Chung, Gregory B. Less, Ann Marie Sastry, *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*, *Power Sources* 195 (2010) 7904-7929.
54. Xiaoxiong Xu, Zhaoyin Wen, Xuelin Yang, Jingchao Zhang, Zhonghua Gu, *High lithium ion conductivity glass-ceramics in Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-P₂O₅ from nanoscaled glassy powders by mechanical milling*, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2611-2615.
55. Xiaoxiong Xu, Zhaoyin Wen, Jianguo Wu, Xuelin Yang, *Preparation and electrical properties of NASICON-type structured Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ glass-ceramics by the citric acid-assisted sol-gel method*, *Solid State Ionics* 178 (2007) 29-34.
56. G.X. Wang, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, *Spinel Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ as an anode material for lithium ion batteries*, *Power Sources* 83 (1999) 156-161.
57. Gunnar A. Niklasson, Sara Malmgren, Sara Green, Jonas Backholm, *Determination of electronic structure by impedance spectroscopy*, *Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 705-709.
58. Bruno Scrosati, Jurgen Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*, *Power Sources* 195 (2010) 2419-2430.

59. M. Vijayakumar, *et al.*, *Lithium diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at high temperatures*, Power Sources 196 (2011) 2211-2220.
60. Wei-Jun Zhang, *Lithium insertion/ extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries*, Power Sources 196 (2011) 877-885.
61. Hao Ge, Ning Li, Deyu Li, Chansong Dai, Dianlong Wang, *Study on the effect of Li doping in spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) materials for lithium-ion batteries*, Electrochemistry Communications 10 (2008) 1031-1034.
62. Shahua Huang, Zhaoyin Wen, Xiujian Zhu, Zhonghua Gu, *Preparation and electrochemical performance of Ag doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$* , Electrochemistry Communications 6 (2004) 1093-1097.
63. Chunling Li, Yuantai Ma, Ying Li, Fuhui Wang, *EIS monitoring study of atmospheric corrosion under variable relative humidity*, Corrosion Science 52 (2010) 3677-3686.
64. T. Romero-Castanon, L.G. Arriaga, U. Cano-Castillo, *Impedance spectroscopy as a tool in the evaluation of MEA's*, Power Sources 118 (2003) 179-182.
65. N. Wagner, W. Schnurnberger, B. Muller and M. Lang, *Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells*, Electrochimica Acta Vol. 43, No. 24, 1998, pp. 3785-3793.
66. X.L. Zhang, Zh.H. Jiang, Zh.P. Yao, Zh.D. Wu, *Electrochemical study of growth behavior of plasma electrolytic oxidation coating on Ti6Al4V: Effects of the additive*, Corrosion Science 52 (2010) 3465-3473.
67. Kuang-Che Hsiao, Shih-Chieh Liao, Jin-Ming Chen, *Microstructure effect on the electrochemical property of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an anode material for lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta 53 (2008) 7242-7247.
68. T.Y. Li, H.Q. Wang, Z.Q. Hua, L. Dong, H.W. Zhao, Y. Wang, *Densification and grain growth of CuO-doped Pr_6O_{11} varistors*, Ceramics International 36 (2010) 1511-1516.
69. Ting-Feng Yi *et al.*, *Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010) 1236-1242.
70. A.N. Jansen *et al.*, *Development of a high-power lithium-ion battery*, Power Sources 81-82 (1999) 902-905.
71. J. Vetter, *et al.*, *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*, Power Sources 147 (2005) 269-281.
72. Shengshui Zhang, Michael S. Ding, T. Richard Jow, *Self-discharge of $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ in relation to corrosion of aluminium cathode substrates*, Power Sources 102 (2001) 16-20.
73. A. Blyr, A. Du Pasquier, G. Amatucci, J.-M. Tarascon, *Origin of self-discharge Mechanism in LiMn_2O_4 -based Li-ion Cells : A Chemical and Electrochemical Approach*, Ionics 3 1997.

74. Tsutomu Ohzuku, atsushi Ueda, Norihiro Yamamoto, Yasuobu Iwakoshi, *Factor affecting the capacity retention of lithium-ions cells*, Power Sources 54 (1995) 99-102.
75. Rachid Yazami, Yuan F Reynier, *Mechanism of self discharge in graphite-lithium-anode*, Electrochimica Acta 47 (2002) 1217-1223.
76. Gang Ning, Bala Haran, Branko N Popov, *Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates*, Power Sources 117 (2003) 160-169.
77. Doron Aurbach, Ella Zinigrad, Yaron Cohen, Hanan Teller, *A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solution*, Solid State Ionics 148 (2002) 405-416.
78. S.K. Martha, *et al.*, *A short review on surface chemical aspects of Li Batteries: A key for a good performance*, Power Sources 189 (2009) 288-296.
79. Hao Ge, Ning Li, Deyu Li, Changsong Dai, Dianlong Wang, *Electrochemical characteristics of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ discharged to 0.01 V*, Electrochemistry Communication 10 (2008) 719-722.
80. X.L. Yao, S. Xie, H.Q. Nian, C.H. Chen, *Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a reversible anode material down to 0 V*, J. Alloys and Compounds, 456 (2008) 375-379.
81. Etty Marti Wigayati, *Preparasi dan Karakterisasi Struktur Kristal $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$* , Jurnal Sain Materi, Vol.11, No.2, 2010.
82. Andreas Jossen, *Fundamentals of battery dynamics*, Power Sources 154 (2006) 530-538
83. N. Jayaprakash, Surya S. Moganty, Xiong Wen Lou, Lynden A. Archer, *Mesoporous carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spheres for fast Li^+ ion insertion/deinsertion in Lithium battery anodes*, App Nanosci 1:7-11 (2011)

Lampiran 1. Persiapan Bahan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Tabel L1.1 Berat atom dan berat molekul bahan baku

Unsur	Berat atom (gr/mol)	Senyawa	Berat molekul (g/mol)
Li	6.94	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	459.16
Ti	47.96	Li_2CO_3	73.89
O	16	TiO_2	79.90

Cara perhitungan komposisi bahan :

Perhitungan stoikiometri :



Untuk penelitian ini dibutuhkan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sebanyak 250 gram. Dengan tiap sampel variasi membutuhkan 50 gram. Dimana setiap variasi akan dibuat dalam bentuk padatan persegi berukuran $5 \times 5 \text{ cm}^2$ yang dibagi menjadi 4 bagian dengan ketebalan rata 3 mm.

Berdasarkan perhitungan berat mol dan mengikuti perbandingan stoikiometri, maka didapatkan massa untuk masing-masing bahan baku adalah sbb :

$$\frac{\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}}{\text{Li}_2\text{CO}_3} \rightarrow \frac{1 \times 459.16 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}}{2 \times 73.90 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = \frac{250 \text{grLi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}}{x \text{Li}_2\text{CO}_3} \rightarrow x \text{grLi}_2\text{CO}_3 = 80.5 \text{gr} \quad (1.1)$$

$$\frac{\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}}{\text{TiO}_2} \rightarrow \frac{1 \times 459.16 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}}{5 \times 79.90 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = \frac{250 \text{grLi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}}{x \text{TiO}_2} \rightarrow x \text{grTiO}_2 = 217.51 \text{gr} \quad (1.2)$$

Bahan baku yang akan digunakan memiliki kadar 99.9% (Merck,PA).

L1.2 Pembuatan sampel komposit

Komposisi glass dan LiTiO adalah 20:80 (wt%). Dengan rincian sebagai berikut :

LiTiO	12 gram
Glass	3 gram
	<hr/>
	15 gram

Penggerusan dilakukan dengan mortal sampai sampel halus dengan pengayakan 400 mesh. Sampel kemudian dilarutkan dalam metanol (20 ml) sehingga cukup membentuk slury dikompaksi dengan ukuran cetakan persegi 5x5 cm. Tekanan yang diberikan sebesar 70 kg/cm^2 .

L1.2 Proses quenching sampel komposit

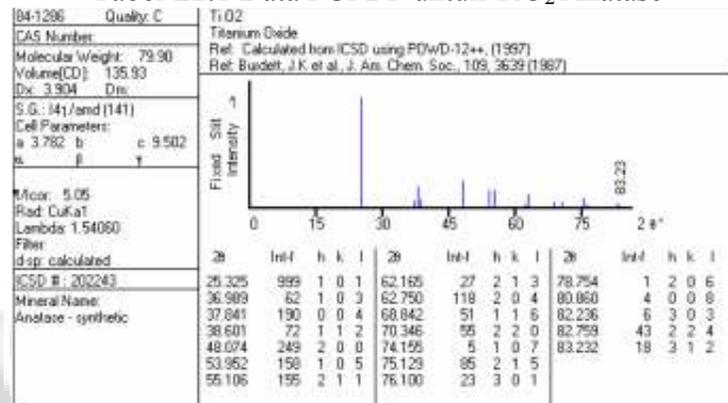
Proses pembakaran pembentukan komposit dilakukan pada furnace dengan suhu 540°C selama 2 jam. Suhu ini dipilih karena masih dibawah T_g dari bahan sodalimesilica. Sehingga diharapkan glass yang terbentuk masih tidak berfasa kristalin tetapi masih berfasa amorf. Berikutnya dilakukan pendinginan cepat, dimana sampel dari furnace diambil dan langsung dipindahkan pada kotak pendinginan khusus dengan Nitrogen cair. Aliran Nitrogen cair diatur sehingga suhu dipertahan mampu mencapai -130°C selama 30 menit.



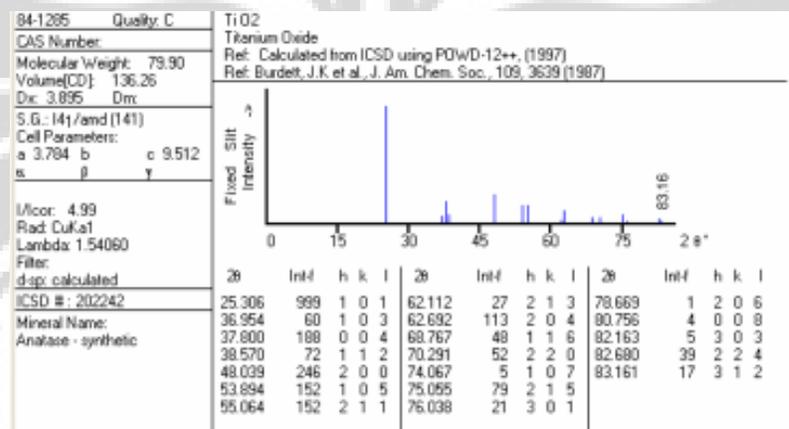
Gambar L1.1. Proses quenching dengan Nitrogen cair.

Lampiran 2. Data Referensi XRD

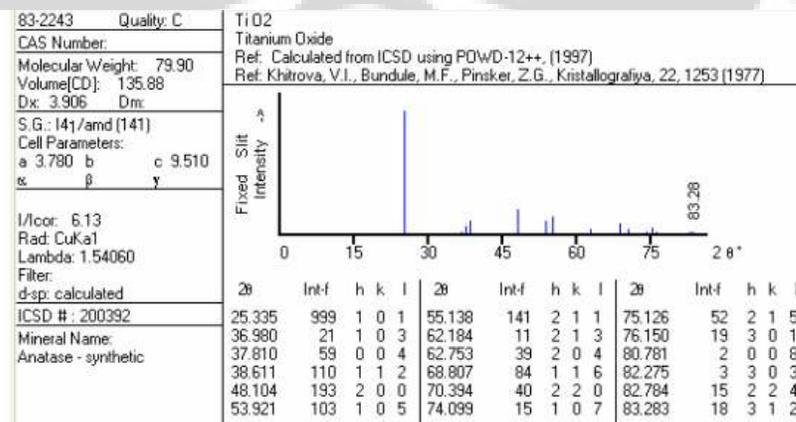
Tabel L2.1 Data PCPDF untuk TiO₂ Anatase

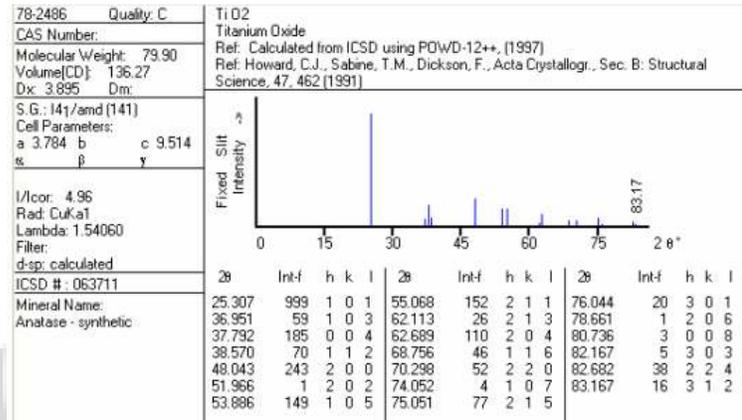
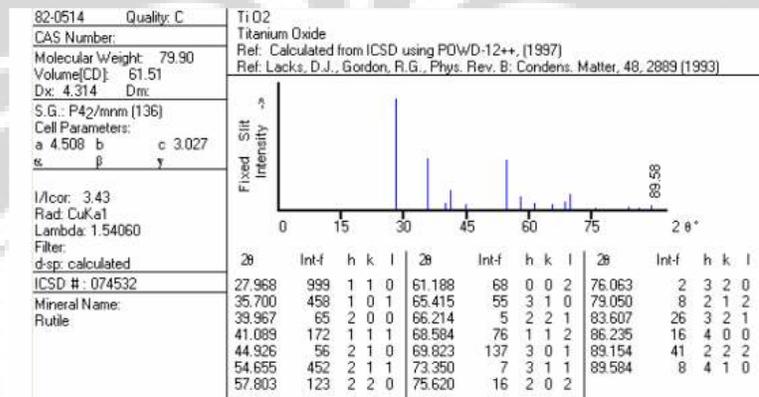
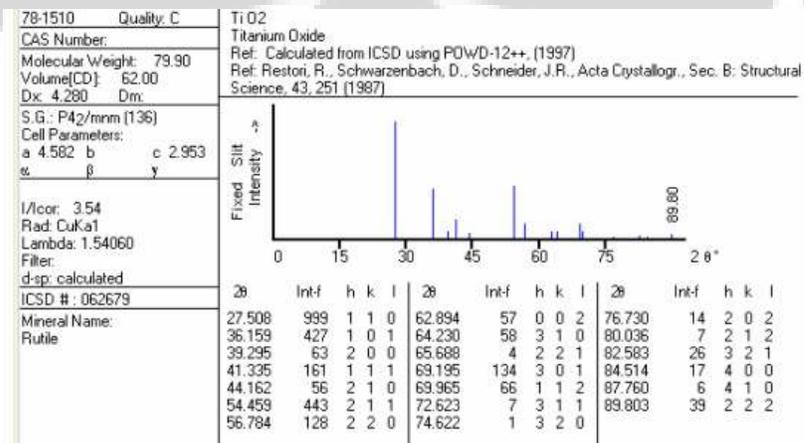


Tabel L2.2 Data PCPDF untuk TiO₂ Anatase

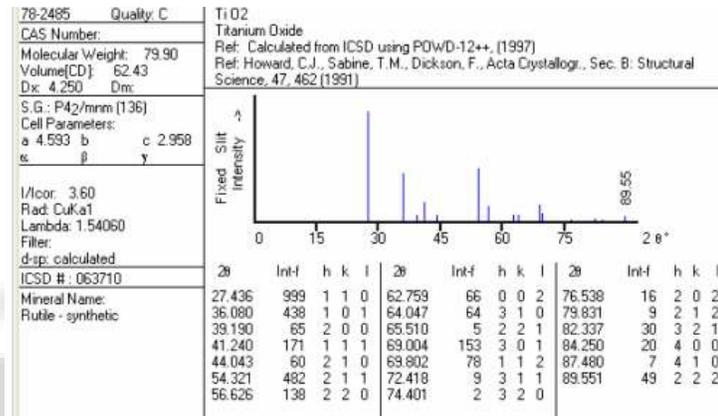


Tabel L2.3 Data PCPDF untuk TiO₂ Anatase

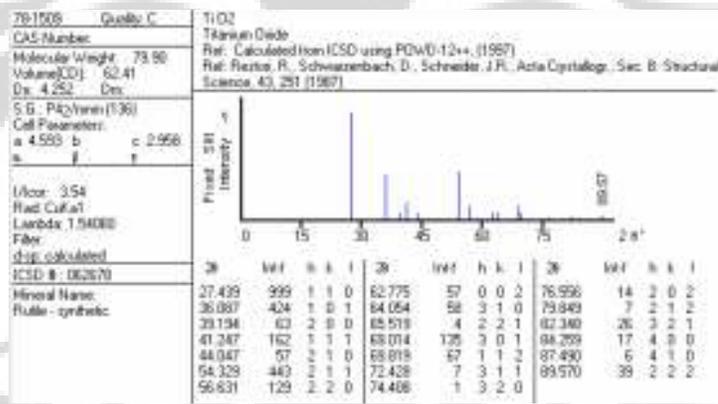


Tabel L2.4 Data PCPDF untuk TiO₂ AnataseTabel L2.5 Data PCPDF untuk TiO₂ RutileTabel L2.6 Data PCPDF untuk TiO₂ Rutile

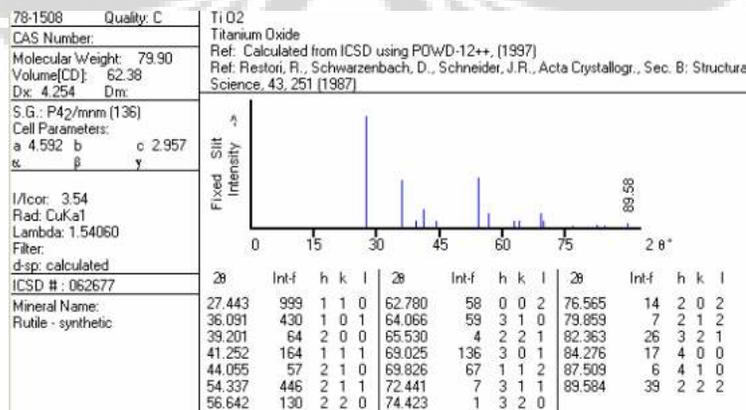
Tabel L2.7 Data PCPDF untuk TiO₂ Rutile synthetic

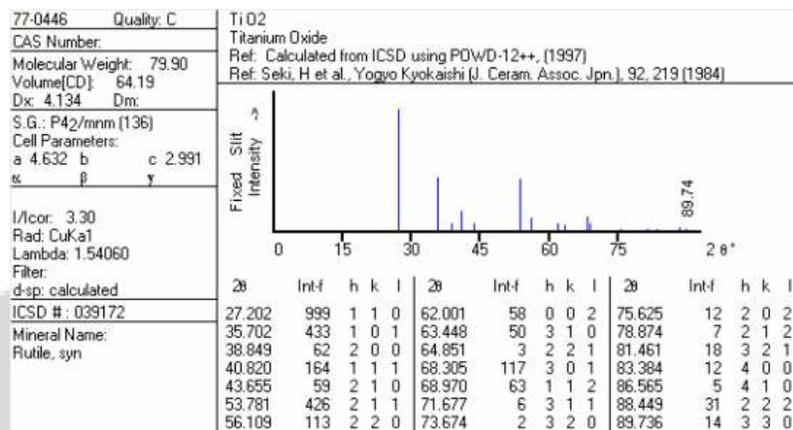
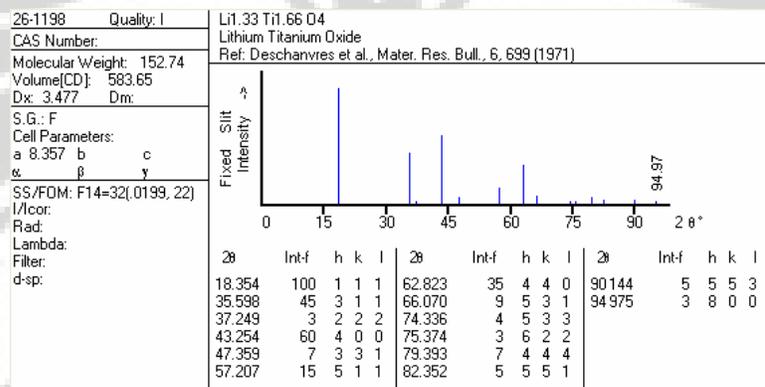
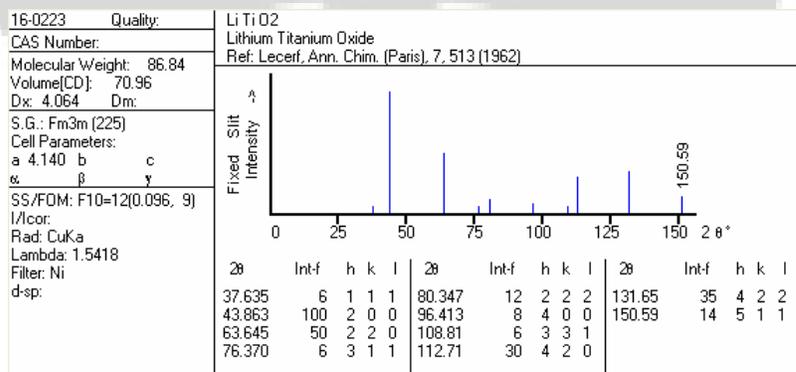


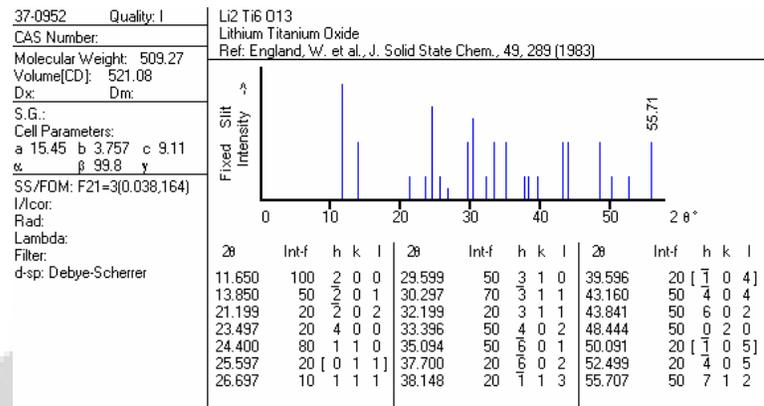
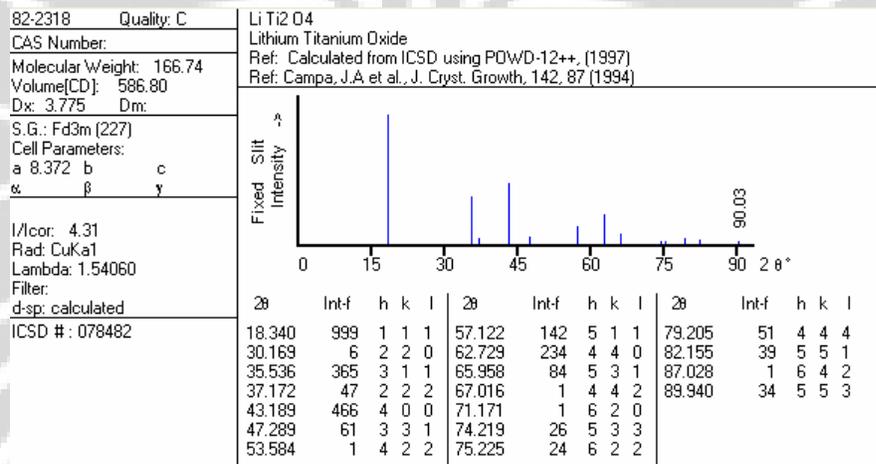
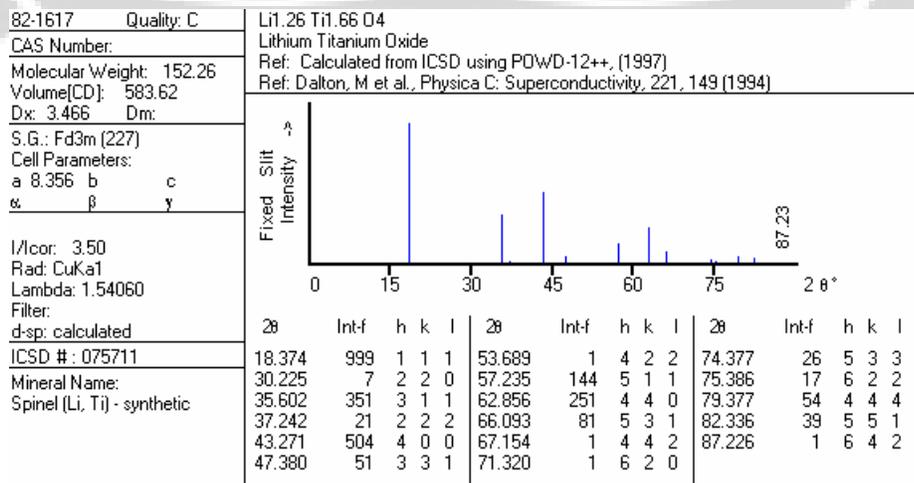
Tabel L2.8 Data PCPDF untuk TiO₂ Rutile synthetic

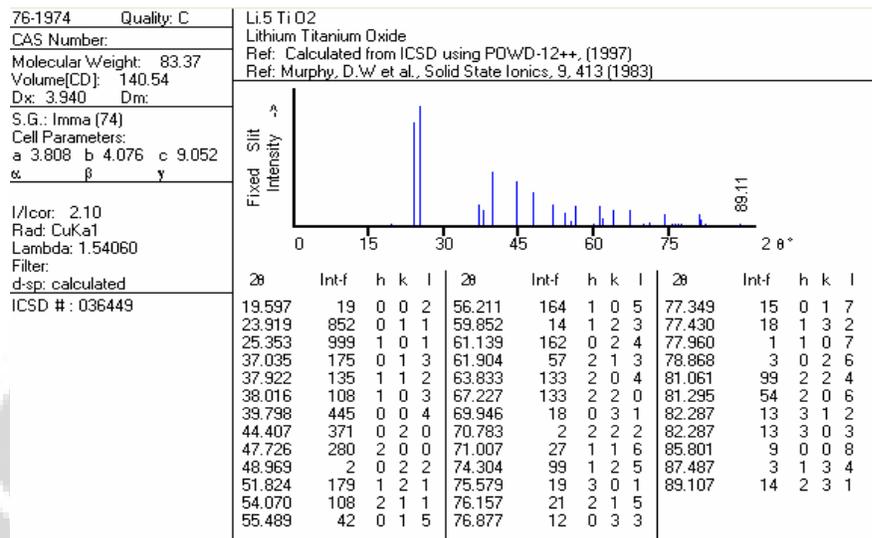
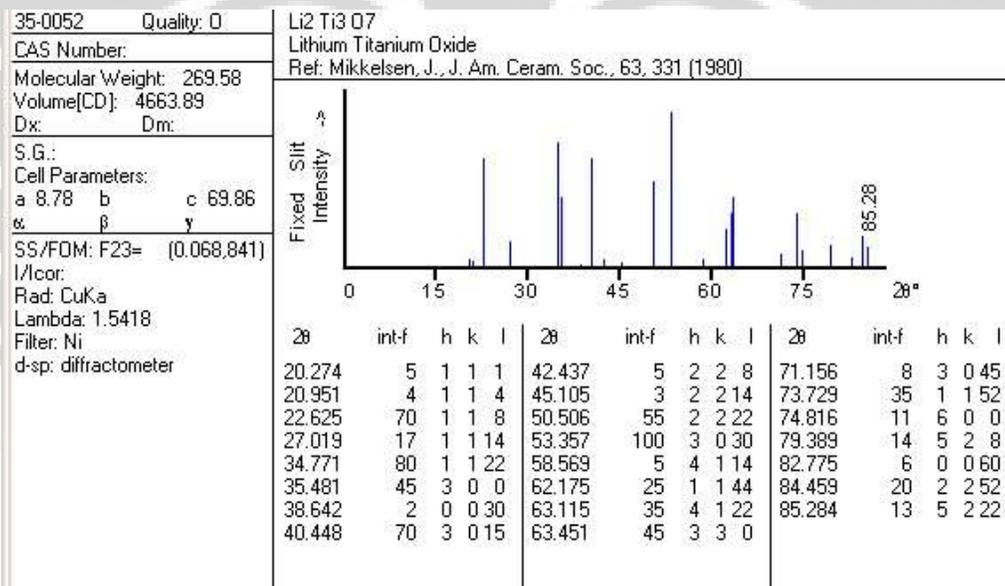


Tabel L2.9 Data PCPDF untuk TiO₂ Rutile synthetic

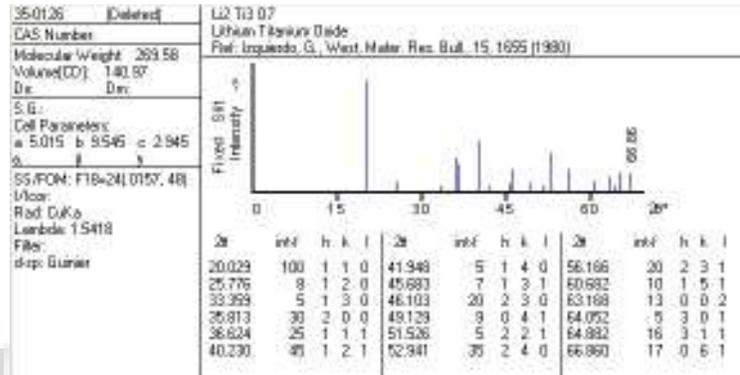


Tabel L2.10 Data PCPDF untuk TiO₂ Rutile syntheticTabel L2.11 Data PCPDF untuk Li₄Ti₅O₁₂Tabel L2.12 Data PCPDF untuk LiTiO₂

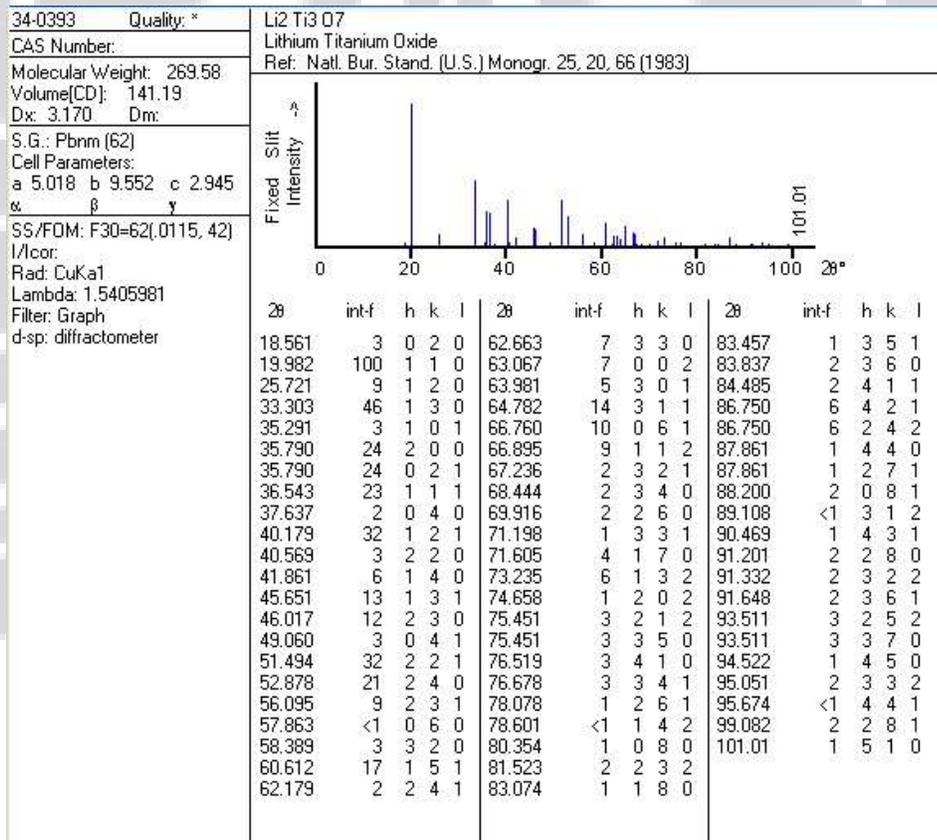
Tabel L2.13 Data PCPDF untuk $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Tabel L2.14 Data PCPDF untuk $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ Tabel L2.15 Data PCPDF untuk $\text{Li}_{1.26}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ 

Tabel L2.16 Data PCPDF untuk Li_5TiO_2 Tabel L2.17 Data PCPDF untuk $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 

Tabel L2.18 Data PCPDF untuk $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



Tabel L2.19 Data PCPDF untuk $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



Lampiran 3. Hasil analisa XRD.

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

Used wavelength : K-Alpha
 K-Alpha1 wavelength (Å) : 1,54060
 K-Alpha2 wavelength (Å) : 1,54439
 K-Alpha2/K-Alpha1 intensity ratio : 0,50000
 K-Alpha wavelength (Å) : 1,54060
 K-Beta wavelength (Å) :
 Peak search parameter set : As Measured Intensities
 Set created : 9/14/09 13:01
 Peak positions defined by : Minimum of 2nd derivative
 Minimum peak tip width (°2Theta) : 0,00
 Minimum peak tip width (°2Theta) : 1,00
 Peak base width (°2Theta) : 2,00
 Minimum significance : 0,60

Tabel L3.1 Hasil analisa XRD sampel 750°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C

750 C

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	Height [cts]
1	18.2345	4.86533	100	0.1968	185	24	952.95
2	20.126	4.41213	2.43	0.4723	10.81	23	23.19
3	25.1905	3.5354	38.76	0.1574	57.37	18	369.4
4	27.3514	3.2608	1.94	0.4723	8.62	16	18.51
5	35.4358	2.53322	38.36	0.1378	49.68	8	365.56
6	37.6597	2.38858	7.14	0.1968	13.21	7	68.04
7	38.4554	2.34097	2.32	0.2362	5.15	7	22.1
8	43.1065	2.09856	59.95	0.1574	88.72	6	571.26
9	47.2315	1.92445	5.74	0.1968	10.61	4	54.66
10	47.8802	1.89988	9.91	0.2362	22.01	4	94.47
11	53.7504	1.70543	5.91	0.2362	13.13	4	56.36

12	54.8705	1.67324	5.72	0.1968	10.59	5	54.53
13	57.066	1.61397	15.28	0.1181	16.96	5	145.64
14	62.6889	1.48205	29.76	0.1181	33.03	5	283.6
15	63.3759	1.46763	4.4	0.2362	9.76	5	41.9
16	65.8877	1.41764	8.64	0.1181	9.59	6	82.32
17	68.5889	1.36825	1.7	0.3936	6.29	6	16.19
18	70.1336	1.34185	1.71	0.2362	3.8	6	16.29
19	74.1577	1.27869	3.29	0.1181	3.65	6	31.37
20	74.9098	1.2677	2.75	0.3149	8.14	6	26.2
21	79.1575	1.209	6.84	0.12	10.43	12	65.2

800 C

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	Height [cts]
1	18.3124	4.8448	100	0.1771	203.61	21	1165.33
2	25.2355	3.5292	3.81	0.1968	8.61	15	44.35
3	27.3851	3.25685	5.95	0.1574	10.77	14	69.33
4	35.505	2.52844	48.39	0.1378	76.63	10	563.88
5	37.2045	2.41676	2.24	0.1968	5.08	9	26.14
6	41.1819	2.19207	1.27	0.2362	3.46	7	14.85
7	43.1513	2.09648	70.42	0.1378	111.52	6	820.66
8	47.2575	1.92345	6.71	0.1968	15.18	5	78.18
9	54.2028	1.69226	3.2	0.1181	4.34	5	37.27
10	57.0729	1.61379	18.78	0.1574	33.98	5	218.82
11	62.6885	1.48206	34.43	0.0984	38.95	5	401.24
12	65.937	1.4167	12.03	0.1181	16.33	5	140.18
13	68.9746	1.36154	0.81	0.551	5.12	4	9.42
14	74.1957	1.27812	4.21	0.1181	5.72	4	49.08
15	75.2624	1.26264	1.88	0.2362	5.1	5	21.89
16	79.1861	1.20863	7.09	0.144	15.86	7	82.62

850 C

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	Height [cts]
1	18.6091	4.76821	100	0.2165	204.71	23	958.61
2	27.6612	3.22497	6.43	0.1968	11.97	13	61.66
3	35.7965	2.50852	44.21	0.1968	82.28	10	423.83
4	37.4056	2.40423	2.18	0.2362	4.87	9	20.9
5	43.4246	2.08392	67.39	0.1968	125.41	7	646
6	47.5148	1.91364	6.99	0.2362	15.61	6	66.99
7	54.5165	1.68326	3.14	0.2362	7.01	6	30.1
8	57.3176	1.60748	18.08	0.1378	23.56	6	173.34
9	62.9353	1.47684	32.97	0.1378	42.95	6	316.05
10	66.1728	1.41222	11.56	0.1574	17.21	5	110.81
11	74.4857	1.27387	2.99	0.3149	8.9	6	28.65
12	75.499	1.25927	2.27	0.2362	5.08	6.45	21.79
13	79.4327	1.2065	6.49	0.1574	9.67	9	62.24
14	79.699	1.20214	3.96	0.144	7.29	9	37.95

900 C

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	Height [cts]
1	18.1583	4.88556	100	0.1181	209.15	28	1795.62
2	27.2396	3.27392	2.75	0.1181	5.76	20	49.45
3	35.3773	2.53727	36.92	0.1574	102.95	13	662.89
4	37.0311	2.42768	1.5	0.1574	4.17	12	26.85
5	43.0276	2.10222	52.48	0.1968	182.94	9	942.33
6	47.1525	1.92749	4.13	0.2362	17.26	7	74.1
7	54.0619	1.69634	1.57	0.1181	3.29	7	28.25
8	56.9603	1.61672	14.57	0.0984	25.39	7	261.59
9	62.5821	1.48433	25.78	0.0984	44.93	6	462.86
10	65.8746	1.41789	5.79	0.3149	32.31	5	104.03
11	74.0796	1.27984	2.58	0.1181	5.4	5	46.34
12	75.1304	1.26453	1.54	0.2362	6.46	5	27.73
13	79.078	1.21001	5.55	0.144	19.15	6	99.72

950 C

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	Height [cts]
1	18.2544	4.86007	100	0.1181	180.15	27	1546.64
2	20.1923	4.3978	2.73	0.3149	13.12	25	42.23
3	35.4536	2.53199	33.9	0.1181	61.08	12	524.35
4	35.8308	2.5062	6.59	0.1574	15.83	12	101.91
5	37.1459	2.42043	1.32	0.2362	4.74	11	20.37
6	43.1204	2.09791	45.89	0.1574	110.22	8	709.69
7	43.4689	2.0819	17.2	0.1574	41.32	8	266.08
8	47.2268	1.92463	4.23	0.0984	6.36	6	65.49
9	57.0488	1.61442	12.75	0.1181	22.97	4	197.22
10	62.6704	1.48245	23.17	0.1181	41.74	5	358.36
11	63.3224	1.46874	5.62	0.3149	26.99	5	86.89
12	65.8962	1.41748	6.59	0.1181	11.87	5	101.89
13	66.675	1.4028	1.77	0.2362	6.38	4	27.37
14	74.2281	1.27765	1.35	0.2362	4.86	5	20.88
15	75.1431	1.26435	1.35	0.3149	6.49	6	20.9
16	79.2519	1.2078	1.54	0.384	12.21	15	23.84

Tabel L3.2 Hasil analisa XRD sampel variasi 1, 4 , 8 jam

1 jam 850
C

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	Height [cts]
1	10.762	8.22083	1.25	1.8893	15.68	33	8.42
2	18.0851	4.90519	100	0.1771	117.32	18	671.5
3	19.9385	4.45321	10.47	0.2362	16.38	19	70.32
1	25.0174	3.55947	4.49	0.1574	4.69	11	30.19

2	27.203	3.27825	5.08	0.2362	7.94	7	34.1
3	30.0496	2.97387	1.43	0.4723	4.46	6	9.57
4	35.3499	2.53918	29.2	0.1378	26.65	6	196.08
5	35.7523	2.51152	19.87	0.1968	25.9	5	133.4
6	37.1558	2.41981	1.47	0.7872	7.64	5	9.84
7	41.0656	2.19801	1.09	0.4723	3.43	4	7.37
8	43.0381	2.10173	46.01	0.1181	35.99	3	308.97
9	43.4378	2.08331	59.91	0.2362	93.72	3	402.3
10	47.0781	1.93037	4.93	0.1574	5.14	2	33.09
11	47.5028	1.91409	4.38	0.1574	4.57	2	29.4
12	54.0754	1.69595	2.6	0.3149	5.43	2	17.48
13	55.0961	1.66692	1.32	0.6298	5.52	2	8.88
14	56.9368	1.61733	11.94	0.0984	7.79	3	80.21
15	57.505	1.60269	6.23	0.2362	9.75	3	41.86
16	62.5736	1.48451	20.09	0.2755	36.66	2	134.9
17	63.2505	1.47024	23.35	0.0984	15.22	2	156.8
18	65.8121	1.41909	7.42	0.1574	7.74	1	49.83
19	66.5229	1.40564	5.31	0.2755	9.7	1	35.69
20	68.8425	1.36383	1.11	0.4723	3.47	1	7.45
21	74.095	1.27961	2.28	0.3936	5.95	1	15.32
22	74.9072	1.26774	2.62	0.4723	8.21	2	17.62
23	76.0294	1.2518	1.53	0.3149	3.19	2	10.28
24	79.0947	1.2098	0.83	0.144	1.07	30	5.58

4 jam

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	Height [cts]
1	18.2323	4.8659	100	0.1968	194.53	19	1002.02
2	20.0641	4.42561	8.8	0.1574	13.69	17	88.17
3	23.9909	3.70939	5.94	0.1181	6.93	14	59.49
4	35.3981	2.53584	30.35	0.1181	35.42	4	304.07
5	35.7566	2.51122	18.56	0.1181	21.67	4	186.02
6	37.1815	2.4182	1.01	0.4723	4.7	4	10.1
7	43.0669	2.10039	43.5	0.1181	50.77	3	435.89
8	43.4231	2.08398	48.24	0.1574	75.07	3	483.37
9	47.1455	1.92776	4.01	0.1574	6.24	3	40.18
10	47.5727	1.91144	3.37	0.2362	7.86	3	33.73
11	55.2201	1.66347	1.15	0.3149	3.57	3	11.5
12	56.9987	1.61572	13.5	0.0984	13.13	3	135.25
13	57.4634	1.60375	5.26	0.1574	8.19	3	52.73
14	62.6647	1.48257	16.19	0.2362	37.8	3	162.26
15	63.316	1.46888	15.14	0.0984	14.73	3	151.73
16	65.8777	1.41783	6.93	0.0984	6.74	3	69.42
17	66.5586	1.40497	3.98	0.1968	7.73	3	39.84
18	74.2231	1.27772	1.28	0.3936	4.98	1	12.83
19	75.0752	1.26532	1.76	0.3149	5.47	1	17.61
20	76.02	1.25193	1.13	0.3149	3.5	0	11.28

21	79.1247	1.20942	0.62	0.144	1.2	37.73	6.23
----	---------	---------	------	-------	-----	-------	------

8 Jam

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr. [cts]	Height [cts]
1	18.2063	4.8728	100	0.1968	184.01	18	947.87
2	20.0946	4.41896	8.16	0.1574	12.02	16	77.37
3	35.4382	2.53306	31.68	0.1574	46.64	6	300.33
4	35.7866	2.50919	16.76	0.1378	21.59	6	158.89
5	37.2126	2.41625	0.95	0.4723	4.19	6	8.99
6	43.0813	2.09972	44.62	0.0984	41.05	4	422.91
7	43.4495	2.08278	42.58	0.0984	39.18	4	403.63
8	47.189	1.92609	4.85	0.1181	5.36	4	45.98
9	47.5889	1.91083	4.14	0.1574	6.09	3	39.2
10	55.2718	1.66203	0.9	0.6298	5.31	3	8.55
11	57.0423	1.61459	12.4	0.1181	13.69	3	117.54
12	57.5503	1.60154	5.03	0.1574	7.41	3	47.72
13	62.6384	1.48313	22.06	0.1181	24.35	3	209.07
14	63.3733	1.46769	13.18	0.3149	38.81	2	124.94
15	65.8573	1.41822	6.31	0.1181	6.97	2	59.81
16	66.5622	1.4049	4.24	0.1574	6.23	2	40.15
17	74.158	1.27868	2.55	0.1181	2.81	2	24.13
18	75.1026	1.26493	1.83	0.3149	5.38	3	17.33
19	75.9995	1.25222	0.97	0.3936	3.56	3	9.16
20	79.1456	1.20915	2.08	0.144	3.78	25.78	19.7

550 C

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr. [cts]	Height [cts]
1	10.6285	8.32383	1.34	1.2595	10.33	32	8.31
2	18.2956	4.84921	65.49	0.1968	78.6	16	404.88
3	20.0955	4.41876	11.99	0.1968	14.39	15	74.1
4	21.126	4.2055	6.95	0.2362	10.01	14	42.95
5	23.417	3.79898	2.64	0.4723	7.61	13	16.32
6	25.151	3.54087	100	0.1574	96.02	12	618.25
7	27.3122	3.26538	2.75	0.2362	3.96	11	16.98
8	30.46	2.93473	6.75	0.1574	6.48	9	41.74
9	31.6115	2.8304	11.23	0.1181	8.09	8	69.44
10	33.9318	2.64198	1.58	0.1968	1.89	7	9.75
11	35.862	2.50409	18.74	0.0984	11.24	5	115.85
12	36.8151	2.44142	10.21	0.0984	6.13	5	63.11
13	37.6563	2.38879	21.9	0.1378	18.4	4	135.38
14	38.3787	2.34548	6.01	0.2362	8.66	4	37.19
15	39.3806	2.28808	1.57	0.2362	2.26	3	9.7
16	43.542	2.07857	46.13	0.2755	77.52	3	285.22
17	45.8569	1.97889	0.83	0.2362	1.19	3	5.11
18	47.8678	1.90034	29.92	0.2362	43.1	3	185
19	53.7079	1.70668	14.78	0.2755	24.83	3	91.36

20	54.8655	1.67338	15.16	0.2362	21.84	3	93.73
21	57.5701	1.60103	5.55	0.3149	10.65	3	34.29
22	62.4886	1.48632	14.44	0.1181	10.4	3	89.28
23	63.4188	1.46674	16.98	0.3149	32.61	2	104.98
24	66.6894	1.40253	3.83	0.4723	11.04	2	23.7
25	68.5671	1.36864	5.45	0.1181	3.92	2	33.69
26	70.0752	1.34283	6.91	0.1181	4.98	2	42.74
27	74.8482	1.26754	10.04	0.12	9.93	3	62.07
28	75.8955	1.25264	2.46	0.48	9.73	4	15.21

Tabel L3.3 : Data perbandingan XRD sample dengan referensi LTO($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), TiO_2 (anatase,rutile)

750 C			Ref LTO		TiO2 anatase		TiO2 rutile	
No.	Pos. [°2Th.]	Int. [%]	[°2Th.]	Int	[°2Th.]	Int	[°2Th.]	Int
1	18.2345	100	18.331	100				
2	20.126	2.43						
3	25.1905	38.76			25.306	100		
4	27.3514	1.94					27.439	100
5	35.4358	38.36	35.572	45				
6	37.6597	7.14	37.213	2				
7	38.4554	2.32			38.57	7.2		
8	43.1065	59.95	43.243	62				
9	47.2315	5.74	47.353	6				
10	47.8802	9.91						
11	53.7504	5.91						
12	54.8705	5.72						
13	57.066	15.28	57.215	20				
14	62.6889	29.76	62.835	33				
15	63.3759	4.4						
16	65.8877	8.64	66.075	11				
17	68.5889	1.7			68.767	4.8		
18	70.1336	1.71			69.965	6.6		
19	74.1577	3.29	74.346	4				
20	74.9098	2.75	75.365	2				
21	79.1575	6.84	79.347	7				

800 C			Ref LTO		TiO2 anatase		TiO2 rutile	
No.	Pos. [°2Th.]	Int. [%]	[°2Th.]	Int	[°2Th.]	Int	[°2Th.]	Int
1	18.3124	100	18.331	100				
2	25.2355	3.81			25.306	100		
3	27.3851	5.95					27.439	100
4	35.505	48.39	35.572	45				
5	37.2045	2.24	37.213	2				
6	41.1819	1.27						
7	43.1513	70.42	43.243	62				

3	35.4536	33.90	35.572	45		
4	35.8308	6.59			35.79	24
5	37.1459	1.32	37.213	2		
6	43.1204	45.89	43.243	62		
7	43.4689	17.20				
8	47.2268	4.23	47.353	6		
9	57.0488	12.75	57.215	20		
10	62.6704	23.17	62.835	33		
11	63.3224	5.62			63.268	45
12	65.8962	6.59	66.075	11		
13	66.675	1.77			66.76	14
14	74.2281	1.35	74.346	4		
15	75.1431	1.35	75.365	2		
16	79.2519	1.54	79.347	7		

Tabel L3.4 : Data perbandingan XRD sample variasi waktu dengan referensi LTO($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), TiO_2 (rutile)

850 °C 1 jam			Ref LTO		TiO2 Rutile		Li2Ti3O7	
No.	[°2Th.]	Int. [%]	[° 2Th.]	Int. [%]	[°2Th.]	Int. [%]	[°2Th.]	Int. [%]
1	10.762	1.25						
2	18.0851	100	18.331	100				
3	19.9385	10.47					19.982	100
4	25.0174	4.49			25.306	100		
5	27.203	5.08			27.439	100		
6	30.0496	1.43						
7	35.3499	29.2	35.372	45				
8	35.7523	19.87					35.79	24
9	37.1558	1.47	37.213	2				
10	41.0656	1.09			41.089	17.2		
11	43.0381	46.01	43.243	62				
12	43.4378	59.91						
13	47.0781	4.93						
14	47.5028	4.38	47.353	6				
15	54.0754	2.6			54.459	44.3		
16	55.0961	1.32					55.095	21
17	56.9368	11.94						
18	57.505	6.23	57.215	20				
19	62.5736	20.09	62.835	33				
20	63.2505	23.35						
21	65.8121	7.42						
22	66.5229	5.31	66.075	11				
23	68.8425	1.11					68.895	10
24	74.095	2.28	74.346	4				
25	74.9072	2.62	75.365	2				
26	76.0294	1.53			76.063	0.2		

27	79.0947	0.83	79.347	7				
----	---------	------	--------	---	--	--	--	--

850 °C 4 jam			Ref LTO		TiO2 Rutile		Li2Ti3O7	
No.	[°2Th.]	Int. [%]	[° 2Th.]	Int. [%]	[°2Th.]	Int. [%]	[°2Th.]	Int. [%]
1	18.2323	100	18.331	100				
2	20.0641	8.8					19.982	100
3	23.9909	5.94						
4	35.3981	30.35	35.572	45				
5	35.7566	18.56					35.79	24
6	37.1815	1.01	37.213	2				
7	43.0669	43.5						
8	43.4231	48.24	43.243	62				
9	47.1455	4.01	47.353	6				
10	47.5727	3.37						
11	55.2201	1.15					55.095	21
12	56.9987	13.5	57.215	20				
13	57.4634	5.26						
14	62.6647	16.19	62.835	33				
15	63.316	15.14						
16	65.8777	6.93	66.075	11				
17	66.5586	3.98					66.76	14
18	74.2231	1.28	74.346	4				
19	75.0752	1.76	75.365	2				
20	76.02	1.13						
21	79.1247	0.62	79.347	7				

850 °C 8 jam			Ref LTO		TiO2 Rutile		Li2Ti3O7	
No.	[°2Th.]	Int. [%]	[° 2Th.]	Int. [%]	[° 2Th.]	Int. [%]	[°2Th.]	Int. [%]
1	18.2063	100	18.331	100				
2	20.0946	8.16					19.982	100
3	35.4382	31.68	35.572	45				
4	35.7866	16.76					35.79	24
5	37.2126	0.95	37.213	2				
6	43.0813	44.62						
7	43.4495	42.58	43.243	62				
8	47.189	4.85						
9	47.5889	4.14	47.353	6				
10	55.2718	0.9					55.095	21
11	57.0423	12.4	57.215	20				
12	57.5503	5.03						
13	62.6384	22.06	62.835	33				
14	63.3733	13.18						
15	65.8573	6.31	66.075	11				
16	66.622	4.24					66.76	14
17	74.158	2.55	74.346	4				

18	75.1026	1.83	75.365	2				
19	75.9995	0.97						
20	79.1456	2.08	79.347	7				

550 °C 8 jam			Ref LTO		TiO2 anatase		TiO2 rutile	
	Pos. [°2Th.]	Rel. Int. [%]	[° 2Th.]	Int. [%]	[°2Th.]	Int	[°2Th.]	Int
1	10.6285	1.34						
2	18.2956	65.49	18.331	100				
3	20.0955	11.99						
4	21.126	6.95						
5	23.417	2.64						
6	25.151	100			25.306	100		
7	27.3122	2.75					27.439	100
8	30.46	6.75						
9	31.6115	11.23						
10	33.9318	1.58						
11	35.862	18.74	35.572	45				
12	36.8151	10.21						
13	37.6563	21.9	37.213	2				
14	38.3787	6.01			38.57	7.2		
15	39.3806	1.57						
16	43.542	46.13	43.243	62				
17	45.8569	0.83						
18	47.8678	29.92	47.353	6				
19	53.7079	14.78						
20	54.8655	15.16						
21	57.5701	5.55	57.215	20				
22	62.4886	14.44	62.835	33				
23	63.4188	16.98						
24	66.6894	3.83	66.575	11				
25	68.5671	5.45			68.767	4.8		
26	70.0752	6.91			69.965	6.6		
27	74.8482	10.04	74.346	4				
28	75.8955	2.46	75.365	2				

Perhitungan lattice dimension dengan metoda Williamson-Hall. Untuk Sampel suhu 850°C / 2 jam.

Dari data peak search, diambil data FWHM dengan posisi 2 theta, kemudian dilakukan perhitungan sederhana berdasarkan persamaan Williamson-Hall :

$$B \cos \theta = \frac{K\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin \theta$$

Kemudian dibuat grafik linear $y = a + bx$, konstanta a dan b akan memberikan hasil besaran parameter kisi kristal $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

**** 850°C/ 2 jam ****

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	Height [cts]
1	18.6091	4.76821	100	0.2165	204.71	23	958.61
2	27.6612	3.22497	6.43	0.1968	11.97	13	61.66
3	35.7965	2.50852	44.21	0.1968	82.28	10	423.83
4	37.4056	2.40423	2.18	0.2362	4.87	9	20.9
5	43.4246	2.08392	67.39	0.1968	125.41	7	646
6	47.5148	1.91364	6.99	0.2362	15.61	6	66.99
7	54.5165	1.68326	3.14	0.2362	7.01	6	30.1
8	57.3176	1.60748	18.08	0.1378	23.56	6	173.34
9	62.9353	1.47684	32.97	0.1378	42.95	6	316.05
10	66.1728	1.41222	11.56	0.1574	17.21	5	110.81
11	74.4857	1.27387	2.99	0.3149	8.9	6	28.65
12	75.499	1.25927	2.27	0.2362	5.08	6.45	21.79
13	79.4327	1.2065	6.49	0.1574	9.67	9	62.24
14	79.699	1.20214	3.96	0.144	7.29	9	37.95
	B (rad)	B cos θ	K	lambda	4 sin θ		
1	0.32479	0.307809	0.9	1.5406	1.276439		
2	0.482779	0.427601	0.9	1.5406	1.856969		
3	0.624767	0.506748	0.9	1.5406	2.339633		
4	0.652851	0.518596	0.9	1.5406	2.429814		
5	0.757902	0.550449	0.9	1.5406	2.749598		
6	0.82929	0.560102	0.9	1.5406	2.949807		
7	0.951492	0.552311	0.9	1.5406	3.257131		
8	1.000381	0.540187	0.9	1.5406	3.366707		
9	1.098428	0.499781	0.9	1.5406	3.561973		
10	1.154933	0.466569	0.9	1.5406	3.659072		
11	1.300021	0.347728	0.9	1.5406	3.854255		
12	1.317706	0.32995	0.9	1.5406	3.872573		
13	1.386362	0.254245	0.9	1.5406	3.932161		
14	1.39101	0.24874	0.9	1.5406	3.935528		

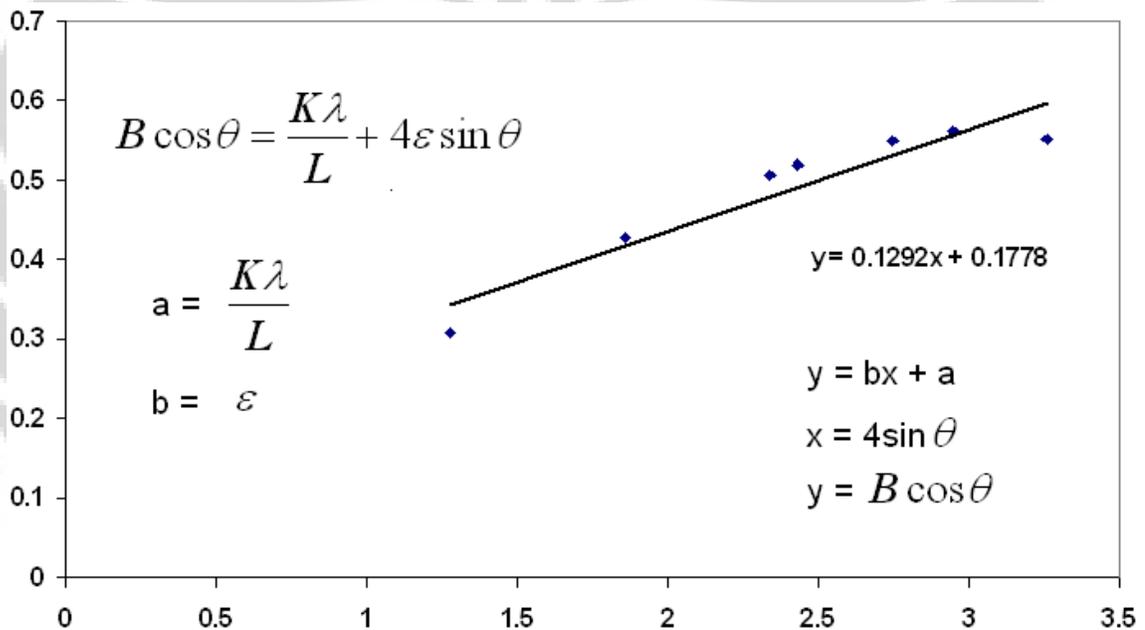
Dengan persamaan :

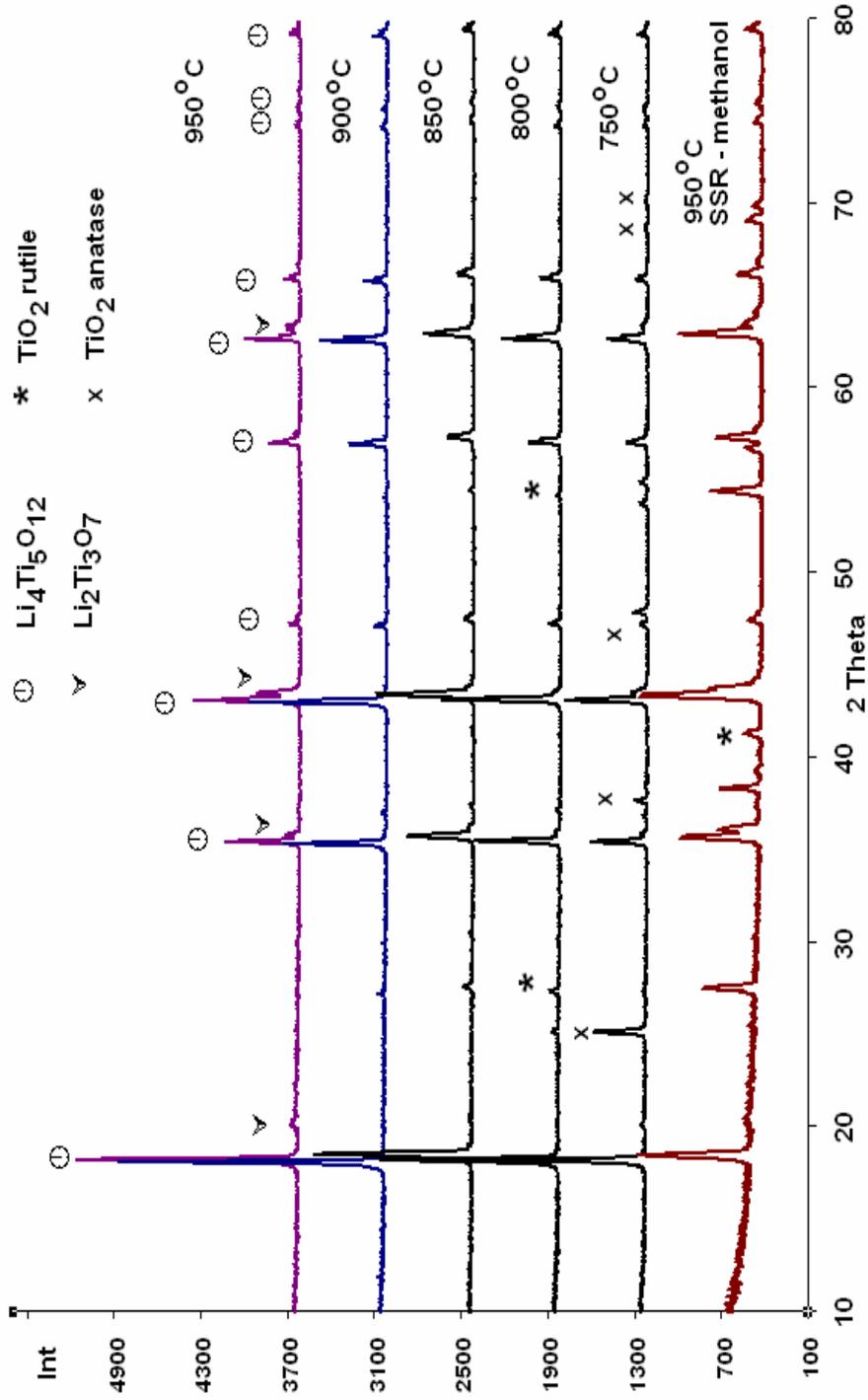
$$L = \frac{K\lambda}{a} \text{ \AA}$$

dimana : $K = 0.95$
 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$
 $a = 0.1778 \leftarrow \text{ dari grafik :}$

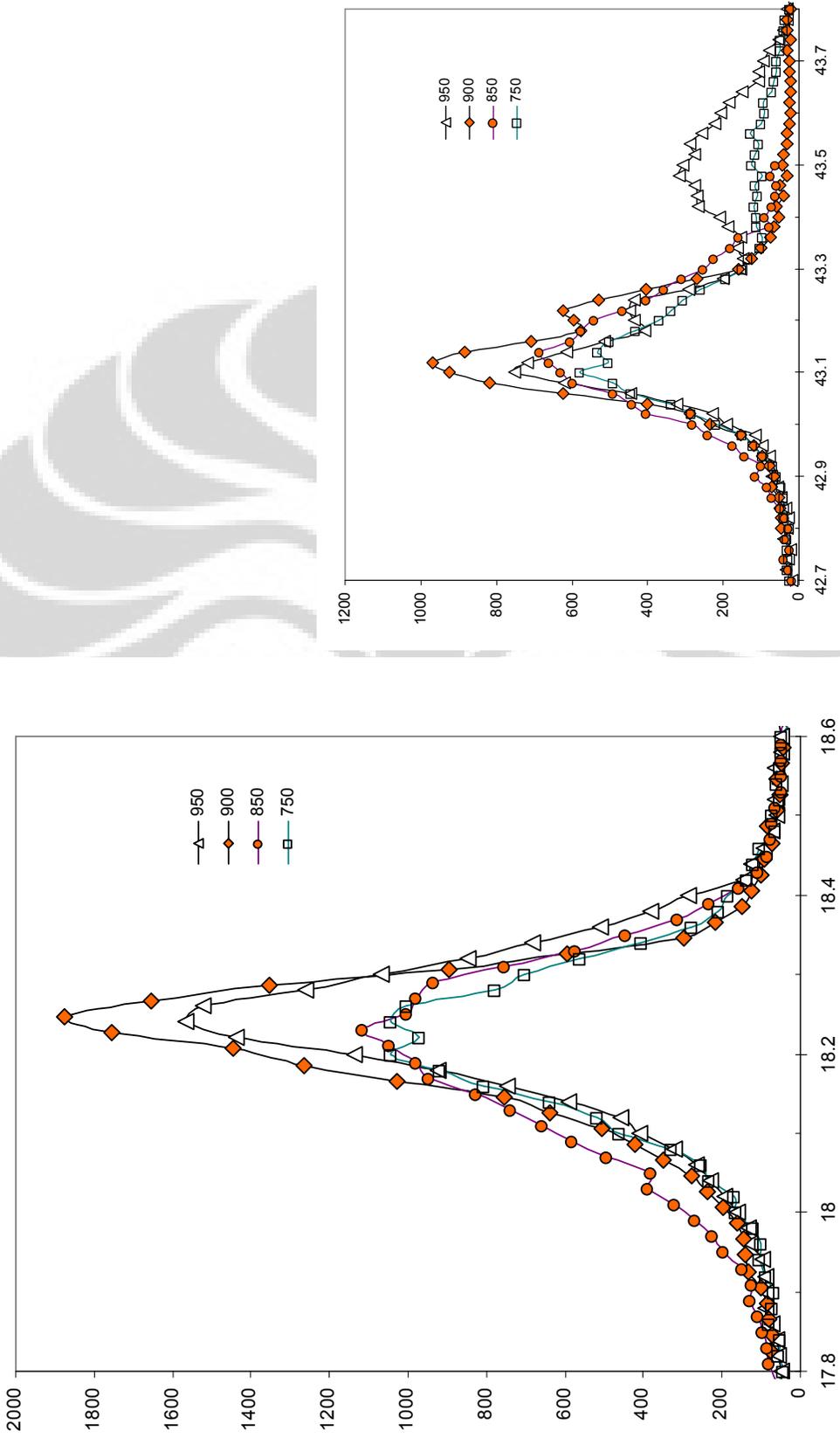
$$B \cos \theta = \frac{K\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin \theta$$

Maka didapatkan : $L = 8.231552 \text{ \AA}$

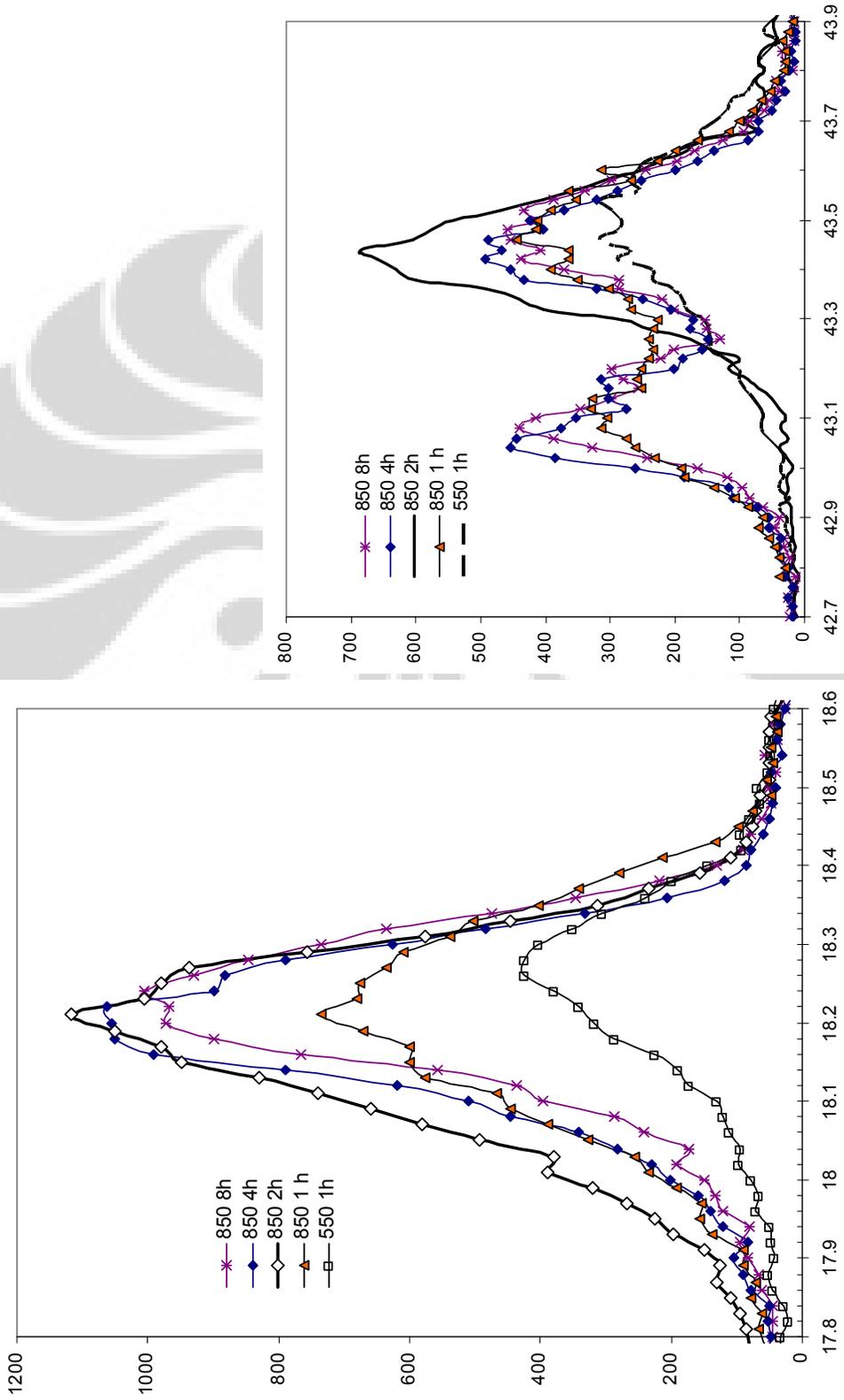




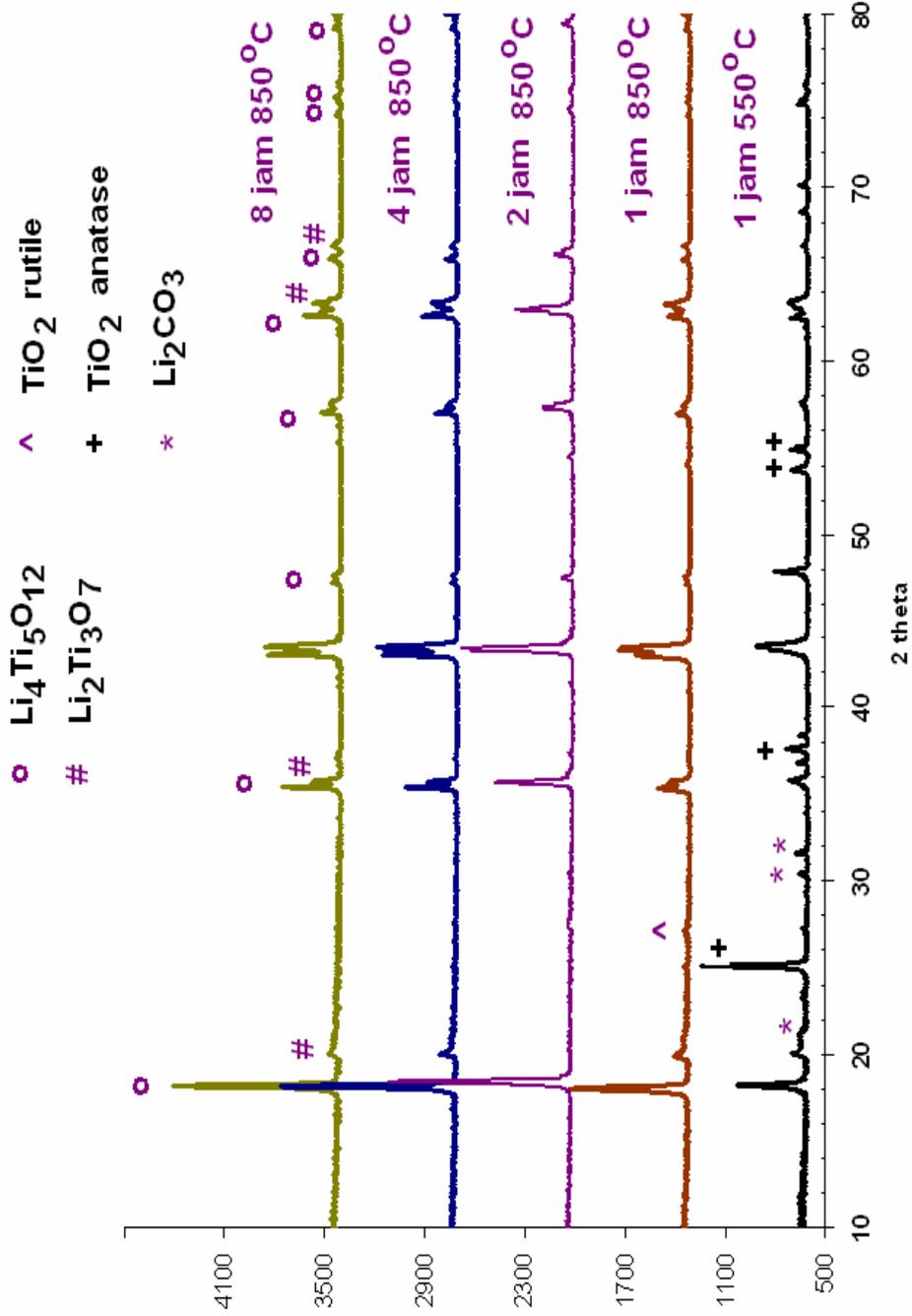
Gambar L3.1. XRD Gabungan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan variasi suhu sinter. Pada kurva paling bawah menunjukkan XRD variasi 950°C dengan preparasi serbuk $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ digerus dengan mortar, namun tanpa penambahan methanol.



Gambar L3.2. Pengamatan XRD pada puncak utama variasi suhu sinter, pada sudut theta 18.3° dan puncak 43.1°.

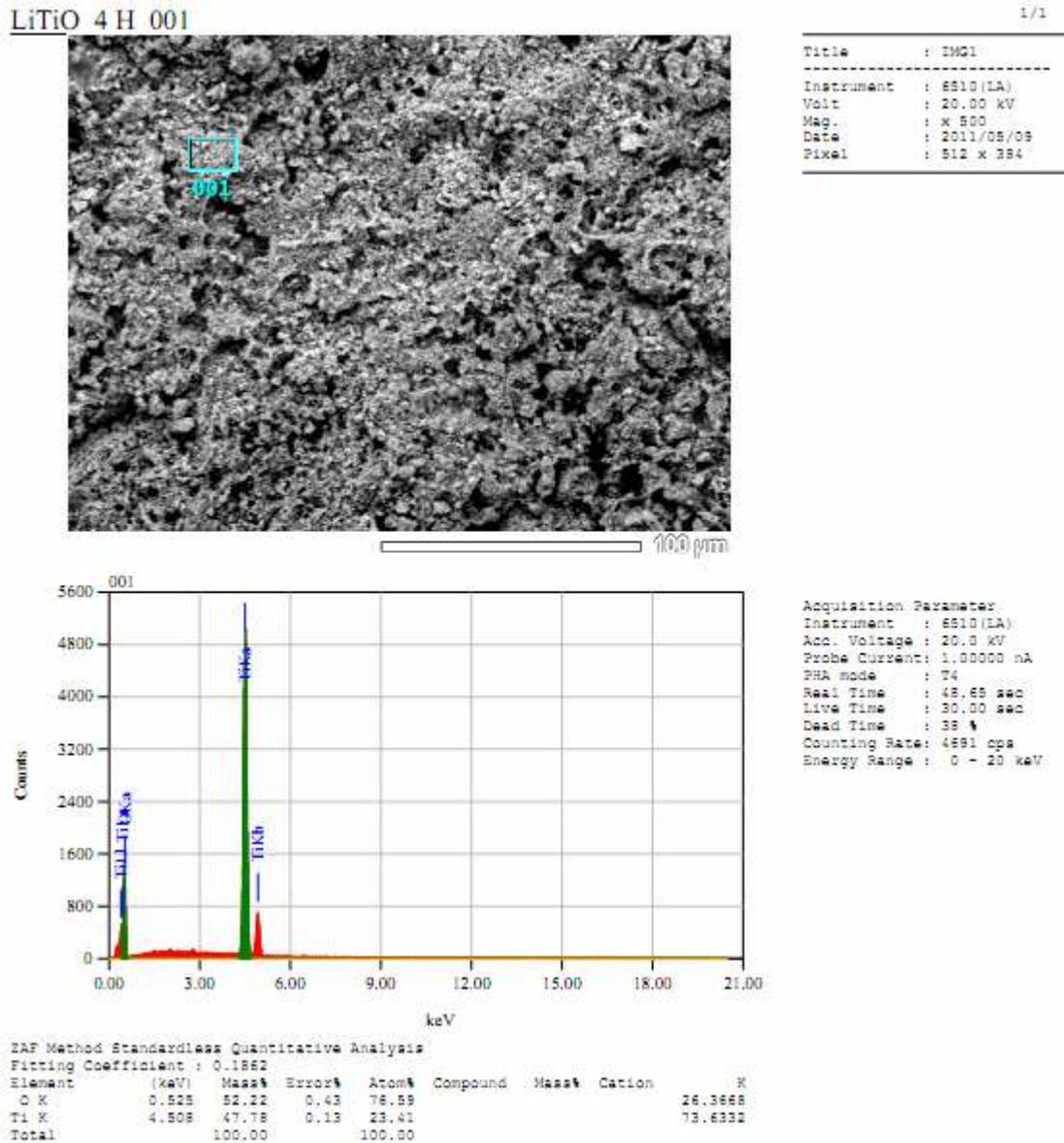


Gambar L3.3. Pengamatan XRD pada puncak utama variasi lama waktu sintier, pada sudut theta 18.3° dan puncak 43.5°.

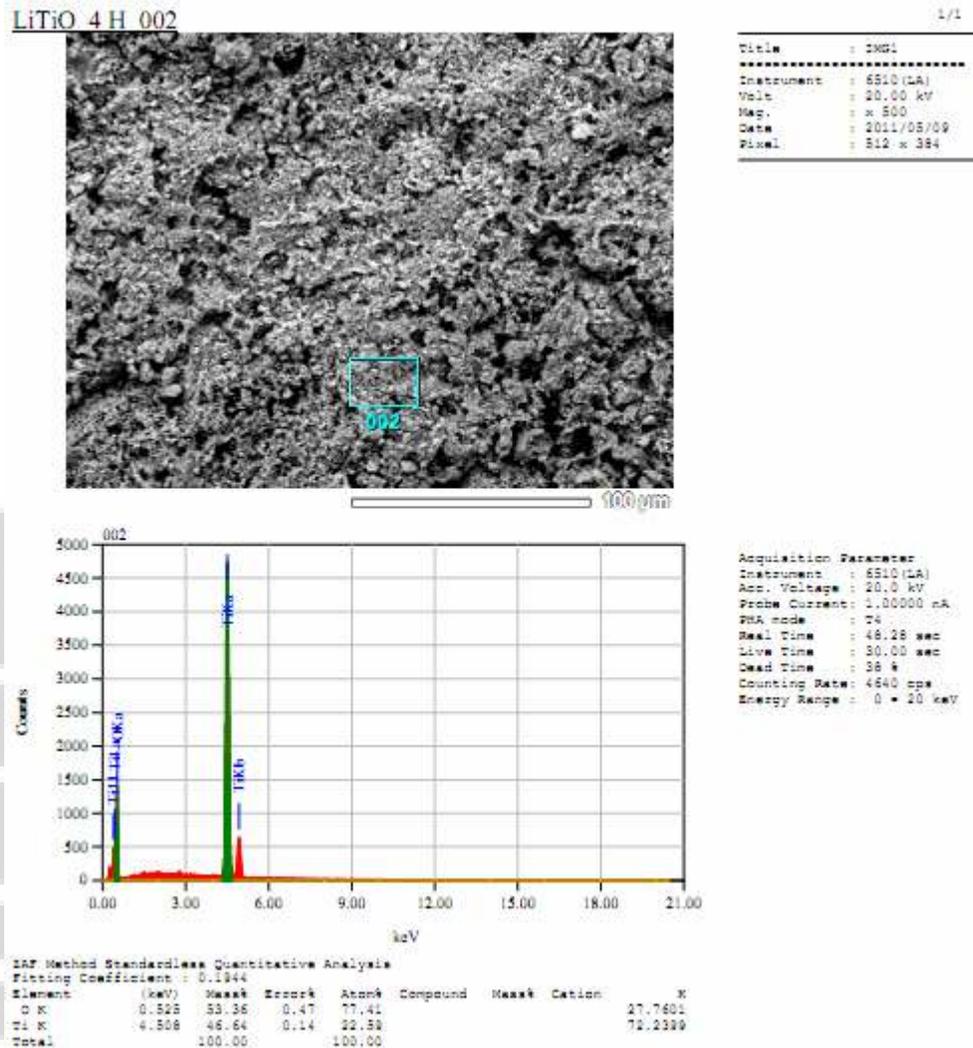


Gambar L3.4. XRD gabungan LTO suhu sinter 850°C dengan variasi waktu sinter. Pengamatan juga dilakukan pada suhu 550°C.

Lampiran 4. Hasil analisa SEM dan EDX



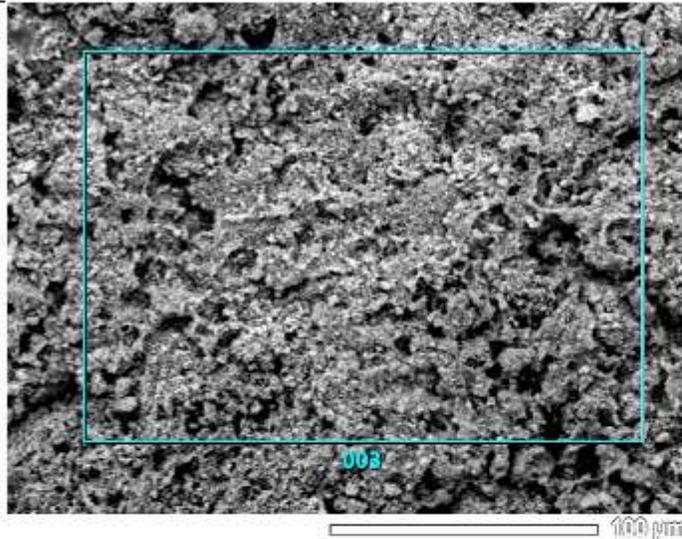
Gambar L4.1. Hasil EDX LTO pada variasi waktu 4 jam dengan spot 001



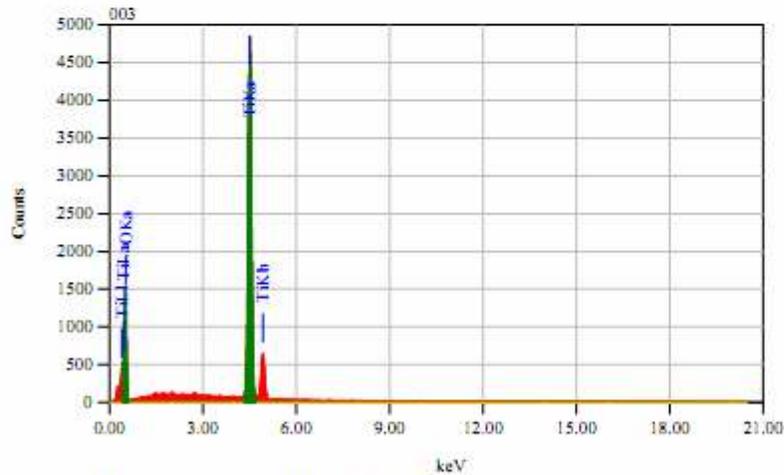
Gambar L4.2. Hasil EDX LTO pada variasi waktu 4 jam dengan spot 002

LiTiO 4 H 003

1/1



Title	: IMG1
Instrument	: 6510 (LA)
Volt	: 20.00 kV
Mag.	: x 500
Date	: 2011/05/09
Pixel	: 512 x 384

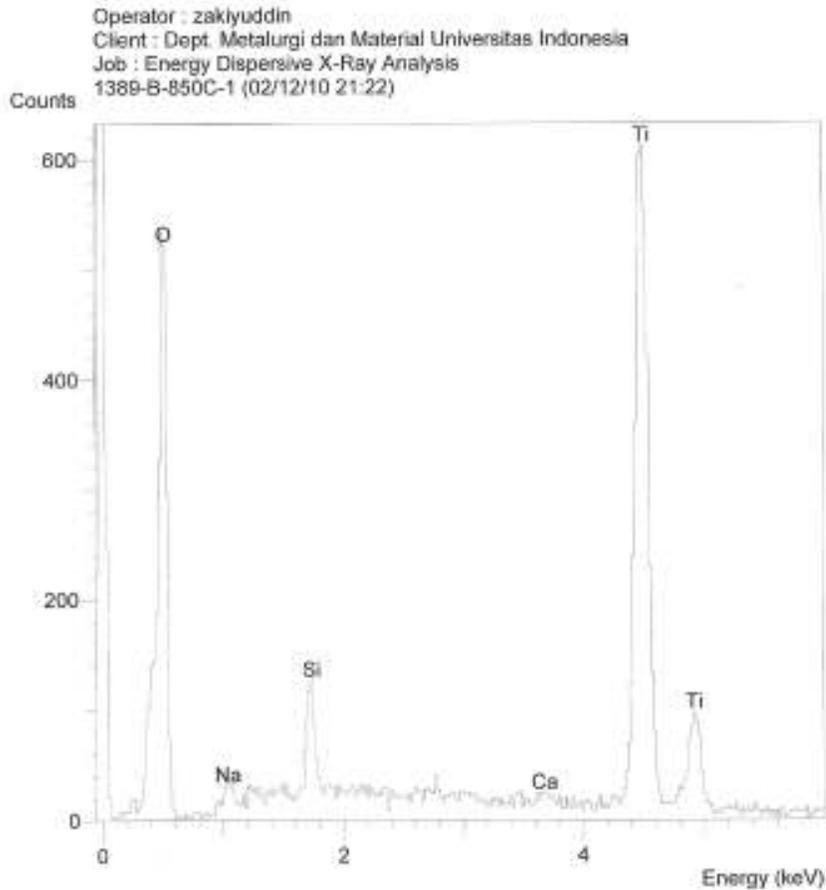


Acquisition Parameter	
Instrument	: 6510 (LA)
Acc. Voltage	: 20.0 kV
Probe Current	: 1.00000 nA
PHA mode	: 74
Real Time	: 48.14 sec
Live Time	: 30.00 sec
Dead Time	: 37 %
Counting Rate	: 4813 cps
Energy Range	: 0 - 20 keV

EDX Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.2085

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	Z
O K	0.525	53.97	0.53	77.83				28.5138
Ti K	4.508	46.03	0.16	22.17				71.4862
Total		100.00		100.00				

Gambar L4.3. Hasil EDX LTO pada variasi waktu 4 jam dengan area spot 003



SEMQuant results. Listed at 13:30:50 on 04/12/10
 Operator: zakiyuddin
 Client: Dept. Metalurgi dan Material Universitas Indonesia
 Job: Energy Dispersive X-Ray Analysis
 Spectrum label: 1389-B-850C-1

System resolution = 60 eV

Quantitative method: ZAF (3 iterations).
 Analysed all elements and normalised results.

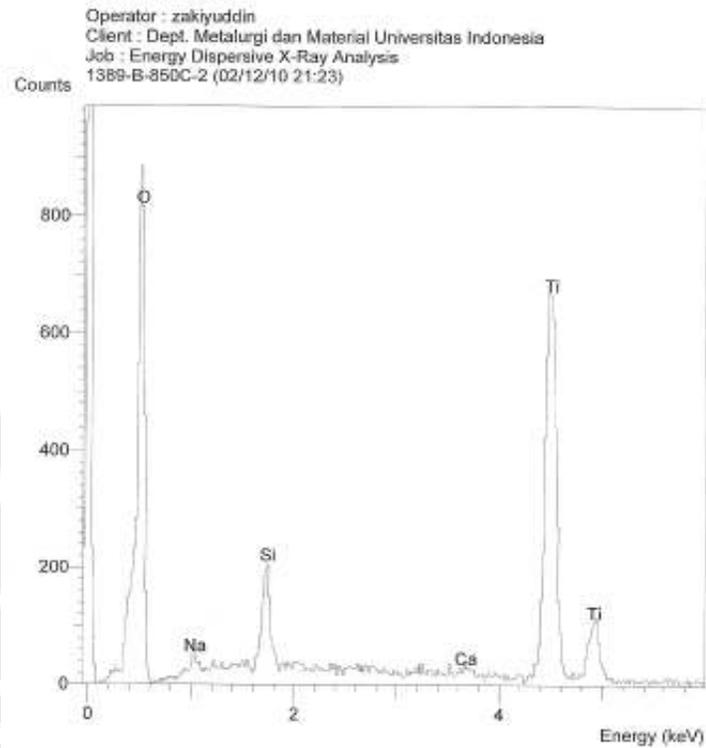
1 peak possibly omitted: 0.00 keV

Standards :

O K AL2O3 17/11/09
 Na K Orthoclase 22/03/06
 Si K Low Carbon Steel 13/09/06
 Ca K Orthoclase 22/03/06
 Ti K Titanium Oxide 19/05/06

Elmt	Spect.	Element	Atomic
	Type	%	%
O K	ED	35.41	61.39
Na K	ED	1.17	1.41
Si K	ED	1.01	1.00
Ca K	ED	0.50	0.34
Ti K	ED	61.92	35.86
Total		100.00	100.00

* = <2 Sigma



SEMQuant results. Listed at 13:31:32 on 04/12/10
 Operator: zakiyuddin
 Client: Dept. Metalurgi dan Material Universitas Indonesia
 Job: Energy Dispersive X-Ray Analysis
 Spectrum label: 1389-B-850C-2

System resolution = 60 eV

Quantitative method: ZAF (.3 iterations).
 Analysed all elements and normalised results.

1 peak possibly omitted: 0.00 keV

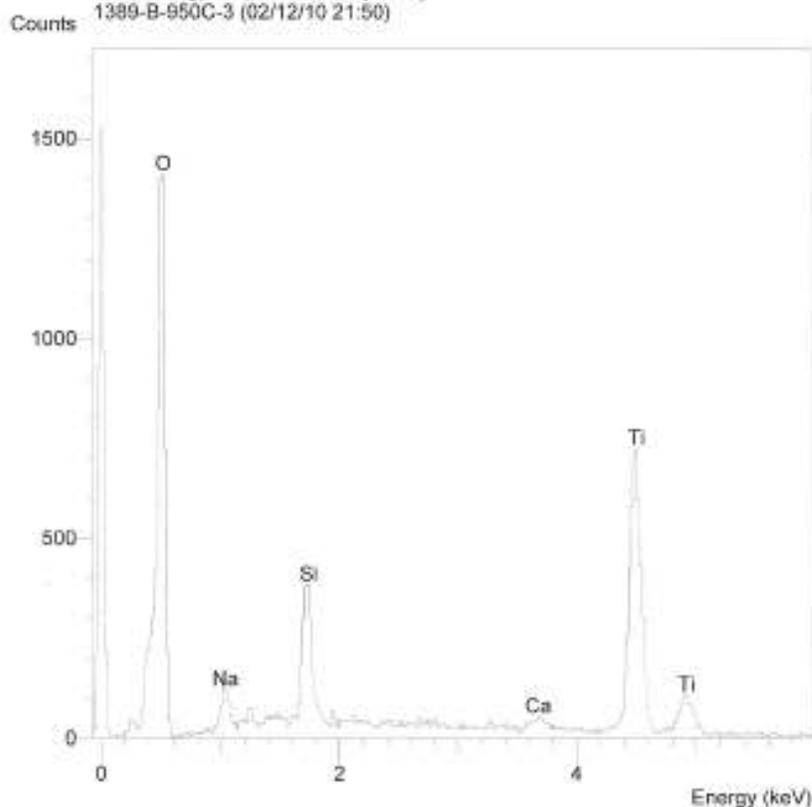
Standards :

O K AL2O3 17/11/09
 Na K Orthoclase 22/03/06
 Si K Low Carbon Steel 13/09/06
 Ca K Orthoclase 22/03/06
 Ti K Titanium Oxide 19/05/06

Elmt	Spect.	Element	Atomic
	Type	%	%
O	K	ED	41.90 67.53
Na	K	ED	1.00 1.13
Si	K	ED	1.42 1.30
Ca	K	ED	0.62 0.40
Ti	K	ED	55.05 29.64
Total			100.00 100.00

* = <2 Sigma

Operator : zakiyuddin
 Client : Dept. Metalurgi dan Material Universitas Indonesia
 Job : Energy Dispersive X-Ray Analysis
 1389-B-950C-3 (02/12/10 21:50)



SEMQuant results. Listed at 13:31:46 on 04/12/10
 Operator: zakiyuddin
 Client: Dept. Metalurgi dan Material Universitas Indonesia
 Job: Energy Dispersive X-Ray Analysis
 Spectrum label: 1389-B-850C-3

System resolution = 60 eV

Quantitative method: ZAF (3 iterations).
 Analysed all elements and normalised results.

1 peak possibly omitted: 0.00 keV

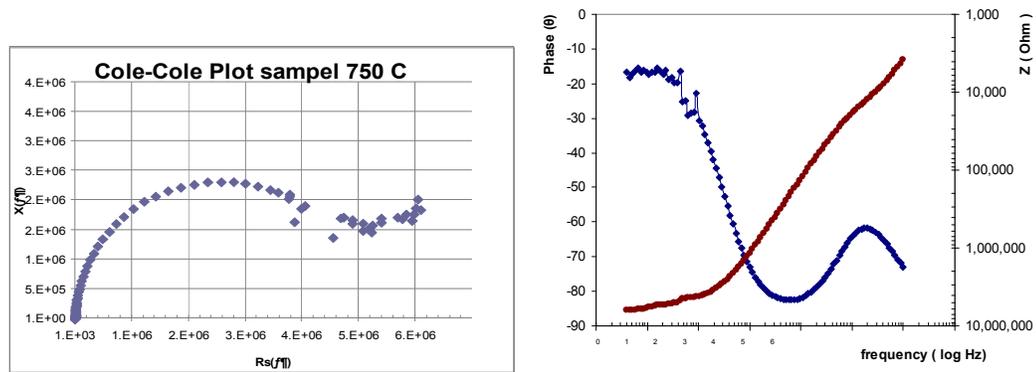
Standards :

O K AL2O3 17/11/09
 Na K Orthoclase 22/03/06
 Si K Low Carbon Steel 13/09/06
 Ti K Titanium Oxide 19/05/06

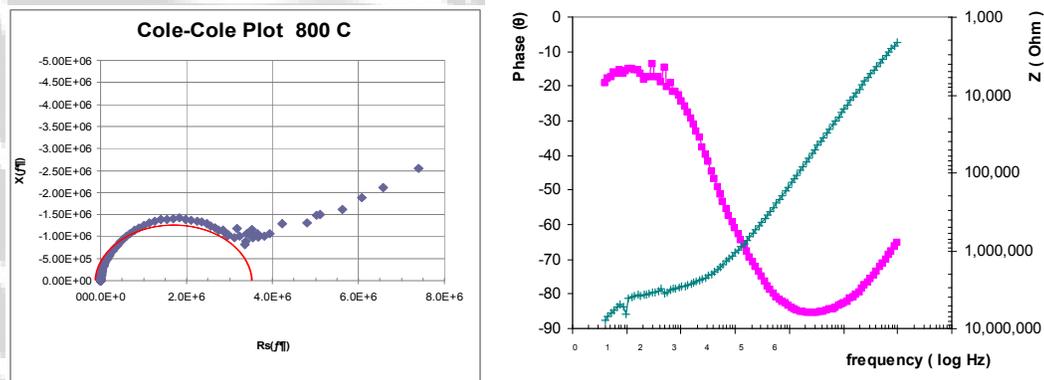
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	39.41	65.64
Na K	ED	0.72	0.84
Si K	ED	0.53	0.50
Ti K	ED	59.34	33.02
Total		100.00	100.00

* = <2 Sigma

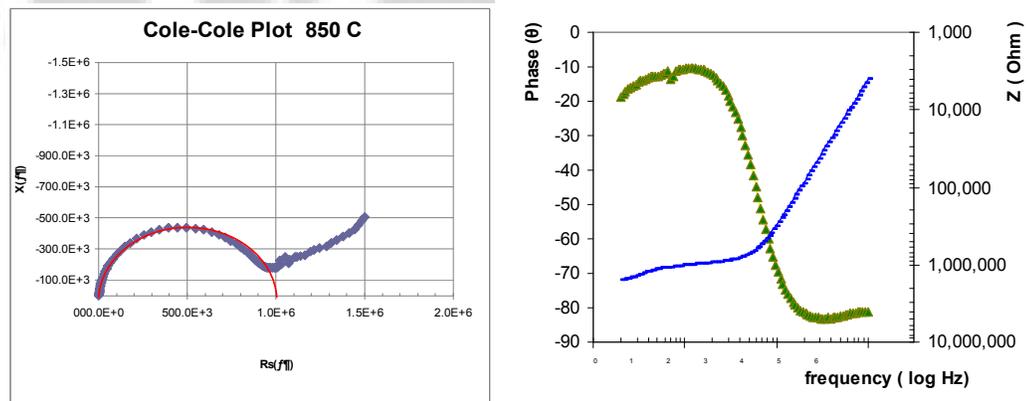
Lampiran 5. Grafik Impedansi EIS sampel dengan variasi suhu



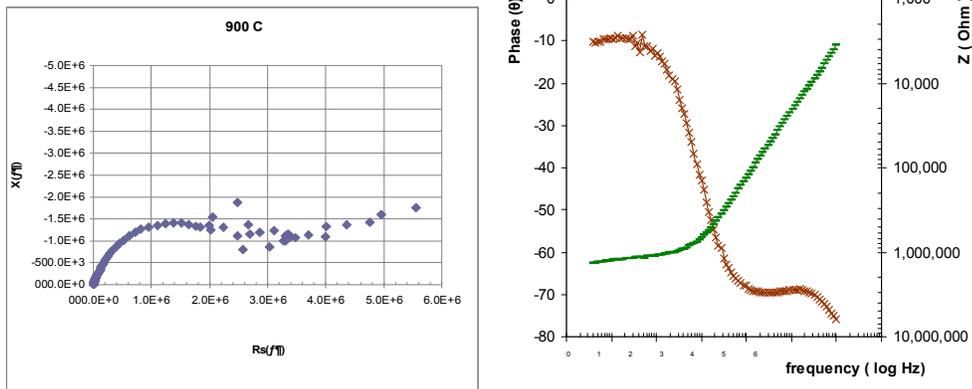
Gambar L5.1 Grafik Impedansi dengan variasi suhu 750 °C



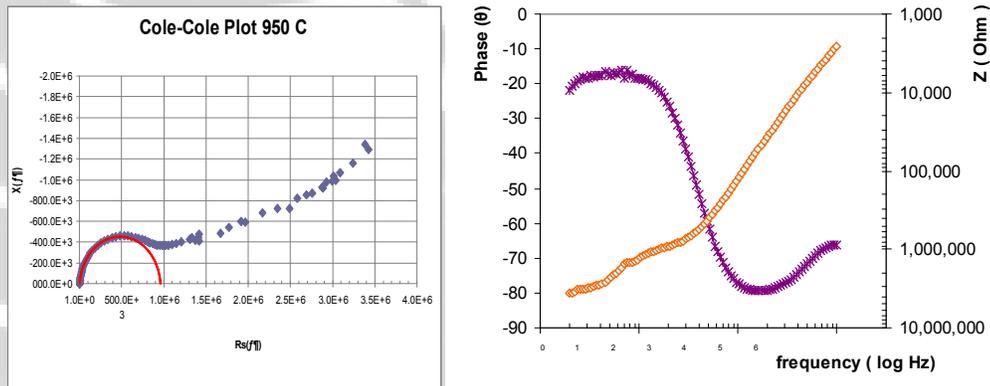
Gambar L5.2 Grafik Impedansi dengan variasi suhu 800 °C



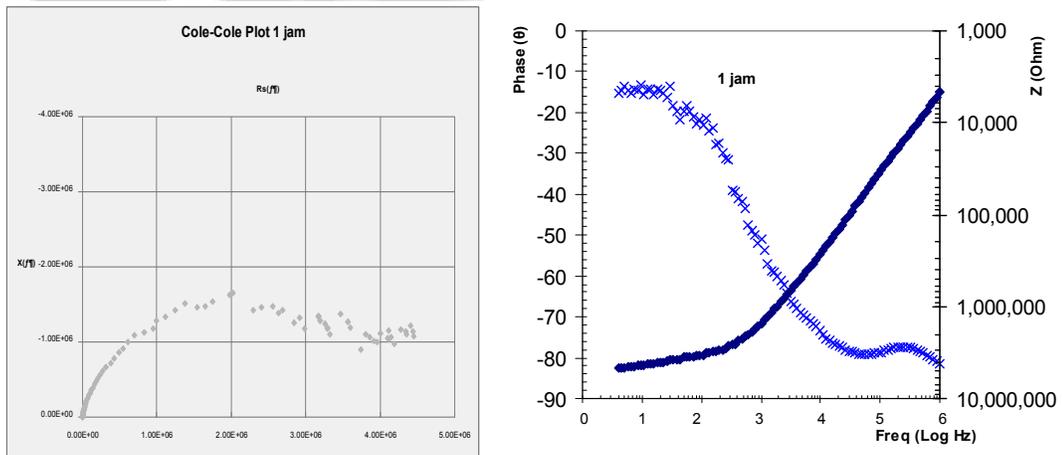
Gambar L5.3 Grafik Impedansi dengan variasi suhu 850 °C



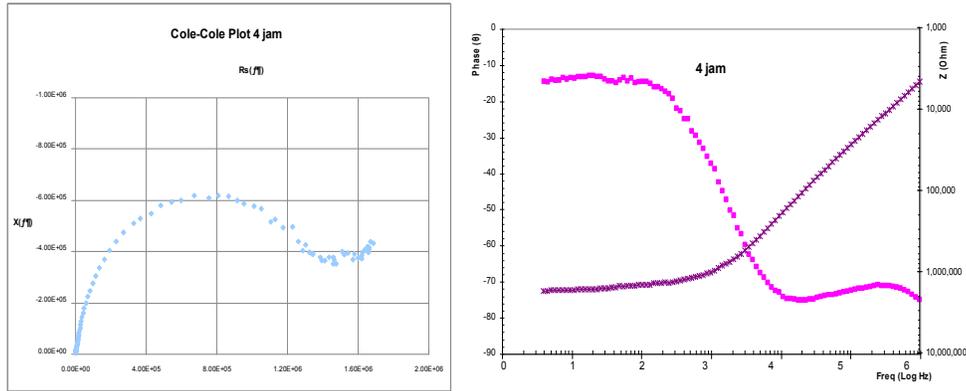
Gambar L5.4 Grafik Impedansi dengan variasi suhu 900 °C



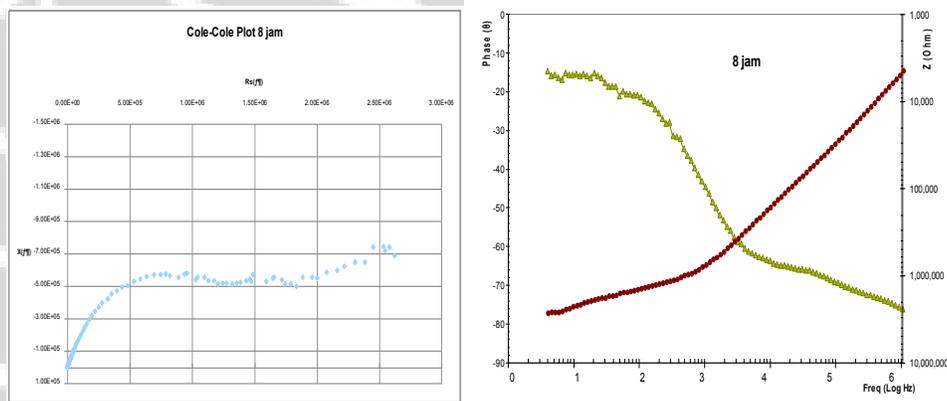
Gambar L5.5 Grafik Impedansi dengan variasi suhu 950 °C



Gambar L5.6 Grafik Impedansi dengan variasi waktu 1 jam 850 °C



Gambar L5.7 Grafik Impedansi dengan variasi waktu 4 jam 850 °C



Gambar L5.7 Grafik Impedansi dengan variasi waktu 8 jam 850 °C

Tabel L5.1 Data hasil pengukuran EIS sampel variasi suhu 850°C.

Frekuensi	Z(ohm)	deg(deg)	Rs(ohm)	X(ohm)
4	7.83E+06	-19.06	7.40E+06	-2.56E+06
4.5	6.91E+06	-17.71	6.58E+06	-2.10E+06
5.1	6.37E+06	-17.28	6.08E+06	-1.89E+06
5.8	5.85E+06	-16.1	5.62E+06	-1.62E+06
6.6	5.32E+06	-16.43	5.11E+06	-1.51E+06
7.5	4.97E+06	-15.2	4.79E+06	-1.30E+06
8.5	5.24E+06	-16.42	5.03E+06	-1.48E+06
9.6	6.58E+06	-15.77	4.22E+06	-1.29E+06
10.9	4.08E+06	-15.12	3.94E+06	-1.06E+06
12.4	3.96E+06	-14.84	3.82E+06	-1.01E+06
14	3.79E+06	-15.21	3.66E+06	-9.95E+05
15.9	3.68E+06	-15.26	3.55E+06	-9.69E+05

18	3.80E+06	-16.4	3.64E+06	-1.07E+06
20.5	3.71E+06	-18.11	3.52E+06	-1.15E+06
23.2	3.64E+06	-17.3	3.48E+06	-1.08E+06
26.3	3.56E+06	-17.3	3.39E+06	-1.06E+06
29.8	3.45E+06	-13.6	3.36E+06	-8.12E+05
33.8	3.40E+06	-17.38	3.24E+06	-1.01E+06
38230	3.95E+04	-85.25	3.27E+03	-3.94E+04
43340	3.50E+04	-85.1	2.99E+03	-3.48E+04
49140	3.09E+04	-84.83	2.79E+03	-3.08E+04
55710	2.74E+04	-84.59	2.58E+03	-2.73E+04
63160	2.42E+04	-84.29	2.41E+03	-2.41E+04
71610	2.15E+04	-83.94	2.27E+03	-2.14E+04
81190	1.90E+04	-83.5	2.15E+03	-1.89E+04
92050	1.69E+04	-83.04	2.04E+03	-1.67E+04
104400	1.51E+04	-82.74	1.91E+03	-1.49E+04
118300	1.34E+04	-82.24	1.80E+03	-1.32E+04
134200	1.19E+04	-81.42	1.77E+03	-1.17E+04
152100	1.06E+04	-80.78	1.70E+03	-1.05E+04
172400	9.40E+03	-80.09	1.62E+03	-9.26E+03
195500	8.38E+03	-79.37	1.55E+03	-8.24E+03
221700	7.49E+03	-78.5	1.49E+03	-7.34E+03
251300	6.67E+03	-77.57	1.44E+03	-6.52E+03
284900	5.97E+03	-76.67	1.38E+03	-5.81E+03
323100	5.34E+03	-75.65	1.32E+03	-5.18E+03
366300	4.79E+03	-74.63	1.27E+03	-4.62E+03
415300	4.30E+03	-73.52	1.22E+03	-4.12E+03
470800	3.87E+03	-72.35	1.17E+03	-3.69E+03
533800	3.48E+03	-71.15	1.13E+03	-3.30E+03
605200	3.14E+03	-69.96	1.08E+03	-2.95E+03
686200	2.84E+03	-68.75	1.03E+03	-2.65E+03
777900	2.57E+03	-67.55	9.82E+02	-2.38E+03
882000	2.33E+03	-66.41	9.31E+02	-2.13E+03
1000000	2.11E+03	-65.3	8.80E+02	-1.91E+03

Lampiran 6. Pengukuran densitas dan porositas.

Kondisi ruangan saat pengukuran

rho air : 0.996 gr/cm³
Suhu ruang : 27.4 °C

Tabel L6.1 Perhitungan porositas dan densitas sampel dengan variasi suhu.

Sampel	W1 (gr)	W2 (gr)	Berat	W3(gr)	W2-W3	W2-W1	Por	Bd	App
° C			apung				(%)	(gr/cm3)	(gr/cm3)
750	3.1484	3.9120	2.0560	1.8560	2.0560	0.7636	37.140	1.525	2.426
800	3.0561	3.6322	1.7536	1.8786	1.7536	0.5761	32.852	1.736	2.585
850	3.2100	3.7953	1.8014	1.9939	1.8014	0.5853	32.491	1.775	2.629
900	3.4520	3.8725	1.7690	2.1035	1.7690	0.4205	23.770	1.944	2.550
950	3.6767	4.0172	1.8252	2.1920	1.8252	0.3405	18.655	2.006	2.466

W1 berat kering
W2 berat basah
W3 berat dalam air

Bd Bulk density
App Apparent density
Por Porosity

W3 = W2-Wapung

Contoh perhitungan :

$$\text{Porositas : } P = \frac{W2 - W1}{W2 - W3} * 100\% \text{ (open porositas) } = \frac{3.9120 - 3.1484}{3.9120 - 1.8560} \times 100\% = 37.14$$

$$\text{Densitas : } D = \frac{W1}{W2 - W3} * \text{densitas air , (bulk vol termasuk } open \text{ dan } closed \text{ porosity)}$$

$$\text{Apparent density : } D_{APP} = \frac{W1}{W1 - W3} * \text{densitas air, (app vol bahan tanpa } open \text{ porosity)}$$

Lampiran 7. Hasil pengujian kekerasan micro hardness Hv.

Tabel L7.1 Pengujian 4 titik untuk sampel dengan variasi suhu sintering.

Suhu	titik uji	gf (gram)	d1(um)	d2(um)	Hv
750	1	500	224.2	239.9	34.4
	2	500	143.4	142.9	45.2
	3	500	179.6	177.6	29.2
	4	500	175	171	30.9
800	1	500	134.9	133.4	51.1
	2	500	108.8	123.3	68.8
	3	500	112.9	118.1	69.5
	4	500	123.4	124.7	60.2
850	1	500	93.6	91.4	108.3
	2	500	135.9	137.1	99.5
	3	500	101.7	100.9	90.3
	4	500	130	130.5	109.3
900	1	500	86.1	95.1	112.9
	2	500	83.7	89.7	123.3
	3	500	98.7	99.3	94.6
	4	500	90.5	93.6	109.4
950	1	500	59.2	58	270
	2	500	56.3	54.7	301
	3	500	55.1	57.3	293.5
	4	500	55.7	56.1	296.7

Tabel L7.2 Data perhitungan rata-rata kekerasan Hv

Suhu	Hv				average	std
	1	2	3	4		
750	34.4	45.2	29.2	30.9	34.925	7.18
800	60.2	69.5	51.1	68.8	62.4	8.64
850	109.3	90.3	108.3	99.5	101.85	8.87
900	112.9	123.3	94.6	109.4	110.05	11.87
950	296.7	293.5	270	301	290.3	13.88

Tabel L7.3 Pengujian 4 titik untuk sampel dengan variasi waktu sintering.

Waktu	titik uji	gf (gram)	d1(um)	d2(um)	Hv
1 Jam	1	300	75.8	73.2	66.8
	2	300	87.6	85.8	49.3
	3	300	66.8	68.8	80.6
	4	300	72.8	74.9	68
4 Jam	1	1000	83.5	92	240
	2	1000	84.2	85.8	256.6
	3	1000	81.1	80.7	283.3
	4	1000	85.1	85.1	267.2
8 Jam	1	1000	68.2	66.5	408.9
	2	1000	65.2	69.4	409.8
	3	1000	70	70.7	374.6
	4	1000	68.2	69.4	391.7

Tabel L7.4 Data perhitungan rata-rata kekerasan Hv

Jam	Hv				average	std
	1	2	3	4		
1	66.8	80.6	68	99.3	78.675	15.10
2	109.3	90	108.3	99.5	101.775	9.00
4	240.8	256.6	283.3	267.2	261.975	17.88
8	408.8	409.8	374.6	391.7	396.225	16.64