



UNIVERSITAS INDONESIA

**REKAYASA BAHAN $\text{Li}_x\text{TiMn}_y\text{Fe}_z(\text{PO}_4)_3$ SEBAGAI KATODA
SOLID POLYMER BATTERY (SPB) LITHIUM**

TESIS

Oleh

**JOKO TRIWIBOWO
NPM. 0806 422 920**

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

JANUARI 2011



UNIVERSITAS INDONESIA

**REKAYASA BAHAN $\text{Li}_x\text{TiMn}_y\text{Fe}_z(\text{PO}_4)_3$ SEBAGAI KATODA
SOLID POLYMER BATTERY (SPB) LITHIUM**

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Teknik

Oleh

**JOKO TRIWIBOWO
NPM. 0806 422 920**

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

JANUARI 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 : Joko Triwibowo

NPM : 0806422920

Tanda Tangan :

Tanggal : 7 Januari 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :
Nama : Joko Triwibowo
NPM : 0806422920
Program Studi : Magister Teknik Metalurgi dan Material
Judul Tesis : Rekayasa Bahan Katoda $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$ dan Pengaruhnya Terhadap Performa Solid Polymer Battery (SPB) Lithium

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Prof. Dr. Ir. Anne Zulfia, M.Sc ()
Pembimbing II: Dr. Ir. Bambang Prihandoko, M.T. ()
Penguji I : Ir. A. Herman Yuwono M.Phil.Eng, PhD ()
Penguji II : Dr. Ir. Sutopo ()
Penguji III : Dr. Nofrijon ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 7 Januari 2011

UCAPAN TERIMA KASIH

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

Tesis dengan judul “Rekayasa Bahan Katoda $\text{Li}_x\text{TiMn}_y\text{Fe}_z(\text{PO}_4)_3$ dan Pengaruhnya terhadap Performa Solid Polymer Battery (SPB) Lithium” 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 tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan tesis ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan tesis ini. Oleh karena itu dalam kesempatan ini, saya ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Ibu Prof. Dr. Ir Anne Zulfia, M.Sc, sebagai pembimbing yang dengan penuh kesabaran memberikan bimbingan dan dorongan semangat kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan tesis ini;
2. Prof. Dr. Ing. Ir. Bambang Suharno selaku pembimbing akademik dan sebagai Ketua Departemen Metalurgi dan Material FTUI;
3. Dr. Ir. Winarto, sebagai Ketua Program Pasca Sarjana Teknik Metalurgi dan Material;
4. Bapak Dr. Ir. Sutopo, Bapak Dr. Ir. Ahmad Herman Yuwono dan Dr. Nofrizon selaku Dewan Penguji atas koreksi, saran dan masukannya.
5. Dr. Ir. Ahmad Herman Yuwono, selaku dosen dan penguji proposal tesis atas saran dan masukannya.
6. RISTEK yang diwakili oleh Bapak Dr. C. Firdausy, Bapak Fathoni, Bu Mini, Bu Laila atas segala dukungannya.
7. Bapak Dr. Ir. Bambang Prihandoko MT selaku pembimbing atas gagasan, pengarahan serta bantuannya.
8. Bapak Dr. Ing. Prijo Sardjono atas dukungannya bagi saya untuk mengikuti program Magister ini.

Universitas Indonesia

9. Rekan-rekan di Puslit Fisika LIPI, Pak Endang dan Edi yang selalu siap membantu saya di lab, Pak Adang dan Pak Djandjani yang selalu membuka pintu workshopnya bilamana saya ada keperluan. Pak Subhan atas diskusinya yang mengasah pemahaman, Andi atas masukannya menyusun thesis, Slamet atas bantuan morilnya dalam mengukur hardness yang memerlukan kesabaran, Pak Suryadi atas bantuannya analisa struktur mikro dan PSA serta rekan lainnya yang tidak dapat saya sebutkan satu persatu.
10. Bu Ety, Pak Wisnu, Pak Maman, Pak Jan S dan Pak Wahyu atas bantuannya dalam analisa XRD, SEM-EDS.
11. Anastiti Setyowati S., yang tercinta istri saya, atas segala bantuan dan dukungannya.
12. Rekan-rekan mahasiswa S2 angkatan 2008/2010: Maman, Anton, Tulus, Pak Hafidz, Niken, Pak Maksum, Khamda, Sari, Pak Agung, Gofar, Nonoy, Bu Lusi dan Dudit atas kerja sama dan bantuannya dalam masa perkuliahan dan penyelesaian penelitian thesis.

Semoga Allah SWT membalas segala budi baik semua pihak yang telah membantu. Dan semoga thesis ini dapat memberikan manfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan, amin.

Depok, 7 Januari 2011

Penulis,

Joko Triwibowo

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

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

Nama : Joko Triwibowo
NPM : 0806422920
Program Studi : Magister Material
Departemen : Teknik Metalurgi dan Material
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Tesis S2

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:

Rekayasa Bahan Kathoda LiTiMnFe(PO₄)₃ dan Pengaruhnya Terhadap Performa Solid Polymer Battery (SPB) Lithium

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 : Serpong
Pada tanggal : 7 Januari 2011

Yang Menyatakan

(Joko Triwibowo)

ABSTRAK

Nama : Joko Triwibowo
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul : Rekayasa Bahan Kathoda $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)_3$ dan Pengaruhnya terhadap Performa Solid Polymer Battery (SPB) Lithium

Salah satu komponen dalam sistem sel baterai Lithium adalah kathoda. Sintesa material kathoda dapat dilakukan dalam berbagai metode, salah satunya adalah metalurgi serbuk. Metalurgi serbuk adalah metode yang paling mudah, namun prosesnya memakan banyak waktu dan energi. Dalam penelitian ini dilakukan sintesa material kathoda $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)_3$ melalui route metalurgi serbuk. Bahan yang digunakan adalah serbuk Li_2CO_3 , MnO_2 , TiO_2 dan Fe serta cairan H_3PO_4 . Proses sintesa diawali dengan proses kalsinasi pada suhu 700°C selama 2 jam. Setelah bahan setengah jadi ini dibentuk pellet, kemudian di sinter pada suhu yang bervariasi dari 750, 800, 850 dan 900°C . Waktu sinter juga divariasikan dari 2, 4, 6 dan 8 jam. Material kathoda $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)_3$ yang didapat selanjutnya direduksi ukurannya menjadi serbuk melalui penggerusan dengan mortar dan ayakan berukuran 400 mesh atau *ball milling* selama 96 jam. Untuk menentukan metode yang efektif dalam mereduksi besar serbuk, dilakukan analisa besar serbuk dengan *Particle Size Analyzer (PSA)*. Serbuk kathoda yang dihasilkan kemudian dibentuk menjadi lembaran dengan EVA dan PEG sebagai matriksnya. Variasi suhu dan lamanya proses sinter menyebabkan jumlah material kathoda $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)_3$ yang dihasilkan akan bervariasi. Disamping itu *grainsize* juga akan bervariasi. Fasa yang terbentuk dari proses sinter dikarakterisasi dengan XRD, sementara morfologi serbuk dan kandungan serbuk dianalisa dengan SEM-EDS. Konduktifitas material kathoda diuji dengan alat *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*. Dari penelitian ini didapat lembaran kathoda $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)_3$ dengan konduktifitas tertinggi sebesar $3.45 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$. Material aktif dari lembar ini dihasilkan dari proses sinter dengan suhu 800°C selama 6 jam.

Kata kunci: metalurgi serbuk, material kathoda, konduktifitas

ABSTRACT

Name : Joko Triwibowo
Studi Program : Metallurgy and Material Engineering
Title : Synthesis of cathode material $\text{Li}_x\text{TiMnyFez}(\text{PO}_4)_3$ and the effect of the Solid Polymer Battery (SPB) Lithium Performance

Cathode is a component of the Lithium Battery. Cathode material can be synthesized by different methods, i.e. powder metallurgy. This method is simple, but it consumes much time and energy as well. Cathode material $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)_3$ was synthesized in this research using a powder of Li_2CO_3 , MnO_2 , TiO_2 , Fe and liquid H_3PO_4 as the start materials. Calcination, pelletizing, and sintering are steps in powder metallurgy. Variation of sinter time and temperature had been exercised in this research to get an optimum sinter condition. Sinter time was varied at 2, 4, 6, and 8 hours. Sinter temperature was varied at 750, 800, 850 and 900°C. The phases resulted from this method were analyzed by XRD. The size of the cathode material was further reduced by ball milling for 96 hours or crushing manually in a mortar and sieved 400 mesh. The powder size was analyzed by Particle Size Analyzer (PSA) equipment. Morphology and the element content of the powder were analyzed by SEM-EDS. The cathode sheet was synthesized by mixing cathode powder in a solution of EVA, PEG and Xylene. The solution was further poured on the glass plate and spread by doctor blade. Conductivity of this sheet is observed by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) equipment. The active material resulted from sinter process under 800°C during 6 hours showed highest conductivity, i.e. $3.45 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$.

Keywords: powder metallurgy, cathode material, conductivity

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
UCAPAN TERIMAKASIH	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	v
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiv
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Hipotesis	4
1.5 Ruang Lingkup dan Batasan Masalah	5
1.6 Sistematika Penulisan	6
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Baterai	8
2.1.1. Jenis-jenis Baterai	9
2.1.2. Prinsip Dasar sel Baterai	15
2.1.3. Kapasitas listrik Baterai	21
2.2. Baterai sekunder lithium	23
2.3. Material Kathoda	27
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN	
3.1. Pemberian nama pada sampel	34
3.2. Tahapan Penelitian dan Diagaram Alir Penelitian	35
3.2.1 Tahapan Penelitian	35
3.2.2 Diagram Alir Penelitian	36
3.3. Alat dan Bahan.	
3.3.1 Alat	40
3.3.2 Bahan	41
3.4. Posedur Penelitian	41
3.4.1. Tahap menentukan suhu sinter	41
3.4.2. Tahap sintesa material kathoda	42
3.4.3. Tahap pembuatan lembar kathoda	44

3.5. Prosedur Pengujian	46
3.5.1. Pengujian DTA – TG	46
3.5.2. Analisa Struktur Mikro dengan Mikroskop Optik	47
3.5.3. Analisa dengan SEM dan EDS	47
3.5.4. Analisa Fasa dengan XRD	50
3.5.5. Analisa besar serbuk dengan PSA	52
3.5.6. Pengujian kekerasan	53
3.5.7. Pengujian Porositas	54
3.5.8. Pengujian Konduktifitas Elektron	55
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1. Menentukan suhu sinter melalui analisa DTA-TG	58
4.2. Sintesa material kathoda dan serbuk untuk lembar kathoda	60
4.2.1. Proses sinter dengan variasi suhu	60
4.2.1.1. Analisa fasa dengan XRD	62
4.2.1.2. Analisa ukuran partikel serbuk dengan PSA	63
4.2.2. Proses sinter dengan variasi waktu	65
4.2.2.1. Analisa struktur dengan mikroskop optik	66
4.2.2.2. Analisa morfologi dengan SEM	69
4.2.2.3. Analisa elemen dengan EDS	70
4.2.3. Uji Porositas dan Kekerasan	73
4.3. Preparasi lembar kathoda	77
4.3.1. Analisa morfologi dan elemen dengan SEM-EDS	78
4.3.2. Uji konduktifitas lembar kathoda	81
BAB V. KESIMPULAN	86
DAFTAR PUSTAKA	

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Komponen pembentuk sel baterai [5].	8
Gambar 2.2	Contoh baterai primer berbentuk silinder [5]	9
Gambar 2.3	Contoh baterai sekunder dengan elektrolit cair [5]	10
Gambar 2.4	<i>Zinc/Silver oxide primary reserve battery</i> dengan pengaktifan otomatis [5]	11
Gambar 2.5	Komponen utama PEMFC, a) yang menunjukkan kedudukan pelat bipolar [12] dan b) contoh pelat bipolar yang diproduksi oleh ZBT, Jerman [8].	12
Gambar 2.6	Desain silinder pada baterai sekunder dengan material elektroda berupa lembaran [9].	13
Gambar 2.7	Baterai sekunder berbentuk kancing tidak dilengkapi ventilasi. Kecepatan pengisian/ <i>charging</i> sangat rendah untuk mencegah terjadinya <i>swelling</i> dan tekanan [9].	14
Gambar 2.8	Penampang baterai prismatic yang lebih fleksibel dalam segi ukuran. Densitas energi lebih rendah dan biaya pembuatannya lebih mahal dari baterai silinder [9]	14
Gambar 2.9	Baterai kantung yang simpel, fleksibel dan ringan. Kapasitas listriknya dibawah baterai konvensional lain, disamping itu biaya produksinya terbilang mahal [9].	15
Gambar 2.10	Proses elektrokimia sel baterai saat <i>discharging</i> (a) dan saat <i>charging</i> (b) [9]	16
Gambar 2.11	Polarisasi sel baterai sebagai fungsi arus listrik yang dihasilkan [9]	20
Gambar 2.12	Cakupan densitas energi dan densitas power dari beberapa material [10]	22
Gambar 2.13	Proses interkalasi Li-ion saat <i>charging</i> dan <i>discharging</i> [11]	24
Gambar 2.14	Struktur NASICON pada material katoda LiCoO ₂ (a), struktur Spinel pada LiMn ₂ O ₄ (b) dan struktur Olivine pada LiFePO ₄ (c) [9]	25
Gambar 2.15	Struktur graphene berupa lapisan dengan ketebalan 1 atom C (a), struktur grafit yang terdiri dari lapisan-lapisan graphene [9]	25
Gambar 2.16	Fenomena konduktivitas ionik dan elektronik pada material katoda [6]	27
Gambar 2.17	Diagram alir sintesa material katoda (a) dan lembaran katoda (b)	31
Gambar 2.18	Penyusunan lembar material aktif pada sel baterai dengan cara silindris (a), prismatic (b), kancing (c) atau kantung (d) [9]	32

Gambar 3.1a	Diagram alir untuk mendapatkan acuan dalam menentukan suhu sinter melalui analisa DTA-TG	37
Gambar 3.1b	Diagram alir sintesa serbuk kathoda $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$ beserta karakterisasinya	38
Gambar 3.1c	Diagram alir sintesa lembar kathoda $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$, uji konduktifitas dan analisa elemen dengan EDS	39
Gambar 3.2	Cetakan pellet (a) dan mesin press hidrolik (b)	43
Gambar 3.3	Doctor Blade untuk sheet casting	45
Gambar 3.4	Alat analisa DTA-TG yang dapat dilakukan secara simultan	46
Gambar 3.5	a) Skema sebuah peralatan SEM; b) contoh sebuah alat SEM [andi suhandi thesis (x)].	48
Gambar 3.6	Interaksi antara elektron primer dengan permukaan sampel [http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/electroninteractions.html] (x)	49
Gambar 3.7	Difraksi sinar-X oleh atom-atom pada bidang kristal [http://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-bruker-d8-discover] (x)]	51
Gambar 3.8	Alat penganalisa ukuran butir Beckman Coulter	52
Gambar 3.9.	Prinsip dasar analisa besar butir menggunakan sinar laser [James P.M. Syvitski, <i>Principles, method, and applications of particle size analysis</i> , Cambridge University Press, 1999 (x)]	52
Gambar 3.10	LCR-meter untuk menghitung konduktifitas pada sistem elektrokimia (a) dan susunan alat EIS (b)	55
Gambar 3.11	Kurva hasil pengukuran impedansi komponen sel	56
Gambar 4.1	Campuran bahan baku material kathoda Li_2CO_3 , TiO_2 , MnO_2 , Fe dan H_3PO_4 sebelum kalsinasi (a), sesudah kalsinasi pada suhu 700°C selama 2 jam (b)	58
Gambar 4.2.	Grafik DTA-TG hasil dekomposisi prekursor $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$	59
Gambar 4.3	Pellet yang disinter selama 2 jam pada suhu 750°C (a), 850°C (b), 900°C (c).	60
Gambar 4.4	Pellet yang disinter 900°C selama 2 jam memiliki warna coklat tua pada bagian dasarnya dan coklat muda pada bagian atasnya (a), pellet berubah bentuk (mengecil) dan meninggalkan rembesan pada alasnya saat proses sinter (b)	61
Gambar 4.5	Pola difraksi XRD dari serbuk material kathoda $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$ yang dihasilkan dari proses sinter 750°C , 800°C , 850°C dan 900°C selama 2jam	62
Gambar 4.6.	Pola difraksi sampel yang disinter pada suhu 800°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam memiliki pola difraksi yang sama dengan pola difraksi $\text{Li}_3\text{Ti}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$	63
Gambar 4.7	Distribusi ukuran serbuk $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$ setelah direduksi melalui <i>ball milling</i> selama 96 jam	64
Gambar 4.8.	Distribusi ukuran serbuk $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$ setelah direduksi melalui penggerusan menggunakan mortar dan penyaringan 400 mesh	64
Gambar 4.9	Pellet $\text{Li}_3\text{Ti}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ hasil sinter pada suhu 800°C selama	65

	2 (A), 4 (B), 6 (C) & 8 jam (d). Pellet berwarna kuning coklat berubah kemerahan seiring bertambahnya waktu sinter	
Gambar 4.10	Serbuk dari pellet yang disinter pada suhu 850°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam	66
Gambar 4.11	Struktur mikro dari pellet yang disinter pada suhu 800C selama 2 jam (sampel 2A), 4jam (sampel 2B), 6 jam (sampel 2C) dan 8 jam (sampel 2D)	67
Gambar 4.12	Struktur mikro dari pellet yang disinter pada suhu 850C selama 2 jam (sampel 3A), 4jam (sampel 3B), 6 jam (sampel 3C) dan 8 jam (sampel 3D)	68
Gambar 4.13	Morfologi serbuk yang disinter pada suhu 800 °C selama 2jam (a) dan 8jam (b), didapat melalui SEM dengan pembesaran 500, 2500 dan 5000 kali	69
Gambar 4.14.	Serbuk sampel 2A yang dianalisa EDS pada permukaan serbuk (a) dan pada antar permukaan diantara 2 serbuk yang beraglomerasi (b)	70
Gambar 4.15	Serbuk sampel 2B yang dianalisa EDS pada permukaan serbuk (a) dan pada antar permukaan diantara 2 serbuk yang beraglomerasi (b)	70
Gambar 4.16	Analisa EDS pada sampel 2D dengan titik analisa pada permukaan aglomerasi serbuk (a) dan pada permukaan antara dua aglomerasi yang berdampingan (b)	71
Gambar 4.17	Nilai porositas dan serapan air dari pellet setelah proses sinter pada suhu 800°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam masing-masing pada sampel 2A, B, C dan D	74
Gambar 4.18	Nilai porositas dan serapan air dari pellet setelah proses sinter pada suhu 850°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam masing-masing pada sampel 3A, B, C dan D	75
Gambar 4.19	Trend peningkatan kekerasan pada sampel 2A-D dan 3A-D seiring dengan bertambahnya waktu sinter	77
Gambar 4.20	Lembar kathoda berupa komposit LiTiMnFe(PO ₄) ₃ sebagai filler dan campuran PEG-EVA sebagai matrix. Morfologi lembaran terlihat poros dan permukaan serbuk filler tidak tertutupi oleh matrix sepenuhnya, namun tetap terikat satu sama lain	78-79
Gambar 4.21	Analisa EDS pada lembar kathoda 2C yang mengandung carbon berkisar 13-18% dari total berat. Carbon berasal dari carbon black.	80-81
Gambar 4.22	Konduktifitas lembar kathoda sebagai fungsi suhu sinter. Suhu sinter 800C menghasilkan konduktifitas tertinggi	82
Gambar 4.23	Konduktifitas lembar kathoda sebagai fungsi waktu sinter. Waktu sinter selama 6 jam memberikan efek yang berbeda pada konduktifitas lembar kathoda	83
Gambar 4.24	Konduktifitas sebagai fungsi besar diameter rata-rata serbuk. Reduksi besar serbuk melalui ball milling dan gerus manual memberikan selisih sekitar 15% dan menghasilkan konduktifitas yang setara.	85

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Standard potensial material elektroda pada suhu 25°C [9]	18
Tabel 2.2	Tegangan dan Kapasitas listrik dari sistem sel baterai [9]	19
Tabel 2.3	Karakteristik dari Material Elektroda [9]	26
Tabel 2.4	Perbandingan Material Kathoda yang sering digunakan	28
Tabel 3.1a.	Sinter selama 2jam dengan variasi suhu	34
Tabel 3.1b.	Sinter pada suhu 800°C dengan variasi waktu	34
Tabel 3.1c	Sinter pada suhu 850°C dengan variasi waktu	35
Tabel 4.1.	Sifat fisik dari bahan baku material kathoda	61
Tabel 4.2.	Nilai Full Width Half-Maximum FWHM dari sampel 2A dan 2D	
Tabel 4.3.	Diameter rata-rata serbuk LiTiMnFe(PO ₄)	65
Tabel 4.4.	Element yang terkandung pada aglomerasi material kathoda dan batas permukaan antara dua aglomerasi yang berdampingan	71
Tabel 4.5.	Porositas dan Serapan air pada pellet yang disinter pada suhu 800°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam	73
Tabel 4.6.	Porositas dan Serapan air pada pellet yang disinter pada suhu 850°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam	74
Tabel 4.7.	Nilai kekerasan Sampel 2A-D dan 3A-D, diuji dengan methoda Vickers	76
Tabel 4.8.	Konduktifitas lembar kathoda LiTiMnFe(PO ₄) yang disintesa dengan variasi suhu dan waktu sinter.	82

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang.

Seiring dengan berlakunya perjanjian Asean-China Free Trade Area (ACFTA) per 1 Januari 2010, jelas terlihat banyaknya electrical portable devices dari China yang masuk ke Indonesia. Divais ini datang dalam berbagai bentuk, mulai dari telephone genggam, notebook, kamera digital, pemutar CD/DVD sampai games consoles. Sambutan masyarakat atas electrical devices ini ternyata cukup luas dan cenderung terus meningkat. Sebagai contoh, menurut catatan Asosiasi Telepon Seluler Indonesia (ATSI), saat ini, ada sekitar 180 juta penduduk Indonesia sudah menjadi pelanggan layanan seluler. Itu berarti, sudah sekitar 60 persen populasi di tanah air sudah memiliki perangkat telekomunikasi. Keterangan ini diungkapkan oleh Ketua Umum ATSI di sela pembukaan FKI & ICS 2010 di Jakarta Convention Center, 14 Juli 2010 [1]. Sementara, keterangan yang diberikan oleh Plt Dirjen Postel di sela Rakernas APJII 2010 dan IPv6 Summit yang berlangsung pada 8-9 Juni 2010, menunjukkan bahwa sudah ada sekitar 45 juta pengakses internet menggunakan komputer dan ponsel. Trend peningkatan diilustrasikan oleh Menkominfo dengan membandingkan pengguna internet di tahun 1999 yang hanya berjumlah 1 juta pengguna saja [2]. Perangkat elektronik yang portable ini pada umumnya mengandalkan baterai sebagai sumber energinya.

Besarnya kebutuhan baterai baik saat ini maupun dimasa mendatang mendorong penelitian baterai yang menyeluruh. Mengingat belum adanya industri baterai sekunder portabel berdiri di Indonesia, maka penelitian baterai ke arah aplikasi terasa sangat dibutuhkan. Jenis baterai yang saat ini dimungkinkan dapat memenuhi tuntutan kinerja sebagai sumber energi dalam berbagai aplikasi yang tidak membebani lingkungan adalah *Solid Polymer Lithium Battery (SPLB)*. Baterai lithium memiliki kapasitas listrik tiga kali lebih besar dari accu. Dibandingkan dengan baterai sekunder sebelumnya seperti baterai Nickel-Cadmium (NiCad) atau Nickel Metal Hydride (NiMH), baterai lithium tidak

Universitas Indonesia

mengenal efek memori, dengan demikian proses charging dan discharging lebih praktis tanpa mengurangi kapasitas baterai yang signifikan. Baterai Lithium selain ringan juga sangat fleksibel dalam ukuran dan bentuk. Baterai Lithium dapat didesain sesuai dengan ruang yang ada dalam suatu *packing* portabel divais.

Kebutuhan akan energi senantiasa meningkat, seiring dengan pertumbuhan industri dan kemajuan jaman. Kepadatan sektor transportasi kini tidak saja disebabkan oleh tuntutan industri, namun juga oleh perubahan gaya hidup manusia dengan mobilitas yang cenderung meningkat. Mobilitas ini dapat dikarenakan tuntutan pekerjaan maupun sekedar untuk rekreasi. Pertumbuhan kendaraan bermotor roda dua di Indonesia berkisar 12-17% tiap tahunnya [3]. Sementara pertumbuhan penjualan mobil dan truk pada tahun 2008 mencapai 18,7% [3]. Kendaraan bermotor yang masih berbasis pada *combustion engine* ini berpeluang besar menghasilkan gas buang yang berdampak timbulnya efek rumah kaca. Gas buang sisa pembakaran dari transportasi memberikan sumbangan sekitar 20% dari total gas buang yang dihasilkan Indonesia pada tahun 2005 [4]. Dengan memperhatikan pertumbuhan kendaraan yang demikian besar tiap tahunnya, maka sektor transportasi lambat laun akan menjadi dominan dalam menghasilkan gas buang. Hal ini berdampak negatif pada lingkungan dengan terjadinya perubahan iklim dan pemanasan global. Sementara pemerintah Indonesia pada pertemuan kepala-kepala negara G-20 di Pittsburgh telah berkomitmen untuk mereduksi gas buang Indonesia sebesar 26% pada tahun 2020, bahkan pemerintah yakin dapat mereduksinya sebesar 41% [4]. Baterai Lithium yang berkapasitas listrik 150-275 mAh/g mampu menggantikan *combustion engine* dengan motor listriknya. Pemilihan material katoda yang tepat disertai dengan perlakuan yang khusus, akan dihasilkan baterai Lithium dengan kapasitas yang tinggi, ramah lingkungan dan harga yang terjangkau. Baterai Lithium yang mudah ditemui saat ini memiliki bahan katoda dari LiCoO₂, LiMn₂O₄ dan LiFePO₄. Dari ketiganya, LiCoO₂ memiliki kapasitas tertinggi (275 mAh/g) [5]. Namun demikian, LiCoO₂ tidak ramah lingkungan karena mengandung logam berat. Selain itu harganya terbilang mahal. Material katoda LiFePO₄ adalah material yang paling murah, berkapasitas listrik

menengah (170 mAh/g) [5]. Kelemahan material ini adalah konduktivitasnya yang rendah, yaitu dalam orde 10^{-9} S/cm. Melalui perlakuan *carbon-coating* kelemahan ini dapat diatasi.

1.2. Rumusan Masalah.

Sintesis material katoda dapat dilakukan dengan berbagai cara, seperti hydrothermal, pyrolisis, reaksi kimia dan metalurgi serbuk. Metalurgi serbuk adalah metode yang paling sederhana dalam mensintesa material katoda. Namun demikian sintesa melalui cara ini membutuhkan energi yang besar dikarenakan proses sinter pada suhu tinggi dan waktu sinter yang cukup lama. Usaha untuk mensintesa material katoda dengan performa yang baik, yaitu konduktivitas yang tinggi akan dihadapkan beberapa masalah. Masalah pertama adalah pemilihan material sebagai bahan baku untuk mensintesa material yang diinginkan. Apakah material-material ini akan menghasilkan material katoda yang diinginkan melalui proses sintesa yang dipilih (metalurgi serbuk). Masalah berikutnya adalah ada tidaknya pengotor (*impurities*) yang terbentuk dari metode sintesa yang dipilih. Pengotor ini akan memberikan efek yang negatif pada konduktivitas material katoda. Dengan memperpanjang waktu sinter akan didapatkan material katoda murni, namun hal ini akan membuka kemungkinan terjadinya *grain growth* pada fasa yang sudah terbentuk. Konduktivitas material akan lebih baik bila *grainsize* kecil, elektron dapat bergerak lebih cepat melalui *grain boundaries* dibandingkan melalui struktur kristal yang umumnya bersifat semi konduktor [6].

Komponen katoda dalam sistem baterai sekunder Lithium berupa lembaran. Lembaran katoda ini merupakan komposit antara serbuk keramik katoda sebagai *filler* dan polimer termoplast sebagai *matrix*. Untuk menghasilkan kepadatan *filler* atau material aktif yang tinggi dalam luas permukaan tertentu, diperlukan ukuran *filler* paling minimal. Pereduksian ukuran serbuk dapat dilakukan dengan penggerusan manual menggunakan mortar atau dengan *ball milling*. Celine Widjojo dalam penelitiannya mendapatkan waktu yang optimal dalam mereduksi serbuk katoda LiFePO₄ melalui *ball milling*,

yaitu selama 96 jam [7]. Proses ini memakan waktu yang lama, untuk itu diperlukan pencarian methoda yang lebih efisien.

1.3. Tujuan Penelitian.

Tujuan penelitian ini adalah untuk:

1. Membuat material kathoda $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$ melalui proses metalurgi serbuk yang optimal.
2. Menganalisis korelasi suhu, waktu sinter dan struktur mikro terhadap konduktifitas material kathoda.
3. Membandingkan efisiensi penggerusan manual dan *ball milling* dalam mereduksi ukuran serbuk.
4. Menghasilkan lembar kathoda untuk diterapkan dalam baterai sekunder lithium, dengan serbuk $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$ sebagai *filler* dan campuran polimer Etil Vinyl Acetate (EVA) dan Poli Ethylene Glycol sebagai *matrix*.

1.4. Hipotesis.

Dalam penelitian ini ada beberapa hipotesis yang menjadi landasan pemikiran, yaitu:

1. Makin tinggi suhu sinter dan makin lama proses sinter, maka makin besar pula komposisi fasa yang diinginkan dibanding dengan fasa pengotor. Dengan tingginya suhu sinter dan lamanya waktu sinter, maka tersedia energi yang besar dan waktu yang cukup bagi elemen-elemen bahan baku untuk berdifusi dan membentuk suatu senyawa.
2. Akan didapatkan kombinasi suhu dan waktu sinter yang optimal, dimana seluruh bahan baku habis bereaksi menjadi senyawa yang diinginkan. Penambahan waktu sinter tidak akan lagi mengubah komposisi fasa yang terbentuk, namun dapat menyebabkan membesarnya besar butir (*grain growth*).
3. Besar butir/ *grain size* akan mempengaruhi sifat konduktifitas material disebabkan *diffusion path/length* yang bertambah panjang.

1.5. Ruang Lingkup dan Batasan Masalah.

Dalam penelitian ini masalah dibatasi pada pembuatan polimer material katoda sebagai salah satu komponen dalam sel baterai lithium. Proses penelitian ini dibagi menjadi 3 bagian, yaitu:

1. Optimasi proses sinter.

Dalam mensintesa material katoda $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$. Komposisi bahan baku yang telah ditentukan sebelumnya akan disintesa dengan variasi suhu dan waktu sinter. Suhu sinter dimulai dari 750 sampai 900C, sementara waktu sinter dari 2 sampai 8 jam.

2. Reduksi ukuran butir serbuk melalui ball milling dan gerus manual dengan ayakan.

Ukuran butir serbuk yang kecil dan homogen diperlukan agar didapat lembaran polimer katoda dengan permukaan yang halus dan rata. Hal ini akan turut membantu memperluas kontak permukaan.

3. Pembuatan lembar katoda polimer.

Lembar katoda merupakan komposit antara serbuk material katoda sebagai *filler* dan polimer sebagai matriksnya. Saat kedua bahan ini dicampurkan, akan terbentuk *slurry* yang masing-masing komponen tidak ada afinitas untuk larut. Penanganan yang baik diperlukan agar didapat lembaran katoda dengan *filler* yang homogen, sehingga pengambilan sampling benar-benar representatif.

Bahan yang digunakan untuk sintesa material katoda adalah Li_2CO_3 , TiO_2 , Fe, MnO_2 berupa serbuk dan H_3PO_4 berupa cairan. Bahan matriks untuk lembar katoda adalah PEG 400 berupa serbuk, EVA berupa granule dan xylene berupa cairan. Karakterisasi menggunakan XRD dilakukan untuk mengetahui fasa apa saja yang terbentuk dari proses sintesa yang dilakukan. Ukuran butir serbuk yang telah digerus dengan *ball milling* atau dengan mortar secara manual, dianalisis dengan *Particle Size Analyzer PSA*. Morfologi dari serbuk katoda dianalisis dengan *Scanning Electron Microscopy SEM*. Analisa EDS dilakukan untuk mengetahui element yang terkandung pada serbuk katoda baik pada

permukaannya maupun pada kontak permukaan antar serbuk. Konduktifitas elektron dari lembar kathoda polimer ini diuji dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS*.

1.6. Sistematika Penulisan

Penulisan tesis ini dibuat agar dapat tersusun secara teratur dan berurutan sehingga didapat kerangka alur pemikiran yang mudah dan praktis. Tesis ini terdiri dari 5 Bab dengan sistematika penulisan sebagai berikut:

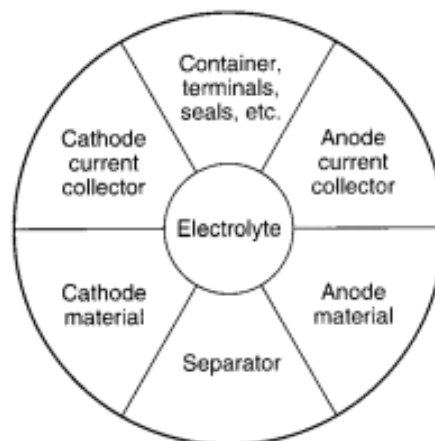
1. Bab I Pendahuluan, menjelaskan latar belakang, rumusan masalah, ruang lingkup dan batasan masalah, hipotesis, tujuan penelitian, dan sistematika penulisan.
2. Bab II Tinjauan Pustaka, membahas mengenai dasar teori tentang sel baterai secara umum, interkalasi ion lithium, jenis baterai lithium, aplikasi baterai lithium, material kathoda, komposit lembar kathoda.
3. Bab III Metodologi Penelitian, menjelaskan mengenai alur prosedur sintesa material kathoda, pembuatan lembar kathoda/ *sheet casting* dengan *doctor blade*, pengambilan sampel dan rangkaian pengujian sampel untuk mendapat karakter dari material yang disintesa.
4. Bab IV Hasil dan Pembahasan, membahas mengenai data hasil karakterisasi material kathoda dan lembar kathoda berupa tabel, gambar, maupun grafik. Data ini akan dibandingkan dengan teori yang menjadi landasan penelitian dan dengan data-data yang tertera dalam literatur. Dengan demikian hasil penelitian dapat dianalisa dengan menyeluruh.
5. Bab V Kesimpulan dan Saran, memberikan kesimpulan dari hasil penelitian pembuatan material kathoda dan lembar kathoda, terkait dengan proses sinter dan proses ball milling yang optimal. Saran perbaikan untuk penelitian lanjutan juga dituliskan dalam bab ini.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Baterai.

Baterai didefinisikan sebagai suatu alat yang dapat mengubah langsung energi kimia menjadi energi listrik melalui proses elektro kimia [5]. Pengertian baterai yang saat ini umum digunakan sesungguhnya mencakup satu atau beberapa sel baterai yang digabungkan secara seri atau parallel sesuai dengan tegangan dan kapasitas listrik yang diinginkan. Sel baterai adalah unit terkecil dari suatu sistem proses elektrokimia yang terdiri dari elektroda, elektrolit, separator, wadah dan terminal/ *current collector*. Pembagian komponen sel baterai terlihat dalam Gambar 2.1. Komponen terpenting dari sel baterai adalah [5]:

1. Elektroda negatif/ anoda, yaitu elektroda yang melepaskan elektron ke rangkaian luar serta mengalami proses oksidasi pada proses elektrokimia.
2. Elektroda positif/ kathoda, yaitu elektroda yang menerima elektron dari rangkaian luar serta mengalami proses reduksi pada proses elektrokimia.
3. Penghantar ion/ elektrolit, yaitu media transfer ion yang bergerak dari anoda ke kathoda dalam sel baterai saat penggunaan. Fisik elektrolit umumnya berupa cairan/ larutan dimana molekul garam larut didalamnya.



Gambar 2.1. Komponen pembentuk sel baterai [5].

Pemilihan kombinasi material katoda dan anoda dilakukan sedemikian rupa hingga didapatkan beda potensial yang tinggi. Pemilihan material elektroda

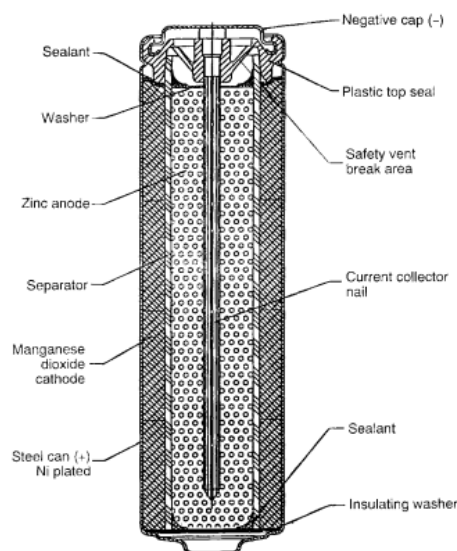
Universitas Indonesia

dengan kapasitas listrik yang besar sangat diperlukan untuk dapat menghasilkan sel baterai dengan power yang memadai. Mengingat elektron akan dilepaskan/terima oleh elektroda saat pengoperasian baterai, maka material katoda dan anoda juga harus bersifat elektron konduktif. Berbeda dengan material elektrolit yang merupakan media transfer ion, material ini harus bersifat ion konduktif semata. Sifat terakhir ini diperlukan agar tidak terjadi hubungan pendek antara katoda dan anoda yang menyebabkan terbuangnya energi listrik yang tersimpan berupa panas.

2.1.1. Jenis-jenis Baterai/ Sel.

Mengacu pada sumber energi listrik yang terbentuk dari hasil proses elektrokimia, maka baterai/ sel dikelompokan sebagai berikut [5]:

1. Baterai/ sel primer. Yang termasuk dalam baterai ini adalah baterai dengan penggunaan sekali saja. Struktur dan sifat material elektroda yang digunakan tidak menunjukkan penambahan energi listrik pada baterai yang efektif saat diisi ulang/ *recharged*. Pada umumnya baterai primer murah, mudah digunakan sebagai sumber listrik untuk peralatan portabel, memiliki densitas energi listrik yang besar dengan kecepatan *discharge* yang rendah dan tidak memerlukan perawatan. Contoh baterai ini dapat dilihat di Gambar 2.2.

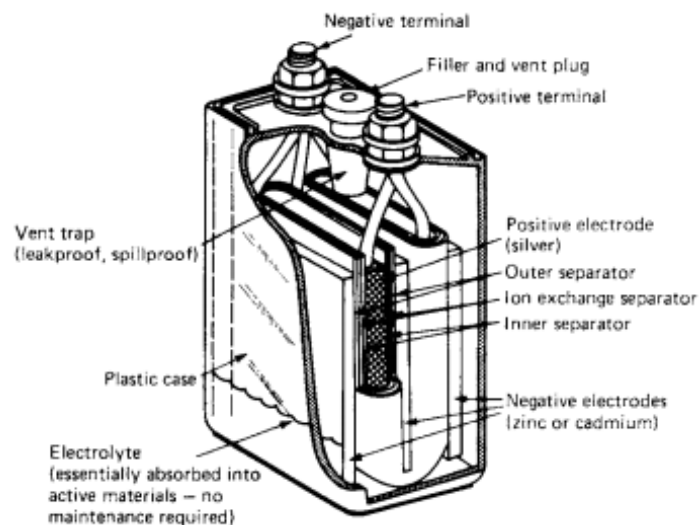


Gambar 2.2. Contoh baterai primer berbentuk silinder [5]

Universitas Indonesia

2. Baterai/ sel sekunder. Jenis baterai ini dapat diisi ulang/ *rechargeable* setelah digunakan. Pengisian dilakukan dengan memasukan arus listrik pada kutub yang berlawanan. Baterai jenis ini disebut juga sebagai baterai penyimpanan/ *storage battery* atau *accumulator*. Baterai sekunder diaplikasikan dalam dua kategori, yaitu:
 - a. Sebagai alat penyimpan energi/ *Energy-storage Device*. Umumnya baterai jenis ini tersambung dengan jaringan listrik permanen dan tersambung dengan jaringan listrik primer saat digunakan. Contoh penggunaannya adalah dalam otomotif, pesawat terbang, *Uninteruptible Power Source* (UPS) dan sebagai pendukung *load leveling* pada *Stationary Energy Storage Systems*.
 - b. Sebagai sumber energi listrik pada portabel divais, pengganti baterai primer dan pada semua divais yang menggunakan baterai primer, seperti telephone genggam, kamera, notebook dll.

Contoh baterai sekunder dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3. Contoh baterai sekunder dengan elektrolit cair [5]

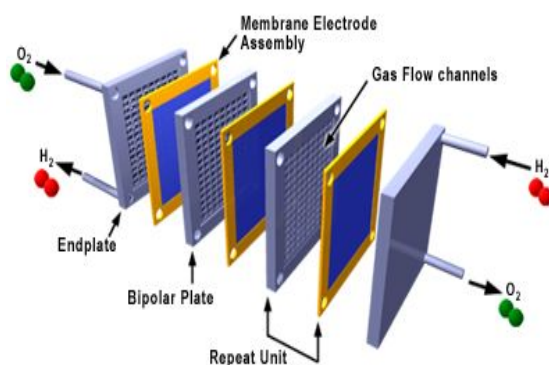
3. Baterai Cadangan/ *Reserve Battery*. Baterai jenis ini juga hanya digunakan sekali pakai saja, namun komponen pembentuknya jauh berbeda dengan baterai primer yang umum. Komponen pembentuknya terpisah satu sama lain saat penyimpanan, terutama komponen elektrolitnya. Baterai ini memiliki masa penyimpanan yang sangat lama tanpa adanya *self*

discharged, sehingga baterai tetap pada kondisi yang optimal saat penggunaannya. Baterai ini baru akan aktif pada suhu yang tinggi saat bahan elektrolitnya mencair dan membuat kontak dengan elektroda. Contoh battery jenis ini dapat dilihat pada Gambar 2.4.

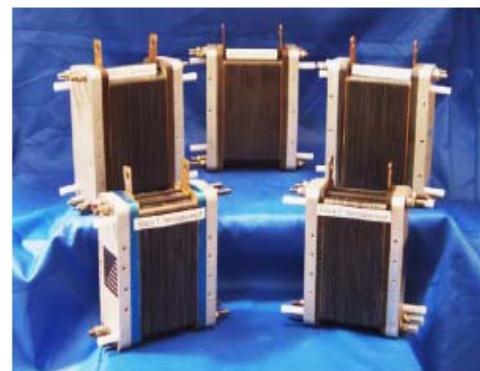


Gambar 2.4. Zinc/Silver oxide primary reserve battery dengan pengaktifan otomatis [5]

4. Sel bakar/ *Fuel cell*. Seperti halnya baterai, *Fuel cell* juga merupakan alat pengkonversi energi kimia menjadi energi listrik melalui proses elektrokimia. Perbedaan yang mencolok adalah, pada baterai semua material aktifnya terintegrasi dalam kesatuan unit. Komponen sel bakar serta unit sel bakar yang utuh dapat dilihat di Gambar 2.5.



(a)



(b)

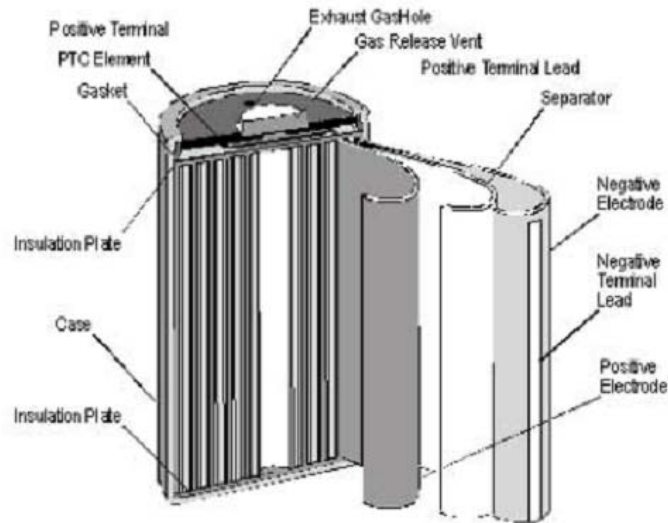
Gambar 2.5. Komponen utama PEMFC, a) menunjukkan kedudukan pelat bipolar, b) contoh pelat bipolar yang diproduksi oleh ZBT, Jerman [8].

Pada *Fuel cell* ada material aktif yang harus dipasok dari luar. Selain itu, energi listrik yang dihasilkan pada sistem baterai akan berhenti disaat material aktif yang tersimpan dalam sistem ini habis terpakai. Pada *Fuel cell* energi listrik tidak akan berhenti dihasilkan sepanjang pasokan material aktif, misalnya gas hidrogen terus dialirkan. Teknologi *Fuel cell* dibagi dalam dua kategori:

- a. Sistem langsung/ *Direct System* dimana bahan bakar yang dialirkan kedalam sistem *Fuel cell*, misalnya gas hidrogen/ methanol langsung bereaksi.
- b. Sistem tidak langsung/ *Indirect System* dimana bahan bakar yang dialirkan, misalnya gas alam atau bahan bakar fosil diubah terlebih dahulu menjadi gas yang mengandung banyak hidrogen baru kemudian bereaksi menghasilkan listrik.

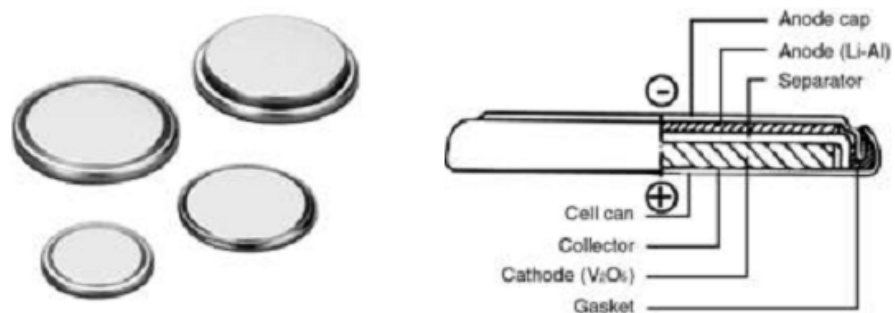
Untuk beberapa alasan, baterai sekunder didesain dalam beberapa bentuk. Pada intinya, material elektroda berbentuk lembaran dan elektrolit dapat berupa lembaran atau cair. Desain baterai sekunder dibagi menjadi [9]:

1. Baterai Silinder. Jenis baterai ini paling banyak ditemui. Desain berbentuk silinder mudah dalam pembuatannya, disamping itu memiliki stabilitas mekanik yang baik. Saat *charging*, baterai akan menghasilkan gas yang memberikan tekanan dalam silinder, untuk itu baterai silinder dilengkapi pula dengan ventilasi. Ventilasi diperlukan untuk mengalirkan gas bila terjadi tekanan yang berlebih. Baterai silinder ditemui dalam berbagai ukuran. Kerugian dari desain ini adalah bentuknya yang tidak ringkas saat beberapa silinder digabungkan, yaitu akan terbentuk ruangan kosong diantaranya. Ilustrasi baterai silinder dapat dilihat pada Gambar 2.6. Kapasitas listrik yang dikandung baterai ini berkisar antara 1800 – 2000mAh.



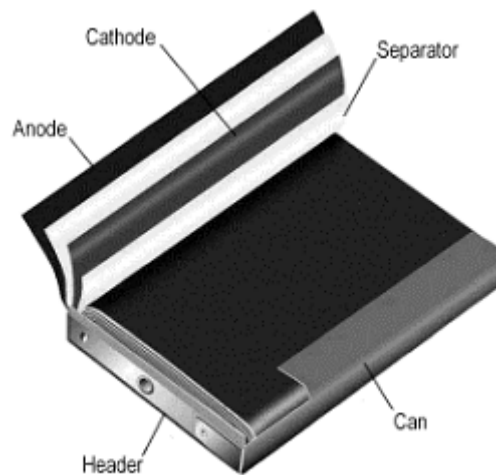
Gambar 2.6. Desain silinder pada baterai sekunder dengan material elektroda berupa lembaran [9].

2. Baterai kancing. Baterai yang sering disebut baterai koin memiliki ukuran terkecil dibanding baterai lain. Disebabkan ukurannya, jenis ini tidak memiliki masalah dengan ruang yang tersedia. Karena bentuknya yang miniatur, baterai ini tidak dilengkapi dengan ventilasi (lihat Gambar 2.7). Sementara proses *charging* yang cepat akan membuat baterai menggelembung. Untuk menghindari keadaan ini, baterai kancing hanya dapat di *charge* dengan kecepatan yang rendah. Pengisian baterai jenis ini dapat memakan waktu 10-16 jam.



Gambar 2.7. Baterai sekunder berbentuk kancing tidak dilengkapi ventilasi. Kecepatan pengisian/ *charging* sangat rendah untuk mencegah terjadinya *swelling* dan tekanan [9].

3. Baterai prismatic. Baterai ini memaksimalkan penggunaan ruang yang ada dalam suatu perangkat elektrik. Oleh karenanya baterai jenis ini tidak memiliki ukuran yang standard. Ukuran senantiasa disesuaikan dengan ruang yang ada. Kapasitas listrik baterai ini umumnya dibawah baterai silinder, yaitu 400-2000mAh. Stabilitas mekanik baterai ini juga tidak sebaik dengan baterai silinder, untuk itu diperlukan material yang lebih kuat untuk kemasan baterai. Ilustrasi baterai prismatic tertera pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8. Penampang baterai prismatic yang lebih fleksibel dalam segi ukuran. Densitas energi lebih rendah dan biaya pembuatannya lebih mahal dari baterai silinder [9].

4. Baterai kantung. Jenis baterai ini adalah yang paling fleksibel dalam segi bentuk dan ukuran. Disamping itu, juga paling ringan karena tidak menggunakan pelat besi sebagai kemasan. Material aktif yang digunakan umumnya dalam bentuk lembaran polimer, dengan demikian dapat mengurangi produksi gas saat operasional. Proses *charging* dan *discharging* harus dilakukan dengan seksama agar tidak menghasilkan gas berlebih yang dapat menekan kantung. Baterai ini terbilang ringkih terhadap tekanan dari luar, benda tajam dan pemuntiran. Oleh karenanya penggabungan jenis baterai ini tidak dapat dilakukan dengan menumpuknya, tapi meletakkannya berdampingan. Ilustrasi baterai kantung dapat dilihat pada Gambar 2.9. Teknologi

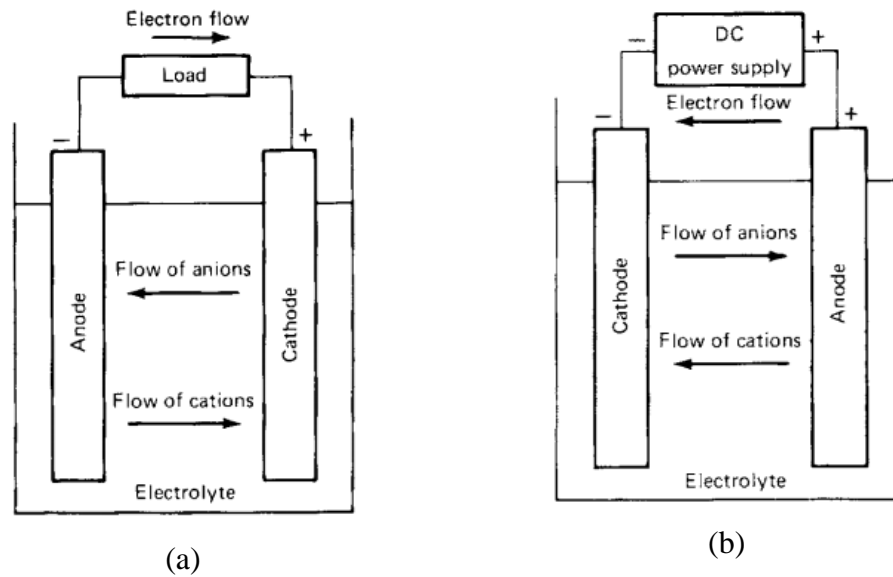
baterai kantung belum *mature*. Walaupun baterai ini banyak diaplikasikan, namun belum ada data-data kehandalan baterai ini. Standarisasi mengenai baterai ini juga belum ada.



Gambar 2.9. Baterai kantung yang simpel, fleksibel dan ringan. Kapasitas listriknya dibawah baterai konvensional lain, disamping itu biaya produksinya terbilang mahal [9].

2.1.2. Prinsip Dasar Sel Baterai.

Prinsip dasar pengoperasian baterai adalah proses elektrokimia, yaitu pengkonversian energi kimia menjadi energi listrik melalui reaksi reduksi dan oksidasi. Saat baterai digunakan, dimana kedua elektrodanya dihubungkan dengan suatu beban, maka kation akan bergerak ke arah katoda dan anion ke anode, sementara arus elektron akan bergerak dari anoda ke katoda melalui rangkaian luar/ beban. Menurut definisi, katoda adalah komponen sel dimana proses reduksi terjadi, sementara anoda adalah komponen sel dimana proses oksidasi terjadi. Katoda merupakan elektroda positif pada kondisi *discharging*, anoda merupakan elektroda negatif. Proses pergerakan ion dan elektron saat *discharging* dapat dilihat di Gambar 2.10a. Proses kebalikan akan terjadi bila baterai diisi/ *charge* dengan menghubungkan kedua elektroda dengan *power supply*. Pada kondisi *charging*, katoda menjadi elektroda negatif dan anoda positif. Kation akan bergerak ke kutub negatif dan anion ke kutub positif. Ilustrasi proses ini dapat dilihat di Gambar 2.10b.



Gambar 2.10. Proses elektrokimia sel baterai saat *discharging* (a) dan saat *charging* (b) [9]

Reaksi elektrokimia yang terjadi saat baterai digunakan atau diisi mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut:

Reaksi Reduksi



Reaksi Oksidasi



Total reaksi Redoks



Besarnya perubahan energi bebas Gibb dari reaksi redoks diatas adalah:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (4)$$

Dalam keadaan setimbang, dimana tidak ada *netto* aliran elektron, besarnya standard potensial E^0 dari material elektroda tertera dalam Tabel 2.1. Namun dalam keadaan tidak setimbang, dimana ada *netto* arus listrik maka besarnya potensial pada sistem sel baterai mengikuti persamaan dibawah ini:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (5)$$

Baterai dalam kondisi *discharging* akan menghasilkan arus listrik dengan besaran yang mengikuti persamaan Nernst:

$$i = nFAk \left[C_O \exp \frac{-\alpha n F E_C^0}{RT} - C_R \exp \frac{(1 - \alpha) n F E_C^0}{RT} \right] \quad (6)$$

Dari persamaan (6) terlihat bahwa besarnya arus listrik tergantung dari luasnya permukaan aktif A , konsentrasi material yang teroksidasi C_o dan tereduksi C_r , suhu T dan standard potensial material elektroda E^0_c . Standard potensial material elektroda adalah selisih potensial material elektroda dan potensial gas hidrogen yang dianggap 0 volt. Tabel standard potensial beberapa material elektroda beserta reaksinya tertera dalam Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Standard potensial material elektroda pada suhu 25°C [9]

Electrode reaction	E^0 , V	Electrode reaction	E^0 , V
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.01	$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.34
$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.98	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.27
$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2.92	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.92	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.92	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
$\text{Sr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.89	$\text{D}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{D}_2$	-0.003
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0.000
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.38	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0.40
$\text{Ti}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.75	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.52
$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.70	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.80
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.80
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.05	$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.83
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76	$\text{Ir}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ir}$	1.00
$\text{Ga}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.52	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.07
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	-0.34	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.87

Kapasitas listrik suatu sel baterai ditentukan oleh banyaknya material aktif yang secara langsung ikut dalam proses elektrokimia. Besaran ini umumnya dinyatakan

dalam *coulombs* atau *ampere-hours*. Nilai teoritis dari suatu material dengan berat 1 gram-equivalent akan menghasilkan 96.487 coulombs atau 26.8 Ah. Kapasitas baterai sering pula dinyatakan dalam energi. Besarnya nilai ini adalah hasil kali dari tegangan baterai dan besarnya arus listrik yang dihasilkan dibagi dengan total berat material aktif. Dengan demikian satuan nilai ini adalah Wh/Kg dan diformulasikan sebagai:

$$\text{Watt-hour (Wh)} = \text{voltage (V)} \times \text{ampere-hour (Ah)} \quad (7)$$

Tegangan dan nilai teoritik kapasitas dari beberapa sistem sel baterai dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Tegangan dan Kapasitas listrik dari sistem sel baterai [9]

Tipe Baterai	Anoda/Kathoda		Reaksi	V	Ah/kg
Baterai Primer					
Leclanché	Zn	MnO ₂	$Zn + 2MnO_2 \rightarrow ZnO \cdot Mn_2O_3$	1.6	224
Magnesium	Mg	MnO ₂	$Mg + 2MnO_2 + H_2O \rightarrow Mn_2O_3 + Mg(OH)_2$	2.8	271
Alkaline MnO ₂	Zn	MnO ₂	$Zn + 2MnO_2 \rightarrow ZnO + Mn_2O_3$	1.5	224
Mercury	Zn	HgO	$Zn + HgO \rightarrow ZnO + Hg$	1.34	190
Mercad	Cd	HgO	$Cd + HgO + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + Hg$	0.91	163
Silver oxide	Zn	Ag ₂ O	$Zn + Ag_2O + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2Ag$	1.6	180
Zinc/O ₂	Zn	O ₂	$Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$	1.65	658
Zinc/air	Zn	Ambient	$Zn + (\frac{1}{2}O_2) \rightarrow ZnO$	1.65	820
Li/SOCl ₂	Li	SOCl ₂	$4Li + 2SOCl_2 \rightarrow 4LiCl + S + SO_2$	3.65	403
Li/SO ₂	Li	SO ₂	$2Li + 2SO_2 \rightarrow Li_2S_2O_4$	3.1	379
LiMnO ₂	Li	MnO ₂	$Li + Mn^{IV}O_2 \rightarrow Mn^{IV}O_2(Li^+)$	3.5	286
Li/FeS ₂	Li	FeS ₂	$4Li + FeS_2 \rightarrow 2Li_2S + Fe$	1.8	726
Li/(CF) _n	Li	(CF) _n	$nLi + (CF)_n \rightarrow nLiF + nC$	3.1	706
Li/I ₂ ⁽³⁾	Li	I ₂ (P2VP)	$Li + \frac{1}{2}I_2 \rightarrow LiI$	2.8	200
Baterai Sekunder					
Lead-acid	Pb	PbO ₂	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$	2.1	120
Edison	Fe	Ni oxide	$Fe + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$	1.4	224
Nickel-cadmium	Cd	Ni oxide	$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	1.35	181
Nickel-zinc	Zn	Ni oxide	$Zn + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Zn(OH)_2$	1.73	215
Nickel-hydrogen	H ₂	Ni oxide	$H_2 + 2NiOOH \rightarrow 2Ni(OH)_2$	1.5	289
Nickel-metal hydride	MH ⁽¹⁾	Ni oxide	$MH + NiOOH \rightarrow M + Ni(OH)_2$	1.35	178
Silver-zinc	Zn	AgO	$Zn + AgO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + Ag$	1.85	283
Silver-cadmium	Cd	AgO	$Cd + AgO + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + Ag$	1.4	227
Zinc/chlorine	Zn	Cl ₂	$Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$	2.12	394
Zinc/bromine	Zn	Br ₂	$Zn + Br_2 \rightarrow ZnBr_2$	1.85	309
Lithium-ion	Li _x C ₆	Li _(1-x) CoO ₂	$Li_xC_6 + Li_{(1-x)}CoO_2 \rightarrow LiCoO_2 + C_6$	4.1	100
Lithium/manganese dioxide	Li	MnO ₂	$Li + Mn^{IV}O_2 \rightarrow Mn^{IV}O_2(Li^+)$	3.5	286
Lithium/iron disulfide ⁽²⁾	Li(Al)	FeS ₂	$2Li(Al) + FeS_2 \rightarrow Li_2FeS_2 + 2Al$	1.73	285
Lithium/iron monosulfide ⁽²⁾	Li(Al)	FeS	$2Li(Al) + FeS \rightarrow Li_2S + Fe + 2Al$	1.33	345
Sodium/sulfur ⁽²⁾	Na	S	$2Na + 3S \rightarrow Na_2S_3$	2.1	377
Sodium/nickel chloride ⁽²⁾	Na	NiCl ₂	$2Na + NiCl_2 \rightarrow 2NaCl + Ni$	2.58	305

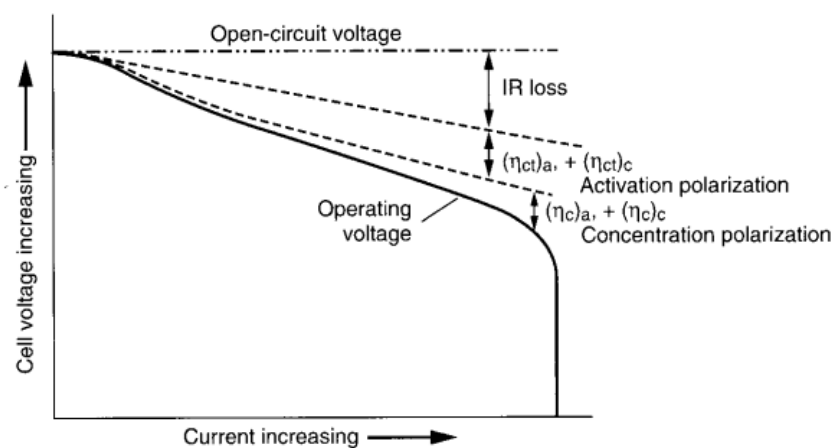
Pengkonversian energi kimia menjadi energi listrik tidak dapat mencapai efisiensi 100%. Dalam kondisi *discharging* baterai kehilangan energinya karena proses polarisasi. Proses polarisasi dibagi menjadi;

- Polarisasi aktifasi, yaitu polarisasi yang menyebabkan terjadinya proses elektrokimia pada permukaan elektroda.
- Polarisasi konsentrasi, yaitu polarisasi yang timbul karena perbedaan konsentrasi material yang bereaksi dan konsentrasi material hasil reaksi yang berada di bulk dan di permukaan elektroda akibat dari transfer massa.

Kedua polarisasi ini mengkonsumsi energi baterai dan menghasilkan panas. Faktor penting lainnya yang ikut mempengaruhi performa baterai adalah tahanan dalam/ *internal impedance* sel baterai. Tahanan ini menyebabkan penurunan tegangan/ *voltage drop*, biasanya disebut juga *IR drop* atau *ohmic polarization*. Besarnya *IR drop* tergantung pula pada arus listrik yang dikeluarkan melalui sirkuit luar. Total tahanan dalam dari suatu sel adalah jumlah dari tahanan ionik elektrolit, tahanan elektronik dari material aktif, pengumpul muatan/ *current collector* dan tahanan antarmuka/ *interface* antara material aktif dan *current collector*. Saat sel baterai dihubungkan dengan suatu muatan, maka tegangan yang dihasilkan akan mengikuti persamaan dibawah ini:

$$E = E_0 - [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a] - [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c] - iR_i = iR \quad (8)$$

Dari persamaan (8), terlihat bahwa tegangan yang dapat digunakan oleh sel baterai tereduksi oleh fenomena polarisasi dan penurunan tegangan/ *IR drop*. Fenomena polarisasi dapat digambarkan seperti yang terlihat dalam Gambar 2.11.



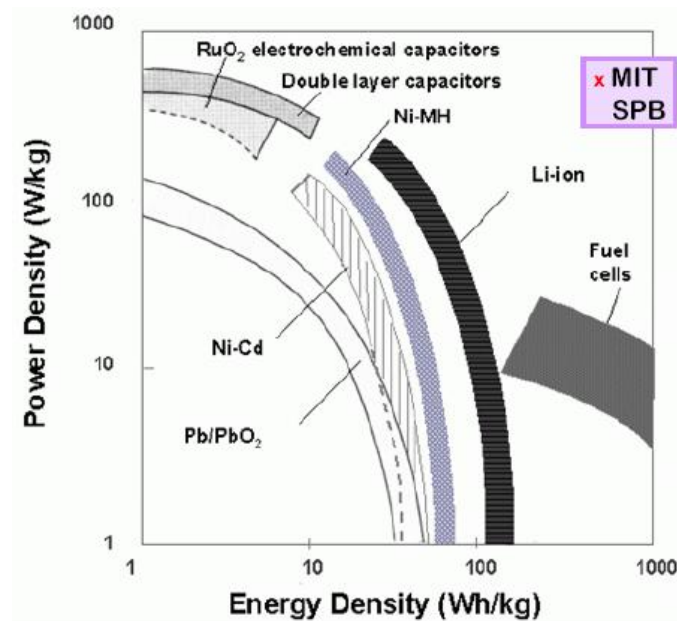
Gambar 2.11. Polarisasi sel baterai sebagai fungsi arus listrik yang dihasilkan [9]
Universitas Indonesia

Walaupun energi yang dikandung sel baterai tergantung pada reaksi elektrokimia pada kedua elektrodanya, namun ada beberapa faktor lain yang turut mempengaruhi besar kecilnya atau cepat lambatnya reaksi transfer muatan, kecepatan difusi dan energi terbuang. Dibawah ini dituliskan beberapa faktor yang dapat memperbaiki performa sel baterai hingga didapat efisiensi yang tinggi dengan kehilangan energi yang minim:

- a. Pemilihan material elektrolit dengan konduktifitas yang tinggi
- b. Garam elektrolit dan pelarut harus memiliki kestabilan kimia yang baik untuk mencegah reaksi yang mungkin timbul dengan material elektroda
- c. Kecepatan reaksi pada elektroda yang tinggi sehingga polarisasi aktifasi dan *charge-transfer* tidak terlalu tinggi yang dapat menyebabkan baterai berhenti beroperasi.
- d. Reaktan dari sel baterai pada umumnya berasal dari elektroda. Produk dari reaksi elektrokimia harus berdifusi dari permukaan elektroda. Untuk itu diperlukan elektrolit yang cocok untuk memfasilitasi *charge-transfer* agar tidak terjadi penumpukan konsentrasi pada permukaan elektroda.
- e. Material *current collector* harus sesuai dengan material elektroda dan elektrolit tanpa menimbulkan masalah korosi.
- f. Untuk baterai sekunder selayaknya produk hasil reaksi tetap berada pada permukaan elektroda. Hal ini untuk memfasilitasi reaksi bolak-balik yang terjadi saat *charging* dan *discharging*.

2.1.3. Kapasitas listrik baterai.

Pada sistem baterai ini, pemahaman densitas energi dibedakan dengan densitas power. Densitas energi dimaksudkan sebagai kandungan energi yang dimiliki sel baterai dalam berat tertentu. Sementara densitas power adalah besaran energi yang dapat digunakan dalam berat tertentu dari sel baterai. Dengan demikian kedua nilai ini tidak selalu sama, namun yang terbaik adalah nilai densitas power yang mendekati densitas energi. Pada Gambar 2.12 terlihat cakupan densitas energi dan densitas power dari beberapa material.



Gambar 2.12. Cakupan densitas energi dan densitas power dari beberapa material [10]

Kapasitas baterai dimaksudkan sebagai besarnya energi listrik yang dapat dikeluarkan baterai pada waktu tertentu. Kapasitas baterai tergantung pada jenis aktif material yang digunakan dan kecepatan reaksi elektrokimia saat baterai digunakan atau diisi. Luasnya kontak permukaan antar material aktif juga akan memperbesar kapasitas baterai. Kontak permukaan yang luas dapat dicapai dengan menggunakan material aktif berukuran nano dan berpori. Kecepatan reaksi elektrokimia tergantung pada beberapa hal, yaitu:

1. Besarnya *diffusion path* yang harus dilalui lithium ion
2. Suhu ruang/ lingkungan dimana sistem baterai itu bekerja
3. Konsentrasi metal ion pada larutan elektrolit
4. Konduktifitas elektron pada elektroda
5. Konduktifitas ionik pada elektrolit

Dalam sistem baterai sekunder Lithium, material kathoda memegang peranan penting dalam pencapaian kapasitas baterai. Material ini yang nantinya harus dapat melepaskan lithium ion (deinterkalasi), bergerak menuju anoda dan berinterkalasi didalam struktur anoda saat *charging*. Makin besar jumlah Lithium

ion yang dapat "dipindahkan" ke anoda, maka makin besar pula arus listrik yang dihasilkan saat *discharging* nantinya.

Seperti yang telah disampaikan, besar kapasitas baterai secara teoritik tergantung dari jumlah material aktif terkandung. Sebagai contoh, menghitung kapasitas material kathoda LiCoO_2 seberat 1 gram adalah sebagai berikut :

Berat Atom Li = 7, Co = 59 dan O = 16.

1 gram LiCoO_2 setara dengan 0.010204 mol

Jumlah muatan = 1

Dari bilangan Avogadro diketahui 1 mol material mengandung 96.500 Coulomb.

Maka 1 gram LiCoO_2 memiliki kapasitas listrik sebesar = $0.010204 \times 1 \times 96.500 / 3600 = 0.2735 \text{ Ah/g} = \mathbf{273,5 \text{ mAh/g}}$

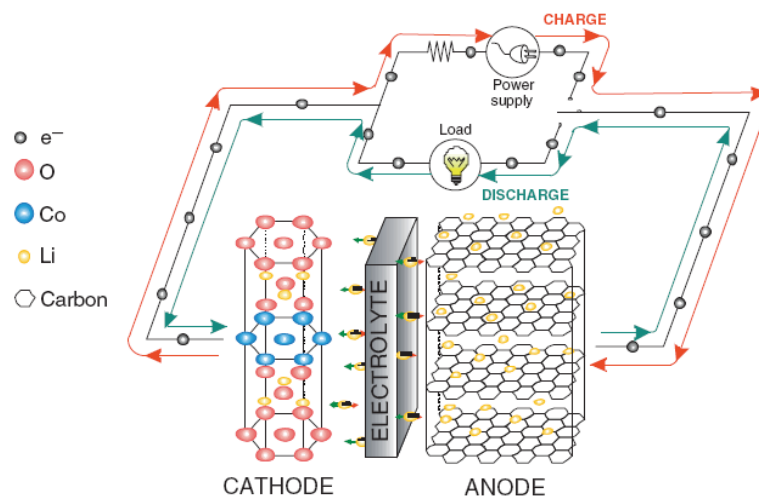
2.2. Baterai sekunder Lithium.

Transport massa dari dan ke elektroda pada sistem baterai dapat terjadi dalam tiga cara, yaitu (1) konveksi dari proses pengadukan, (2) migrasi dengan adanya perbedaan potensial listrik dan (3) difusi karena adanya perbedaan konsentrasi antara permukaan elektroda dan bulk. Pada baterai sekunder Lithium, seluruh komponen pembentuknya dalam kondisi statis dengan begitu mekanisme konveksi dapat diabaikan dalam pembahasan transport massa. Perbedaan medan listrik dalam sel baterai juga dapat mempengaruhi proses transportasi massa/muatan, walaupun tidak dominan. Migrasi dapat memberikan efek negatif pada sel baterai. Perbedaan medan listrik dapat mempengaruhi elektroda untuk membentuk dendrit yang akhirnya terjadi *short*, yaitu terhubungnya anoda dan kathoda secara langsung. Gradien medan listrik dapat direduksi atau bahkan dihilangkan dengan menambahkan *supporting electrolyte* yang bersifat inert terhadap komponen sel baterai. Difusi adalah proses yang terpenting dan dominan dalam transport massa. Hukum Fick II, menyatakan bahwa fluks material yang menyebrang melalui suatu permukaan pada jarak x dan dalam

waktu t berbanding lurus dengan gradien konsentrasi. Hukum Fick II dituliskan dalam persamaan berikut ini :

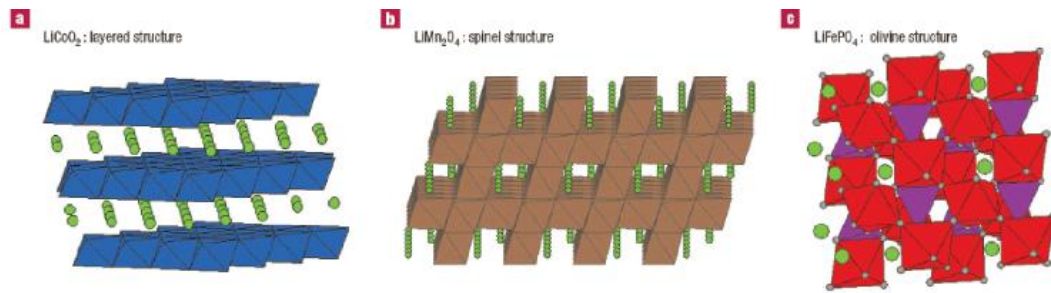
$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (9)$$

Berbeda dengan baterai primer, baterai sekunder dimungkinkan untuk diisi ulang/ *rechargeable*. Hal ini disebabkan struktur katoda dan anoda yang tidak berubah saat proses redoks terjadi. Baterai sekunder Lithium, sering kali disebut *rocking-chair battery*, memungkinkan Li-ion bergerak bolak-balik dari anoda ke katoda pada saat *discharging* dan begitu pula sebaliknya pada saat *charging*. Lithium-ion keluar masuk ke dalam struktur host yang memiliki cacat/ *defect* sebagai interstisial. Proses keluar masuk ini disebut proses (de)interkalasi. Ilustrasi proses interkalasi Li-ion dapat dilihat di Gambar 2.13.



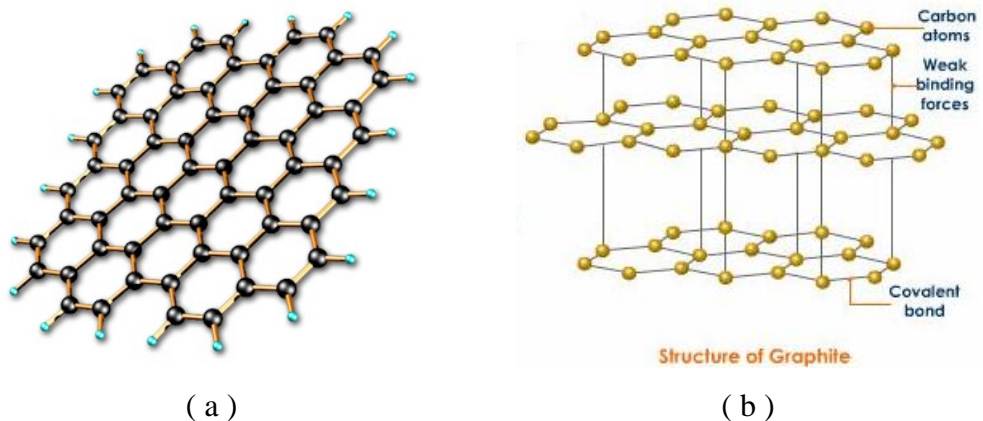
Gambar 2.13. Proses interkalasi Li-ion saat charging dan discharging [11]

Dari arah mana Li-ion masuk ke dalam struktur host, tergantung pada bentuk struktur host. Pada material katoda dikenal struktur NASICON (Na-Super Ionic Conductive), Spinel dan Olivine. Pada struktur NASICON, Li-ion dapat berinterkalasi dalam 2 arah, pada Spinel 3 arah, sementara pada struktur Olivine Li-ion berinterkalasi dalam 1 arah. Struktur kristal dari material katoda dapat dilihat pada Gambar 2.14.



Gambar 2.14. Struktur NASICON pada material katoda LiCoO₂ (a), struktur Spinel pada LiMn₂O₄ (b) dan struktur Olivine pada LiFePO₄ (c) [9]

Dalam komponen anoda, material yang sering digunakan adalah grafit/ *graphite*. Material ini memiliki struktur yang terdiri dari lapisan struktur *graphene* dimana Li-ion dapat berinterkalasi diantaranya. Struktur grafit dapat dilihat pada Gambar 2.15.



Gambar 2.15. Struktur graphene berupa lapisan dengan ketebalan 1 atom C (a), struktur grafit yang terdiri dari lapisan-lapisan graphene [9]

Untuk berat yang sama, material anoda dapat menampung Li-ion lebih banyak dari Li-ion yang dilepaskan material katoda saat *charging*. Grafit dapat menampung Li-ion, hingga didapat kapasitas mencapai 372mAh/g [9]. Oleh karenanya kapasitas listrik baterai sekunder Lithium dihitung secara teoritis dengan menghitung berat material aktif pada katoda dibagi jumlah elektron yang terkait dalam reaksi. Pada Tabel 2.3 dapat dilihat kapasitas listrik material anoda dan katoda.

Tabel 2.3. Karakteristik dari Material Elektroda [9]

Material	Atomic or molecular weight, g	Standard reduction potential at 25°C, V	Valence change	Melting point, °C	Density, g/cm ³	Electrochemical equivalents		
						Ah/g	g/Ah	Ah/cm ² ‡
Anode materials								
H ₂	2.01	0 -0.83†	2	—	—	26.59	0.037	
Li	6.94	-3.01	1	180	0.54	3.86	0.259	2.06
Na	23.0	-2.71	1	98	0.97	1.16	0.858	1.14
Mg	24.3	-2.38 -2.69†	2	650	1.74	2.20	0.454	3.8
Al	26.9	-1.66	3	659	2.69	2.98	0.335	8.1
Ca	40.1	-2.84 -2.35†	2	851	1.54	1.34	0.748	2.06
Fe	55.8	-0.44 -0.88†	2	1528	7.85	0.96	1.04	7.5
Zn	65.4	-0.76 -1.25†	2	419	7.14	0.82	1.22	5.8
Cd	112.4	-0.40 -0.81†	2	321	8.65	0.48	2.10	4.1
Pb	207.2	-0.13	2	327	11.34	0.26	3.87	2.9
(Li)C ₆ ⁽¹⁾	72.06	~-2.8	1	—	2.25	0.37	2.68	0.84
MH ⁽²⁾	116.2	-0.83†	2	—	—	0.45	2.21	—
CH ₃ OH	32.04	—	6	—	—	5.02	0.20	—
Cathode materials								
O ₂	32.0	1.23 0.40†	4	—	—	3.35	0.30	
Cl ₂	71.0	1.36	2	—	—	0.756	1.32	
SO ₂	64.0	—	1	—	—	0.419	2.38	
MnO ₂	86.9	1.28‡	1	—	5.0	0.308	3.24	1.54
NiOOH	91.7	0.49†	1	—	7.4	0.292	3.42	2.16
CuCl	99.0	0.14	1	—	3.5	0.270	3.69	0.95
FeS ₂	119.9	—	4	—	—	0.89	1.12	4.35
AgO	123.8	0.57†	2	—	7.4	0.432	2.31	3.20
Br ₂	159.8	1.07	2	—	—	0.335	2.98	
HgO	216.6	0.10†	2	—	11.1	0.247	4.05	2.74
Ag ₂ O	231.7	0.35†	2	—	7.1	0.231	4.33	1.64
PbO ₂	239.2	1.69	2	—	9.4	0.224	4.45	2.11
Li _x CoO ₂ ⁽³⁾	98	~-2.7	0.5	—	—	0.137	7.29	—
I ₂	253.8	0.54	2	—	4.94	0.211	4.73	1.04

* See also Appendixes B and C.

† Basic electrolyte: all others, aqueous acid electrolyte.

‡ Based on density values shown.

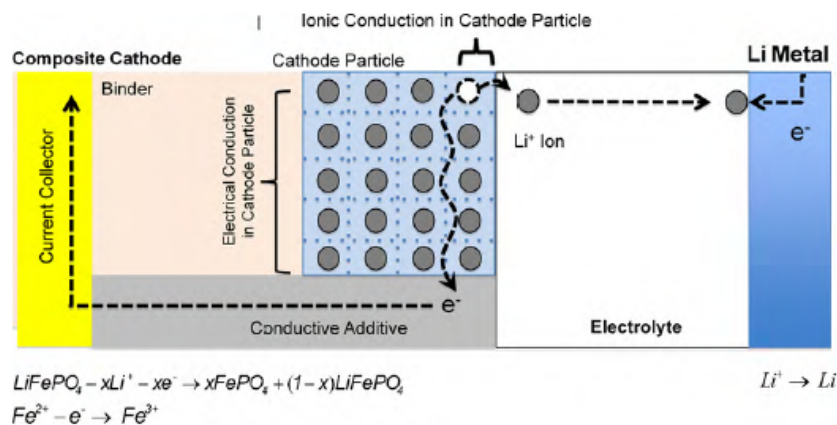
(1) Calculations based only on weight of carbon.

(2) Based on 1.7% H₂ storage by weight.

(3) Based on x = 0.5; higher values may be obtained in practice.

2.3. Material kathoda.

Sampai saat ini material kathoda menjadi acuan dalam menghitung kapasitas sel baterai secara teoritik. Untuk setiap berat material kathoda, jumlah ion Lithium yang dilepaskan material kathoda saat *charging* dan jumlah ion Lithium yang kembali dalam waktu tertentu ke material kathoda saat *discharging* menggambarkan densitas energi dan densitas power sel baterai. Semakin banyak ion Lithium dipindahkan dari kathoda ke anoda maka semakin besar pula densitas energi sel baterai. Semakin banyak ion Lithium yang kembali ke kathoda dari anoda setiap detiknya, maka semakin besar densitas power-nya. Performa/ *rate capability* sel baterai sangat bergantung pada kondisi transfer muatan/ *charge transfer*. Mekanisme ini berkaitan erat dengan proses difusi dan konduktifitas elektronik dan ionik dari komponen pembentuk sel baterai. Berbeda dengan material elektrolit yang semata-mata hanya memfasilitasi ion lithium menyeberang dari kathoda ke anoda dan sebaliknya, hingga harus bersifat konduktif ionik semata. Material kathoda tidak saja harus bersifat konduktif ionik, namun juga harus bersifat konduktif elektronik. Saat proses *charging* ion Lithium akan dilepaskan dari kathoda ke anoda melalui elektrolit, dengan begitu kathoda harus bersifat konduktif ionik. Bersamaan dengan itu elektron akan dilepaskan melewati rangkaian luar menuju anoda, ini berarti kathoda juga harus bersifat konduktif elektronik. Proses ini diilustrasikan pada Gambar 2.16.



Gambar 2.16. Fenomena konduktifitas ionik dan elektronik pada material kathoda [6]

Konduktifitas material kathoda yang digunakan dalam sel baterai sekunder lithium saat ini terbilang rendah, contohnya LiFePO_4 yang hanya memiliki konduktifitas sekitar 10^{-9} S/cm. Berbagai cara dilakukan untuk meningkatkan konduktifitas sekaligus memperbaiki performa baterai, termasuk didalamnya untuk mencapai nilai teoritik kapasitas baterai. Cara yang umum dilakukan diantaranya adalah:

- a. Memberikan lapisan karbon pada butir serbuk material kathoda / *carbon coating*. Dengan cara ini konduktifitas elektronik akan meningkat [21].
- b. *Doping* dengan element hingga terbentuk *defects* dalam struktur kristal dimana lithium ion dapat dengan mudah berinterkalasi dalam jumlah yang besar kedalam *host material* [21].
- c. Menggunakan material berukuran nano pada komponen sel baterai. Dengan cara ini kontak permukaan akan meningkat, sehingga jumlah ion Lithium yang bereaksi akan bertambah.
- d. Memperpendek *diffusion length* ion lithium yang bergerak baik didalam elektroda maupun didalam elektrolit [21]. Penggunaan material berukuran nano akan mempercepat proses *charge transfer*.
- e. Pemilihan material matriks yang tepat sesuai dengan peruntukannya, apakah konduktif ionik atau elektronik.

2.3.1. Bahan dan Metode Pembuatan Material Kathoda.

Material kathoda yang sampai saat ini digunakan adalah: LiCoO_2 (220mAh/g) [12], LiMn_2O_4 (110 mAh/g) dan LiFePO_4 (170mAh/g) [12]. Perbandingan karakter material kathoda dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 2.4. Perbandingan Material Kathoda yang sering digunakan

Material	Karakter
LiCoO_2	220 mAh/g [12] Mahal Beracun

LiMn2O4	110 mAh/g [14] Spinel Harga murah Mudah dibuat Ramah lingkungan [14,15,16] Capacity fading during charge-discharge cycle [15,16]
LiFePO4	170 mAh/g [12] Lebih Murah Ramah lingkungan

Sintesa material katoda dapat dilakukan melalui beberapa cara, diantaranya *spray-drying method* [17], *soft chemistry method* [18], *precipitation method* [19], *solid-state method* [20]. *Solid state methode* yaitu sintesa melalui metalurgi serbuk adalah cara yang paling sederhana. Namun methode ini membutuhkan energi yang besar dan waktu yang lama. Temperatur sinter yang tinggi dan waktu sinter yang lama dibutuhkan agar bahan baku seluruhnya bereaksi menjadi material katoda tanpa adanya pengotor/ *impurities*.

Sintesa material katoda $\text{Li}_3\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ dapat dilakukan melalui rute solid state atau metalurgi serbuk [20]. Semua bahan berupa serbuk dipanaskan dalam oven dengan lingkungan argon pada suhu 450°C selama 4 jam. Serbuk yang didapat dibentuk pellet kemudian di sinter pada suhu 850°C dengan lingkungan argon selama 10 jam. Untuk memperbaiki sifat konduktifitas material, pellet yang telah disinter kemudian digerus bersama-sama acetylene carbon dalam ball milling dengan kecepatan 220 rpm selama 10 jam.

Guan Wang et.al [21] meningkatkan konduktifitas material katoda LiFePO_4 dengan melakukan carbon coating pada material katode, prosesnya dilakukan melalui ball milling. Cara lainnya dengan menambahkan Ti sebagai doping pada proses sintesa material katoda melalui metalurgi serbuk. Suhu yang digunakan untuk kalsinasi sebesar 350°C selama 5 jam dalam lingkungan argon. Proses sinter dilakukan pada suhu diatas 650°C selama 15 jam dalam lingkungan

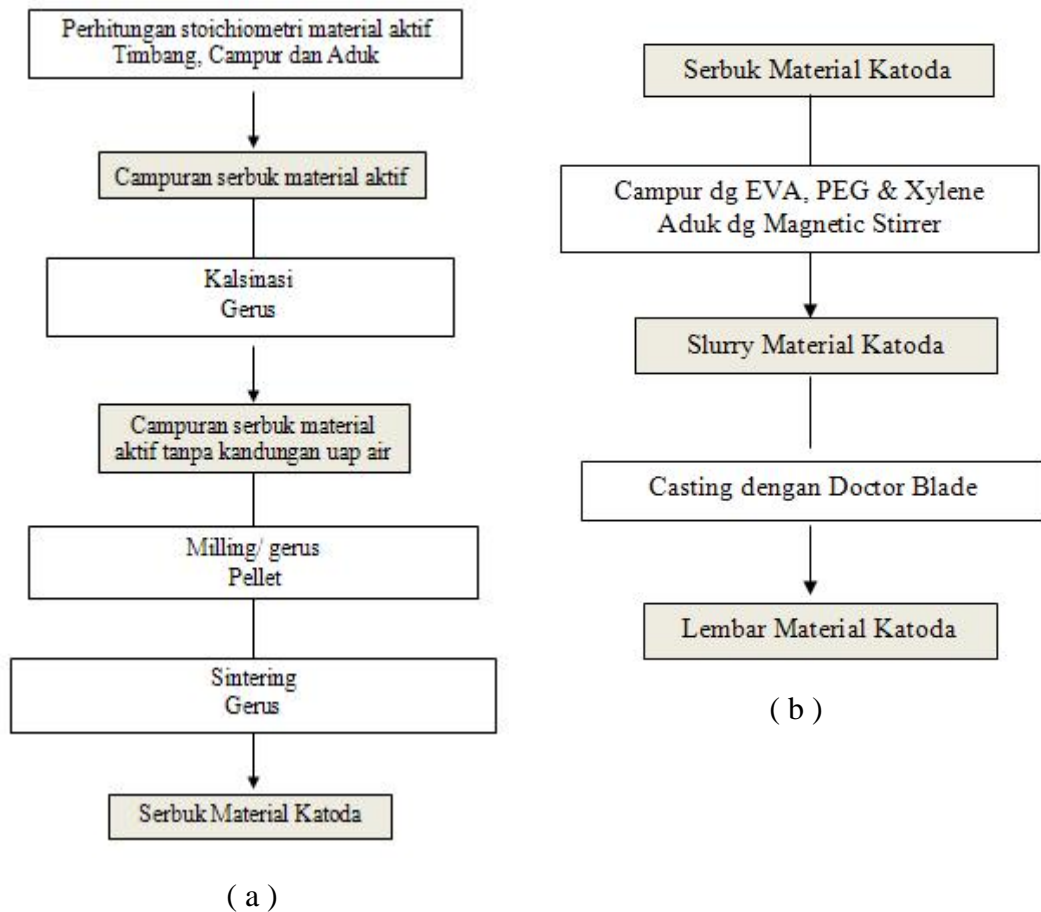
argon. Suhu sinter dibawah 650°C menyebabkan reaksi yang belum selesai dengan $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ sebagai hasil sementara dengan konduktifitas yang rendah.

Material kathoda dengan senyawa $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ berhasil disintesa oleh R. Ruffo et.al [22] melalui metalurgi serbuk. Kalsinasi dilakukan pada suhu 600°C selama 4jam. Proses sinter dilakukan pada suhu 1090°C selama 8 jam, serbuk dibentuk pellet terlebih dahulu sebelum disinter. Material kathoda ini memiliki konduktifitas yang baik pada suhu operasi berkisar diantara $300\text{-}500^{\circ}\text{C}$.

W. Oczyk et.al [23] mensintesa senyawa $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ melalui metalurgi serbuk dengan pemanasan yang bertahap. Bahan berupa serbuk dibentuk pellet sebelum dipanaskan. Pemanasan dilakukan dalam oven dengan aliran argon murni. Pemanasan pertama dilakukan pada suhu 100°C selama 1.5 jam bertujuan untuk menguapkan kandungan air. Selanjutnya pemanasan 260°C dimaksudkan untuk mengurai Fe dari ikatan iron oxalate, kemudian pemanasan pada suhu 350°C selama 3 jam untuk menghilangkan seluruh fasa gas yang terbentuk. Pemanasan terakhir, yaitu proses sinter pada suhu 750°C selama 24 jam. Prosedur pemanasan bertahap ini dilakukan agar tetap didapatkan Fe^{2+} dan meminimalisir terbentuknya phosphides dan fasa $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{P}_2\text{O}_7$.

Material kathoda yang berupa bahan keramik selanjutnya digerus menjadi serbuk dengan ukuran sekecil mungkin. Partikel serbuk berdiameter dalam skala nanometer adalah yang diinginkan. Sel baterai sekunder yang saat ini mudah ditemui adalah *solid polymer battery* (SPB). Sel baterai ini dihasilkan dengan membuat komposit yang terdiri dari polimer sebagai *matrix* dan serbuk kathoda sebagai *filler*. Campuran ini selanjutnya dibentuk menjadi lembaran. Polimer yang digunakan harus bersifat penghantar listrik, memiliki struktur dan senyawa yang stabil terhadap bahan elektroda dan elektrolit. Pemilihan polimer dengan sifat tertentu ini seringkali didapatkan dengan mencampur beberapa polimer, sebagai contoh Ethylene Vinyl Acetate (EVA) berfungsi untuk memberikan struktur lembaran dan bersifat elektron konduktif dan Poly Ethylene Glycol (PEG)

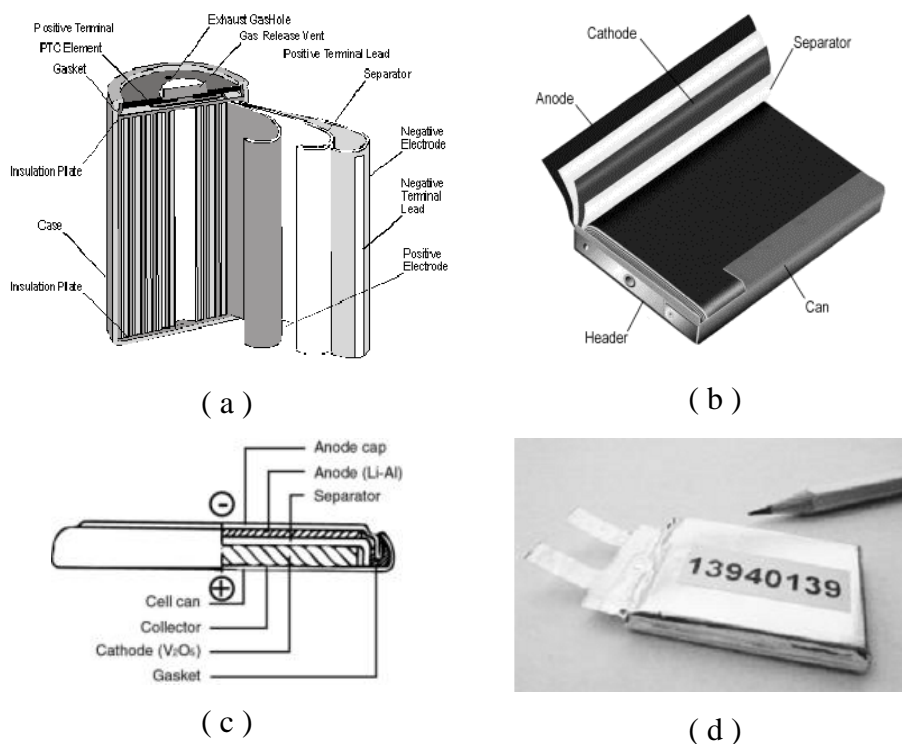
berfungsi memberi kelenturan pada lembaran. Diagram alir sintesa material kathoda sampai menjadi lembaran kathoda dapat dilihat di Gambar 2.17.



Gambar 2.17. Diagram alir sintesa material kathoda (a) dan lembaran kathoda (b)

Polimer yang digunakan sebagai matriks untuk anoda dan kathoda pada umumnya sama, yaitu yang bersifat elektron konduktif. Contoh polimer yang digunakan sebagai matriks untuk material elektroda Ethyl vinyl acetate (EVA). Polimer yang digunakan sebagai matriks untuk bahan elektrolit berbeda. Dikarenakan elektrolit harus bersifat ion konduktif, tidak bersifat elektron konduktif, maka matriks untuk bahan elektrolit juga harus bersifat ionik konduktif. Polimer yang digunakan sebagai matriks untuk elektrolit contohnya Polyvinylidifluoride PVdF. Elektrolit yang digunakan dalam baterai sekunder terdiri dari beberapa pilihan, yaitu: elektrolit cair, elektrolit berupa jel atau elektrolit padat bermatriks polimer atau gelas. Ketiganya ini memiliki kelebihan dan kekurangan, elektrolit cair memiliki

konduktifitas tertinggi namun memiliki resiko kebocoran pada baterai. Elektrolit padat memiliki konduktifitas paling rendah pada suhu kamar, namun dapat meningkat pada suhu tinggi dan strukturnya tetap stabil. Sementara elektrolit berupa jel memiliki sifat diantaranya. Disebabkan elektrolit berupa jel juga tidak memiliki resiko kebocoran pada baterai, penelitian terhadap elektrolit ini, *Gel Electrolyte Polymer (GPE)* terus dikembangkan untuk mencapai konduktifitas yang setara dengan elektrolit cair.



Gambar 2.18. Penyusunan lembar material aktif pada sel baterai dengan cara silindris (a), prismatis (b), kancing (c) atau kantung (d) [9]

Lembaran komponen sel baterai yang telah siap kemudian disusun menjadi sel baterai utuh. Berapa banyak material aktif yang digunakan dalam satu sel baterai tergantung dari kapasitas baterai yang diinginkan. Penyusunan komponen sel baterai mengenal beberapa bentuk, yaitu silindris, prismatis, kancing dan kantung. Contoh sel baterai jenis ini dapat dilihat pada Gambar 2.18.

Salah satu parameter yang terpenting dari sistem baterai adalah konduktifitas dari tiap-tiap komponennya. Lembar kathoda tunggal dapat diukur konduktifitasnya

dengan metoda *Four Point Probe*. Namun mengingat lembaran ini disusun menjadi satu dengan lembaran komponen baterai lainnya, maka akan terbentuk antarmuka/ *interface* diantara lembaran-lembarannya. *Interface* yang terbentuk memiliki sifat sebagai kondensator yaitu memiliki kapasitas dan impedance. Oleh karenanya pengukuran konduktifitas lembar katoda dilakukan dengan cara *AC Impedance* dengan alat *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Pemberian label pada sampel

Untuk mencegah kekeliruan dalam penyebutan sampel yang telah melalui beberapa perlakuan, serta untuk memudahkan penyebutan sampel yang akan terus berulang dalam bab pembahasan ini, maka sampel diberi label/ nama seperti yang tertera dalam Tabel 3.1.

Tabel 3.1a. Sinter selama 2jam dengan variasi suhu

Perlakuan	Kode Sampel
Kalsinasi 700°C, 2 jam + Sinter selama 2 jam pada suhu 750°C atau	1A
Sinter selama 2 jam pada suhu 800°C atau	1B
Sinter selama 2 jam pada suhu 850°C atau	1C
Sinter selama 2 jam pada suhu 900°C + Dry Ball Milling 96jam	1D

Tabel 3.1b. Sinter pada suhu 800°C dengan variasi waktu

Perlakuan	Kode Sampel
Kalsinasi 700°C, 2 jam + Sinter pada suhu 800°C selama 2 jam atau	2A
Sinter pada suhu 800°C selama 4 jam atau	2B
Sinter pada suhu 800°C selama 6 jam atau	2C
Sinter pada suhu 800°C selama 8 jam + Gerus dg Mortar dan ayak 400mesh	2D

Tabel 3.1c. Sinter pada suhu 850°C dengan variasi waktu

Perlakuan	Kode Sampel
Kalsinasi 700°C, 2jam	
Sinter pada suhu 850°C selama 2 jam atau	3A
Sinter pada suhu 850°C selama 4 jam atau	3B
Sinter pada suhu 850°C selama 6 jam atau	3C
Sinter pada suhu 850°C selama 8 jam	3D
Gerus dg Mortar dan ayak 400mesh	

3.2. Tahapan Penelitian dan Diagram Alir Penelitian.

3.2.1. Tahapan Penelitian.

Penelitian ini dilakukan dalam empat bagian, yaitu:

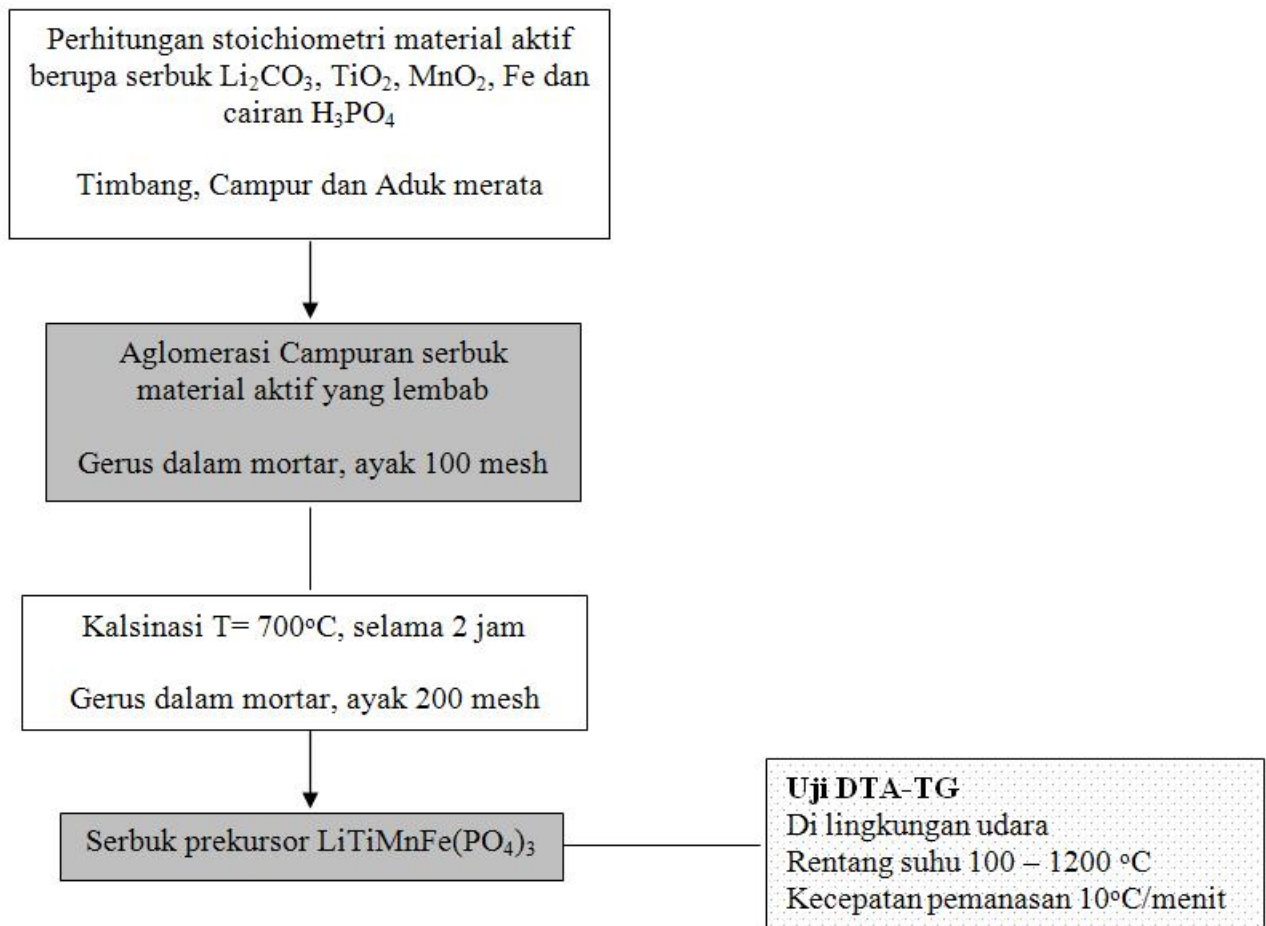
1. Menentukan suhu sinter minimal dari bahan baku yang akan dijadikan material katoda melalui test DTA/ TG.
2. Membuat material aktif sebagai bahan katoda melalui metalurgi serbuk. Bahan baku yang berupa serbuk, yaitu Li_2CO_3 , TiO_2 , MnO_2 dan Fe serta H_3PO_4 berupa cairan akan dicampur, dikalsinasi, dibentuk pellet dan disinter pada suhu yang bervariasi, begitu pula lamanya sinter juga bervariasi. Pellet yang telah disinter kemudian digerus dan dikarakterisasi dengan XRD untuk mengetahui jenis fasa yang terbentuk, SEM EDAX untuk mengetahui morfologi fasa dan element dari fasa yang terbentuk.
3. Membuat material komposit berupa lembaran katoda dengan fillernya adalah serbuk material aktif katoda, $\text{Li}_x\text{TiMn}_y\text{Fe}_z(\text{PO}_4)_3$ dengan matriksnya dari bahan polimer yang berfungsi sebagai binder (EVA) dan plasticizer (PEG 400). Sheet casting dilakukan dengan methoda doctor blade. Lembaran katoda ini selanjutnya akan diuji konduktifitasnya menggunakan alat Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), sementara morfologi dari lembar katoda akan dianalisa dengan SEM.

4. Mengukur konduktifitas katoda material dengan alat Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Menganalisa hubungan antara konduktifitas dengan suhu sinter dan hubungan konduktifitas dengan lamanya sinter.

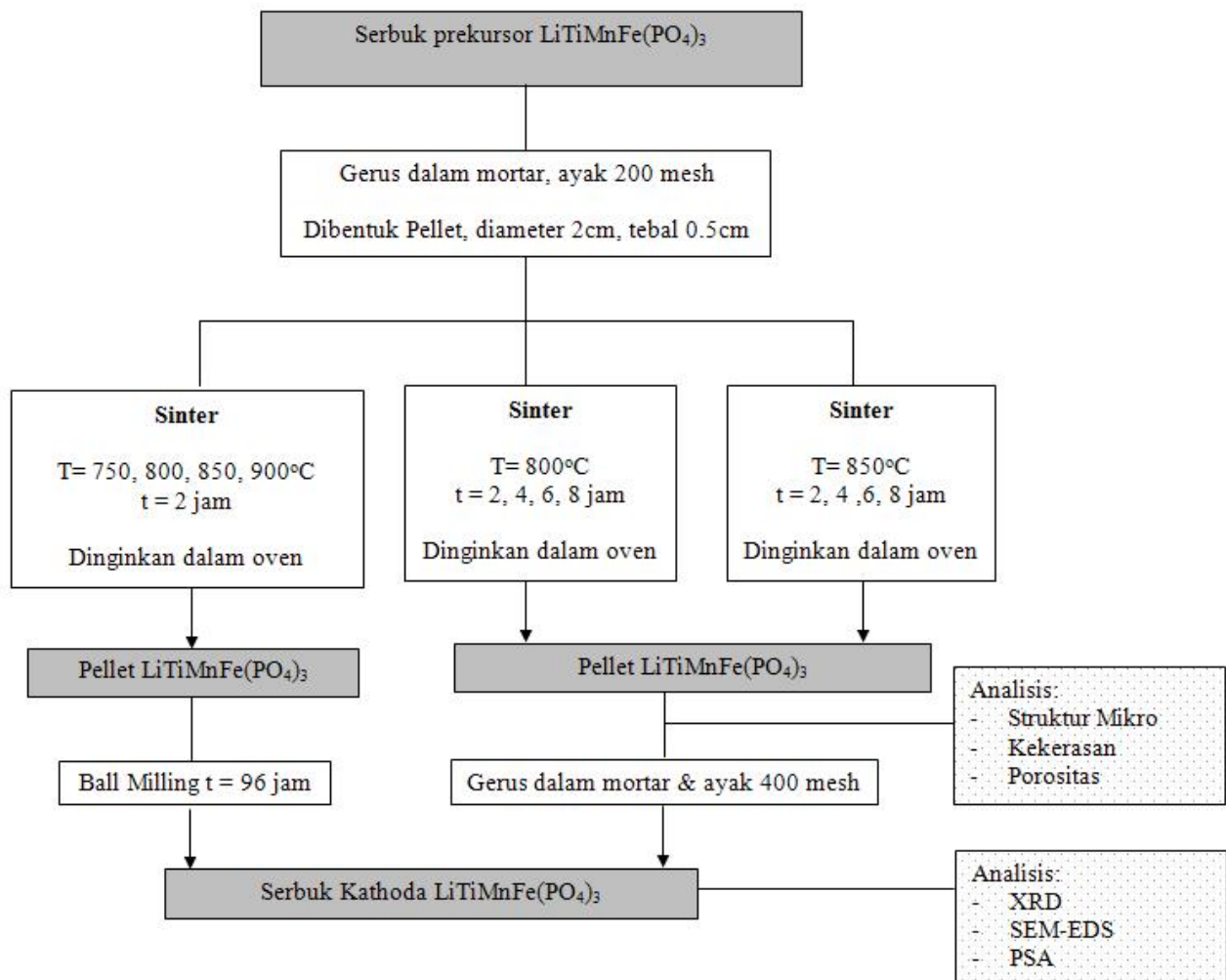
3.2.2. Diagram Alir Penelitian.

Diagram alir penelitian dibagi dalam beberapa tahap, yaitu:

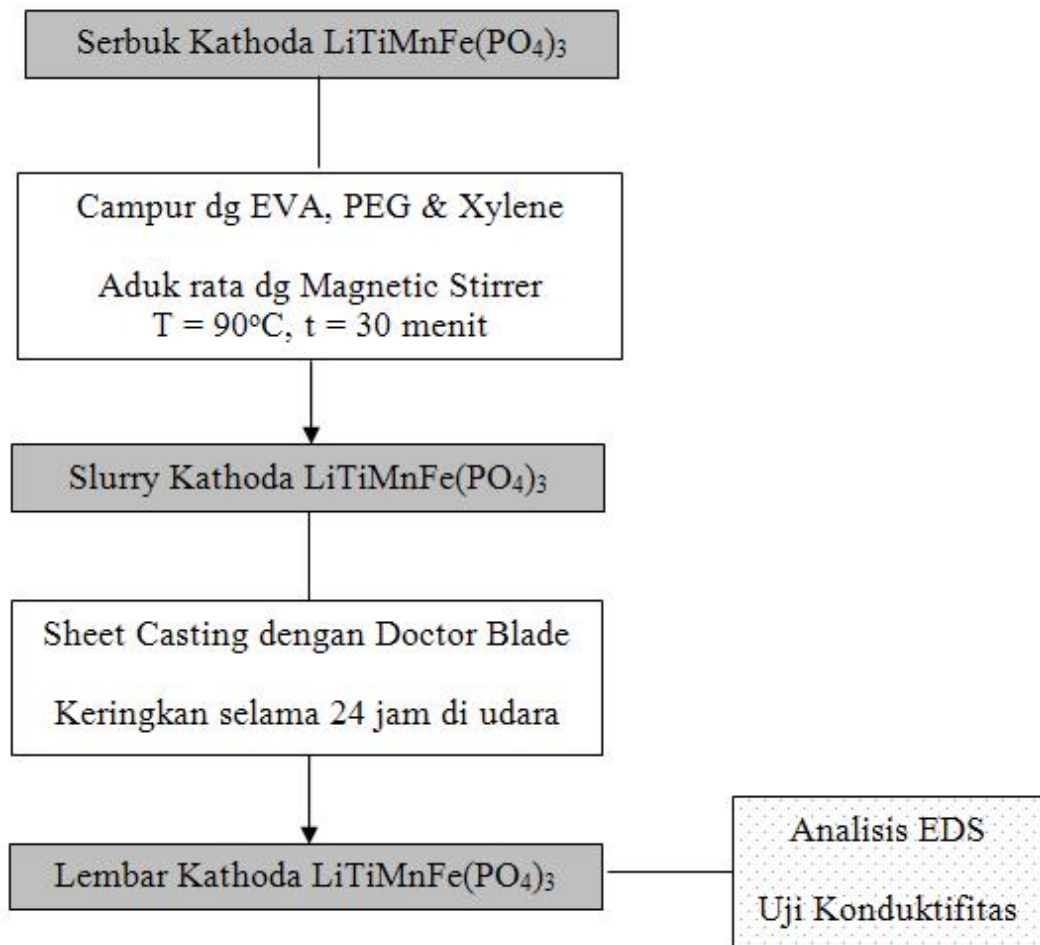
1. Tahap penentuan suhu sinter melalui analisa DTA-TG seperti yang tertera pada Gambar 3.1a.
2. Tahap sinter dengan variasi suhu dan waktu sinter seperti yang terlihat pada Gambar 3.1b.
3. Tahap pembuatan lembar katoda, seperti terlihat pada Gambar 3.1c.



Gambar 3.1a. Diagram alir untuk mendapatkan acuan dalam menentukan suhu sinter melalui analisis DTA-TG



Gambar 3.1b. Diagram alir sintesis serbuk kathoda $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$ beserta karakterisasinya. Variasi waktu sinter dimaksudkan untuk mengetahui kristalinitas fasa yang terbentuk. Pemilihan suhu sinter 800 dan 850°C untuk membandingkan *grain growth* yang terjadi.



Gambar 3.1c. Diagram alir sintesis lembar kathoda LiTiMnFe(PO₄)₃, uji konduktifitas dan analisa elemen dengan EDS

3.3. Alat dan Bahan.

3.3.1. Alat.

Dalam penelitian ini peralatan yang digunakan terdiri dari 2 bagian, alat proses dan alat karakterisasi.

a. Alat Proses:

1. Beaker gelas pyrex beraneka volume.
2. Timbangan digital.
3. Mortar dan penumbuknya.
4. Ayakan 400 mesh
5. Balls & jar Milling
6. Cetakan Pellet
7. Mesin press hidrolik
8. Spatula gelas dan logam.
9. Magnetic bar.
10. Stirrer dengan pemanas.
11. Pipet ukur dan pipet filler.
12. Furnace.
13. Crucible
14. Thermometer.
15. Doctor Blade.
16. Lembar Kaca.

b. Alat Karakterisasi

1. DTA-TG
2. Mikroskop Optik.
3. SEM-EDS.
4. XRD.
5. PSA.
6. EIS.

3.3.2. Bahan.

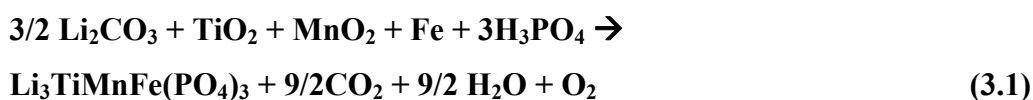
Dalam penelitian ini bahan-bahan yang digunakan adalah:

1. Serbuk Li_2CO_3 (Merck).
2. Serbuk TiO_2 (Merck).
3. Serbuk Fe (Merck).
4. Serbuk MnO_2 (Merck).
5. Cairan H_3PO_4 (Merck).
6. Serbuk LiClO_4 (Kanto)
7. Matriks Polimer EVA berupa granulat.
8. Plasticizer PEG 400 berupa cairan (Merck).
9. Pelarut Xylene (Brataco).
10. Carbon black (teknis).
11. Methanol, pro analysis (Merck).
12. Lembar Alumunium (teknis).
13. Lembar Tembaga (teknis).
14. Plastik Laminating (teknis).

3.4. Posedur Penelitian.

3.4.1. Tahap menentukan suhu sinter.

Pada Gambar 15a dapat dilihat diagram alir penentuan suhu sinter. Dari persamaan reaksi yang tertulis pada persamaan (3.1), dihitung bahan-bahan material aktif yang dibutuhkan.



Urutan kerja pada tahap ini adalah sebagai berikut:

1. Bahan berupa serbuk, yaitu Li_2CO_3 , Fe, TiO_2 dan MnO_2 ditimbang dengan timbangan digital, diletakan dalam beaker glass, kemudian dicampur merata dengan spatula.

2. Campuran serbuk dipindahkan kedalam mortar, selanjutnya cairan H_3PO_4 yang sudah ditimbang dituang sedikit demi sedikit dan dicampur merata dengan campuran serbuk. Pencampuran dilakukan dalam lemari asam. Dari pencampuran ini akan terjadi reaksi eksoterm dan bau asam yang menyengat.
3. Pencampuran serbuk dan cairan asamposfat menghasilkan aglomerasi serbuk yang lembab. Serbuk yang teraglomerasi ini digerus agar didapatkan serbuk lembab yang homogen.
4. Campuran serbuk yang lembab ini dipindahkan kedalam *crucible* yang selanjutnya dikalsinasi pada suhu $700^\circ C$ selama 2 jam dalam *furnace*. Kalsinasi dimaksudkan untuk menghilangkan kandungan air dan zat organik lainnya. Pendinginan setelah kalsinasi dilakukan dalam *furnace*.
5. Campuran serbuk yang telah dikalsinasi digerus dengan mortar. Sebagian kecil serbuk yang telah digerus dipisahkan untuk dianalisa dengan DTA-TG. Analisa dengan DTA-TG dilakukan untuk memperkirakan suhu sinter yang akan diterapkan.

3.4.2. Tahap sintesa material kathoda.

Diagram alir proses sinter dengan variasi suhu dan waktu sinter diilustrasikan pada Gambar 3.1b. Urutan kerja yang dilakukan pada tahap ini adalah sebagai berikut:

1. Serbuk yang didapat dari proses kalsinasi dan yang telah digerus ditakar dan diletakan dalam cetakan pellet. Serbuk dibentuk menjadi pellet dengan ukuran diameter 2cm dan tebal 0.5cm. Pembuatan pellet dilakukan dengan alat press hidrolik dengan tekanan $25kg/cm^2$ dan ditahan selama 1menit. Cetakan pellet dan alat press dapat dilihat pada Gambar 3.2.



(a)



(b)

Gambar 3.2. Cetakan pellet (a) dan mesin press hidrolis (b)

Pembuatan pellet bertujuan agar proses sinter yang akan dilakukan dapat berjalan dengan cepat dan bereaksi sempurna. Dengan cara ini diharapkan proses diffusi antara material aktif dapat terjadi dengan efisien.

2. Pellet yang didapat kemudian disinter dengan suhu sinter yang bervariasi, yaitu 750, 800, 850 dan 900°C selama 2 jam. Hal ini dimaksudkan untuk mencari suhu sinter minimal dimana material katoda yang diinginkan terbentuk.
3. Sebagian pellet yang lain disinter dengan suhu 800 dan 850°C, masing-masing dengan variasi waktu sinter 2, 4, 6 dan 8 jam. Proses ini dimaksudkan untuk melihat kemurnian fasa yang terbentuk serta untuk melihat efek pertumbuhan butir/ *grain growth* terhadap konduktivitas.
4. Setelah proses sinter yang dilanjutkan dengan pendinginan didalam furnace, sebagian pellet di gerus manual dengan mortar dan sebagiannya lagi menggunakan *ball milling*. Pellet yang telah digerus manual kemudian disaring dengan ayakan berukuran 400 mesh.
5. Pellet yang akan digerus dengan *Ball Milling*, sebelumnya digerus manual hingga mencapai besar butir yang dapat melalui ayakan dengan ukuran

Universitas Indonesia

200 mesh. Milling dilakukan tanpa media atau kering. Perbandingan antara bola-bola dan serbuk = 80:20. *Ball milling* dilakukan selama 96jam. Dua metoda penggerusan dilakukan untuk membandingkan metoda mana yang lebih efisien dan efektif, mengingat *Ball Milling* terlalu banyak menyita waktu.

6. Serbuk yang telah disinter dan digerus kemudian dipisahkan sebanyak 5 gram untuk dianalisa XRD, SEM-EDAX, PSA.

3.4.3. Tahap pembuatan lembar kathoda.

Diagram alir proses pembuatan lembar kathoda yang merupakan komposit campuran keramik dan polimer dapat dilihat pada Gambar 3.1c. Urutan kerja yang dilakukan pada tahap ini diuraikan dibawah.

1. Persiapan.

Tahapan persiapan meliputi penyiapan semua bahan dan alat yang digunakan. Bahan ditimbang dengan komposisi sebagai berikut:

Perbandingan berat *Filler* : *Matrix* = 80 : 20

Yang termasuk dalam *Filler* adalah LiTiMnFe(PO₄), Carbon Black (CB), LiClO₄. Perbandingan berat LiTiMnFe(PO₄) : CB : LiClO₄ = 91 : 5 : 4

Yang termasuk dalam *Matrix* adalah EVA dan PEG 400 dengan perbandingan berat 70 : 30. Untuk setiap 5 gram keramik diperlukan 10 ml xylene sebagai pelarut matriks. Penimbangan dilakukan dua tahap, yang pertama penimbangan bahan matriks kemudian bahan pengisinya/ *filler*. Sejumlah EVA, PEG 400 dan xylene yang dibutuhkan ditempatkan dalam satu *beaker glass*. Kemudian pada *beaker glass* yang kedua ditempatkan sejumlah material pengisi yang telah ditimbang. Material LiClO₄ adalah material yang terakhir dimasukan dalam *beaker glass* kedua. Hal ini dilakukan untuk meminimalisir penyerapan uap air oleh material yang higroskopik ini. Usai penimbangan kedua *beaker glass* ditutup dengan *plastic foil*.

2. Pengadukan.

Tahapan ini terdiri dari beberapa langkah, yaitu:

1. *Beaker Glass* yang berisi EVA, PEG dan xylene diletakan diatas *magnetic stirrer* dengan *magnetic bar* diletakan didalamnya. Magnetic Stirrer diatur kecepatan putarnya 200 rpm dan suhu pemanasnya 120°C. Pengadukan matriks dilakukan dalam lemari asam selama 10 menit dimana granulat EVA larut dalam campuran PEG 400 dan xylene.
2. Saat campuran matriks sudah mencair, material pengisi dari beaker glass pertama dituangkan kedalam campuran matriks dengan kondisi magnetic stirrer yang tetap beroperasi. Penuangan dilakukan sedikit demi sedikit agar material pengisi tercampur dengan homogen. Pengadukan material pengisi didalam material matriks dibiarkan berlangsung selama 30 menit.

3. Penyetakan lembaran/ *sheet casting*.

Setelah pengadukan campuran material matriks dan pengisi berlangsung 30 menit, maka campuran siap dijadikan lembaran kathoda. Doctor Blade yang telah dibersihkan dengan methanol diletakan diatas lembaran kaca yang juga sudah dibersihkan. Selembar kertas diletakan diantara Doctor Blade dan permukaan kaca. Satu lembar kertas ini harus dapat melewati celah Doctro Blade dengan presisi. Dengan begitu lembar kathoda yang akan dihasilkan akan memiliki ketebalan 0.1 mm. Alat Doctor Blade dapat dilihat di Gambar 3.3.



Gambar 3.3. Doctor Blade untuk sheet casting

Campuran yang telah siap, dituang diatas permukaan kaca. Dengan menggunakan Doctor Blade campuran diratakan dengan sekali gerakan ke satu arah dengan seksama. Sekali gerakan ke satu arah dimaksudkan untuk mencegah

Universitas Indonesia

rusaknya lembaran. Campuran yang tertuang diawal akan segera mulai dengan pengeringan dengan begitu viskositasnya menaik. Kondisi seperti ini sudah tidak fleksibel lagi bila dilewati Doctor Blade.

Lembaran yang didapat dibiarkan mengering selama 24 jam diudara terbuka agar kering sempurna. Lembaran kathoda kemudian digulung untuk proses selanjutnya, yaitu preparasi sampel untuk uji konduktifitas. Penyimpanan lembaran dilakukan dalam *dessicator*.

3.5. Prosedur Pengujian.

3.5.1. Pengujian DTA-TG.

Tujuan pengujian ini adalah mendapatkan data awal untuk menentukan cakupan suhu sinter yang akan diterapkan dalam penelitian. Dari grafik DTA-TG akan didapatkan pada suhu berapa terjadi proses eksoterm dan endoterm yang mengindikasikan terjadinya pembentukan fasa, dekomposisi senyawa atau perubahan fisik material.

Pengujian dilakukan di Balai Besar Keramik, Bandung menggunakan alat SETARAM SETSYS 1750 seperti yang terlihat pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4. Alat analisa DTA-TG yang dapat dilakukan secara simultan

Pemanasan dilakukan mencapai suhu 1200°C dengan kecepatan panas 10°C/menit. Sampel dipanaskan dalam lingkungan udara.

Universitas Indonesia

Prosedur pengujian adalah:

1. Siapkan sampel serbuk yang didapat dari pencampuran Li_2CO_3 , TiO_2 , MnO_2 , Fe dan H_3PO_4 .
2. Timbang serbuk yang digunakan.
3. Letakan serbuk dalam krusibel dan biarkan krusibel lainnya kosong sebagai referensi udara.
4. Setel suhu yang akan dicapai beserta kecepatan pemanasannya.
5. Jalankan proses uji dan rekam data yang dihasilkan

3.5.2. Analisa Struktur Mikro dengan Mikroskop Optik

Tujuan analisa adalah untuk mengetahui distribusi fasa serta porositas yang ada pada sampel. Preparasi sampel mengikuti preparasi sampel metal dengan prosedur sebagai berikut:

1. Siapkan sampel dengan ukuran yang disesuaikan kebutuhan.
2. Haluskan permukaan sampel dengan kertas amplas dimulai dari yang paling kasar hingga halus. Kertas amplas yang digunakan mulai dari ukuran 220, 400, 600, 1000 dan 1200.
3. Penghalusan dilakukan dengan menekan sampel pada kertas amplas dan lakukan gerakan memutar.
4. Untuk mendapatkan permukaan yang halus bebas dari goresan, dilakukan proses pemolesan. Pemolesan dilakukan dengan mengoleskan pasta alumina atau intan pada kain, selanjutnya sampel ditekan dan lakukan gerakan memutar seperti yang dilakukan pada proses penghalusan permukaan sebelumnya

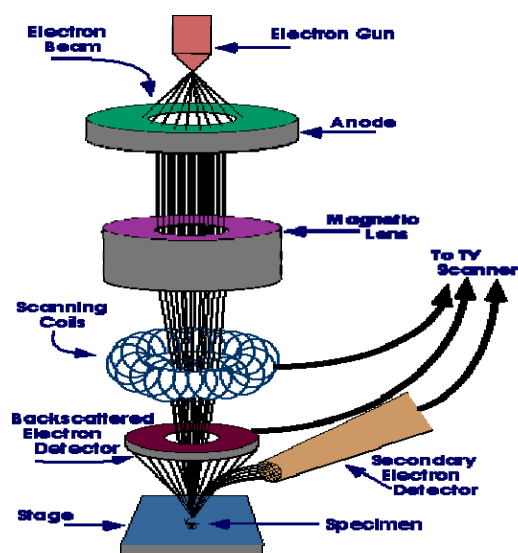
Preparasi sampel dan analisa struktur mikro dilakukan di Puslit Fisika LIPI, serpong. Mikroskop optik yang digunakan memiliki perbesaran sampai 500 kali.

3.5.3. Analisa dengan SEM dan EDS

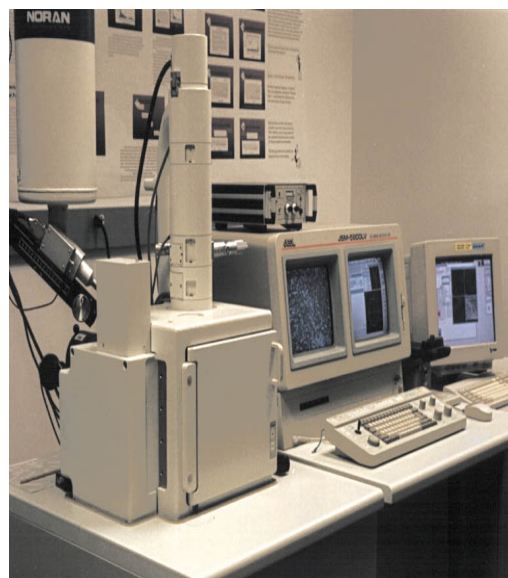
Analisa SEM dilakukan untuk mengetahui permukaan serbuk hasil sinter terkait dengan fasa-fasa yang terbentuk, porositas dan besar butir. Analisa SEM juga dilakukan pada lembar kathoda. Hal ini dilakukan untuk mengetahui

distribusi serbuk pada matriks, porositas dan kemampu basahan serbuk terhadap matriks. SEM dilakukan di BATAN kompleks Puspiptek Serpong.

SEM mempunyai prinsip kerja bahwa suatu berkas insiden elektron yang sangat halus di-*scan* menyilangi permukaan sampel dalam sinkronisasi dengan berkas tersebut dalam tabung sinar katoda. Elektron-elektron yang terhambur digunakan untuk memproduksi sinyal yang memodulasi berkas dalam tabung sinar katoda, yang memproduksi suatu citra dengan kedalaman medan yang besar dan penampakan yang hampir tiga dimensi. Dalam penelitian morfologi permukaan SEM terbatas pemakaiannya, tetapi memberikan informasi yang bermanfaat mengenai topologi permukaan dengan resolusi sekitar 100 \AA .



a



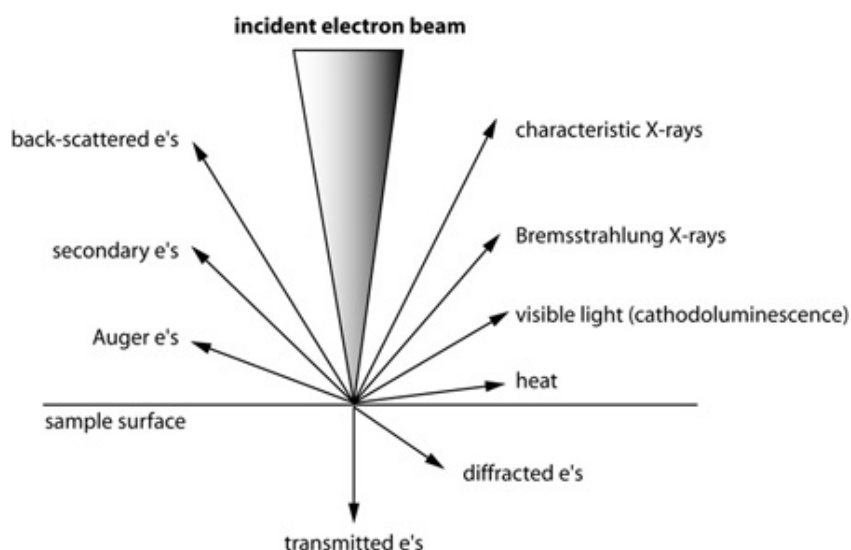
b

Gambar 3.5. a) Skema sebuah peralatan SEM; b) contoh sebuah alat SEM [24].

Sampel baik berupa serbuk maupun lembar katoda tidak perlu di-*coating* terlebih dahulu dengan unsur Au-Pd, karena sampel sudah cukup konduktif untuk menghantarkan elektron dengan baik.

SEM memiliki tiga komponen pokok yaitu kolom elektron, ruang sampel, sistem pompa vakum, kontrol elektron dan sistem lensa magnetik. Didalam kolom elektron terdapat penembak elektron yang terdiri dari katoda dan anoda. Katoda

umumnya terbuat dari Wolfram (W). Elektron yang terlepas dari kathoda bergerak ke arah anoda yang dalam perjalanannya berkas elektron ini dipengaruhi oleh lensa magnetik hingga didapatkan berkas elektron yang terfokus ke arah sampel. Saat elektron menumbuk sampel, akan terjadi beberapa fenomena yaitu terbentuknya dua jenis hamburan/ *scattering*, sinar X dan foton. Interaksi antara berkas elektron dan permukaan sampel diilustrasikan pada Gambar 3.6.



Gambar 3.6. Interaksi antara elektron primer dengan permukaan sampel [25]

Hamburan terbagi menjadi dua jenis yaitu hamburan elastis dan non-elastis. Hamburan elastis dihasilkan dari tumbukan berkas elektron dengan inti atom sampel tanpa terjadi perubahan energi. Gejala ini disebut juga *Back Scattered Electron/BSE*. Kebalikannya dengan *BSE*, hamburan non-elastis ditimbulkan dari berkas elektron yang dipancarkan oleh penembak elektron menumbuk elektron sampel hingga terjadi perpindahan energi dari elektron asal ke elektron sampel yang lebih rendah. Sinyal yang dihasilkan berupa energi dapat digunakan untuk analisis mikro. Sinyal-sinyal ini adalah elektron sekunder, elektron Auger dan sinar-X karakteristik.

Elektron sekunder adalah elektron yang dipancarkan dari sampel akibat interaksi berkas elektron asal/ primer dengan elektron pada pita penghantar benda uji. Interaksi ini menghasilkan perpindahan energi yang rendah ke elektron penghantar. Elektron sekunder dengan energi rendah ini dapat dibelokkan membentuk sudut dan menimbulkan bayangan topografi atau struktur permukaan.

Universitas Indonesia

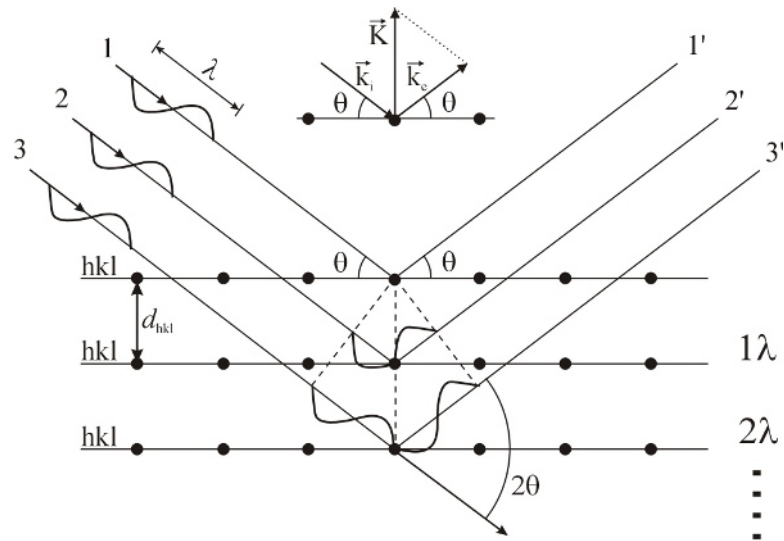
Pada waktu elektron primer memindai permukaan sampel, akan menghasilkan elektron sekunder dari suatu area scan dalam bentuk informasi/ bayangan.

De-eksitasi atom yang diikuti eksitasi elektron dari kulit dalam akibat interaksi berkas elektron yang berenergi menghasilkan sinar-X karakteristik. Berkas elektron dengan energi tertentu akan mengeksitasi elektron sampel yang berada pada kulit K, L atau M. Setelah ionisasi atom ini, akan terjadi relaksasi atom dengan terjadinya perpindahan elektron antar kulit. Sinar-X karakterisasi ini digunakan untuk analisis pemetaan, yaitu untuk melihat distribusi unsure dan kandungan bahan baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Untuk menentukan komposisi unsur suatu permukaan sampel diperlukan integrasi dengan SEM, alat ini disebut EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*).

3.5.4. Analisis Fasa dengan XRD

Tujuan analisa XRD dalam penelitian ini adalah untuk mengetahui fasa-fasa apa saja yang terbentuk dalam sampel yang berupa pellet. Sampel berupa pellet yang dihasilkan melalui proses sinter pada suhu 800 dan 850°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam ini diperkirakan akan memiliki beberapa fasa, termasuk didalamnya pengotor. Analisa dilakukan di BATAN kompleks Puspiptek, Serpong.

Gejala difraksi akan ditunjukkan oleh sinar-X disaat sinar yang merupakan gelombang elektromagnetik ini jatuh pada permukaan sampel dengan panjang gelombang kira-kira sama dengan jarak antar atom sampel. Atom-atom yang berjarak teratur ini akan berfungsi sebagai pusat penghambur sinar X. Percobaan yang dilakukan pertama kali ini oleh Laue pada tahun 1912, dikembangkan oleh Bragg untuk mendapatkan persamaan matematis. Sinar yang menumbuk atom akan didifraksikan, dengan demikian sinar yang sefase akan diperkuat sementara yang berbeda fase akan saling menghilangkan. Prinsip dasar difraksi sinar-X diperlihatkan dalam Gambar 3.7.



Gambar 3.7. Difraksi sinar-X oleh atom-atom pada bidang kristal [26]

Sinar-X (sinar 1) yang datang membentuk sudut θ terhadap permukaan sampel dan menumbuk atom, akan dipantulkan dengan sudut yang sama. Begitu pula dengan sinar-X (sinar 2) yang jatuh pada bidang dibawahnya yang berjarak d . Sinar ini akan dipantulkan dengan sudut θ , namun memiliki beda fase. Jika perbedaan fasa ini sama dengan kelipatan panjang gelombang, maka akan didapatkan persamaan Bragg:

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

Setiap senyawa memiliki struktur kristal yang unik, baik itu fasa tunggal atau beberapa fasa. Oleh karenanya difraksi sinar yang didapat sangat karakteristik untuk senyawa tertentu. Pola difraksi untuk setiap zat atau senyawa dapat dicocokkan dengan bank data JCPDS/ICDD.

Informasi yang dihasilkan dari pola difraksi sinar-X adalah posisi puncak (2θ) dalam satuan derajat, jarak antar bidang (d) dalam Angstrom, intensitas (I) dalam *counts/second*, lebar penuh pada setengah puncak (*Full Width at Half Maximum FWHM*) dalam satuan derajat dan Intensitas Integrasi (*Integrated Intensity*) dalam *Counts per second. Degree*.

3.5.5. Analisis besar serbuk dengan PSA

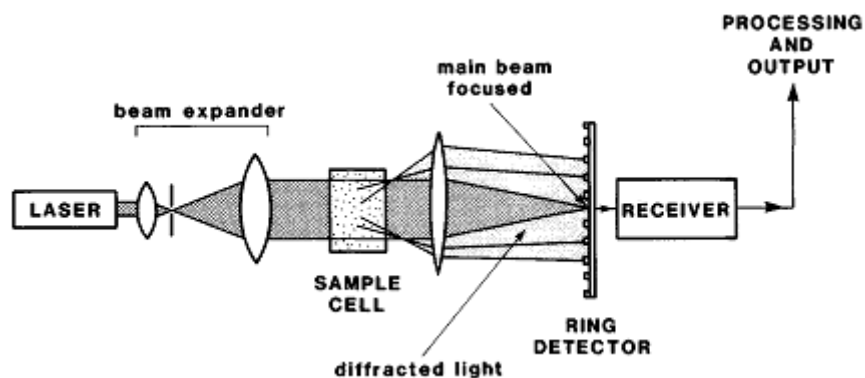
Analisa besar serbuk dilakukan untuk mengetahui dan membandingkan besar serbuk yang dihasilkan melalui *ball milling* dan penggerusan manual menggunakan mortar dan ayakan 400 mesh. Pengujian dilakukan di MNI kompleks Puspiptek, Serpong.

Pengujian menggunakan alat Laser Diffraction Particle Size Analyzer, Beckman Coulter Type Delsa Nano seperti yang terlihat pada Gambar 3.8.



Gambar 3.8. Alat penganalisa ukuran butir Beckman Coulter

Prinsip dasar alat ini adalah fenomena difraksi sinar laser yang terdifraksi dengan sudut tertentu setelah menumbuk butiran serbuk dengan ukuran tertentu, lihat Gambar 3.9. Intensitas sinar yang terdifraksi dan distribusi sudut diukur oleh detektor.



Gambar 3.9. Prinsip dasar analisa besar butir menggunakan sinar laser [27]

Dari teori difraksi Fraunhofer, diketahui bahwa distribusi intensitas cahaya yang terdifraksi untuk sembarang sudut adalah:

$$I(\theta) = I_0 \frac{\pi^2 d^4}{16 f^2 \lambda^2} \left[2 \frac{J_1(X)}{X} \right]^2 \quad (3.3)$$

$$X = \pi d \sin \theta / \lambda \quad (3.4)$$

dengan: d = diameter partikel
 f = jarak fokus lensa
 J₁ = fungsi Bessel order pertama
 λ = panjang gelombang sinar
 θ = sudut bias

3.5.6. Pengujian Kekerasan

Pengujian kekerasan untuk mengetahui apakah material katoda berupa pellet dapat pula digunakan sebagai komponen baterai dalam bentuk keramik.

Pengujian hardness menggunakan methoda Vickers. Indentasi dilakukan menggunakan berlian berbentuk prisma dengan gaya 200 gf selama 15 detik. Pengujian dilakukan di pusat Penelitian Fisika LIPI, Serpong menggunakan alat Matsuzawa MXT50. Prosedur pengujian mengacu pada standard pengujian ASTM.

Prosedur pengujian adalah sebagai berikut:

1. Sampel disiapkan melalui proses pengamplasan sampai ukuran kertas amplas 1200. Permukaan sampel harus licin dan halus agar jejak yang ditinggalkan jelas dan mudah terbaca.
2. Letakan sampel dibawah loup yang menjadi satu dengan alat Vickers Test.
3. Tentukan posisi dari sampel yang akan diuji.
4. Beban disesuaikan dengan kekerasan sampel, *range* beban 100-1000 gf.
5. Tekan sampel dengan *indenter* dengan beban dan waktu yang sesuai.
6. Pinggirkan *indenter* dan letakan loup pada posisi indentasi.
7. Ukur jarak titik diagonal dari indentasi yang didapat, kemudian dihitung rata-ratanya.
8. Gunakan persamaan (3.5) untuk menghitung kekerasan dalam skala Hv.

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{0.1891F}{d^2} \quad (3.5)$$

dengan: F = beban (Newton atau kilogram force)

d = rata-rata dari panjang diagonal (mm)

3.5.7. Pengujian Porositas

Tujuan pengujian ini adalah untuk mengetahui tingkat keporosan pellet $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$ yang dibuat. Pellet yang baik harus memiliki nilai porositas yang tinggi karena dalam aplikasinya, material katoda ini harus memiliki kontak permukaan yang luas.

Pengujian dilakukan di Pusat Penelitian Fisika LIPI, Puspiptek, Serpong berdasarkan prosedur pengujian ASTM C-20 [x]. Pengujian ini dilakukan dengan mengeluarkan uap air dalam sampel uji dengan cara dipanaskan lalu kemudian direbus untuk memasukan air ke dalam pori-porinya.

Prosedur pengujian porositas dan serapan air dengan menggunakan ASTM C-20 adalah sebagai berikut:

1. Keringkan sampel uji dalam oven dengan temperatur $\pm 105 \text{ C}^\circ$ selama 1 jam agar uap air atau cairan yang ada dalam sampel menguap.
2. Timbang sampel yang telah dikeringkan sebagai massa kering, *dry weight* (D).
3. Rendam sampel dalam air mendidih $\pm 100 \text{ C}^\circ$ di atas hot plate selama 2 jam. Hal ini bertujuan untuk memasukan air kedalam pori-porinya. Dalam perendaman, sampel digantung melayang keranjang kawat, tepat ditengah-tengah tinggi air. Hal ini dilakukan agar seluruh permukaan sampel bisa kontak dengan air sehingga air bisa masuk ke dalam pori-porinya.
4. Diamkan sampel dalam air (dingin).
5. Timbang sampel yang telah mengalami perendaman melayang dalam air (kawat penggantung digunakan), catat nilainya sebagai massa dalam air, *suspended weight* (S).

6. Hilangkan air pada permukaan sampel dengan cara pengelapan singkat menggunakan kain katun atau linen. Timbang massa sampel sebagai massa tersaturasi, *saturated weight* (W).
7. Hitung nilai porositas (P) dan Serapan Air (A).

Perhitungan nilai porositas dan serapan air dapat dilakukan menggunakan persamaan:

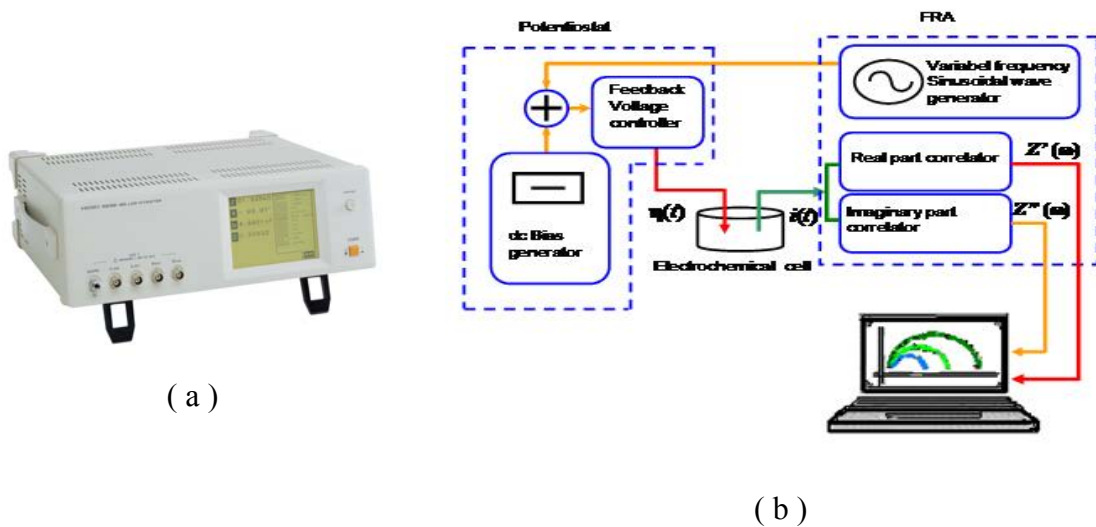
$$P (\%) = \frac{(W - D)}{(W - S)} \times 100 \quad (3.6)$$

$$A (\%) = \frac{(W - D)}{(D)} \times 100 \quad (3.7)$$

dengan; P = Porositas (%)
 A = Serapan Air (%)
 W = Berat jenuh (gr)
 D = Berat kering (gr)
 S = Berat di dalam air (gr)

3.5.8. Pengujian Konduktifitas Elektron

Pengujian ini bertujuan untuk mengukur konduktifitas elektronik lembar kathoda $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$ yang merupakan komposit antara serbuk keramik $\text{LiTiMnFe(PO}_4)_3$ sebagai *filler* dan campuran polimer PEG 400 dan EVA sebagai *matrix*. Pengujian menggunakan metode *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)* dengan alat LCR-meter merek HIOKI 3532-50, seperti yang terlihat pada Gambar 3.10. Pengujian dilakukan di BPPT Komplek Puspiptek, Serpong.



Gambar 3.10. LCR-meter untuk menghitung konduktifitas pada sistem elektrokimia (a) dan susunan alat EIS (b)

Hasil pengukuran impedansi dari komponen sel, seperti di Gambar 3.10, dianalisa dengan menggunakan persamaan konduktifitas adalah :

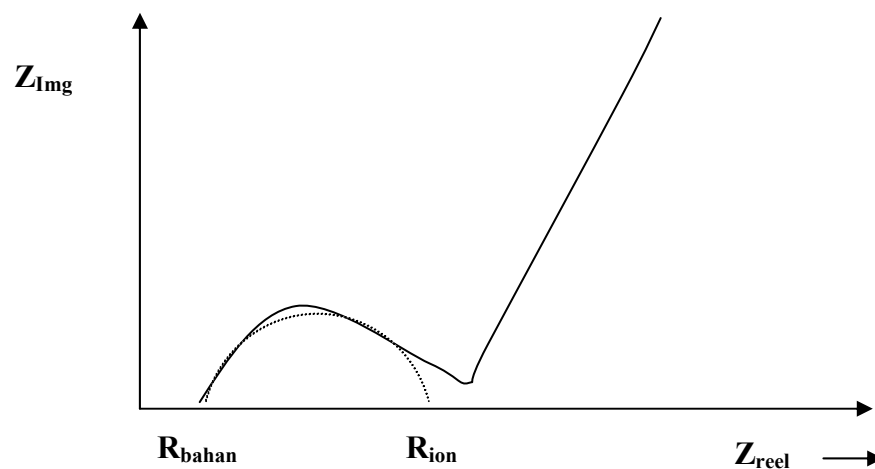
$$\sigma = t / A \cdot R_{\text{total}} \quad (3.8)$$

dengan t = tebal sampel [cm]

A = luas permukaan sampel [cm²]

R_{total} = jumlah impedansi reel [ohm= Ω]

σ = konduktifitas ion [S/cm]=[($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹]



Gambar 3.11. Kurva hasil pengukuran impedansi komponen sel

Adapun prosedur dari pengukuran konduktifitas adalah sebagai berikut:

1. Lembar kathoda yang berupa komposit digunting dengan ukuran 35mm x 30 mm.
2. Sampel dijepit pada alat uji (*sample holder*) berbentuk pelat konduktor.
3. Atur rentang frekuensi yang digunakan pada pengujian (10Hz – 100kHz), kemudian start dan mulailah pengujian.
4. Alat uji konduktifitas (HIOKI 3532-50) akan menghasilkan data-data dari hasil respon bahan terhadap rentang frekuensi yang diberikan berupa nilai impedansi real (Z') dan impedansi imajiner (Z'').
5. Jika diplot antara Z' dan Z'' maka akan dihasilkan kurva Nyquist seperti Gambar 3.11,
6. Tentukan R_{tot} dari grafik Nyquist ini dengan melakukan ekstrapolasi berupa garis setengah lingkaran seperti pada Gambar 3.11.

Nilai konduktivitas ionik dihitung dengan menggunakan persamaan (3.8).

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Menentukan suhu sinter melalui analisis DTA-TG

Kathoda material $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)$ dibuat dari bahan berupa serbuk, yaitu Li_2CO_3 , TiO_2 , MnO_2 , Fe dan cairan H_3PO_4 . Dari perhitungan reaksi kimia yang tertera pada persamaan (3.1) didapatkan perbandingan berat tiap-tiap bahan adalah sebagai berikut:

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{TiO}_2 : \text{MnO}_2 : \text{Fe} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 2 : 1.43 : 1.56 : 1 : 5.26$$

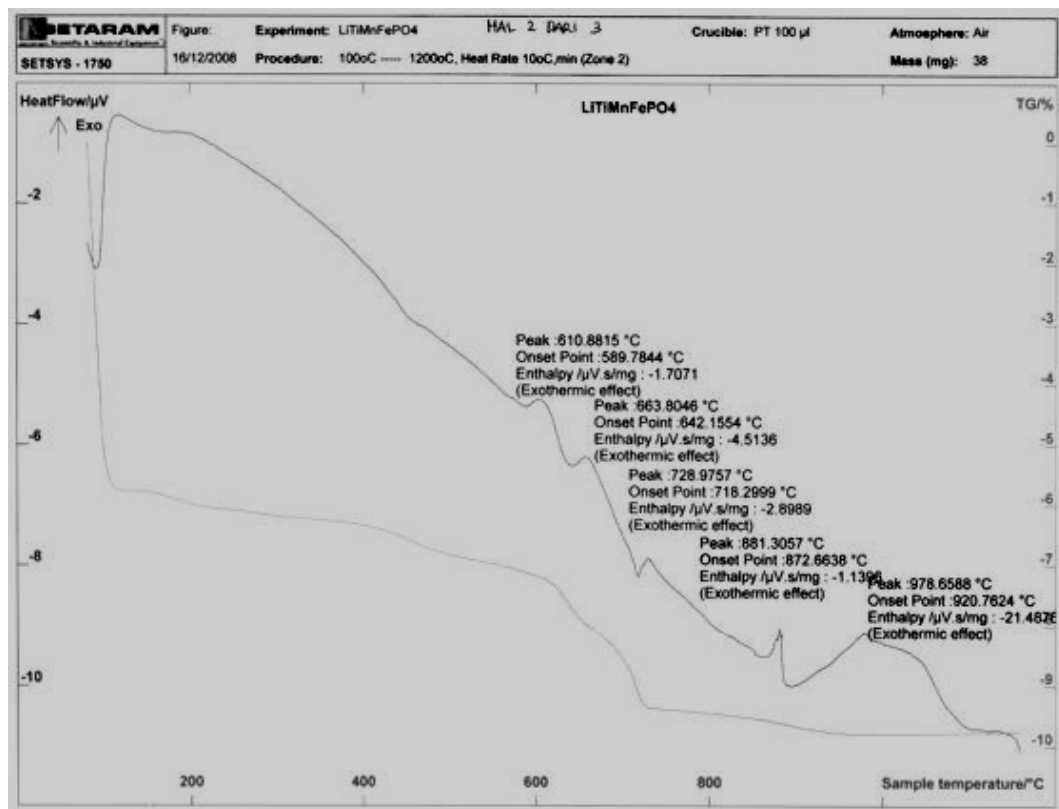
Setelah campuran diatas dikalsinasi pada suhu 700°C selama 2jam, didapatkan serbuk yang telah bebas dari uap air dan bahan organik lainnya. Pada Gambar 4.1. tertera foto serbuk sebelum dan sesudah dikalsinasi. Serbuk sebelum kalsinasi berwarna abu-abu, lembab dan cenderung menempel satu sama lain saat dihaluskan/ gerus. Serbuk setelah dikalsinasi berwarna kecoklatan.



Gambar 4.1. Campuran bahan baku material kathoda Li_2CO_3 , TiO_2 , MnO_2 , Fe dan H_3PO_4 sebelum kalsinasi (a), sesudah kalsinasi pada suhu 700°C selama 2 jam (b)

Serbuk yang telah dikalsinasi kemudian dianalisis DTA-TG untuk didapatkan suhu sinter yang tepat. Grafik DTA-TG terlihat pada Gambar 4.2. Dari grafik ini terlihat ada empat ruas suhu dimana berat serbuk berkurang, yaitu: 25-120, 120-630, 610-730 dan $750-1200^\circ\text{C}$. Pengurangan berat pada ruas suhu pertama

disebabkan karena menguapnya molekul air yang secara alami terserap oleh serbuk precursor $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)_3$ ini. Puncak-puncak eksotherm ditemui pada suhu 610, 664, 729, 881 dan 979°C . Puncak ini disebabkan terurainya bahan-bahan organik dan inorganik yang dilanjutkan proses pengkristalan fasa $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)_3$. Pada ruas suhu $750\text{-}1200^\circ\text{C}$ terlihat grafik TG relatif rata, jelas terlihat rata pada suhu diatas 1000°C . Grafik DTA juga tidak menunjukkan adanya puncak yang tajam lagi. Hal ini menunjukkan tidak adanya lagi transformasi/perubahan fasa. Dari grafik yang didapat, diperkirakan suhu sinter untuk mendapatkan fasa $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)_3$ adalah 750°C atau lebih.

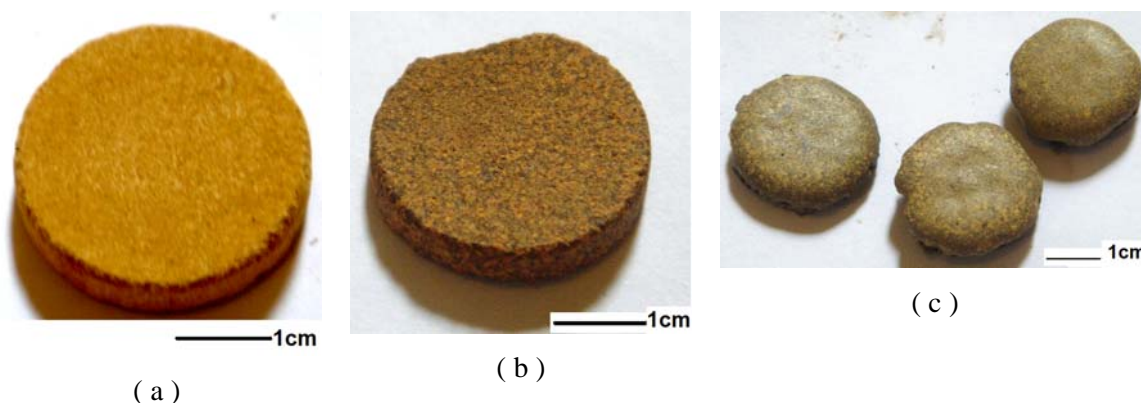


Gambar 4.2. Grafik DTA-TG hasil dekomposisi prekursor $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)_3$

4.2. Sintesa material kathoda dan serbuk untuk lembar kathoda

4.2.1. Proses sinter dengan variasi suhu

Serbuk prekursor $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)_3$ yang telah dikalsinasi pada suhu 700°C selama 2 jam kemudian digerus, dicampur merata kemudian dibentuk menjadi pellet. Pellet dengan diameter 2.5cm dan tebal 0.5cm ini kemudian disinter pada suhu 750, 800, 850 dan 900°C selama 2 jam. Pellet yang telah disinter dapat dilihat pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3. Pellet yang disinter selama 2 jam pada suhu 750 (a), 850 (b), 900°C (c).

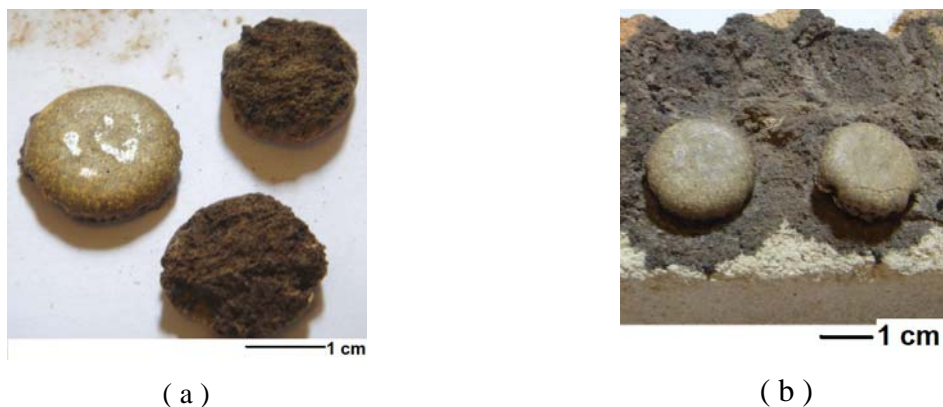
Secara umum warna pellet berubah dari warna kemerahaan setelah kalsinasi menjadi kecoklatan setelah proses sinter. Pellet yang disinter pada suhu dibawah 900°C tidak menunjukkan perubahan bentuk yang mencolok. Pellet yang disinter pada suhu 900°C menunjukkan perubahan bentuk, yaitu diameter dan ketebalannya berkurang. Selain itu, permukaan pellet bagian atas memiliki warna yang sangat berbeda dengan permukaan bagian bawahnya yang berwarna coklat tua. Pada alas tempat pellet diletakan saat proses sinter terlihat adanya rembesan dari bahan prekursor. Rembesan ini yang menjadikan berkurangnya massa pellet. Sifat fisik bahan baku yang digunakan untuk mensintesa material kathoda, yaitu Li_2CO_3 , TiO_2 , MnO_2 , Fe dan H_3PO_4 tertuang pada Tabel 4.1. Dari Tabel 4.1 dapat diperkirakan bahwa element organik O, H dari MnO_2 dan H_3PO_4 sudah hilang saat proses kalsinasi, namun senyawa apa saja yang terbentuk dari proses kalsinasi ini tidak diteliti. Saat sinter pada suhu 900°C ada kemungkinan Li_2CO_3 yang masih utuh dari proses kalsinasi meleleh dan bahkan terdekomposisi. Seperti yang terlihat dalam Tabel 4.1 dimana suhu dekomposisi Li_2CO_3 adalah 723°C . Sesuai

dengan Gambar 4.2, dimana grafik DTA membentuk puncak proses eksoterm pada suhu 881°C. Dari grafik TG terlihat adanya sedikit pengurangan massa pada suhu ini, yang diduga dari elemen C dan O. Dengan demikian pada suhu 881-900°C dimungkinkan terjadi lelehan dan selanjutnya pembentukan fasa baru yaitu FePO₄.

Tabel 4.1. Sifat fisik dari bahan baku material kathoda

Sampel	T _{melt} (°C)	T _{boil} (°C)	Density (g/cm ³)
Li ₂ CO ₃	723	1310 (dekomposisi)	2.11
TiO ₂	1843	2972	4.23
MnO ₂	535 (dekomposisi)	-	5.026
Fe	1538	2862	7.874
H ₃ PO ₄	42.35	158	1.885 g/ml

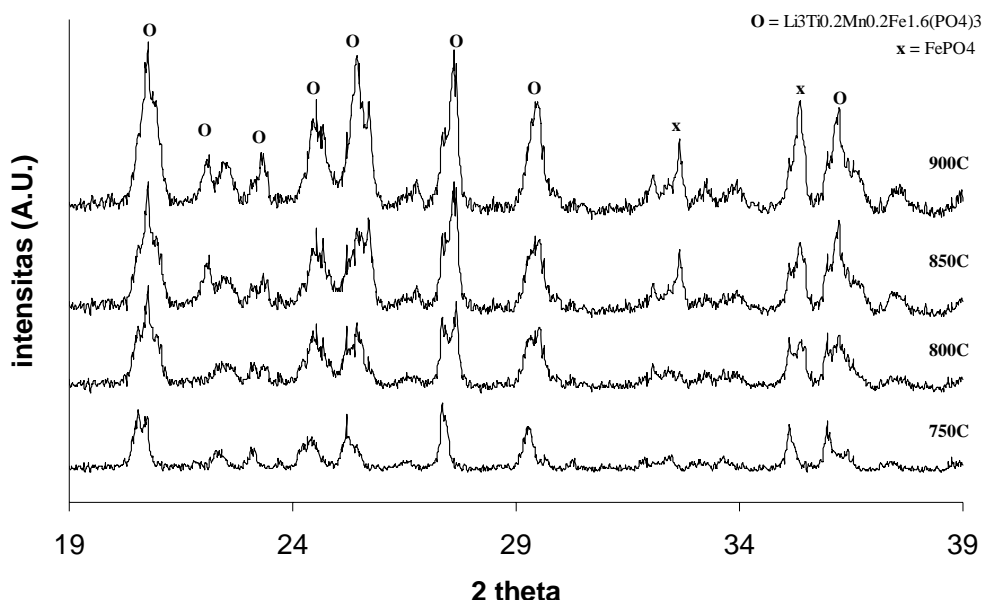
Pada Gambar 4.4 terlihat perbedaan warna pellet dan rembesan yang terjadi saat proses sinter pada alas pellet. Lelehan yang diduga Li₂CO₃ dimungkinkan juga membawa material lain saat meresap ke dasar krusibel yang porous.



Gambar 4.4. Pellet yang disinter 900°C selama 2 jam memiliki warna coklat tua pada bagian dasarnya dan coklat muda pada bagian atasnya (a), pellet berubah bentuk (mengecil) dan meninggalkan rembesan pada alasnya saat proses sinter (b)

4.2.1.1. Analisa fasa dengan XRD

Pellet yang dihasilkan dari proses sinter kemudian digerus dan disaring dengan ayakan berukuran 400 mesh. Serbuk yang didapat kemudian di analisa dengan XRD. Pola difraksi dari material kathoda yang didapat dari proses sinter dapat dilihat pada Gambar 4.5.

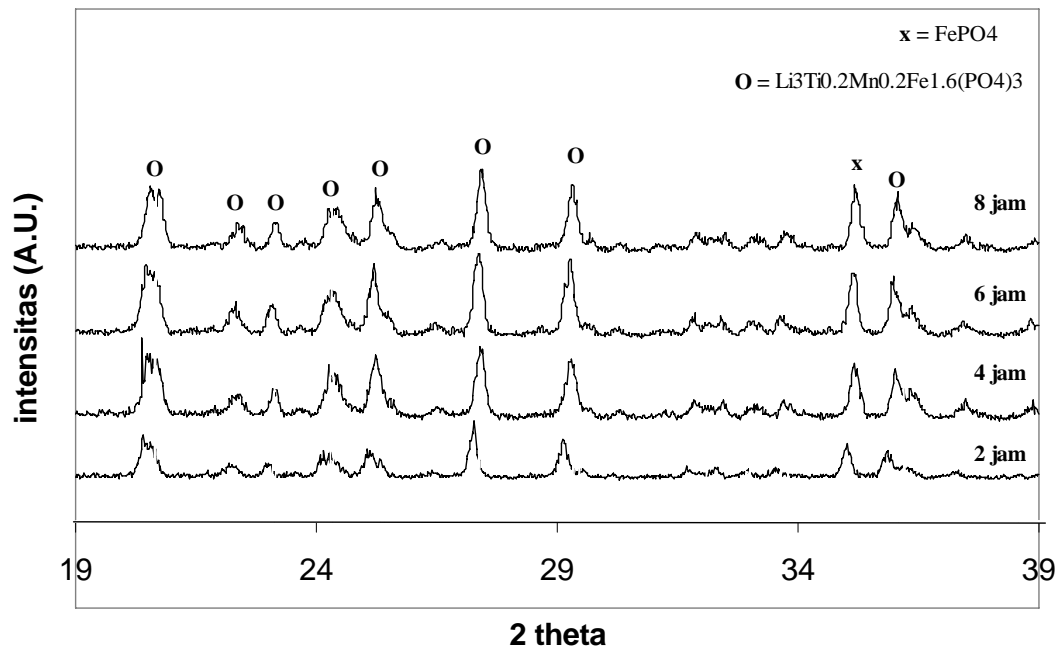


Gambar 4.5. Pola difraksi XRD dari serbuk material kathoda $\text{Li}_3\text{TiMnFe}(\text{PO}_4)_3$ yang dihasilkan dari proses sinter 750, 800, 850 dan 900°C selama 2jam

Pola difraksi yang tertera dalam Gambar 4.5 terlihat bahwa posisi puncak-puncak dari serbuk yang disinter selama 2jam pada suhu 800, 850 dan 900°C berada pada posisi yang sama dengan puncak-puncak dari $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$. Puncak-puncak ini mengacu pada pola difraksi ICSD 98361, dimana fasa memiliki struktur monoklinik Nasicon dengan space group $P2_1/n$. Pengotor berupa TiO_2 dan FePO_4 masing-masing ditemui pada sudut theta sekitar 15 dan 35 seperti yang ditunjukkan dengan bulat dan kotak pada Gambar 4.5. Jumlah puncak-puncak dapat dikatatakan sama, hanya intensitasnya berbeda. Hal ini mengindikasikan persamaan fasa.

Fasa dari pellet yang disinter pada suhu 800°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam dikarakterisasi dengan XRD setelah digerus. Pola difraksi dari sampel ini terlihat pada Gambar 4.6. Pola difraksi menunjukkan kesamaan dengan pola difraksi dari sampel yang disinter selama 2 jam pada suhu 800, 850 dan 900°C. Puncak-puncak

dari pengotor juga terlihat pada gambar ini. Pengotor berupa FePO_4 ditemui pada sudut 2θ 35.



Gambar 4.6. Pola difraksi sampel yang disinter pada suhu 800°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam memiliki pola difraksi yang sama dengan pola difraksi $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$

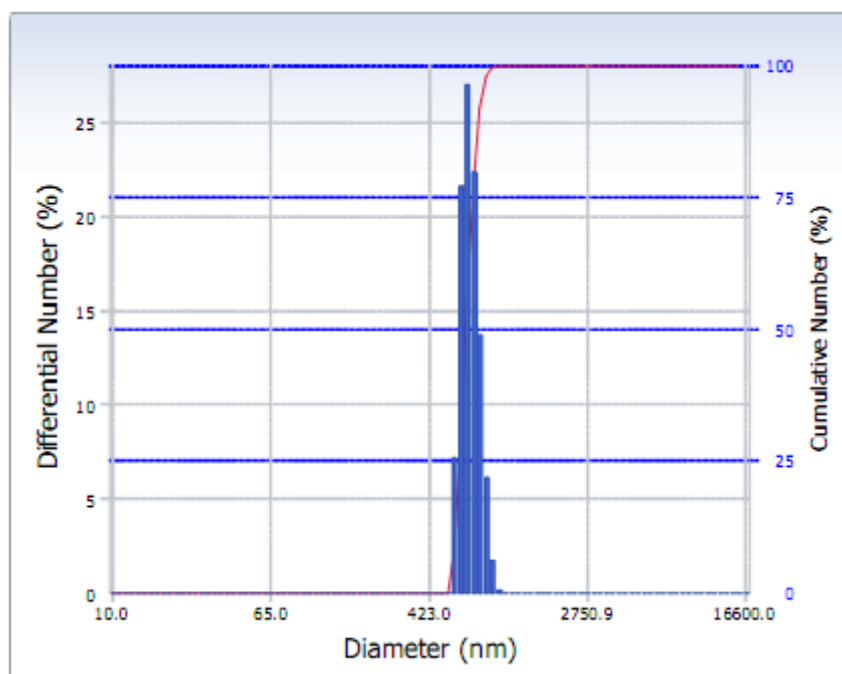
Dengan bertambahnya waktu sinter akan menyebabkan kristalinitas fasa meningkat. Dalam pola difraksi XRD, gejala ini dapat dilihat pada intensitas puncak-puncak yang meningkat dan puncak-puncak yang menyempit. Pada Gambar 4.6 gejala ini tidak terlihat jelas, namun dapat diamati dengan melihat angka *Full Width Half-Maximum FWHM* yang mengecil. Pada Tabel 4.2 terlihat nilai *FWHM* dari sampel 2A dan 2D pada puncak-puncak yang sama. Terlihat sampel 2D memiliki *FWHM* yang lebih kecil dari sampel 2A, hal ini mengindikasikan kristalinitas sampel 2D yang meningkat.

Tabel 4.2. Nilai *Full Width Half-Maximum FWHM* dari sampel 2A dan 2D.

Sampel	Sudut 2 theta							
	20.66	23.12	24.32	27.38	29.34	33.20	33.64	36.20
2A	0.3936	0.3149	0.3149	0.4723	0.4723	0.3149	0.3149	0.4723
2D	0.1378	0.1574	0.1968	0.1574	0.0984	0.1968	0.2362	0.1378

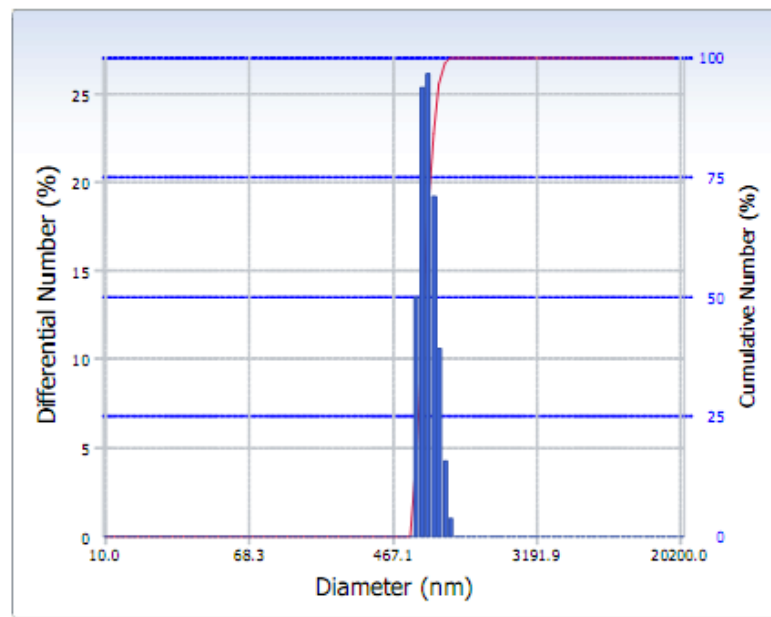
4.2.1.2. Analisa ukuran partikel serbuk dengan PSA

Mengingat lamanya proses *dry ball milling*, yaitu 96 jam, maka dilakukan perbandingan antara proses *dry ball milling* dengan gerus manual menggunakan mortar dan saringan. Perbandingan dilakukan untuk mencari proses pereduksian besar serbuk yang efisien. Sebagian pellet yang didapat melalui proses kalsinasi 700°C selama 2jam dan sinter 800°C selama 2jam digerus kering menggunakan *ball milling* selama 96jam. Sebagian pellet yang lain digerus manual menggunakan mortar. Analisa besar serbuk dilakukan tiga kali untuk setiap sampel. Distribusi besaran serbuk hasil ball milling dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7. Distribusi ukuran serbuk $\text{LiTiMnFe}(\text{PO}_4)$ setelah direduksi melalui *ball milling* selama 96 jam

Pada Gambar 4.8 tertera distribusi besar serbuk $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ yang dihasilkan dari penggerusan manual menggunakan mortar yang selanjutnya disaring dengan ayakan berukuran 400 mesh.



Gambar 4.8. Distribusi ukuran serbuk LiTiMnFe(PO₄) setelah direduksi melalui penggerusan menggunakan mortar dan penyaringan 400 mesh

Hasil analisa besar serbuk kedua metode diatas dapat dilihat pada Tabel 4.3. Dari tabel terlihat bahwa diameter rata-rata serbuk yang dihasilkan melalui *ball milling* lebih kecil 119 nanometer dibandingkan diameter rata-rata serbuk yang dihasilkan melalui penggerusan manual. Perbedaan diameter rata-rata serbuk hasil gerus manual terhadap serbuk hasil *ball milling* tidak terlalu besar, yaitu 18.4 %.

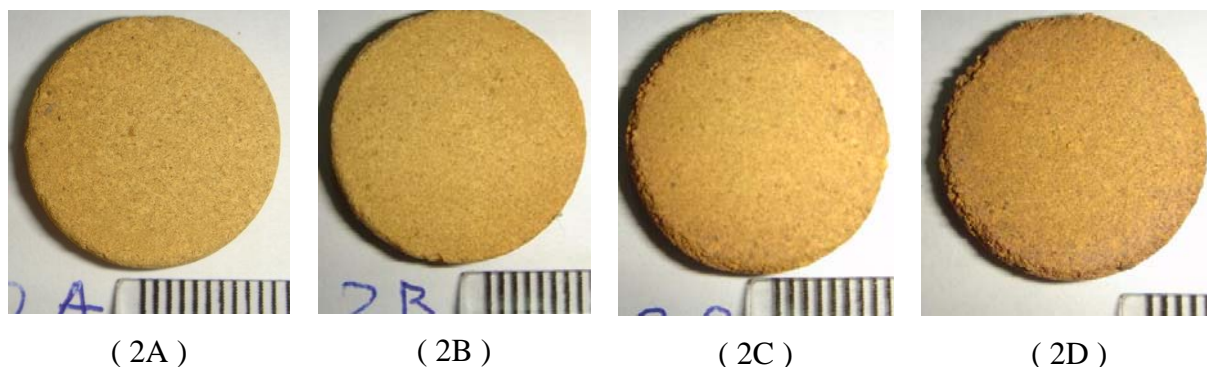
Tabel 4.3. Diameter rata-rata serbuk Li₃Ti_{0,2}Mn_{0,2}Fe_{1,6}(PO₄)₃

	d1 (nm)	d2 (nm)	d3 (nm)	D rata-rata (nm)
Serbuk 2A Hasil <i>Ball Milling</i> 96jam	591.5	687.1	661.0	646.5
Serbuk 1B Hasil gerus manual dan ayak 400 mesh	969.6	747.9	578.9	765.5

4.2.2. Proses sinter dengan variasi waktu

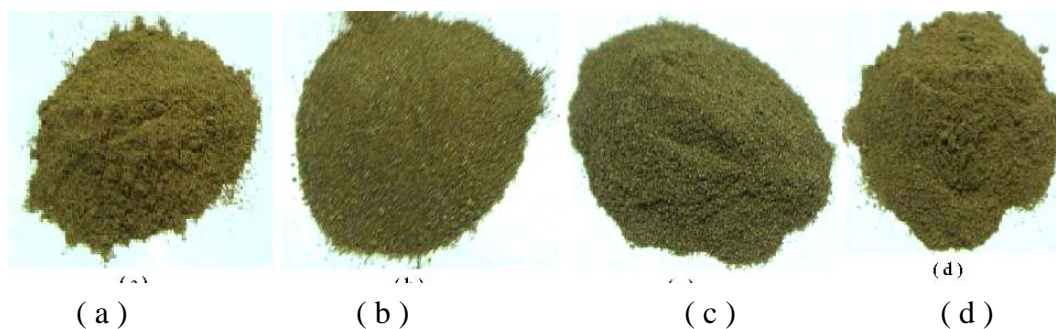
Pellet yang telah dikalsinasi selama dua jam pada suhu 700°C, selanjutnya disinter pada suhu 800 dan 850°C. Pellet disinter masing-masing selama 2, 4, 6

dan 8 jam. Pada Gambar 4.9 terlihat pellet yang disinter pada suhu 800°C, dari segi ukuran pellet tidak menunjukkan perubahan dimensi. Warna pellet menjadi kemerahan saat disinter selama 6 jam atau lebih. Perubahan warna ini dimungkinkan bereaksinya pellet dengan udara sekitar.



Gambar 4.9. Pellet $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ hasil sinter pada suhu 800°C selama 2 (A), 4 (B), 6 (C) & 8 jam (d). Pellet berwarna kuning coklat berubah kemerahan seiring bertambahnya waktu sinter

Pada Gambar 4.10 terlihat serbuk hasil penggerusan pellet yang disinter pada suhu 850°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam. Warna keseluruhan serbuk ini mirip satu dengan lainnya, yaitu coklat ke abu-abu-an.

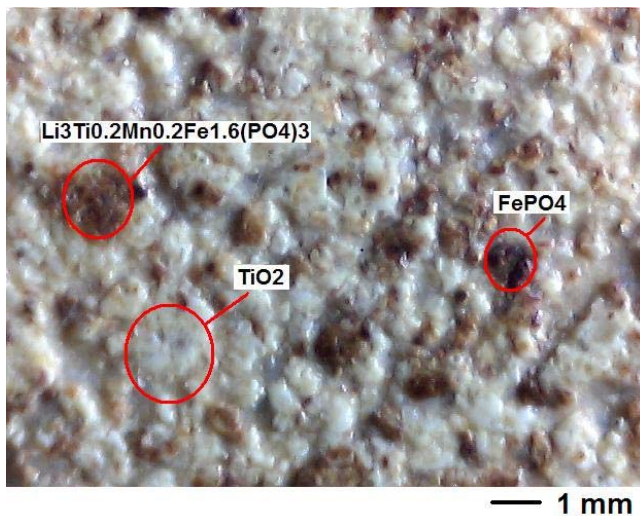


Gambar 4.10. Serbuk dari pellet yang disinter pada suhu 850°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam

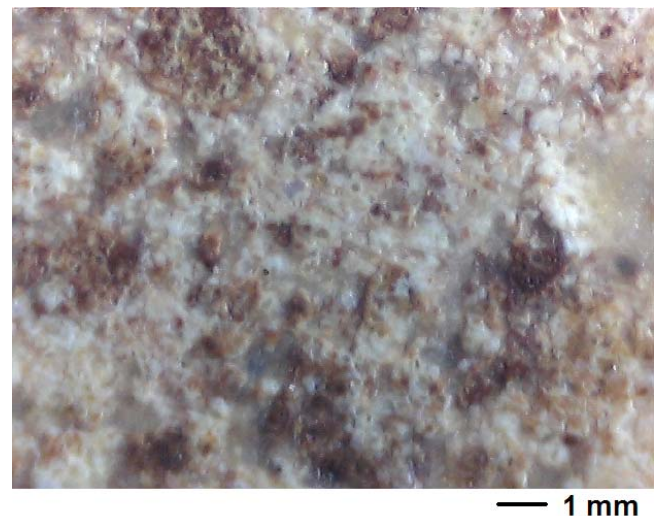
4.2.2.1. Analisis Struktur mikro dengan Mikroskop Optik

Setelah preparasi sampel melalui pengamplasan dan pemolesan, sampel 2A, B, C dan D diamati dengan mikroskop optik dengan pembesaran 500x. Struktur mikro dapat dilihat pada Gambar 4.11. Dari gambar terlihat bahwa pada semua pellet ditemui 3 warna, yaitu putih, coklat muda dan coklat tua. Fasa berwarna putih TiO_2 , coklat muda $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ dan coklat tua adalah

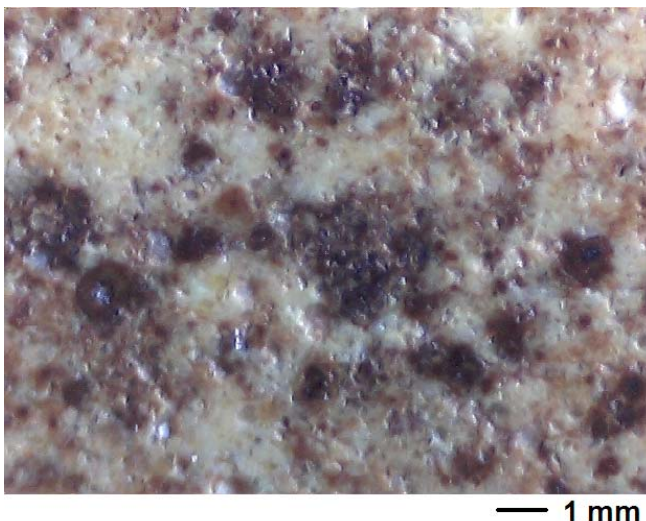
FePO_4 . Permukaan pellet tidak rata, walaupun sudah melalui proses preparasi metalografi yang baku. Pori-pori kecil yang terlihat dasarnya banyak tersebar disemua permukaan pellet. Fasa colat tua makin membesar dengan bertambahnya waktu sinter. Pada pellet yang disinter pada suhu 850°C dengan variasi waktu terlihat ukuran pori lebih besar dari pellet yang disinter pada suhu 800°C . Fasa yang didapati, sebagian besar hanya dua fasa yaitu fasa yang berwarna putih yaitu TiO_2 dan fasa yang berwarna coklat muda yaitu $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$. Pada sampel 3D terlihat sedikit fasa berwarna coklat tua, yaitu FePO_4 .



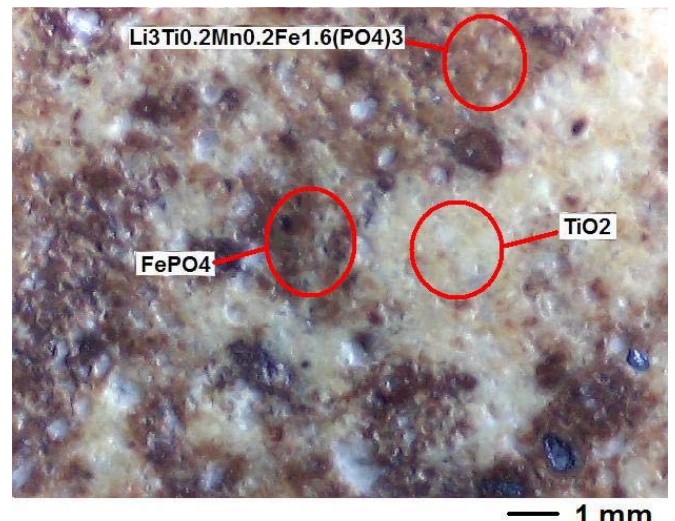
Sampel 2A



Sampel 2B



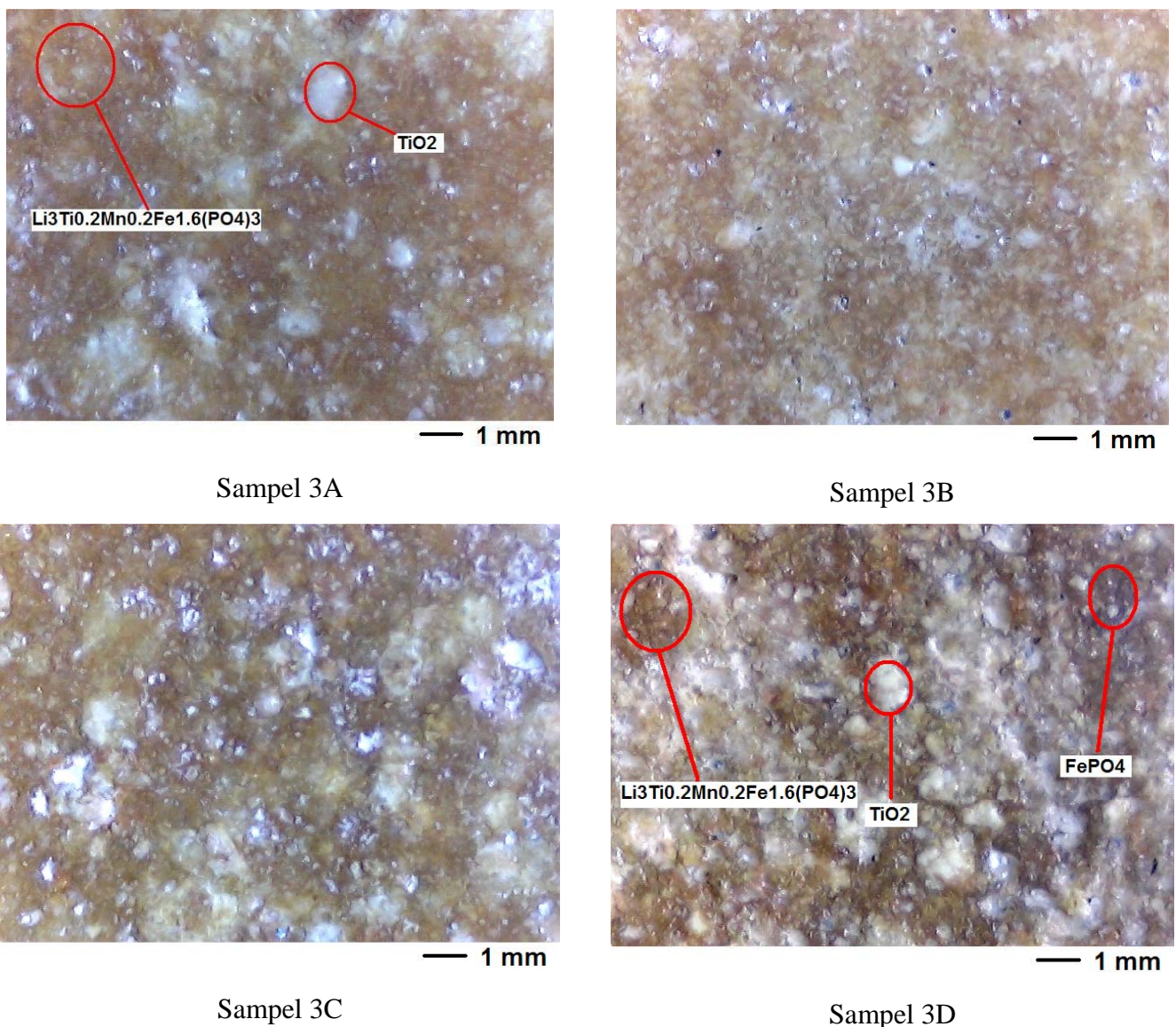
Sampel 2C



Sampel 2D

Gambar 4.11. Struktur mikro dari pellet yang disinter pada suhu 800°C selama 2 jam (sampel 2A), 4jam (sampel 2B), 6 jam (sampel 2C) dan 8 jam (sampel 2D). Pembesaran gambar 500 x

Pori-pori yang bertambah besar terjadi pada pellet 2D dan 3D yang disinter dengan waktu terlalu lama, yaitu 8 jam. Hal ini disebabkan banyaknya waktu yang tersedia bagi gelembung-gelembung udara untuk berdifusi dan membentuk gelembung udara yang lebih besar. Gelembung udara yang besar memiliki energi permukaan yang lebih rendah dari total energi permukaan dari gelembung-gelembung udara yang kecil. Mekanisme ini terjadi pula pada fasa coklat tua, FePO_4 . Hal ini jelas terlihat pada sampel 3D, dimana fasa coklat tua, FePO_4 yang sebelumnya tidak terlihat pada lama sinter yang kurang dari 8 jam.

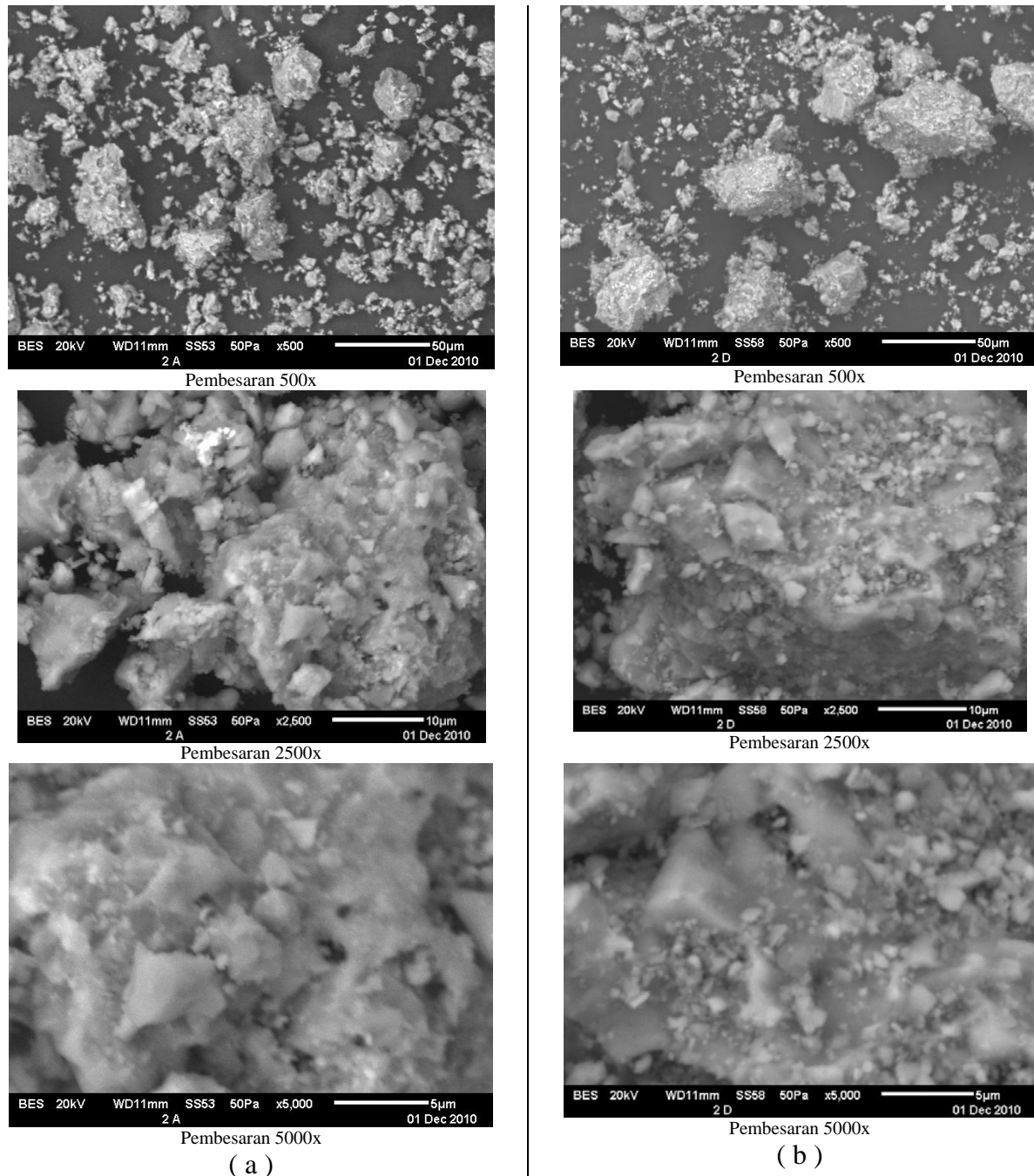


Gambar 4.12. Struktur mikro dari pellet yang disinter pada suhu 850°C selama 2 jam (sampel 3A), 4 jam (sampel 3B), 6 jam (sampel 3C) dan 8 jam (sampel 3D)

Melihat Gambar 4.12, didapati fasa coklat muda tersebar merata pada sampel 3B, yaitu lama sinter 4 jam. Hal ini dimungkinkan belum habis bereaksinya bahan pada lama sinter 2 jam, yaitu sampel 3A. Pada sampel ini terlihat bulatan fasa TiO_2 . Sementara pada sampel 3C dan 3D ditemui kembali fasa TiO_2 dan FePO_4 . Terlihatnya fasa-fasa ini dimungkinkan karena berlebihnya bahan, sehingga fasa-fasa ini tetap ada dalam sampel. Pada sampel 3B fasa-fasa ini tidak terlihat jelas disebabkan meratanya distribusi fasa ini didalam sampel. Dengan bertambahnya waktu sinter, yaitu 6 jam atau lebih menyebabkan terbentuknya aglomerasi fasa.

4.2.2.2. Analisa Morfologi dengan SEM

Morfologi serbuk yang disinter dengan variasi waktu didapat dengan analisa SEM terlihat pada Gambar 4.13.



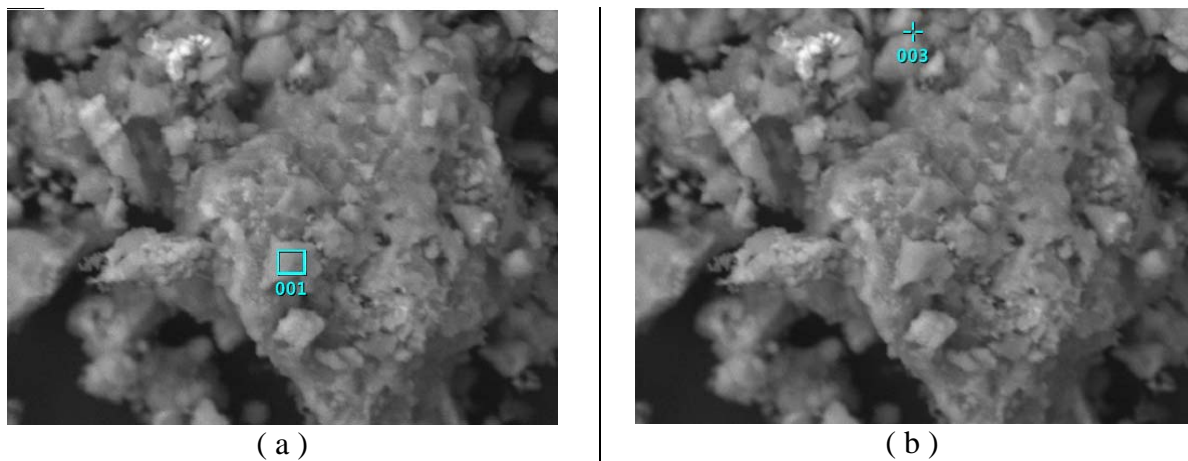
Gambar 4.13. Morfologi serbuk yang disinter pada suhu 800 °C selama 2jam (a) dan 8jam (b), didapat melalui SEM dengan pembesaran 500, 2500 dan 5000 kali

Analisa morfologi serbuk menggunakan SEM dengan pembesaran 2500x menunjukkan bahwa serbuk dengan lama sinter 2jam terdiri dari aglomerasi kristal

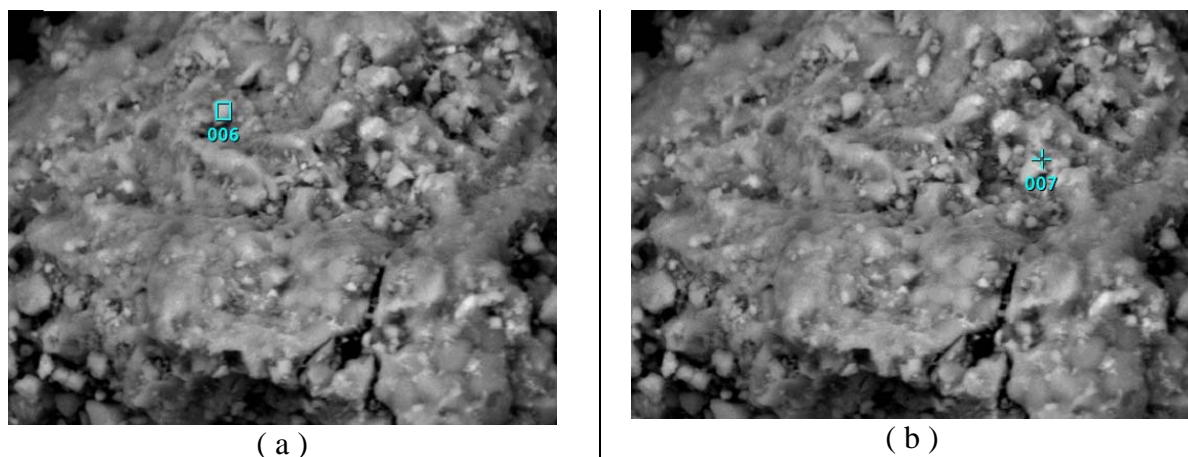
yang kecil-kecil dan didapati disana sini pori-pori. Serbuk yang disinter selama 8 jam menghasilkan aglomerasi yang besar dan terlihat masif, tidak berpori.

4.2.2.3. Analisa Material dengan EDS

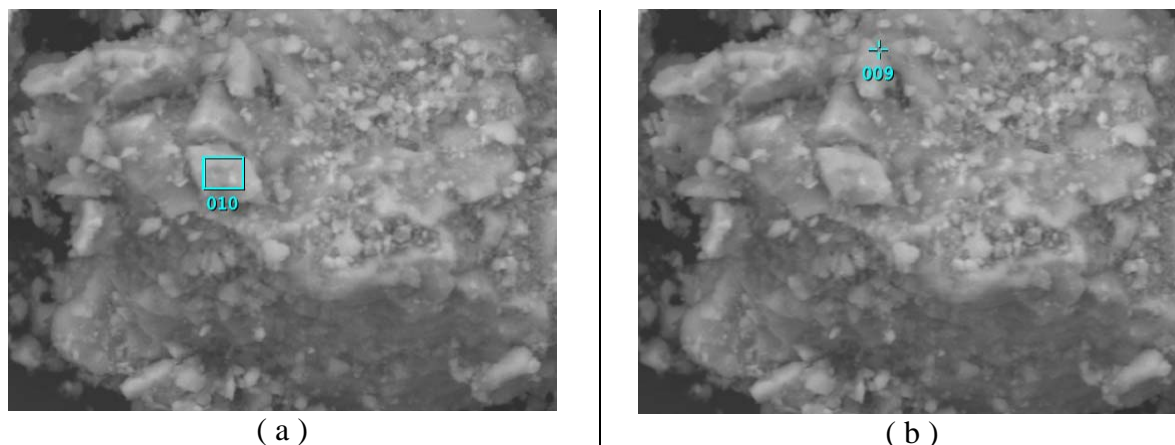
Analisa EDS dilakukan pada serbuk dari sampel 2A, 2B dan 2D, yaitu serbuk yang didapat dari proses kalsinasi 700°C selama 2jam dan sinter pada suhu 800°C masing-masing selama 2, 4 dan 8 jam. Analisa dilakukan pada permukaan aglomerasi serbuk dan juga pada permukaan diantara 2 aglomerasi serbuk yang berdampingan/menempel. Pada Gambar 4.14, 4.15 dan 4.16 terlihat bagian serbuk yang dianalisa dengan pembesaran 2500 kali.



Gambar 4.14. Serbuk sampel 2A yang dianalisa EDS pada permukaan serbuk (a) dan pada antar permukaan diantara 2 serbuk yang beraglomerasi (b)



Gambar 4.15. Serbuk sampel 2B yang dianalisa EDS pada permukaan serbuk (a) dan pada antar permukaan diantara 2 serbuk yang beraglomerasi (b)



Gambar 4.16. Analisa EDS pada sampel 2D dengan titik analisa pada permukaan aglomerasi serbuk (a) dan pada permukaan antara dua aglomerasi yang berdampungan (b)

Sampel 2B pada Gambar 4.15 menunjukkan permukaan yang tidak bersudut. Hal ini tampaknya disebabkan FePO_4 yang meleleh saat proses sinter. Element-element yang terkandung pada pada titik-titik seperti yang terlihat pada Gambar 4.14-16 dituangkan dalam Tabel 4.4. Pada tabel didapati *trace element*, yaitu elemen yang sesungguhnya tidak diikutkan dalam proses. *Trace element* keberadaannya sebagai pengotor yang prosentasenya kurang dari 1% total massa. Elemen ini terdiri dari Al, Si, Cu dan Zn. Keberadaan elemen ini diduga dari penggunaan mortar berbahan alumina yang bagian dasarnya mulai berpori akibat abrasi dari penggunaan sebelumnya. Pori-pori ini yang memungkinkan menampung elemen lain dan ikut terbawa saat penggerusan pellet.

Tabel 4.4. Element yang terkandung pada aglomerasi material kathoda dan batas permukaan antara dua aglomerasi yang berdampungan.

Sampel	Pada Aglomerasi		Pada antar permukaan aglomerasi yang berdampungan	
	Element	Mass%	Element	Mass%
2A	C K	16.67	C K	31.78
	O K	53.85	O K	33.30
	P K	11.94	Al K*	0.22
	Ti K	3.08	P K	5.22
	Mn K	10.51	Ti K	8.89
	Fe K	3.95	Mn K	6.06
	Total	100.00	Fe K	11.40
			Cu K	1.78
		Zn K*	1.35	
		Total	100.00	

Universitas Indonesia

Sampel	Pada Aglomerasi		Pada antar permukaan aglomerasi yang berdampingan	
2B	Element	Mass%	Element	Mass%
	C K	22.99	C K	25.12
	O K	40.39	O K	31.51
	Al K*	0.16	Al K*	0.13
	Si K	0.07	Si K	0.11
	P K	11.81	P K	8.37
	Ti K	5.60	Ti K	10.03
	Mn K	11.18	Mn K	4.02
	Fe K	7.13	Fe K	17.90
	Cu K*	0.66	Cu K*	1.29
	Total	100.00	Zn K*	1.52
		Total	100.00	
2D	Element	Mass%	Element	Mass%
	C K	17.26	C K	32.44
	O K	52.77	O K	29.23
	Al K	0.07	Al K	0.14
	Si K	0.05	Si K	0.07
	P K	11.64	P K	9.99
	Ti K	2.22	Ti K	4.38
	Mn K	10.21	Mn K	6.54
	Fe K	4.84	Fe K	15.56
	Cu K	0.57	Cu K	0.97
	Zn K	0.36	Zn K	0.68
Total	100.00	Total	100.00	

Dari tabel diatas terlihat bahwa jenis element yang terkandung pada permukaan aglomerasi dan antar permukaan berbeda. Pada antar permukaan aglomerasi yang berdampingan didapati jenis element yang lebih banyak, yaitu element Cu dan Zn. Perbesaran 2500 kali yang diterapkan pada analisa element dengan EDS tampaknya belum dapat memperlihatkan besar butir/ *grain size*. Dengan demikian perbedaan jenis element yang didapati pada aglomerasi serbuk dan pada antar permukaan aglomerasi serbuk tidak mengindikasikan besar butir. Namun secara umum telah diketahui bahwa pemanasan yang berlangsung lama pada suatu material akan memperbesar ukuran besar butir. Mekanisme ini terjadi karena material akan mencari kestabilan dengan mencari kondisi energi terendah. Tumbuhnya besar butir menjadikan total energi permukaan menurun. Dengan bertambahnya waktu sinter, terlihat bahwa jenis element yang terkandung pada aglomerasi serbuk menjadi sama dengan jenis element yang terkandung

dalam antar muka aglomerasi yang berdampingan/ menempel. Hal ini disebabkan tersedianya waktu yang cukup bagi elemen pengotor untuk berdifusi ke semua tempat dengan konsentrasi yang lebih rendah.

4.2.3. Uji Porositas dan Kekerasan

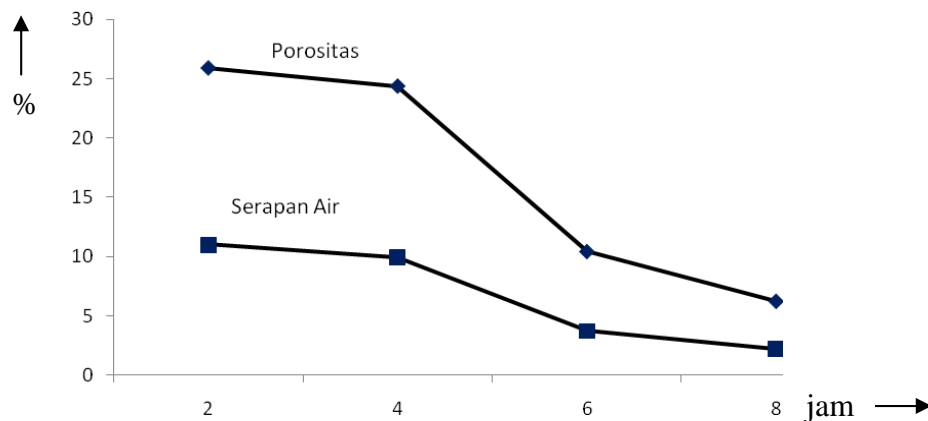
Uji porositas kekerasan dilakukan pada pellet yang dihasilkan dari proses sinter 800 dan 850°C. Porositas yang ada dalam sampel dapat berasal dari beberapa sebab, diantaranya udara yang terjebak saat kompaksi serbuk menjadi pellet, bereaksinya unsur O, C dan H dari senyawa bahan dengan udara sekitar saat proses sinter dan terjadinya lelehan bahan hingga meninggalkan ruang kosong. Pada tabel 4.5 tercantum hasil pengukuran berat sampel 2A, B, C dan D yang diukur saat kering di udara terbuka, di dalam air dan di udara terbuka setelah proses perendaman dalam air selama 16 jam. Hasil pengukuran kemudian di masukan dalam persamaan (3.6) dan (3.7) untuk mendapatkan nilai porositas dan serapan air, hasilnya dituliskan pada 2 kolom terakhir pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5. Porositas dan Serapan air pada pellet yang disinter pada suhu 800°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam.

Sampel	Berat kering D (g)	Berat dlm air S (g)	Berat jenuh W (g)	Porositas %	Serapan Air %
2A	2.611	1.7875	2.8984	25.87	11.01
2B	2.4044	1.6622	2.6432	24.34	9.93
2C	2.3511	1.6009	2.4385	10.43	3.72
2D	2.0083	1.3518	2.0521	6.25	2.18

Dari Tabel 4.5 terlihat bahwa porositas tertinggi ada pada sampel 2A dan terendah pada sampel 2D. Pada sampel 2B tampak nilai porositas masih belum banyak berkurang walaupun gelembung udara yang terjebak saat kompaksi telah berdifusi keluar pellet. Hal ini disebabkan timbulnya porositas baru disebabkan unsur O dan C bereaksi dengan udara sekeliling yang mengandung oksigen dan uap air. Seiring dengan bertambahnya waktu sinter, porositas sampel menurun. Hal ini disebabkan tersedianya waktu yang cukup bagi gelembung udara dalam

sampel untuk berdifusi keluar dari pellet. Nilai porositas dan serapan air dari sampel 2A, B, C dan D ditunjukkan dalam Gambar 4.17.



Gambar 4.17. Nilai porositas dan serapan air dari pellet setelah proses sinter pada suhu 800°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam masing-masing pada sampel 2A, B, C dan D

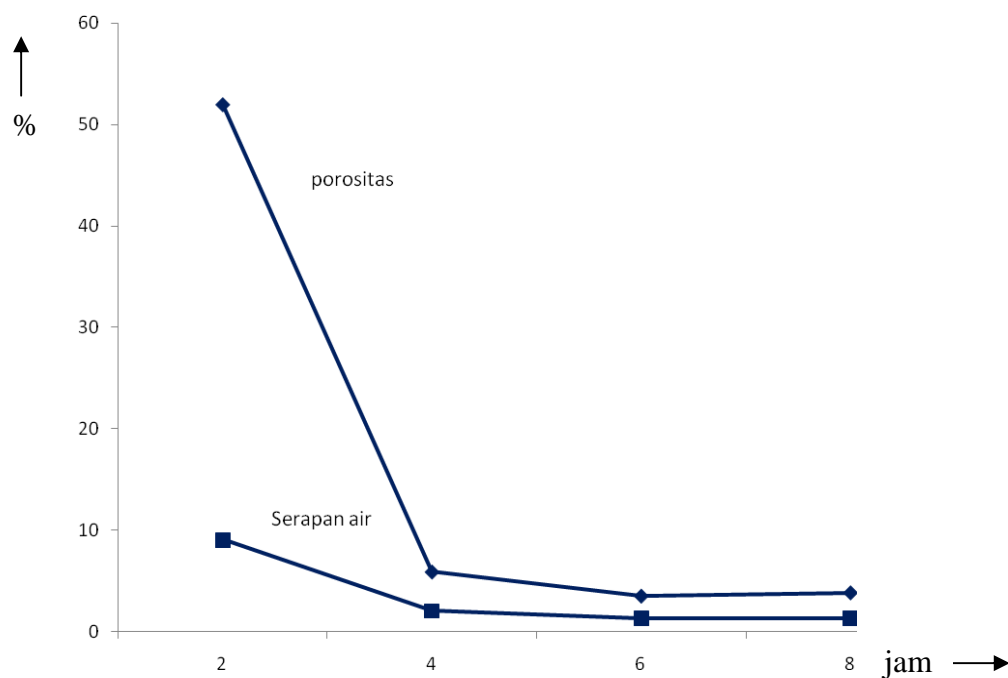
Pellet yang disinter pada suhu lebih tinggi, yaitu 850°C dengan variasi waktu yang sama dengan pellet sebelumnya diukur porositas dan serapan air melalui cara yang sama. Hasil pengukuran dan perhitungan dapat dilihat pada Tabel 4.6 dibawah ini.

Tabel 4.6. Porositas dan Serapan air pada pellet yang disinter pada suhu 850°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam.

Sampel	Berat kering D (g)	Berat dlm air S (g)	Berat jenuh W (g)	Porositas %	Serapan Air %
3A	2.0951	1.92	2.2845	51.96	9.04
3B	4.3639	2.9649	4.4517	5.91	2.01
3C	4.8282	3.1289	4.8904	3.53	1.29
3D	2.0987	1.4175	2.126	3.85	1.30

Dari Tabel 4.6 terlihat bahwa sampel 3A memiliki nilai porositas tertinggi sementara yang terendah adalah sampel 3C. Dari data ini dapat diduga bahwa suhu 850°C cukup tinggi hingga reaksi bahan dengan kandungan unsur C dan O bereaksi dengan cepat dengan udara sekitar. Hasil reaksi ini meninggalkan ruang kosong yang banyak didalam pellet selama proses sinter dalam dua jam pertama. Pada jam-jam berikutnya proses ini tidak lagi berlangsung dengan cepat.

Mekanisme yang ada setelah dua jam pertama didominasi oleh gelembung udara yang berdifusi keluar pellet. Hal ini terlihat pada sampel 3B, yang disinter selama 4 jam. Setelah sinter 4 jam tidak banyak lagi gelembung udara yang keluar dari pellet.



Gambar 4.18. Nilai porositas dan serapan air dari pellet setelah proses sinter pada suhu 850°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam masing-masing pada sampel 3A, B, C dan D

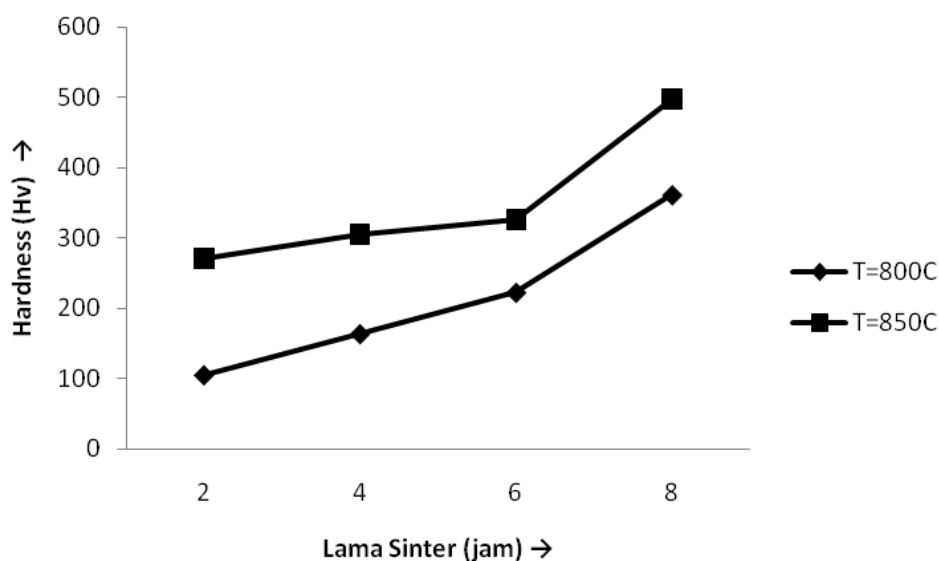
Melihat hasil pengukuran dan perhitungan porositas dan serapan air pada sampel 2A-D dan 3A-D, terlihat bahwa sampel 2A-D lebih poros dari sampel 3A-D. Hal ini disebabkan suhu yang lebih tinggi, yaitu 850°C sangat efektif membuang gelembung udara yang ada dalam pellet. Hasil akhirnya pellet 3A-D akan lebih padat dan keras dibanding pellet 2A-D. Namun secara umum terlihat bahwa serapan air pada semua pellet adalah sekitar sepertiga dari nilai porositasnya. Pellet yang menunjukkan perbedaan yang mencolok dengan trend yang ada adalah pellet 3A dimana serapan airnya hanya seperlima dari nilai porositasnya. Hal ini dimungkinkan porositas yang dikandung pellet 3A berukuran sangat kecil hingga tidak dapat dimasuki air disebabkan tegangan permukaan air.

Uji kekerasan/ *Hardness* dilakukan pada sampel 2A-D dan 3A-D setelah preparasi metalografi pada sampel ini dilakukan. Uji kekerasan menggunakan metode Vickers. Hasil uji kekerasan dituliskan dalam Tabel 4.7, dimana nilai kekerasan sampel 2A-D tertulis pada kolom kedua urut dari atas kebawah sementara sampel 3A-D pada kolom ketiga.

Tabel 4.7. Nilai kekerasan Sampel 2A-D dan 3A-D, diuji dengan methoda Vickers

	Kekerasan sampel 2A-D (Hv)	Kekerasan sampel 3A-D (Hv)
2 jam	105.34	270.87
4 jam	163.81	305.56
6 jam	222.62	325.61
8 jam	361.30	496.91

Dari Tabel 4.7 terlihat bahwa kekerasan sampel 3A-D keseluruhan lebih tinggi dibanding sampel 2A-D saat dilakukan proses sinter dengan waktu yang sama. Hal ini disebabkan suhu yang tinggi menyebabkan gelembung udara mudah keluar dari pellet. Disamping itu suhu yang lebih tinggi mempercepat proses bereaksinya unsur C dan O yang terkandung dalam bahan pembentuk pellet dengan udara sekitar yang mengandung oksigen dan uap air. Dari dua proses ini didapatkan pellet yang lebih padat. Untuk semua sampel juga terlihat bahwa makin lama waktu sinter maka makin tinggi kekerasan yang dicapai. Waktu sinter yang lama memberikan kesempatan gelembung udara untuk keluar dari pellet. Begitu juga unsur C dan O yang terkandung dalam bahan pembentuk pellet memiliki waktu yang cukup untuk meninggalkan pellet melalui reaksi yang terjadi dengan udara sekitar yang mengandung oksigen dan uap air. Pada Gambar 4.19 terlihat ilustrasi kenaikan kekerasan pada sampel 2A-D dan 3A-D seiring dengan bertambahnya waktu sinter.



Gambar 4.19. Trend peningkatan kekerasan pada sampel 2A-D yang disinter pada suhu 800°C dan 3A-D pada suhu 850°C seiring bertambahnya waktu sinter.

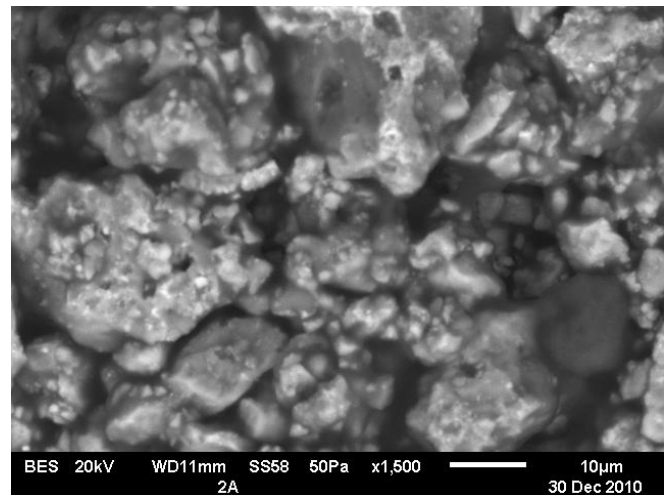
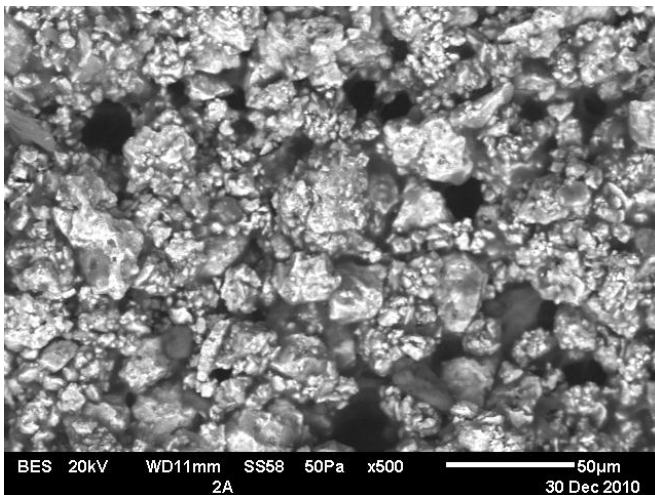
4.3. Preparasi lembar kathoda

Material kathoda yang didapat melalui proses kalsinasi dan sinter kemudian dihaluskan dengan cara di gerus dalam morta dan diayak dengan ukuran 400 mesh. Serbuk halus ini kemudian dicampur dengan bahan polimer yang terdiri dari EVA sebagai pembentuk struktur, PEG sebagai plasticizer dan Xylene sebagai pelarut polimer ini. Pencampuran menggunakan magnetic stirrer dan pemanas didapatkan larutan polimer yang kental dengan serbuk kathoda sebagai bahan aktifnya. Larutan yang masih panas ini kemudian dituang diatas kaca, kemudian diratakan dengan *Doctor Blade*. Larutan yang telah dituang dan diratakan ini dibiarkan dingin dan mengering diruang terbuka selama satu hari. Dengan menguapnya pelarut, didapatkan lembaran yang kering dan fleksibel. Lembaran kathoda kemudian digunting kotak-kotak dengan ukuran 3 x 3 cm. Ukuran ini disesuaikan dengan *sample holder* yang dimiliki. Lembar kathoda yang didapat melalui *sheet casting* menggunakan *doctor blade* pada umumnya tampak serupa satu sama lain. Besar serbuk sangat mempengaruhi kualitas lembaran. Serbuk yang kasar memberikan hasil lembaran dengan *filler* yang tidak rata dan membuat mudah sobeknya lembaran disaat kering.

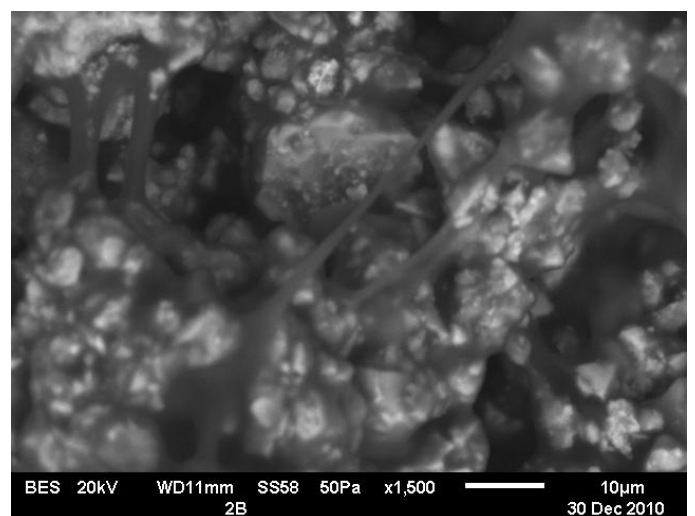
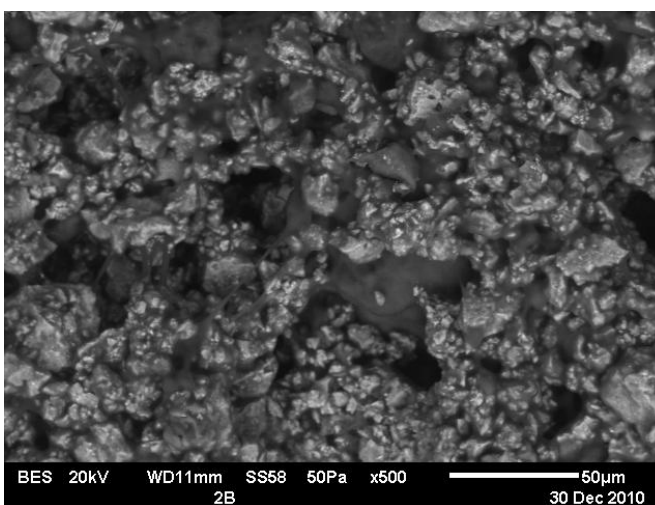
Dikarenakan tidak larutnya *filler* dalam larutan polimer, maka penuangan larutan dengan kekentalan tertentu harus segera dilakukan setelah proses pengadukan selesai. Hal ini dilakukan untuk menghindari mengendapnya *filler* ke bagian dasar wadah hingga menyebabkan tidak homogenya *filler* saat dituang.

4.3.1. SEM-EDS lembar kathoda

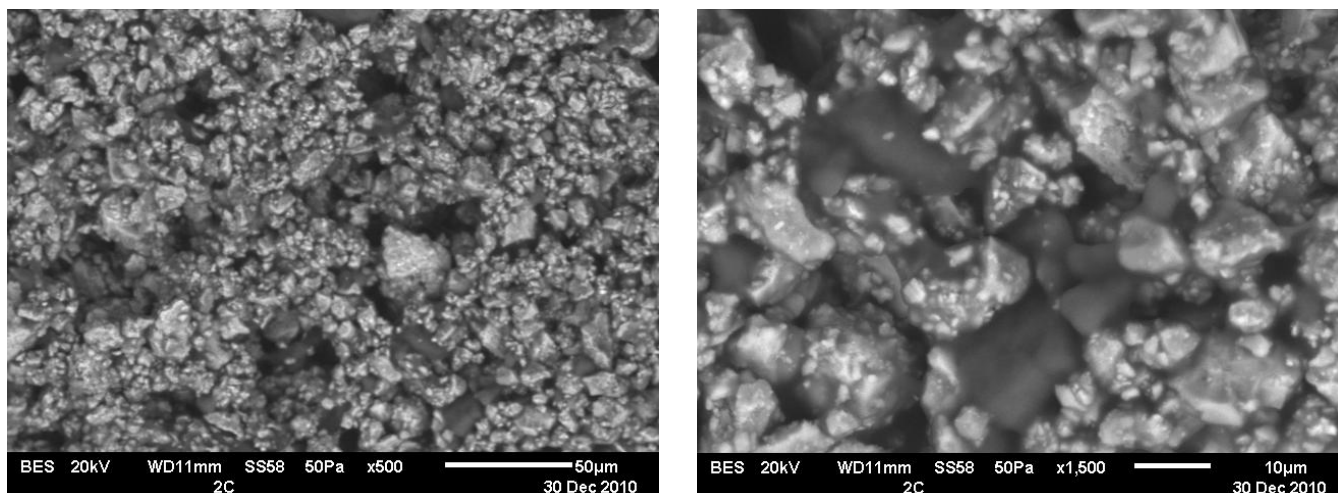
Lembar kathoda yan didapat dari serbuk sampel 2A-D, yaitu sampel yang disinter pada suhu 800°C selama 2, 4, 6 dan 8 jam dianalisa mikrostrukturnya dengan SEM dan elemen yang terkandung didalamnya dengan EDS. Morfologi lembar kathoda dapa dilihat pada Gambar 4.20.



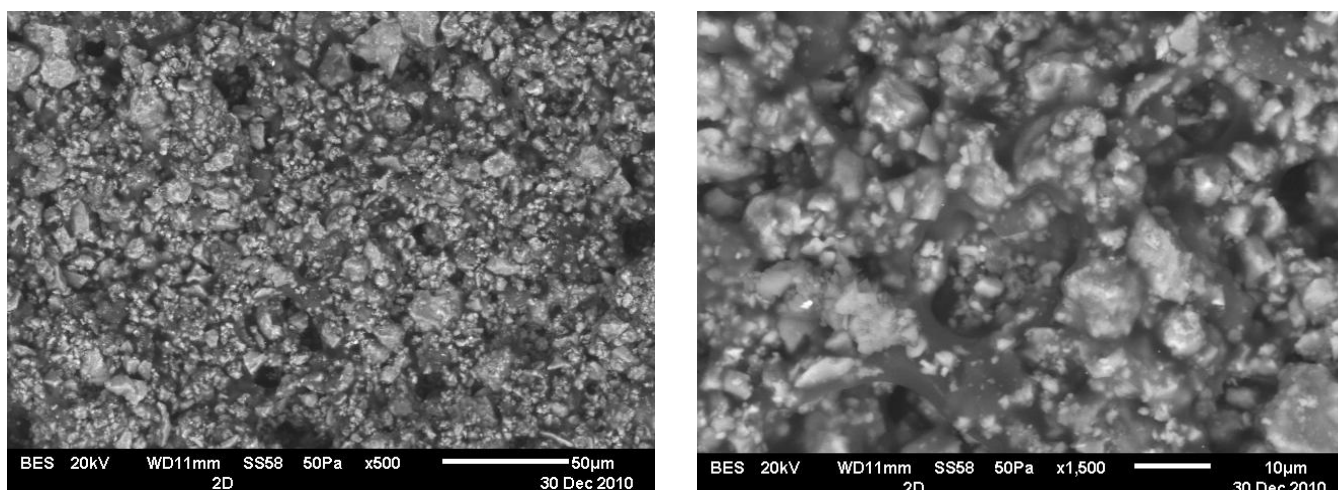
(a) Lembar Kathoda 2A



(b) Lembar Kathoda 2B



(c) Lembar kathoda 2C



(d) Lembar Kathoda 2D

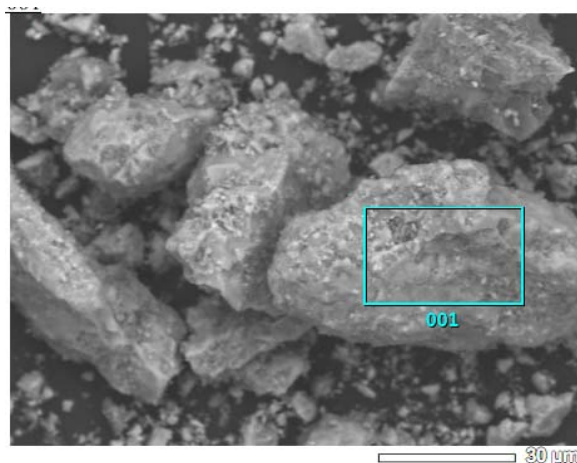
Gambar 4.20. Lembar kathoda berupa komposit $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ sebagai filler dan campuran PEG-EVA sebagai matrix. Morfologi lembaran terlihat poros dan permukaan serbuk filler tidak tertutupi oleh matrix sepenuhnya, namun tetap terikat satu sama lain

Pada Gambar 4.20 terlihat bahwa semua lembar kathoda memiliki morfologi yang sama. Lamanya sinter yang mempengaruhi derajat kristalinitas fasa yang terbentuk tidak memiliki efek pembasahan/ *wetting*. Morfologi lembar kathoda terlihat poros, hal ini diperlukan untuk memperluas kontak permukaan antara elektroda dan elektrolit nantinya. Begitu pula permukaan serbuk kathoda yang

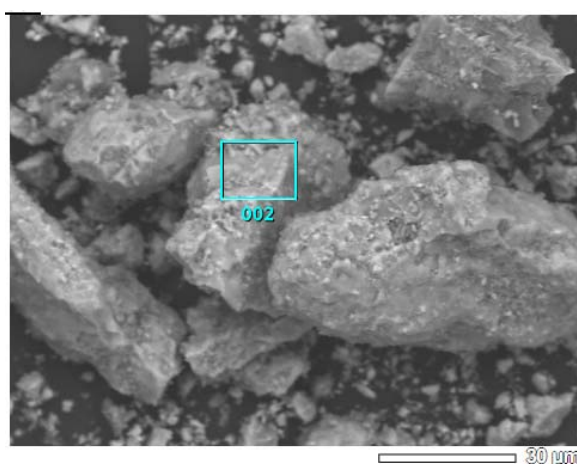
Universitas Indonesia

menghadap ruang bebas tidak terselimuti matriks, hal ini juga bermanfaat dalam reaksi elektrokimia antara elektroda dan elektrolit. Sementara itu elektron yang terkait dalam reaksi elektrokimia ini dapat bergerak ke *current collector* melalui matrix yang mengandung serbuk *carbon black*. Dari foto terlihat jelas bahwa sebagian besar matriks menempel diantara serbuk kathoda. Matriks tidak berdiri sendiri, dengan demikian proses sheet casting dengan doctor blade dapat dikatakan efektif.

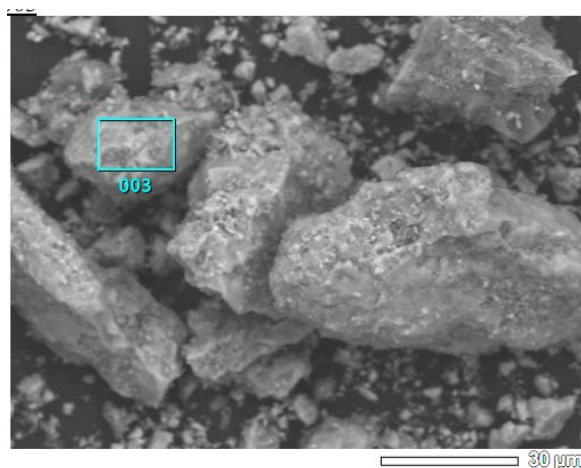
Analisa EDS terhadap lembar kathoda 2C yang menunjukkan konduktifitas tertinggi dapat dilihat pada Gambar 4.21, dibawah ini. Analisa dilakukan pada tiga tempat yang berbeda.



Element	Mass%
C K	17.28
O K	45.97
P K	13.14
Ti K	6.24
Mn K	6.68
Fe K	10.70
Total	100.00



Element	Mass%
C K	17.17
O K	42.21
P K	11.48
Ti K	8.92
Mn K	6.69
Fe K	13.52
Total	100.00



Element	Mass%
C K	13.96
O K	49.72
P K	12.70
Ti K	8.56
Mn K	9.33
Fe K	5.74
Total	100.00

Gambar 4.21. Analisa EDS pada lembar kathoda 2C yang mengandung carbon berkisar 13-18% dari total berat. Carbon berasal dari carbon black.

Dari analisa EDS terlihat bahwa serbuk kathoda mengandung carbon, walaupun tidak terlihat lapisan matrik pada permukaannya. Kuantitas karbon berkisar 13-18% dari total massa. Hal ini mengindikasikan bahwa carbon yang dikandung serbuk kathoda bukan element yang dominan. Hal ini tidak memberikan efek negatif saat proses elektrokimia nantinya.

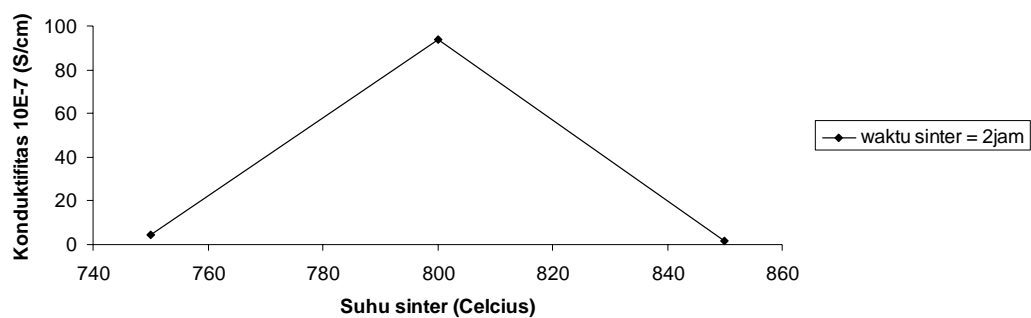
4.3.2. Konduktifitas lembar kathoda

Lembaran kathoda yang merupakan komponen sel baterai Lithium diuji konduktifitasnya menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)* dengan tegangan 3.7V dan jangkauan frekwensi 5-100 kHz. Data yang didapat dituangkan dalam grafik *Nyquist Plot* dimana sumbu x adalah tahanan *real* dari lembar kathoda, sementara sumbu y adalah nilai tahanan dalam bilangan imajiner. Dengan menarik busur setengah lingkaran memotong sumbu x, didapat nilai tahanan lembar kathoda. Kebalikan nilai ini adalah nilai konduktifitas material kathoda dalam satuan S/cm. Besaran konduktifitas sampel dapat dilihat dalam Tabel 4.8.

Tabel 4.8. Konduktifitas lembar kathoda $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ yang disintesa dengan variasi suhu dan waktu sinter.

Sampel	Tebal (mm)	Luas (mm ²)	Konduktifitas (S/cm)
1A	0.18	1050	4.43E-08
1B	0.18	1050	9.41E-07
1C	0.15	1050	1.68E-08
2A	0.07	1050	5.13E-07
2B	0.15	1050	8.13E-07
2C	0.21	1050	3.45E-06
2D	0.09	1050	9.75E-09
3A	0.11	1050	1.65E-06
3B	0.16	1050	4.54E-07
3C	0.07	1050	1.23E-07
3D	0.08	1050	2.77E-07

Konduktifitas material kathoda yang disinter selama 2 jam dengan variasi suhu 750-850°C ditampilkan pada Gambar 4.22.

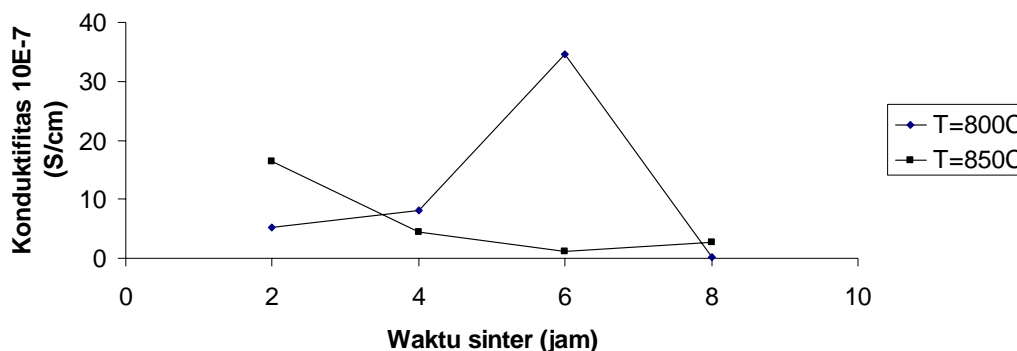


Gambar 4.22. Konduktifitas lembar kathoda sebagai fungsi suhu sinter. Suhu sinter 800C menghasilkan konduktifitas tertinggi

Dari Gambar 4.22 terlihat bahwa waktu sinter selama 2 jam pada suhu 800°C menghasilkan material kathoda dengan konduktifitas terbaik, yaitu sebesar $9.41 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Hasil sinter 850°C selama 2 jam menunjukkan penurunan konduktifitas,

hal ini mungkin disebabkan bertambah besarnya *grainsize*. Pada batas butir/ *grain boundary* lebih banyak terjadi *defect* dibandingkan didalam kristal dan pada batas butir ini pula pada umumnya elemen-elemen lain "tertampung". Seperti yang terlihat dalam analisa EDS pada sampel 2A, didapatkan elemen Cu dan Zn pada antar permukaan aglomerasi serbuk material kathoda. Kedua elemen yang bersifat konduktif ini tidak didapati pada aglomerasi serbuk. Secara umum, selama elemen yang terkandung dalam batas butir memiliki konduktifitas yang lebih baik dari butir sendiri, maka faktor *defects* dan *grainsize* yang kecil akan memberikan efek positif pada konduktifitas material. Dengan bertambah besarnya *grainsize* maka jalur tempat elektron bergerak lebih cepat menjadi berkurang, hal ini dapat menyebabkan turunnya konduktifitas.

Sinter pada suhu 800°C menunjukkan terjadinya peningkatan konduktifitas seiring dengan lamanya waktu sinter. Peningkatan konduktifitas dapat disebabkan semakin banyaknya material kathoda $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ yang terbentuk. Waktu sinter selama 6 jam memberikan konduktifitas yang optimal, yaitu sebesar $3.45 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Penurunan konduktifitas pada waktu sinter 8 jam dapat disebabkan membesarnya batas butir/ *grain growth*, lihat Gambar 4.23.

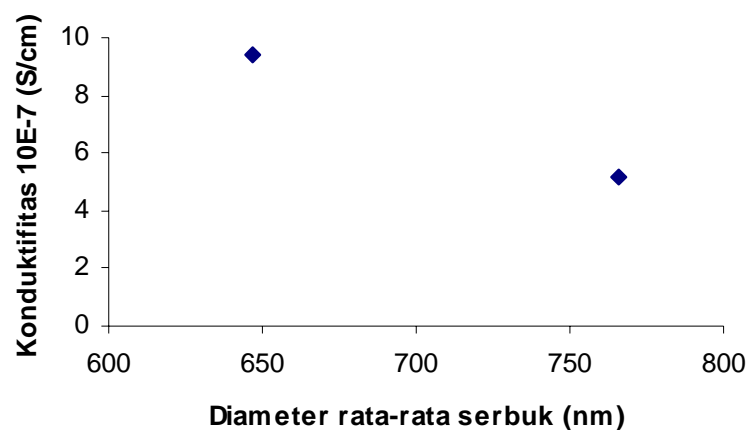


Gambar 4.23. Konduktifitas lembar kathoda sebagai fungsi waktu sinter. Waktu sinter selama 6 jam memberikan efek yang berbeda pada konduktifitas lembar kathoda

Berbeda dengan proses sinter 850°C, konduktifitas material menurun dengan bertambah lamanya waktu sinter. Pada suhu ini tampaknya sebagian besar bahan sudah berubah menjadi $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, dengan demikian konduktifitas

tidak lagi dipengaruhi oleh pembentukan fasa $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ lagi namun lebih banyak dipengaruhi oleh fenomena *grain growth*. Waktu sinter selama 8 jam pada suhu 850C memberikan sedikit peningkatan konduktifitas. Hal ini mungkin disebabkan makin murninya material kathoda dengan semakin banyaknya $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ yang terbentuk dan sekaligus berkurangnya pengotor. Dari dua proses sinter ini terlihat bahwa konduktifitas material kathoda dipengaruhi oleh dua faktor yang berlawanan. Pembentukan fasa akan memberikan efek positif pada konduktifitas, sementara *grain growth* memberikan efek negatif. Dengan demikian proses sinter pada kondisi tertentu akan menghasilkan hasil konduktifitas yang optimal.

Dari Tabel 4.3 dan Tabel 4.8 didapati diameter rata-rata serbuk dan konduktifitas lembaran kathoda dari sampel 1B dan 2A. Kedua sampel ini dihasilkan dari proses metalurgi serbuk yang sama, yaitu kalsinasi selama 2 jam pada suhu 700°C dan sinter selama 2 jam pada suhu 800°C. Serbuk $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ dari sampel 1B didapat melalui proses ball milling selama 96 jam, sampel 2A melalui gerus manual menggunakan mortar dan ayakan 400 mesh. Pada Gambar 4.24 ditampilkan konduktifitas kedua material ini sebagai fungsi dari besar serbuk.



Gambar 4.24. Konduktifitas sebagai fungsi besar diameter rata-rata serbuk. Reduksi besar serbuk melalui ball milling dan gerus manual memberikan selisih sekitar 15% dan menghasilkan konduktifitas yang setara.

Dari Gambar 4.24 terlihat, perbedaan diameter rata-rata serbuk yang berkisar 18% menghasilkan nilai konduktifitas yang tidak mencolok, yaitu $9.41 \cdot 10^{-7}$ dan $5.13 \cdot 10^{-7}$ S/cm masing-masing untuk 1B dan 2A. Nilai ini masih dalam orde/ *range* yang setara, yaitu 10^{-7} S/cm. Ting-Feng dkk [15] dalam penelitiannya membandingkan konduktifitas material katoda LiMn_2O_4 dalam bentuk serbuk. Serbuk pertama memiliki diameter rata-rata 4.2 μm , serbuk lainnya 16.3 μm . Perbedaan ukuran kedua serbuk ini hampir 4 kalinya. Uji konduktifitas yang dilakukan menunjukkan serbuk pertama memiliki konduktifitas yang lebih rendah sebesar 29%. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh lamanya *ball milling* dimana kristalinitas dari butir tidak terjaga selama proses penggerusan. Tingkat kristalinitas serbuk yang berkurang ini menyebabkan konduktifitasnya menurun.

BAB V

KESIMPULAN

Komposit $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3/\text{EVA-PEG}$ berupa lembaran adalah material katoda yang dapat digunakan pada sistem sekunder lithium. Sintesa lembaran katoda dapat dilakukan dengan methoda doctor blade. Berkaitan dengan sintesa serbuk material katoda yang dilakukan dalam penelitian ini, setelah melalui pengujian dan analisis, dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Serbuk material katoda $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ dapat disintesa melalui proses sinter pada suhu 750, 800, 850 dan 900°C selama dua jam atau lebih.
2. Proses sinter optimal yang dapat menghasilkan konduktifitas maksimal adalah proses sinter pada suhu 800°C selama 6 jam. Serbuk katoda dari proses ini menghasilkan konduktifitas sebesar $3.45 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Nilai ini adalah yang terbaik bila dibandingkan dengan proses sinter pada suhu 850°C.
3. Proses sinter dengan suhu 850°C menghasilkan nilai konduktifitas yang optimal sebesar $1.65 \cdot 10^{-6}$ S/cm dengan lama sinter 2 jam.
4. Besar butir serbuk hasil penggerusan yang dilakukan dengan mortar selama 1jam dan disaring dengan ayakan 400 mesh memiliki perbedaan berkisar 18.4% dengan serbuk yang di *ball milling* selama 96 jam.
5. Semua proses sinter yang dilakukan menghasilkan pellet dengan porositas yang bervariasi. Porositas tertinggi dimiliki pellet 3A, yaitu pellet yang disinter pada suhu 850°C selama 2 jam. Porositasnya mencapai 51.96%. Porositas terendah dimiliki oleh pellet 3D yang disinter pada suhu 850°C selama 8 jam. Porositas pellet ini sebesar 3.85%.
6. Kekerasan yang dimiliki pellet memiliki trend yang sama, dimana kekerasan akan bertambah seiring dengan lamanya waktu sinter. Kekerasan maksimal didapatkan oleh pellet 3D, yaitu pellet yang disinter pada suhu 850°C selama 8 jam. Pellet ini memiliki kekerasan 496.91Hv. Kekerasan terendah dimiliki pellet yang disinter pada suhu 800°C selama 2 jam, yaitu sebesar 105.34 Hv.

DAFTAR PUSTAKA

1. Didik, Juli 2010, *Jumlah Pemakai Handphone di Indonesia*, diakses 23 Agustus 2010
<http://www.harianberita.com/jumlah-pemakai-handphone-di-indonesia.html>
2. Ardhi Suryadi, Juni 2010, *Pengguna Internet Indonesia Capai 45 juta*, diakses 23 Agustus 2010
<http://www.detikinet.com/read/2010/06/09/121652/1374756/398/pengguna-internet-indonesia-capai-45-juta>
3. Kamilia, *Pengurusan Pajak Kendaraan Bermotor Hanya Tiga Menit*, Juli 2010, diakses 23 Agustus 2010
<http://www.tempointeraktif.com/hg/makassar/2010/07/22/brk,20100722-265446,id.html>
4. Rachmat Witoelar, Presentasi Dewan Nasional Perubahan Iklim, April 2010
5. David Linden, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill 2002
6. Myounggu Park, Xiangchun Zhang, Myoungdo Chung, Gregory B. Less, Ann Marie Sastry, *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*, Journal of Power Sources 195, pp7904-7929, 2010
7. Celine Widjojo, *Pembuatan dan Karakterisasi LiFePO₄/Glass sebagai Kathoda pada Baterai Lithium (Optimasi Konduktivitas dengan Variasi Besar Serbuk)*, Thesis RWTH Aachen, Februari 2009.
8. A. Heinzl, F. Mahlendorf, O. Niemzig, C. Kreuz, *Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells*, Journal of Power Sources 131, pp 35-40, 2004.
9. I. Buchmann, *Batteries in a portable world*, Cadex Electronics Inc., 2001
10. J.M. Tarascon, *Progress in Lithium Battery*, Presentation slide, 2003
11. E.R. Leite, *Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage*, Springer Science and Business Media, 2009
12. Stefania Pareno, Bruno Scorasti, Mario Wachtler, Fausto Croce, *Nanotechnology for the progress of lithium batteries R&D*, Journal of Power Sources 129, pp 90-95, 2004
13. G.B. Appetecchi, P.P. Prosini, *0.4 Ah class graphite/LiMn₂O₄ lithium-ion battery prototypes*, Journal of Power Sources 146, pp 793-797, 2005
14. L.C. Ferracin, F.A. Amaral, N. Bocchi, *Characterization and electrochemical performance of the spinel LiMn₂O₄ prepared from ε-MnO₂*, Solid State Ionics 130, pp 215-220, 2000
15. Ting-Feng Yi, Xin-Guo Hu, Chang-Song Dai, Kun Gao, *Effects of different particle sizes on electrochemical performance of spinel LiMn₂O₄ cathode materials*, Journal Materials Science 42, pp 3825-3830, 2007
16. J.T. Son, K.S. Park, H.G. Kim, *Capacity fading of LiMn₂O₄ electrode: Influence of calcinations temperature*, Journal of Materials Science 39, pp 3635-3639, 2004

17. H.M. Wu, J.P. Tu, X.T. Chen, Y. Li, X.B. Zhao, G.S. Cao, *Effects of Ni-ion doping on electrochemical characteristics of spinel LiMn_2O_4 powders prepared by a spray-drying method*, Journal Solid State Electrochemistry 11, pp 173-176, 2007
18. K. Suryakala, K.R. Marikkannu, G. Paruthimal, T. Vasudevan, *A novel approach to synthesize lithium ion battery spinel cathode materials*, Ionics 13, pp 41-45, 2007
19. G.G. Wang, J.M. Wang, W.Q. Mao, H.B. Shao, J.Q. Zhang, C.N. Chao, *Physical properties and electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode materials prepared by a precipitation method*, Journal Solid State Electrochemistry 9, pp 524-530, 2005
20. Jun-Kang Sun Fu-Qiang Huang, Yao-Ming Wang, *Characterization of Nasicon-type $\text{Li}_3\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials*, 2008
21. Guan Wang, Yan Cheng, Manming Yan, Zhiyu Jiang, *$\text{Li}_{0.99}\text{FeTi}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ composite as cathode material for lithium ion battery*, 2006
22. R. Ruffo, C.M. Mari, M. Catti, *Structural and Electrical Characterization of the NASICON-type $\text{Li}_2\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ Compounds*, 2001
23. W. Ojzyk, J. Marzec, K. Swierczek, J. Molenda, *Lithium Diffusion in $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ Cathode Material*, 2005
24. A. Suhandi, Pembuatan dan Karakterisasi Komposit Pelat Bipolar PEMFC berbasis grafit, Thesis S2 MIPA-Universitas Indonesia, 2009
25. Darrel Henry, Oktober 2007, *Electron-sample Interactions*, diakses 23 Desember 2010
http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/electroninteractions.html
26. Bert Keyaerts, Agustus 2010, *X-ray Diffraction – Bruker D8 Discover*, diakses 23 Desember 2010
<http://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-bruker-d8-discover>
27. James P.M. Syvitski, *Principles, method, and applications of particle size analysis*, Cambridge University Press, 1999