

## Pengaruh pH, Suhu dan Waktu pada Sintesis $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ dengan Metode Sol-Gel Sebagai Material Katoda untuk Baterai Sekunder Lithium

Endah Yuniarti<sup>1</sup>, Joko Triwibowo<sup>2</sup> dan Edi Suharyadi<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> Jurusan Fisika, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia  
Sekip Utara PO BOX BLS. 21 Yogyakarta 55281, Indonesia

<sup>2</sup> Pusat Penelitian Fisika (P2F), Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI),  
Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang 15314, Indonesia

Corresponding Author: [endah.yuniarti13@gmail.com](mailto:endah.yuniarti13@gmail.com)

### Abstrak

Sintesis  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dengan metode sol-gel sebagai material katoda baterai sekunder litium telah dilakukan. Bahan pembentuk  $\text{LiFePO}_4$  adalah serbuk  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Asam sitrat digunakan sebagai sumber karbon pada material katoda  $\text{LiFePO}_4$ . Parameter sintesis yang telah diteliti adalah nilai keasaman (pH), suhu dan waktu sinter. Pengaruh parameter sintesis terhadap morfologi serbuk material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  terkait dengan nilai konduktivitas dan performa elektrokimia telah dianalisis. Nilai keasaman (pH) prekursor divariasikan dari 5; 5,4, dan 5,8. Suhu dan waktu pada proses sintesis divariasikan yaitu 600, 700 dan 800°C serta 6, 8 dan 10 jam. Komposisi fasa dari material katoda hasil sintesis dianalisis dengan X-Ray Diffractometer (XRD). Hasil analisis menunjukkan bahwa fasa dominan yang terbentuk adalah  $\text{LiFePO}_4$ . Morfologi material katoda dianalisis dengan Scanning Electron Microscopy (SEM). Kenaikan nilai pH akan memperkecil diameter butir. Selain itu, aglomerasi butir terjadi seiring meningkatnya suhu dan waktu sinter. Luas permukaan spesifik material katoda diperoleh dari uji Brunauer Emmett and Teller (BET) dengan nilai 7,743  $\text{m}^2/\text{gr}$  dihasilkan oleh sampel dengan pH 5,8 yang disinter pada suhu 700°C selama 10 jam. Hasil uji Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) menunjukkan bahwa konduktivitas listrik  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  tertinggi diperoleh pada sampel ber-pH 5,8 dengan suhu sinter 700°C selama 6 jam yaitu  $1,842 \times 10^{-3}$  S/cm. Kurva Cyclic Voltammetry (CV) yang menunjukkan reaksi redoks paling stabil berdasarkan rentang pH 5, suhu sinter 600 sampai 800°C selama 6 sampai 10 jam diperoleh dari sampel dengan pH 5,8 yang disinter pada suhu 700°C selama 6 jam.

**Kata kunci:** material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , pH, suhu sinter, waktu sinter, konduktivitas listrik, metode sol-gel, reaksi redoks

### Abstract

Synthesized  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by sol-gel method as cathode material of lithium secondary batteries has been done. The  $\text{LiFePO}_4$  are performed by the powder of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Citric acid is used as a carbon source in the  $\text{LiFePO}_4$  cathode material. Synthesis parameters that have been investigated are the acidity (pH), temperature and sintering time. Effect of synthesis parameters on the morphology of  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode material related to the value of electrical conductivity and electrochemical performance has been analyzed. Acidity (pH) value of the precursor was varied from 5; 5.4, and 5.8. Applied temperature and time of the synthesis process are varied, respectively 600, 700 and 800°C and 6, 8 dan 10 hours. The phase composition of the synthesized cathode material was analyzed by X-Ray Diffractometer (XRD). This analysis result indicates that the dominant phase was formed as  $\text{LiFePO}_4$ . The morphology of cathode material was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Increasing the value of pH will decrease the grain diameter. Moreover, grain agglomeration occurs with increasing temperature and time of sintering. Specific surface area of the cathode material obtained from the Brunauer Emmett and Teller (BET) test with a value of 7.743  $\text{m}^2/\text{gr}$  is produced by samples with a pH of 5.8 which is sintered at a temperature of 700°C for 10 hours. Test results of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) showed that the highest electrical conductivity of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  obtained at pH 5.8 with sintering

temperature of 700°C for 6 hours is  $1,842 \times 10^{-3}$  S/cm. Curve of Cyclic Voltammetry (CV) that show the most redox reactions based on pH range 5, sintering temperature 600 to 800°C for 6 to 8 hours is obtained from sample with a pH of 5.8 which is sintered at a temperature of 700°C for 6 hours.

**Keywords:** cathode material LiFePO<sub>4</sub>/C, pH, sintering temperature, sintering time, electrical conductivity, sol-gel method, redox reactions

## 1. Pendahuluan

Perkembangan teknologi yang pesat telah memaksa riset dalam segala bidang ilmu dan teknologi untuk terus berinovasi. Tak terkecuali teknologi dalam bidang penyimpanan energi listrik yang dikemas menjadi sebuah *power-cell*/baterai. Setiap perangkat *portable* modern tidak lepas dari kebutuhan sumber daya yang satu ini. Baterai-baterai isi ulang atau *rechargeable batteries* kini menggantikan elemen primer karena menghemat sumber daya dan mengurangi polusi. Baterai-baterai sekunder di antaranya adalah Pb-*acid*, Ni-Mh, Ni-Cd dan Li-ion. Di antara baterai-baterai sekunder tersebut yang paling menonjol adalah baterai Li-ion. Kelebihan baterai Li-ion adalah memiliki *lifecycle* panjang (500-1000 siklus) dan kapasitas spesifik lebih tinggi daripada baterai sekunder yang lain. LiFePO<sub>4</sub> baru-baru ini secara ekstensif dipelajari sebagai material katoda untuk baterai Li-ion karena kapasitas teoretis tinggi (170 mAh/g), stabil, murah, dan ramah lingkungan. Tetapi, LiFePO<sub>4</sub> mempunyai sifat konduktivitas listrik yang rendah yaitu berorde  $10^{-9}$  S/cm dan difusi ion lithium yang lamban. Dua kelemahan tersebut membatasi aplikasi LiFePO<sub>4</sub> sebagai material katoda, khususnya pada temperatur rendah dan densitas arus yang tinggi (Padhi, dkk, 1977).

Usaha untuk meningkatkan konduktivitas listrik dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu menambahkan *dopant* saat sintesis material katoda, mencampur material katoda dengan serbuk logam atau melapisi material katoda dengan karbon yang konduktif. Usaha yang disebut terakhir ini banyak dilakukan. Proses pelapisan karbon dapat dilakukan pada material katoda yang telah siap atau dilakukan bersamaan saat proses sintesis material katoda. Sedangkan usaha untuk menghasilkan unjuk kerja yang optimum dari LiFePO<sub>4</sub>/C, adalah memperkecil ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel harus seragam. Usaha tersebut dapat dicapai dengan pemilihan metode sintesis yang tepat dan mengatur kondisi sintesis yang sesuai (Triwibowo, 2010).

Metode sintesis berbasis larutan yaitu metode *sol-gel* menawarkan keuntungan menghasilkan ukuran partikel yang optimum dan menjaga kemurnian fasa (Franger, dkk 2003). Metode *sol-gel* yaitu metode sintesis menggunakan pelarut berupa akuades sehingga menghasilkan partikel dengan morfologi yang baik dan homogen (Kim, dkk, 2008). Dalam metode berbasis larutan, nilai pH prekursor mempunyai peranan penting pada morfologi dan distribusi ukuran partikel yang terbentuk. Nilai pH mempunyai dampak yang besar pada morfologi dan ukuran partikel karena nilai pH dapat mempengaruhi daya larut prekursor dan rasio konfigurasi ion yang dapat larut dan mengendap (Qingzhu, dkk, 2011). Faktor selanjutnya yang berperan dalam kemurnian fasa dan kristalinitas adalah suhu dan waktu pemanasan (Liu, dkk. 2009). Oleh karenanya perlu diteliti lebih lanjut mengenai pengaruh pH, suhu dan waktu pada sintesis LiFePO<sub>4</sub>/C dengan metode *sol-gel*. Pada penelitian ini, akan dilakukan sintesis dan uji performa LiFePO<sub>4</sub> yang dapat memenuhi *high rate capability* sebagai material katoda pada baterai lithium dengan metode *solution state (sol-gel)*. Proses sintesis material katoda dilakukan dengan variasi pH prekursor, suhu dan waktu sintesis untuk mengetahui pengaruhnya terhadap morfologi material katoda dan performa sel baterai. Uji performa baterai mencakup uji konduktivitas dan *cyclic voltammetry*.

## 2. Metode Penelitian

Sintesis material katoda menggunakan metode *sol-gel* yaitu dengan melarutkan serbuk dengan pelarut akuades. Pertama,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dilarutkan dalam akuades, larutan ini disebut sebagai larutan I. Kemudian,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dilarutkan dalam akuades dan secara perlahan-lahan tambahkan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sedikit demi sedikit ke dalam larutan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  tersebut, ini disebut sebagai larutan II. Tambahkan larutan I dan larutan *citric acid* ke dalam larutan II sehingga terbentuk larutan III dan diukur pHnya sehingga diperoleh larutan III dengan variasi nilai pH pertama, kemudian langkah sintesis diulangi dari awal untuk variasi pH kedua dan ketiga dengan perbedaan jumlah pelarut akuades. Larutan III berupa *sol* yang kemudian terbentuk *gel* dengan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* di atas *hot plate* pada suhu  $80^\circ\text{C}$  selama 1,5 jam. *Gel* selanjutnya dikeringkan di dalam oven untuk membentuk *xerogel*. *Xerogel* digerus dengan *mortar* dan *pestle*, kemudian diayak dengan ayakan 100 mesh sehingga terbentuk serbuk yang selanjutnya dilakukan uji *Differential Thermal Analysis* (DTA), *Thermal Gravimetry Analysis* (TGA) untuk menentukan cakupan suhu sinter.

Dari hasil DTA-TGA ditetapkan suhu sinter untuk variasi pH pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 10 jam. Setelah proses sinter, selanjutnya sampel dianalisis dengan *X-Ray Diffractometer* (XRD) untuk mengetahui fasa yang terbentuk pada sampel, pengujian *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui morfologi permukaan serbuk hasil sinter terkait dengan fasa-fasa yang terbentuk dan besar butir. Kemudian juga dilakukan pengujian *Brunauer Emmett and Teller* (BET) untuk mengetahui luas area permukaan sampel. Karakteristik performa material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dilakukan dengan uji *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) dan *Cyclic Voltammetry* (CV), tetapi perlu dilakukan preparasi terlebih dahulu sebelum dilakukan uji ini. Hasil karakterisasi tersebut diperoleh sampel dengan nilai pH yang optimal yaitu pH 5,8. Selanjutnya sintesis dilakukan kembali dari awal dengan mengacu pada pembuatan sampel pH 5,8, tetapi divariasikan suhu dan waktu sinternya. Berdasarkan uji DTA-TGA, dilakukan sintesis dengan variasi suhu 600, 700 dan  $800^\circ\text{C}$  selama 10 jam dan variasi waktu sinter selama 6, 8 dan 10 jam pada suhu  $700^\circ\text{C}$ .

Preparasi sampel untuk uji CV dan EIS adalah dengan pembuatan pelet grid katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Bahan campuran yang disiapkan adalah serbuk material katoda sebagai *filler*, grafit sebagai bahan aditif dan PVdF sebagai *matriks* ditimbang dengan perbandingan massa 80:15:5. Bahan campuran berbentuk *slurry* selanjutnya dicetak diatas kawat grid menggunakan alat cetakan pelet berdiameter 1,5 cm lalu dipadatkan menggunakan alat *hand press* dengan tekanan 2300 psi dan ditahan selama 30 detik untuk mendapatkan pelet grid yang kompak. Selanjutnya pelet grid dikeringkan di dalam oven pada suhu  $80^\circ\text{C}$  selama 24 jam, Aktivasi setengah sel  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4/\text{C}$  menggunakan *metallic lithium* sebagai (-) *counternya*. Aktivasi dilakukan didalam *glove box* dalam kondisi inert dengan dialiri gas Argon. Pelet grid katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  yang telah kering digunakan sebagai (+) *counter*. Dua elektroda dirakit menjadi setengah sel baterai menggunakan *sample holder* dan separator yang digunakan terbuat dari PP (*Polypropylene*). Material elektrolit yang digunakan adalah 1 M  $\text{LiPF}_6$  (*lithium hexafluorophosphat*) dalam perbandingan volume 1:1 EC/DEC (*ethylene carbonate/diethyl carbonate*). Setelah sampel katoda teraktivasi selanjutnya diuji CV dan EIS menggunakan alat Hioki LCR.

## 3. Hasil dan Pembahasan

Sintesis material katoda dengan metode *sol-gel* yaitu melarutkan bahan awal dengan akuades sehingga diperoleh prekursor  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Hasil uji DTA-TGA pada Gambar 1 menunjukkan terbentuknya fasa  $\text{LiFePO}_4$ .



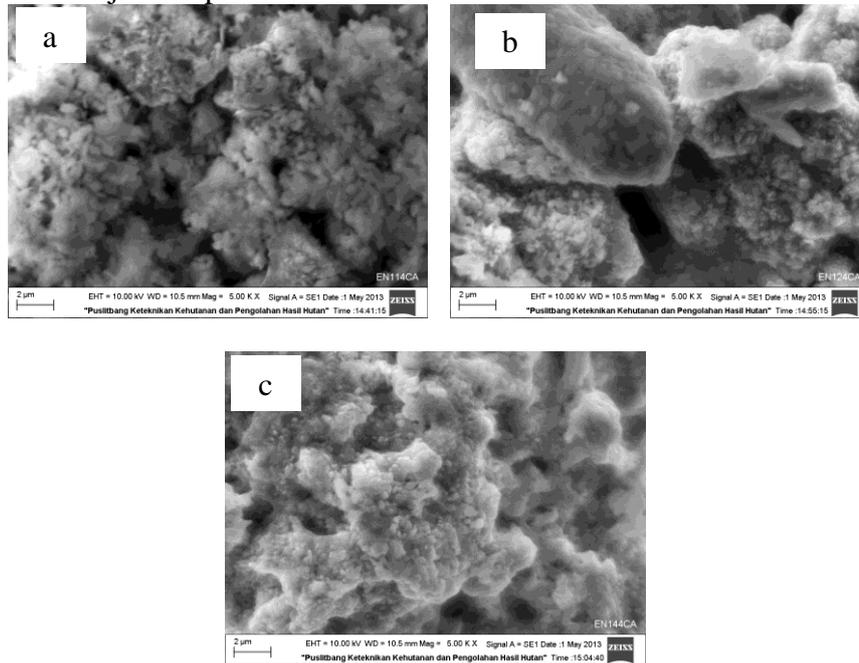
**Gambar 1.** Grafik DTA-TGA dari prekursor LiFePO<sub>4</sub>/C

Jumlah massa prekursor serbuk untuk pengujian DTA-TGA adalah 17,46 mg. Pengurangan massa serbuk dari kurva TGA berdasarkan Gambar 1 terjadi secara bertahap pada 4 ruas suhu yaitu 70-100°C, 100-240°C, 240-380°C dan 380-410°C, sedangkan suhu >410°C hampir tidak terjadi pengurangan massa. Ruas suhu pertama, yaitu 70-100°C, ini merupakan *initial drop* dari massa, yaitu terjadi pengurangan massa serbuk sebesar 6 mg karena serbuk melepas kelebihan air (H<sub>2</sub>O). Ruas suhu kedua, ketiga dan keempat yaitu 100-240°C, 240-380°C dan 380-410°C terjadi pengurangan massa serbuk sebesar 3, 5 dan 2 mg berturut-turut, hal ini terjadi karena penguapan CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> dan NH<sub>3</sub>. Kehilangan massa menggambarkan proses dekomposisi material awal mengikuti reaksi kimia  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{LiFePO}_4 + 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 + 2\text{NH}_3$ . Pengurangan massa pada ruas tersebut juga dikarenakan proses karbonisasi dari asam sitrat yaitu pemecahan bahan-bahan organik menjadi karbon karena proses pemanasan di atas suhu dekomposisi material tersebut.

Sementara dari kurva DTA, pada ruas suhu tersebut terjadi reaksi *endotermik* dengan tiga puncak *endotermik* yaitu pada suhu 218°C, 267,8°C dan 409,4°C. Reaksi *endotermik* yaitu reaksi yang memerlukan energi panas untuk proses evaporasi air dan zat-zat organik dari material awal. Tiga titik pengurangan massa pada ruas suhu kedua hingga keempat pada kurva TGA berhubungan dengan tiga proses *endotermik* pada kurva DTA, yaitu reaksi yang memerlukan energi untuk memutuskan ikatan kimia, kaitannya dalam eliminasi CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> dan NH<sub>3</sub> secara berturut-turut. Ruas suhu terakhir adalah >410°C, pada ruas suhu ini terlihat kurva TGA relatif rata yaitu tidak menunjukkan pengurangan massa yang signifikan. Tetapi meskipun tidak terjadi pengurangan massa, pada suhu 410°C belum terbentuk fasa LiFePO<sub>4</sub>, baru sekitar pada suhu >450°C terlihat terbentuk fasa LiFePO<sub>4</sub>. Hal ini terlihat dari kurva DTA yaitu terdapat puncak *eksotermik* pada suhu sekitar 467°C. Reaksi *eksotermik* adalah reaksi kimia suatu material untuk melepaskan energi menuju level energi terendah untuk membentuk fasa yang stabil dan energi yang dilepaskan berupa energi panas. Pada ruas suhu >410°C juga terdapat puncak *eksotermik* yang lain yaitu pada 847,67°C. Adanya puncak *eksotermik* ini menggambarkan terbentuknya fasa stabil LiFePO<sub>4</sub> pada rentang suhu >450°C sampai dengan <900°C.

### 3.1 Variasi pH

Morfologi serbuk material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  variasi pH yang disinter pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 10 jam ditunjukkan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Morfologi serbuk material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  yang disinter pada  $700^\circ\text{C}$  selama 10 jam dengan variasi pH (a) 5,0 (b) 5,4 (c) 5,8

Morfologi partikel yang disintesis pada pH 5,0 (EN114CA) mempunyai ukuran butir paling besar, distribusi ukuran partikel tidak seragam dan tidak beragglomerasi. EN124CA dengan pH 5,4 mempunyai diameter butiran yang lebih kecil dibandingkan dengan sampel dengan pH 5, distribusi ukuran partikel seragam dan beragglomerasi. Sedangkan sampel EN144CA mempunyai pH 5,8 dengan diameter butir paling kecil diantara sampel variasi pH, distribusi ukuran partikel seragam tetapi beragglomerasi. Hal ini menunjukkan bahwa morfologi dan ukuran partikel dipengaruhi oleh nilai pH dari larutan reaksi. Tabel 1 menunjukkan hasil pengukuran diameter butir material katoda dengan variasi pH prekursor.

**Tabel 1.** Ukuran diameter butir material katoda dengan variasi pH prekursor

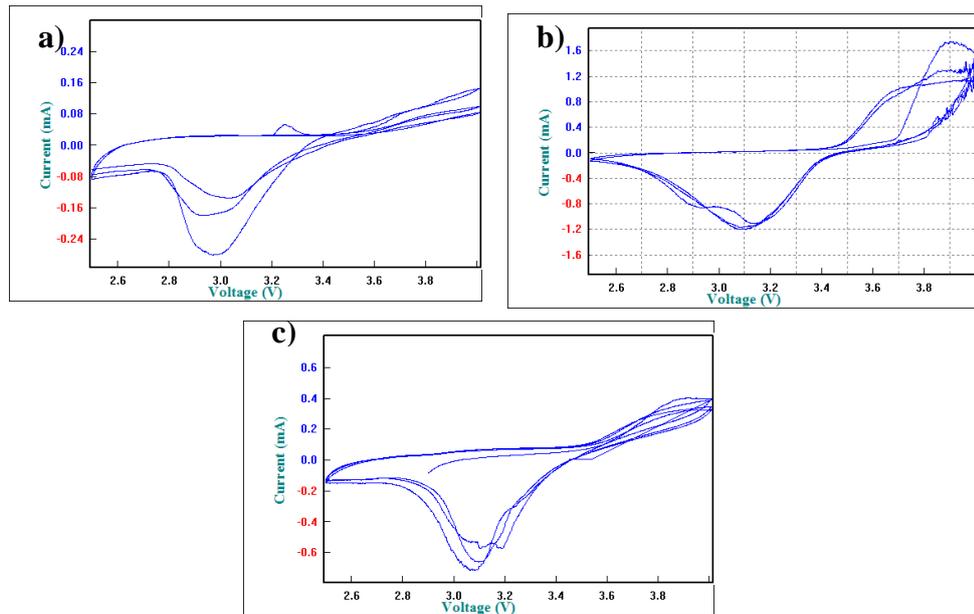
Sampel	pH	Diameter butir (nm)	Luas Permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
EN114CA	5,0	$501 \pm 25$	1,5
EN124CA	5,4	$340 \pm 18$	4,9
EN144CA	5,8	$247 \pm 6$	7,7

Morfologi serbuk material katoda menunjukkan butir serbuk semakin mengecil dengan naiknya nilai pH. Reduksi ukuran butiran akan mereduksi jarak difusi  $\text{Li}^+$  dan luas permukaan yang tinggi akan mempercepat ekstraksi dan penyisipan  $\text{Li}^+$  selama proses redoks berlangsung. Variasi morfologi dan ukuran partikel dapat dihubungkan dengan pengaruh prekursor serta pembentukan dan laju pertumbuhan inti butiran. Naiknya pH menyebabkan laju pengendapan (deposisi) konfigurasi ion lebih tinggi dari laju larut (disolusi) sehingga terjadi tahap nukleasi. Tahap nukleasi tersebut lebih dominan daripada pertumbuhan kristal, karena proses *chelation* asam sitrat dengan  $\text{Fe}^{2+}$  menghambat pertumbuhan kristal sehingga ukuran partikel yang dihasilkan berukuran kecil.

Nilai konduktifitas material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dengan pH 5 yaitu  $1,75 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  merupakan nilai terendah dari variasi pH. Sementara dengan naiknya nilai pH, nilai

konduktivitas meningkat menjadi  $2,876 \times 10^{-4}$  S/cm pada nilai pH 5,4 dan  $2,775 \times 10^{-4}$  S/cm pada nilai pH 5,8. Nilai konduktivitas sangat dipengaruhi oleh pelapisan karbon pada material katoda. Konduktivitas sampel dengan pH 5,8 lebih kecil daripada sampel ber-pH 5,4 dikarenakan sampel ber-pH 5,8 kehilangan banyak lapisan karbon yang terlihat dari butiran berwarna merah pada permukaan sampel ber-pH 5,8. Hal ini akan mempengaruhi hasil kurva CV.

Kurva CV merepresentasikan proses elektrokimia pada baterai saat proses pengisian dan pemakaian. Kurva CV terdiri dari dua puncak yaitu puncak oksidasi pada daerah arus positif dan puncak reduksi pada daerah arus negatif. Uji CV dilakukan sebanyak tiga siklus. Kurva CV ketiga siklus untuk sel Li//LiFePO<sub>4</sub>/C dengan pH 5; 5,4 dan 5,8 ditunjukkan oleh Gambar 3.



**Gambar 3.** Kurva CV sel Li//LiFePO<sub>4</sub>/C dengan material katoda disinter pada suhu 700°C selama 10 jam dengan pH (a) 5 (b) 5,4 dan (c) 5,8

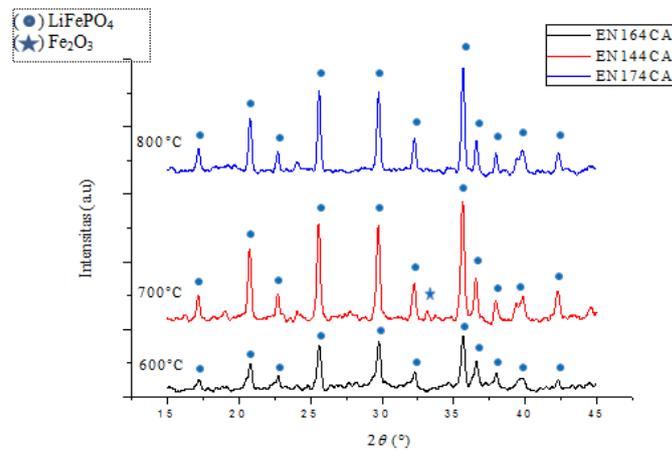
Berdasarkan Gambar 3 didapatkan nilai  $\Delta E$  yaitu pemisahan potensial puncak antara puncak oksidasi dan reduksi.  $\Delta E$  untuk sampel ber-pH 5 sebesar  $>1000$  mV, sampel ber-pH 5,4 sebesar 650-760 mV dan sampel ber-pH 5,8 sebesar 814-860 mV. Nilai  $\Delta E$  yang besar menunjukkan bahwa reaksi redok yang terjadi pada sel Li//LiFePO<sub>4</sub>/C berlangsung lambat. Hal ini sesuai dengan hasil konduktivitas sampel EN114CA (pH 5) adalah yang paling rendah.

### 3.2 Variasi Suhu Sinter

Variasi suhu sinter yaitu 600, 700 dan 800°C dilakukan pada sampel ber-pH 5,8. Pola difraksi material katoda dengan variasi suhu sinter dapat dilihat pada Gambar 4. Hasil analisis pola difraksi material katoda LiFePO<sub>4</sub>/C variasi suhu sinter menunjukkan kemiripan pada setiap variasi suhu. Hal ini menunjukkan bahwa fasa LiFePO<sub>4</sub> sudah terbentuk mulai dari suhu sinter 600°C.

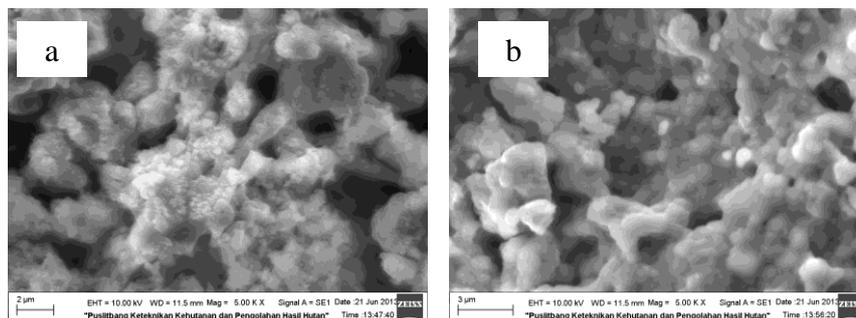
Berdasarkan Gambar 4 yang telah dicocokkan dengan *database* PCPDF 81-1173, pola difraksi untuk ketiga variasi suhu sinter menunjukkan terbentuk fasa dominan LiFePO<sub>4</sub> ( ). LiFePO<sub>4</sub> mempunyai struktur kristal *orthorhombic* dengan *space group* Pnma dan parameter kisinya  $a=10,33$  Å,  $b=6,010$  Å,  $c=4,692$  Å, volume unit sel = 291,35Å. Pada suhu sinter 700°C terdapat satu fasa pengotor yaitu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( ) yang prosentasenya sangat kecil.

Kemunculan fasa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  diduga karena proses oksidasi yang terjadi antara gas  $\text{O}_2$  yang masuk bereaksi dengan Fe menjadi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Terdapatnya gas  $\text{O}_2$  dalam tabung *furnance* dikarenakan karet antara saluran gas  $\text{N}_2$  dan tabung kurang rapat. Fasa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mengacu pada *database* PCPDF 33-0664.



**Gambar 4.** Pola difraksi hasil uji XRD dari material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  pH 5,8 dan variasi suhu sinter pada 600,700 dan 800°C selama 10 jam

Morfologi serbuk material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  variasi suhu sinter 600°C dan 800°C ditunjukkan pada Gambar 5.



**Gambar 5.** Morfologi serbuk material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  pH 5,8 dengan variasi suhu sintering (a) 600°C (b) 800°C selama 10 jam

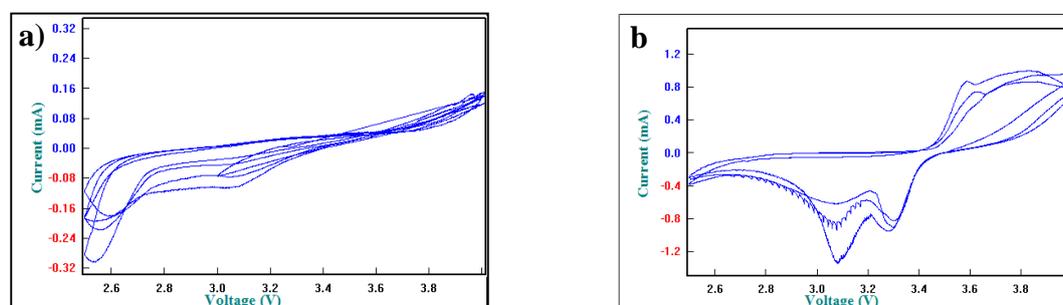
Hasil analisis SEM menunjukkan morfologi butir serbuk yang semakin membesar dan beraglomerasi dengan naiknya suhu sinter. Hal ini menjelaskan adanya peningkatan laju difusi antar partikel melewati batas butir sehingga antar partikel saling menyatu. Fenomena ini mengikuti gejala umum yaitu material akan menuju keadaan dengan energi permukaan terkecil yaitu dengan bergabungnya partikel-partikel serbuk. Sampel EN164CA dengan suhu sinter 600°C terlihat butiran-butiran besar yang pipih dan saling menyatu satu sama lain dengan butiran-butiran kecil di atasnya. Hal ini mengindikasikan butiran belum terbentuk sempurna. Sementara pada sampel EN174CA dengan suhu sinter 800°C, butiran tampak membesar dan beraglomerasi. Hal ini disebabkan karena sampel memiliki energi yang cukup untuk berdifusi melewati batas butir sehingga terjadi aglomerasi butir. Berdasarkan analisis morfologi didapatkan bahwa suhu sintesis paling optimal untuk mendapatkan ukuran butir terkecil dengan luas permukaan spesifik tertinggi adalah pada suhu 700°C. Pengaruh suhu sinter terhadap ukuran diameter butir ditunjukkan pada Tabel 2. Nilai konduktivitas material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  yang disinter pada suhu 600°C yaitu  $1,88 \times 10^{-5}$  S/cm merupakan nilai terendah dari variasi suhu. Sementara dengan naiknya suhu

sinter, nilai konduktivitas meningkat menjadi  $2,77 \times 10^{-4}$  S/cm pada sinter dengan suhu  $700^{\circ}\text{C}$  dan  $9,09 \times 10^{-4}$  S/cm pada sinter dengan suhu  $800^{\circ}\text{C}$ .

**Tabel 2.** Ukuran diameter butir material katoda dengan variasi suhu sinter

Sampel	Suhu Sinter ( $^{\circ}\text{C}$ )	Diameter butir (nm)	Luas Permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
EN164CA	600	$238 \pm 8$	6,6
EN174CA	800	$491 \pm 21$	3,2

Meningkatnya nilai konduktivitas dengan naiknya suhu sinter berkaitan dengan morfologi material katoda. Pada suhu  $600^{\circ}\text{C}$  terlihat butiran belum terbentuk sempurna dan kehilangan lapisan karbon. Pada suhu sinter  $700^{\circ}\text{C}$ , konduktivitas meningkat, hal ini sesuai dengan morfologi butiran yang tampak lebih sempurna dibandingkan butiran pada suhu sinter  $600^{\circ}\text{C}$ . Ukuran butiran yang dihasilkan pada suhu  $700^{\circ}\text{C}$  kecil dan luas permukaan spesifik tinggi. Sedangkan pada suhu  $800^{\circ}\text{C}$ , serbuk terlapisi karbon secara merata, hal ini terlihat dari tidak adanya serbuk berwarna merah serta diduga munculnya fasa lain (*unidentified*) selain  $\text{LiFePO}_4$  yang cukup dominan yang berperan meningkatkan konduktivitas seperti yang terlihat dari puncak redok hasil CV pada Gambar 6.

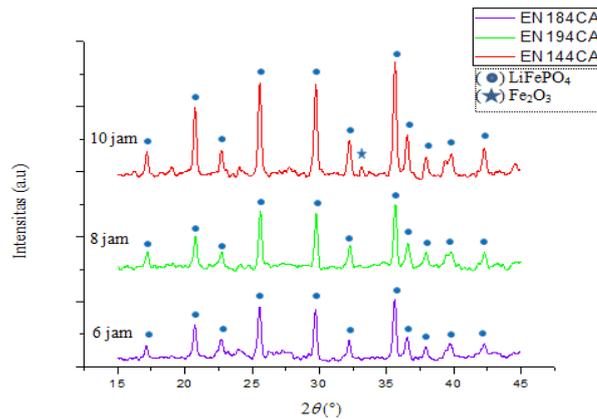


**Gambar 6.** Kurva CV sel  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dengan material katoda ber-pH 5,8 yang disinter pada suhu (a)  $600^{\circ}\text{C}$  (b)  $800^{\circ}\text{C}$  selama 10 jam

Berdasarkan Gambar 6 didapatkan nilai  $\Delta E$  yaitu pemisahan potensial puncak antara puncak oksidasi dan reduksi.  $\Delta E$  untuk sampel dengan suhu sinter  $600^{\circ}\text{C}$  sebesar  $>1000$  mV dan sampel dengan suhu sinter  $800^{\circ}\text{C}$  sebesar 522-700 mV. Nilai  $\Delta E$  yang diperoleh pada sampel dengan suhu sinter  $800^{\circ}\text{C}$  merupakan paling kecil diantara variasi suhu yang lain. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi redok yang terjadi pada sel  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dengan material katoda yang disinter pada suhu  $800^{\circ}\text{C}$  berlangsung lebih cepat daripada sel  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dengan material katoda yang disinter pada suhu 600 dan  $700^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3 Variasi Waktu Sinter

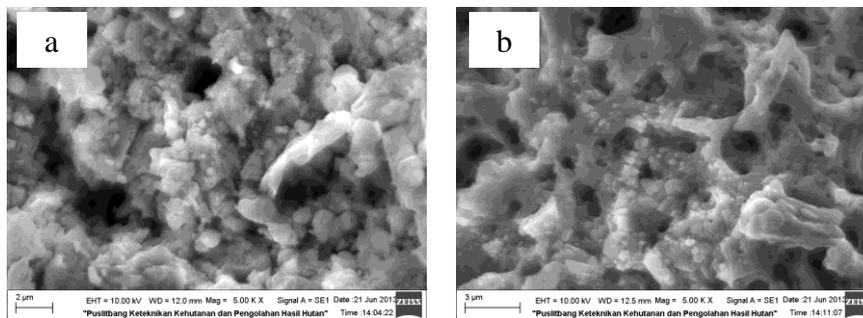
Variasi waktu sinter yaitu 6,8 dan 10 jam dilakukan pada sampel ber-pH 5,8. Pola difraksi material katoda dengan variasi waktu sinter dapat dilihat pada Gambar 7. Hasil analisis pola difraksi material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  variasi waktu sinter menunjukkan kemiripan pada setiap variasi waktu sinter yaitu 6, 8 dan 10 jam. Hal ini menunjukkan bahwa fasa  $\text{LiFePO}_4$  sudah terbentuk mulai dari waktu sinter 6 jam.



**Gambar 7.** Pola difraksi hasil uji XRD dari material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  ber-pH 5,8 dan disinter pada suhu  $700^\circ\text{C}$  dengan variasi waktu sinter 6, 8 dan 10 jam

Berdasarkan Gambar 7 yang telah dicocokkan dengan *database* PCPDF 81-1173, pola difraksi untuk ketiga variasi suhu sinter menunjukkan terbentuk fasa dominan  $\text{LiFePO}_4$  (.).  $\text{LiFePO}_4$  mempunyai struktur kristal *orthorhombic* dengan *space group*  $\text{Pnma}$  dan parameter kisinya  $a = 10,33 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,010 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,692 \text{ \AA}$ , volume unit sel =  $291,35 \text{ \AA}^3$ . Pada waktu sinter 10 jam terdapat satu fasa pengotor yaitu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( ) yang prosentasenya sangat kecil. Kemunculan fasa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  diduga karena proses oksidasi yang terjadi antara gas  $\text{O}_2$  yang masuk bereaksi dengan Fe menjadi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Terdapatnya gas  $\text{O}_2$  dalam tabung *furnance* dikarenakan karet antara saluran gas  $\text{N}_2$  dan tabung kurang rapat. Fasa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mengacu pada *database* PCPDF 33-0664.

Morfologi serbuk material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  variasi waktu sinter 6 jam dan 8 jam ditunjukkan pada Gambar 8.



**Gambar 8.** Morfologi serbuk material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dengan variasi waktu sinter (a) 6 jam (b) 8 jam pada suhu sintering  $700^\circ\text{C}$

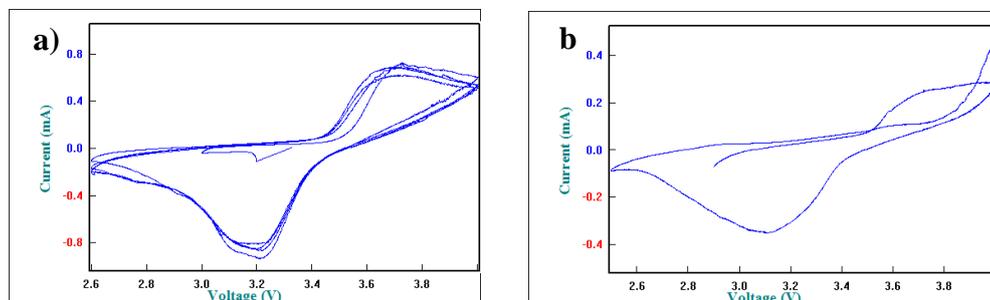
Hasil analisis SEM menunjukkan morfologi butir serbuk yang semakin mengecil dengan lamanya suhu sinter. Sampel EN184CA dengan waktu sinter 6 jam terlihat butiran berukuran paling besar dibandingkan variasi waktu sinter yang lain. Sementara pada sampel EN194CA dengan waktu sinter 8 jam, butiran tampak beraglomerasi dan terhubung satu sama lain sehingga sulit untuk diukur diameternya karena batas butir tidak tampak jelas. Tetapi diatas aglomerasi butir tersebut tampak sedikit butir-butiran kecil.

**Tabel 3.** Ukuran diameter butir material katoda dengan variasi waktu sinter

Sampel	Waktu Sinter (jam)	Diameter butir (nm)	Luas Permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
EN184CA	6	$273 \pm 15$	3,9
EN194CA	8	$210 \pm 12$	3,1

Nilai konduktivitas material katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  yang disinter pada waktu 6 jam yaitu  $1,842 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  merupakan nilai tertinggi dari semua variasi sintesis material katoda. Sementara dengan bertambah lamanya waktu sinter, nilai konduktivitas menurun menjadi  $6,511 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  pada waktu sinter 8 jam dan  $2,775 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  pada waktu sinter 10 jam. Menurunnya nilai konduktivitas dengan lamanya waktu sinter berkaitan dengan morfologi material katoda. Pada waktu sinter 6 jam terlihat diameter butiran besar-besar, dan warna sampel setelah proses sinter hitam merata, tanpa adanya butiran berwarna merah di bagian atas. Warna merah tersebut mengindikasikan hilangnya lapisan karbon dan warna hitam merata mengindikasikan butiran terlapis karbon secara merata. Pada waktu sinter 8 jam, nilai konduktivitas menurun. Hal ini sesuai dengan morfologi butiran yang tampak seperti butiran-butiran yang beraglomerasi membentuk jaringan sehingga sulit ditentukan batas butirnya, hanya terlihat butiran-butiran kecil yang tidak seragam ukurannya dan terdapat butiran yang kehilangan lapisan karbon. Yang terakhir adalah sampel dengan waktu sinter 10 jam memiliki nilai konduktivitas terendah diantara variasi waktu sinter. Hal ini diduga karena warna serbuk pada lapisan permukaan berwarna merah kecoklatan sedangkan serbuk pada lapisan dalam berwarna hitam. Hal ini mengindikasikan serbuk yang berwarna merah kecoklatan kehilangan lapisan karbon serta terbentuk fasa pengotor  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Hal tersebut terjadi diduga karena adanya udara luar seperti gas  $\text{O}_2$  yang masuk ke tabung *furnance*.

Uji CV untuk sampel variasi waktu sinter 6 dan 8 jam yang disinter pada suhu  $700^\circ\text{C}$  ditunjukkan pada Gambar 9. Berdasarkan Gambar 9 didapatkan nilai  $\Delta E$  yaitu pemisahan potensial puncak antara puncak oksidasi dan reduksi.  $\Delta E$  untuk sampel dengan waktu sinter 6 jam sebesar 520 mV dan sampel dengan waktu sinter 8 jam sebesar 700 mV. Nilai  $\Delta E$  yang kecil menunjukkan bahwa reaksi redoks yang terjadi pada sel  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4/\text{C}$  berlangsung cepat. Hal ini didukung dengan hasil konduktivitas sampel EN184CA (waktu sinter 6 jam) yang paling tinggi diantara semua variasi parameter sintesis.



**Gambar 9.** Kurva CV sel  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dengan material katoda ber-pH 5,8 yang disinter pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama (a) 6 jam (b) 8 jam

#### 4. Kesimpulan

Nilai pH berpengaruh terhadap morfologi dan ukuran partikel yang terbentuk. Naiknya pH menyebabkan ukuran partikel yang dihasilkan berukuran kecil. Suhu dan waktu pemanasan berpengaruh terhadap terjadinya aglomerasi pada butir serbuk material katoda. Berdasarkan variasi pH, suhu dan waktu sintesis didapatkan sampel dengan pH 5,8 yang disinter pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 10 jam menghasilkan ukuran butir terkecil berdiameter  $247 \pm 6 \text{ nm}$  dengan luas permukaan spesifik  $7,743 \text{ m}^2/\text{gr}$ .

Nilai konduktivitas sangat dipengaruhi oleh morfologi partikel dan kemurnian fasa yang terbentuk pada material katoda. Nilai konduktivitas tertinggi diperoleh dari sampel dengan pH 5,8 yang disinter pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 6 jam yaitu  $1,842 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ . Sedangkan performa baterai digambarkan melalui proses redoks pada kurva CV. Kurva CV yang menunjukkan proses redoks paling stabil untuk material katoda yang mempunyai rentang

pH prekursor 5 dan suhu sinter 600 sampai 800°C selama 6 sampai 10 jam diperoleh dari sampel dengan pH 5,8 yang disinter pada suhu 700°C selama 6 jam. Untuk lebih mengetahui karakteristik performa sel Li/LiFePO<sub>4</sub>/C, maka perlu dilakukan uji *charge-discharge* sehingga diketahui kapasitas baterai.

## Daftar Pustaka

- Franger, S., Le Cras, F., Bourbon, C., Rouault, H., 2003, Comparison Between Different LiFePO<sub>4</sub> Synthesis Routes And Their Influence On Its Physico-Chemical Properties, *Journal of Power Sources.*, 119-121, 252-257.
- Kim, J.K., Choi, J.W., Chauhan, G.S., Ahn, J.H., Hwang, G.Ch., Choi, J.B., Ahn, H.J., 2008, Enhancement of Electrochemical Performance of Lithium Ion Phosphate by Controlled Sol-Gel Synthesis, *Electrochemical Acta.*, 55, 8258-8264.
- Liu, J., Jiang, R., Wang, X., Huang, T., Yu, A., 2009, The Defect Chemistry of LiFePO<sub>4</sub> Prepared By Hydrothermal method at Different pH Values, *Journal of Power Sources*, 194, 536-540.
- Padhi, A.K., Nanjundaswamy, S., Goodenough, J.B., 1997, Phospho Olivine as Positive-electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. electrochem. Soc.*, 144, 1188-1194.
- Qingzhu, S., Xiuqin, O., Li, W., Guangchuan, L., Zuorui, W., 2011, Effect of pH Value on Particle Morphology and Electrochemical Properties of LiFePO<sub>4</sub> by Hydrothermal Method, *Material Research Buletin*, 46, 1398-1402.
- Triwibowo, J., 2010, Perkembangan Rechargeable Litium Baterai dengan LiFePO<sub>4</sub>/C Sebagai Material Katoda Untuk Transportasi, *Laporan Penelitian*, Program Intensif Ristek 2011, LIPI, Serpong.