

## Sintesis dan karakterisasi material katoda $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$ dengan $0 \leq X \leq 0,2$ dalam aplikasi baterai Li-Ion

Rudiyansah<sup>1</sup>, Anne Zulfia S<sup>2</sup>, Bambang Prihandoko<sup>3</sup>

e-mail: [rudiyansah.rachmat@gmail.com](mailto:rudiyansah.rachmat@gmail.com), [anne@metal.ui.ac.id](mailto:anne@metal.ui.ac.id), [bambang.prihandoko@lipi.go.id](mailto:bambang.prihandoko@lipi.go.id)

<sup>1</sup>Program Studi Teknologi Metalurgi, Politeknik Energi dan Pertambangan Bandung, Indonesia

<sup>2</sup>Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Universitas Indonesia, Indonesia

<sup>3</sup>Pusat Penelitian Fisika-LIPI, Komplek Puspitek Serpong, Indonesia

### Informasi Artikel

#### Riwayat Artikel

Diterima 25 September 2023

Direvisi 20 Oktober 2023

Diterbitkan 31 Oktober 2023

#### Kata kunci:

Konduktifitas Elektronik dan Ionik  
Pati Singkong  
Specific Capacity  
Struktur Olivin  $\text{LiMnPO}_4$   
Substitusi Kation Fe dan Ni

#### Keywords:

Cation Fe and Ni Substitution  
Electronic - Ionic Conductivity  
Olivine  $\text{LiMnPO}_4$  Structure  
Specific Capacity  
Starch

### ABSTRAK

Pati singkong sebagai karbon pelapis bahan aktif  $\text{LiMnPO}_4$ , Fe dan Ni (*covalent-doping*) ditempuh untuk meningkatkan konduktifitas elektronik-ionik, nilai *specific capacity* dan *working voltage*. Proses *solid state reaction* berupa *ball milling* (330 rpm, 48 jam) dan *sintering* (800°C, 2 jam) digunakan dalam pembuatan bahan aktif. Pola difraksi  $\text{LiMnPO}_4$  terlihat pada uji XRD pada bahan aktif. Bahan aktif terlapis karbon berukuran 290 nm dan ukuran kristalit 60 nm terbentuk melalui proses *Ball Milling*. Pengujian SEM memperlihatkan pertumbuhan pelapisan karbon kearah horizontal dan pengujian EDX menunjukkan kadar Mn yang tinggi mengkonfirmasi peran pati singkong sebagai fasilitator pengintian pelapisan karbon. Nilai vibrasi  $\nu_1 - \nu_4$  (1138 dan 1098  $\text{cm}^{-1}$ ) hasil pengujian FTIR menunjukkan polianion  $\text{PO}_4^{3-}$  terbentuk. Pelapisan karbon memberikan nilai konduktifitas elektronik-ionik sebesar  $1 \times 10^{-3}$  S/cm dan 7,2 S/cm, peningkatan nilai konduktifitas elektronik terjadi akibat penambahan Ni.  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$  memberikan nilai *specific capacity* oksidasi 60,92 mAh/gr dan nilai  $V_{\text{oks-red}}$  sekitar 4,13 Volt dan secara praktikal dapat digunakan sebagai bahan aktif katoda baterai Li-Ion.

### ABSTRACT

*Carbon-coating process with starch of cassava in  $\text{LiMnPO}_4$  active material, co-substitution by adding Fe and Ni have been used to enhance ionic-electronic conductivity, specific capacity, and working voltage. Pattern diffraction of XRD shown  $\text{LiMnPO}_4$  structure have been formed via milling process (330 rpm, 48 hours) and sintering process (800°C, 2 hours) as called as solid state reaction. Ball Milling produced active material with the particle size and crystallite size up to 290 nm and 60 nm respectively. Carbon-coating have been grown in horizontal direction in cathode material become an evidence that the starch of cassava have been facilitates nuclea of carbon-coating to grown in cathode material and can be seen by SEM, and also the high content of Mn that have founded by EDX evaluation agreed. Polyanion  $\text{PO}_4^{3-}$  have formed and indicated by vibration value of  $\nu_1 - \nu_4$  (1138 and 1098  $\text{cm}^{-1}$ ) during FTIR evaluation. Electronic conductivity increased up to  $1 \times 10^{-3}$  S/cm by carbon-adding process, and Ni-addition as cation-doping contributed also.  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$  of cathode material shown the highest specific capacity oxidation near 60.92 mAh/gr and  $V_{\text{oxidation/reduction}}$  around 4.13 Volts and practically can be used as Li-Ion battery.*

### Penulis Korespondensi:

Rudiyansah,  
Program Studi Teknologi Metalurgi,  
Politeknik Energi dan Pertambangan Bandung,  
Jl. Jend. Sudirman No. 623, Bandung, Jawa Barat, Indonesia.  
Email: [rudiyansyah.1990@esdm.go.id](mailto:rudiyansyah.1990@esdm.go.id)

## 1. PENDAHULUAN

Teknologi penyimpanan energi seperti *Fuel Cell*, *Hydrogen Storage* maupun baterai Litium-Ion dinilai sebagai pilihan solusi terbaik untuk menjamin efisiensi pengadaan sumber energi alternatif. Penggunaan baterai Litium-Ion menjadi pusat perhatian di industri otomotif maupun elektronik karena baterai Litium-Ion memiliki rapat energi yang tinggi sekitar 150 – 275 mAh/gr [1], ramah lingkungan (*zero emission*) dan memiliki durabilitas pemakaian yang lama (hingga 10 tahun) [2] dan cocok untuk mengakomodir pengembangan mesin hibrid (gabungan mesin bertenaga bahan bakar fosil dengan tenaga baterai) sebagai contoh PHEV (*plug-in hybrid electric vehicle*) dan HEV (*hybrid electric vehicle*).

Material katoda yang berasal dari keluarga *Phospho-Olivine* kini diyakini sebagai solusi yang menjanjikan [3] [4], oleh karena itu kini fokus penelitian dan pengembangan tengah tertuju pada material berbasis *Phospho-Olivine* seperti  $\text{LiFePO}_4$  dan  $\text{LiMnPO}_4$  [4], jenis katoda LFP yang berasal dari keluarga *Phospho-Olivine* memiliki keamanan yang paling baik (*thermally stable*) sehingga tidak mudah melepas oksigen (terikat kuat dalam anion  $\text{PO}_4^{2-}$ ), namun memiliki nilai *specific capacity* yang rendah [1].

Penelitian penggunaan katoda baterai Litium berbasiskan keluarga *Olivine-Phosphate* terutama jenis  $\text{LiMnPO}_4$  lebih didasarkan pada karakteristik unggulan yang dimiliki  $\text{LiMnPO}_4$  yang tidak dimiliki  $\text{LiFePO}_4$ , yaitu nilai *working voltage* yang lebih besar sebesar 4,1 Volt dibanding  $\text{LiFePO}_4$  yang hanya sebesar 3,5 Volt [5]. Keluarga  $\text{LiMnPO}_4$  memiliki kelemahan berupa nilai *specific capacity* yang rendah dibandingkan dengan  $\text{LiFePO}_4$ , karena diketahui  $\text{LiMnPO}_4$  bersifat insulator dengan nilai pita energi (*band gap*) sebesar 2 eV, sedangkan  $\text{LiFePO}_4$  bersifat semi konduktor dengan nilai *band gap* sebesar 0,2 eV, sehingga mendorong usaha untuk memperbaiki sifat  $\text{LiMnPO}_4$  sebagai penyempurna aplikasi katoda baterai Litium yang diharapkan mampu mengganti keberadaan katoda  $\text{LiFePO}_4$  yang kini umum digunakan, namun memiliki nilai *working voltage* yang rendah [6] [7].

Usaha untuk meningkatkan performa elektrokimia dari bahan  $\text{LiMnPO}_4$  dapat ditempuh dengan beberapa cara, seperti penggunaan *carbon-coating*, reduksi ukuran partikel bahan aktif  $\text{LiMnPO}_4$  dengan *ball milling*, dan *doping* atau *divalent substitution* dengan penambahan atom logam transisi lain seperti Fe dan Ni [3] [4]. Penggunaan pati singkong sebagai sumber karbon organik, karena memberikan kelebihan berupa pelapisan karbon yang homogen dan kestabilan struktur pada pemrosesan di suhu tinggi [8]. Peningkatan nilai daya baterai Li-Ion dapat ditingkatkan dengan meningkatkan kinetika proses penyisipan-pelepasan (*removal-insertion*) ion Litium dengan mendesain morfologi elektroda dalam skala nano (reduksi ukuran partikel, dapat ditempuh dengan menerapkan proses *ball milling*), *doping* dengan logam transisi lain (Fe, Ni, Mn, Mg) [5].

Karakteristik elektrokimia proses *charge* dan proses *discharge* (laju kapasitansi) dari  $\text{Li}(\text{Mn}_y^{2+}\text{Fe}_{1-y}^{2+})\text{PO}_4$  ( $y = 0,25; 0,50; 0,75$  dan  $1,0$ ) meningkat performa elektrokimiawinya seiring dengan penambahan Mangan hingga  $< 0,8$  [9], namun seiring dengan penambahan Mn, maka nilai konduktifitas elektronik akan menurun. Komposisi optimal penambahan Fe kedalam kisi  $\text{LiMnPO}_4$  untuk mendekati kapasitas teoritis atau *specific capacity* belumlah ditemukan, namun penambahan Fe  $> 0,1$  berkontribusi nyata dalam meningkatkan *specific capacity* [10].

Proses substitusi atom Fe ke daerah *Mn site* (kaya akan Mn) mampu meningkatkan nilai *specific capacity* hingga 160 mAh/gr, seperti yang dimiliki oleh bahan aktif katoda  $\text{LiMn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{PO}_4$  dan  $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$ , dan ditemukan bahwa jika nilai Mn  $> 0,75$  akan meningkatkan tendensi terjadinya distorsi kisi dan nilai konduktifitas elektron berkurang [11].

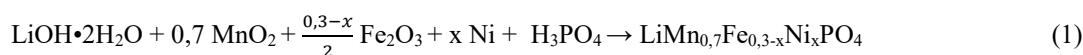
## 2. METODE PENELITIAN

Metode Penelitian mengenai pengaruh *doping (divalent doping)* atom Fe dan Ni terhadap bahan aktif katoda  $\text{LiMnPO}_4$  terhadap performa elektrokimia bahan aktif katoda yang mencakup nilai konduktifitas elektronik dan *specific capacity*, mengikuti alur metode penelitian seperti terlihat pada Gambar 1. Penelitian dilakukan dengan menggunakan bahan aktif yang terdiri dari serbuk Litium Hidroksida dihidrat ( $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) teknis, serbuk Mangan (IV) Oksida ( $\text{MnO}_2$ ) teknis, serbuk Besi (III) Oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) teknis, serbuk Nikel (Ni) *pure analysis* dimana NiO maupun Ni metal tidak memberikan perbedaan sifat yang signifikan, Asam Posfat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) teknis dan tepung tapioka. Jalur sintesis bahan aktif  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  yang ditempuh melalui jalur *solid-state reaction*.

Pada ranah formulasi bahan aktif, nilai berat molekul dari masing-masing bahan harus diketahui terlebih dahulu. Berikut nilai berat molekul dari masing-masing bahan :

Berat molekul (Mw)  $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O} = 41,95$  gr/mol; Berat molekul (Mw)  $\text{MnO}_2 = 86,94$  gr/mol; Berat molekul (Mw)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,70$  gr/mol; Berat atom (Mr) Ni = 58,71 gr/mol; Berat molekul (Mw)  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 97,99$  gr/mol.

Perhitungan kebutuhan jumlah (berat) dari masing-masing bahan mengacu pada Pers. (1) berikut:



Berat setiap formulasi sebesar 40 gram, sehingga berat dari masing-masing bahan dapat dihitung berdasarkan formulasi stoikiometri penambahan atom Fe dan Ni pada bahan aktif yang terlihat pada Tabel 1 dan Tabel 2.

Tabel 1. Formulasi Stoikiometri Bahan Aktif

Formulasi	Rumus Molekul	Berat Molekul	Jumlah
		(gr/mol)	(mol)
1	$\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{PO}_4$	157,14	0,25455
2	$\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4$	157,29	0,25430
3	$\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$	157,43	0,25408
4	$\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}\text{PO}_4$	157,57	0,25386
5	$\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,2}\text{PO}_4$	157,72	0,25361

Sehingga perhitungan jumlah (berat) dari masing-masing dapat diketahui seperti terlihat pada Tabel 2 berikut.

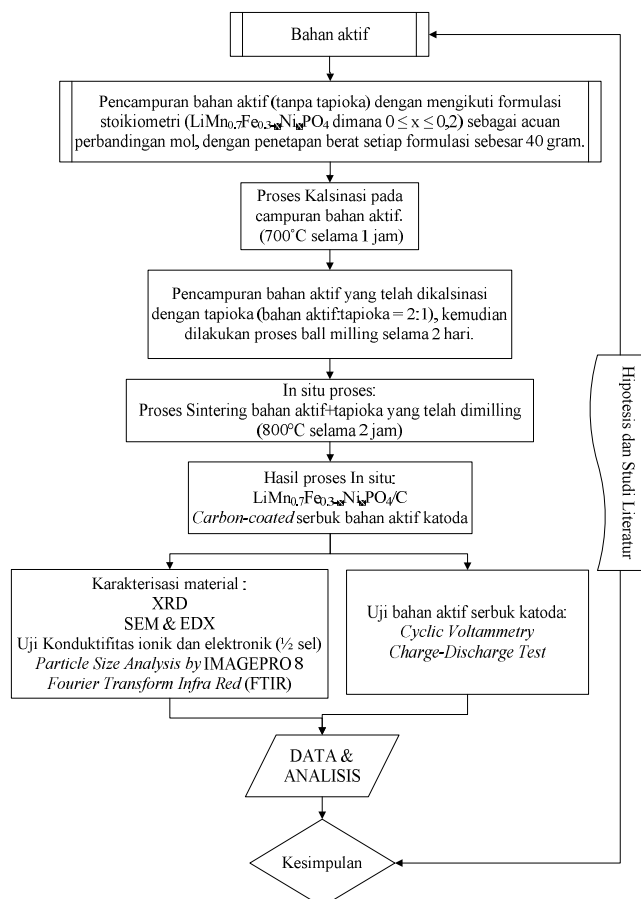
Tabel 2. Berat teoritikal bahan aktif untuk tiap formulasi

Formulasi	$\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ni	$\text{H}_3\text{PO}_4$
	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)	(ml)
1	10,68	15,49	6,098	0	17,16
2	10,67	15,48	5,076	0,746	17,14
3	10,66	15,46	4,058	1,492	17,13
4	10,65	15,45	3,041	2,236	17,12
5	10,64	15,43	0,199	2,978	17,10

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui efek penambahan atom Fe dan Ni kedalam bahan aktif katoda  $\text{LiMnPO}_4$  terhadap sifat elektrokimia bahan aktif  $\text{LiMnPO}_4$  terutama pada nilai *working voltage* dan *specific capacity*. Efek penambahan logam transisi Fe dan Ni diharapkan membawa efek positif dalam peningkatan sifat elektrokimia bahan aktif, dan juga didapati formulasi optimum jumlah penambahan doping Fe dan Ni kedalam bahan aktif  $\text{LiMnPO}_4$ .

Pengujian SEM (*Scanning Electron Microscope*) ditujukan untuk mengevaluasi ukuran partikel dan morfologi permukaan bahan aktif yang telah dilapisi karbon dan mengalami perlakuan reduksi ukuran partikel melalui proses *ball milling*, pengujian XRD (*X-Ray Diffraction*) untuk mengevaluasi struktur kristal dan solubilitas Fe dan Ni dalam bahan aktif. Evaluasi ukuran partikel dilakukan melalui pengukuran hasil pencitraan SEM dengan bantuan *ImagePro8*, dan pengujian *Fourier Transform-Infra Red* (FTIR) dilakukan untuk mengidentifikasi jenis gugus ikatan antara Fe dengan Oksigen dan Ni dengan Oksigen dalam kisi kristal bahan aktif.

Ruang lingkup penelitian terhadap komponen baterai Li-Ion, mencakup hal performa elektrokimia dan karakterisasi material dari bahan aktif katoda  $\text{LiMnPO}_4$  menjadi fokus utama dalam penelitian ini. Nilai elektrokimia dari bahan aktif  $\text{LiMnPO}_4$  yang telah ditambahi oleh atom Fe dan Ni, kemudian dievaluasi melalui pengujian konduktifitas untuk mengetahui nilai konduktifitas elektronik dan ionik bahan aktif, pengujian *Cyclic Voltametry* (CV) ( $\frac{1}{2}$  sel) untuk mengetahui nilai *specific capacity*, lalu pengujian *charge-discharge* ( $\frac{1}{2}$  sel) untuk mengetahui nilai *working voltage* dari bahan aktif.



Gambar 1. Diagram alir penelitian pengaruh *doping* (divalent *doping*) atom Fe dan Ni pada  $\text{LiMnPO}_4$  terhadap sifat elektrokimia

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengujian dan karakterisasi bahan aktif menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) bertujuan mengidentifikasi struktur kristal, *Scanning Electron Microscope* (SEM) bertujuan mengidentifikasi pertumbuhan pelapisan karbon, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDX) bertujuan mengelompokkan persebaran komposisi bahan aktif, dan *Fourier Transform-Infra Red* (FTIR) bertujuan mengidentifikasi *frame network* anion Posfat.

#### 3.1. Karakterisasi *X-Ray Diffraction* Bahan Aktif

Komparasi pola difraksi yang dihasilkan dari kelima bahan aktif dapat dilihat pada Gambar 2. Dominasi fasa  $\text{LiMnPO}_4$  sebagai basis fasa bahan aktif selalu muncul pada pola difraksi sinar *X-Ray* dari kelima bahan aktif. Bahan aktif juga memiliki struktur kristal yang mencerminkan kedalam struktur kristal  $\text{LiFePO}_4$  dimana fasa struktur kristal  $\text{LiFePO}_4$  yang terbentuk merupakan fasa didalam fasa  $\text{LiMnPO}_4$ , dan ini semakin menguatkan bahwa pada bahan aktif  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$  memang sudah terbentuk *frame networking*  $\text{PO}_4^{3-}$  sehingga memang benar adanya bahwa bahan aktif  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$  memang tergolong kedalam keluarga *Phospho-Olivine* yang diwakili dengan keberadaan fasa  $\text{LiMnPO}_4$  dan  $\text{LiFePO}_4$ .

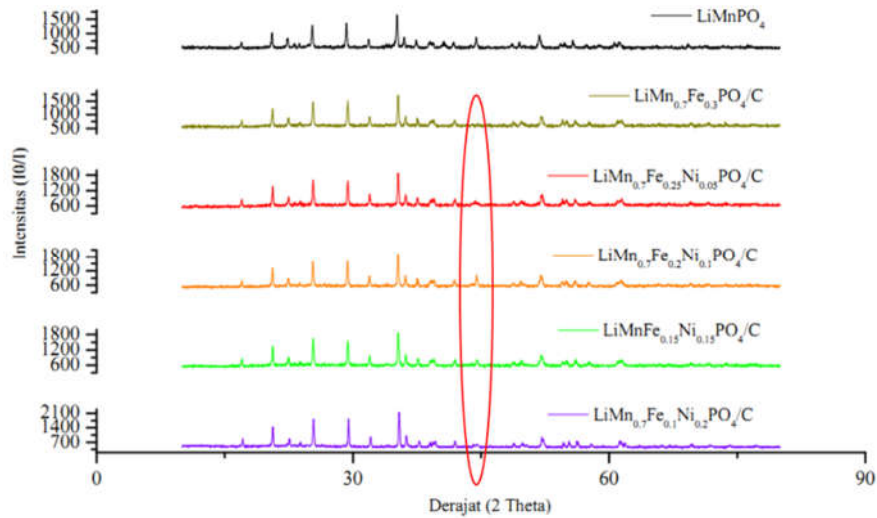
Gambar 2 merupakan pola difraksi bahan aktif  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$  dengan mengasumsikan sebagai struktur Ortorombik dengan identitas gugus ruang  $\text{Pnmb } D_{2b}^{16}$ . Hasil pencocokan dengan bantuan *MATCH XRD* menunjukkan hasil yang selaras dengan nilai konstanta kisi yang ada pada literatur [12].

Persamaan hubungan antara pengaruh ukuran kristalit yang kecil dan peregangan kisi terhadap pelebaran puncak pola difraksi dapat dilihat pada Pers. (2) atau yang lebih dikenal sebagai persamaan *Scherrer* [13].

$$\text{Br} \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta \sin \theta \quad (2)$$

Terlihat bahwa Pers. (2) merupakan persamaan linier yang merupakan persamaan garis lurus sehingga plot nilai antara  $\text{Br} \cos \theta$  versus  $\sin \theta$  merupakan nilai yang dapat digunakan untuk menghitung ukuran kristalit

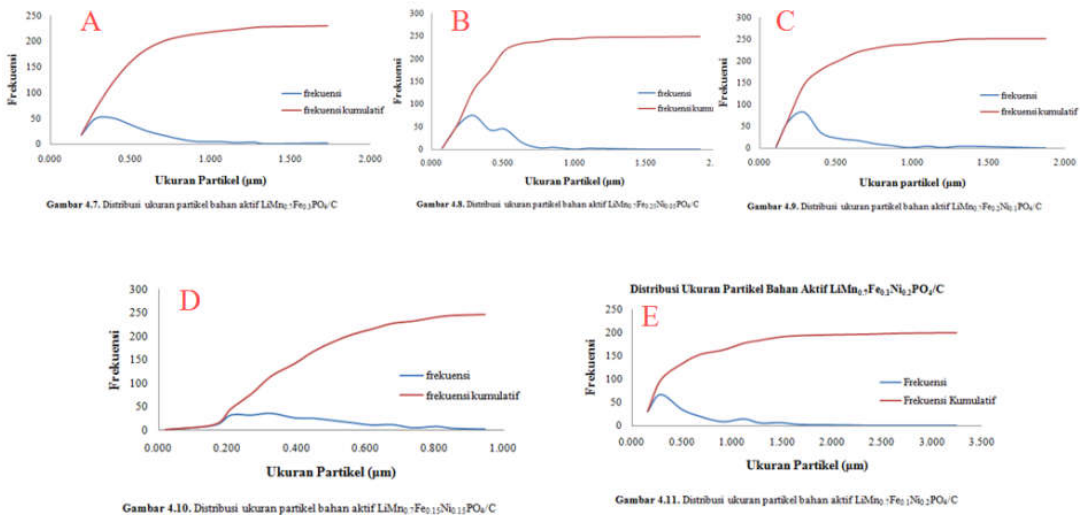
( $\frac{k\lambda}{L}$ ) dan peregangan kisi ( $\eta$ ). Nilai ukuran kristalit dan regangan kisi dari material katoda  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{PO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}\text{PO}_4/\text{C}$  dan  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$  berturut-turut adalah 123 nm, 154 nm, 676 nm, 117 nm dan 60 nm serta nilai regangan kisi berturut-turut sebesar  $1,9 \times 10^{-3}$ ;  $9,3 \times 10^{-3}$ ;  $3,4 \times 10^{-3}$ ;  $1,9 \times 10^{-3}$  dan  $3,4 \times 10^{-4}$ .



Gambar 2. Overlaying kurva pola difraksi sinar X-Ray bahan aktif: (dari atas ke bawah)  $\text{LiMnPO}_4$ ;  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{PO}_4/\text{C}$ ;  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$ ;  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$ ;  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}\text{PO}_4/\text{C}$  dan  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,2}/\text{C}$

### 3.2. Ukuran Partikel Bahan Aktif

Pengukuran ukuran partikel bahan aktif dilakukan dengan melakukan perhitungan manual pada gambar hasil pengujian SEM dengan bantuan *software ImagePro8* dengan memasukkan *sampling* butir dengan jumlah *sampling* berkisar dari 230 – 250 partikel di perbesaran mikrografi 15000x seperti terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Distribusi ukuran partikel bahan aktif  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{PO}_4$  (390 nm) (A);  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$  (293nm) (B);  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,12}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$  (291nm) (C);  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}\text{PO}_4/\text{C}$  (326 nm) (D);  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$  (288nm) (E)

### 3.3. Analisis Pelapisan Karbon Dan Pembentukan Inti/ Nuklea Pelapisan Karbon Pada Bahan Aktif

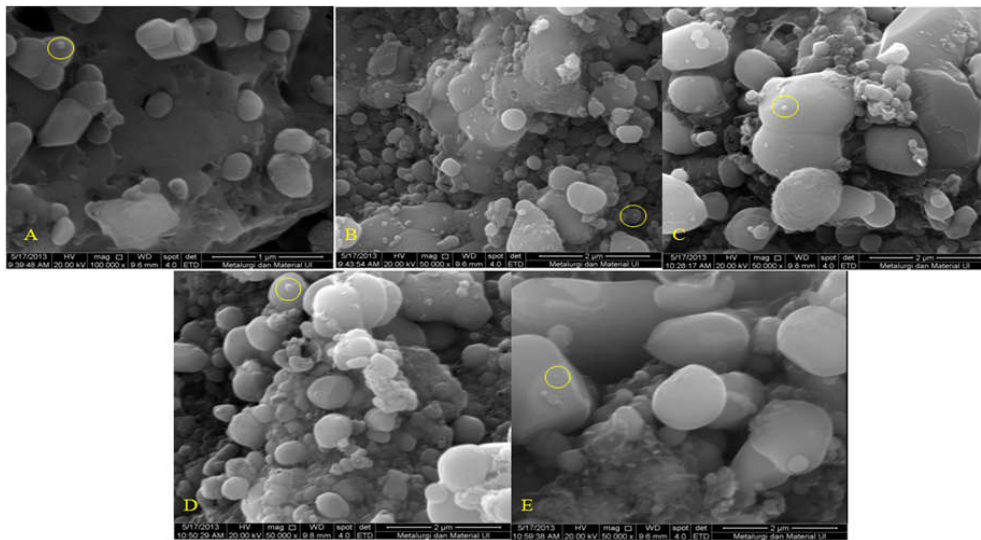
Evaluasi pelapisan karbon pada bahan aktif dilakukan dengan melakukan pengujian SEM dan EDX pada masing-masing bahan aktif. Mikrografi hasil pengujian SEM diperbesar 15000x hingga 100000x pada bahan aktif terlihat pada Gambar 4. Bahan aktif sudah sepenuhnya terlapisi dengan karbon selama proses *milling* 48 jam, hal ini diperkuat dengan penembakan EDX yang memperlihatkan komposisi kimia dari sembarang partikel, seperti terlihat pada Tabel 3.

Identifikasi inti dari proses pelapisan karbon pada bahan aktif seperti terlihat pada Gambar 4 dimana proses penambahan *Starch* terbukti mampu membentuk inti/nuklea pelapisan karbon pada bahan aktif.

Tabel 3. Komposisi unsur hasil penembakan EDX pada bahan aktif (A :  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{PO}_4/\text{C}$ ); (B :  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$ ); (C :  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$ ); (D :  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}\text{PO}_4/\text{C}$ ) dan (E :  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ )

A			B			C			D			E		
Unsur	Wt%	At%	Unsur	Wt%	At%	Unsur	Wt%	At%	Unsur	Wt%	At%	Unsur	Wt%	At%
C	8.07	15.54	C	33.69	48.43	C	27.27	40.60	C	16.70	26.20	C	16.46	26.54
O	37.72	54.49	O	32.54	36.81	O	38.76	44.47	O	45.18	55.31	O	42.91	53.55
P	22.38	16.73	P	14.29	8.37	P	14.22	8.42	P	17.87	11.35	P	17.97	11.68
Mn	7.37	3.05	Mn	13.91	4.60	Mn	13.71	4.58	Mn	13.73	4.89	Mn	13.63	5.03
Fe	24.46	10.19	Fe	5.58	1.79	Fe	3.49	1.14	Fe	4.67	1.63	Fe	4.25	1.54
Ni	0.00	0.00	Ni	0.00	0.00	Ni	2.55	0.78	Ni	1.85	0.61	Ni	4.78	1.65

Pemberian *doping* Ni mampu mengakomodir proses pelapisan karbon pada bahan aktif seperti terlihat pada Tabel 3.



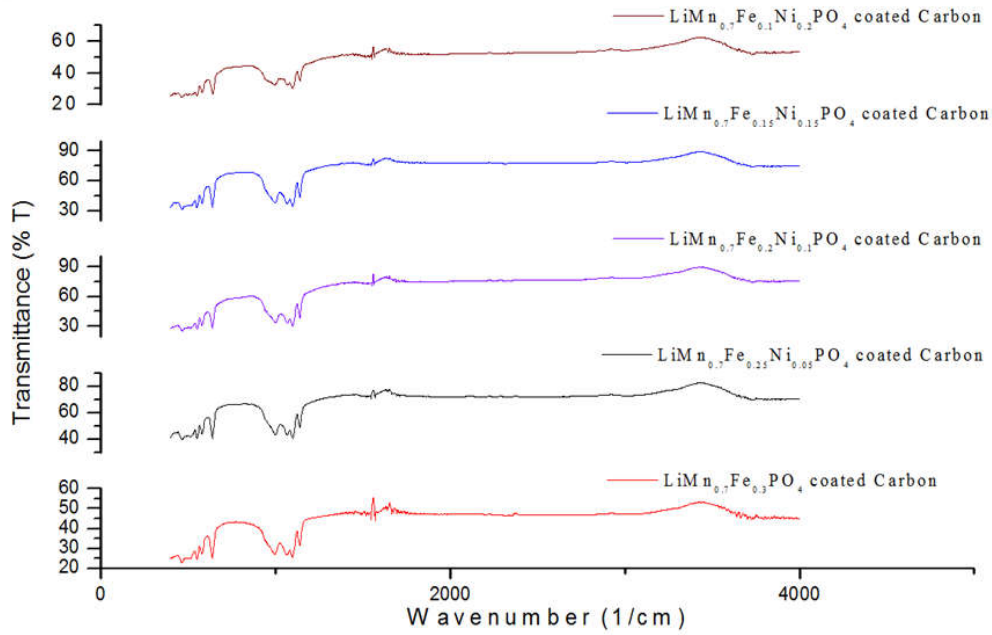
Gambar 4. Mikrografi SEM pembentukan inti/nuklea proses pelapisan karbon pada kelima bahan aktif (A :  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{PO}_4/\text{C}$ ); (B :  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$ ); (C :  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$ ); (D :  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}\text{PO}_4/\text{C}$ ) dan (E :  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ )

Pada Gambar 4 terlihat pembentukan inti/nuklea pada bahan aktif, dimana sangat jelas terlihat pada perbesaran SEM sebesar 50000x.

### 3.4. Analisis Perilaku Molekular Melalui Pengujian Fourier Transform Infra Red Pada Bahan Aktif

Dari tampilan Gambar 5 terlihat bahwa kelima bahan aktif memiliki nilai vibrasi direntang *wavenumber* yang tipikal dengan pola rentang sama. Nilai *wavenumber* yang tercatat menunjukkan nilai vibrasi polianion  $\text{PO}_4^{3-}$  dengan karakteristik yang spesifik yang merupakan identitas asli keluarga *Phospho-Olivine*, sehingga dapat ditarik kesimpulan bahwa *frame networking*  $\text{PO}_4^{3-}$  sudah terbentuk pada bahan aktif.

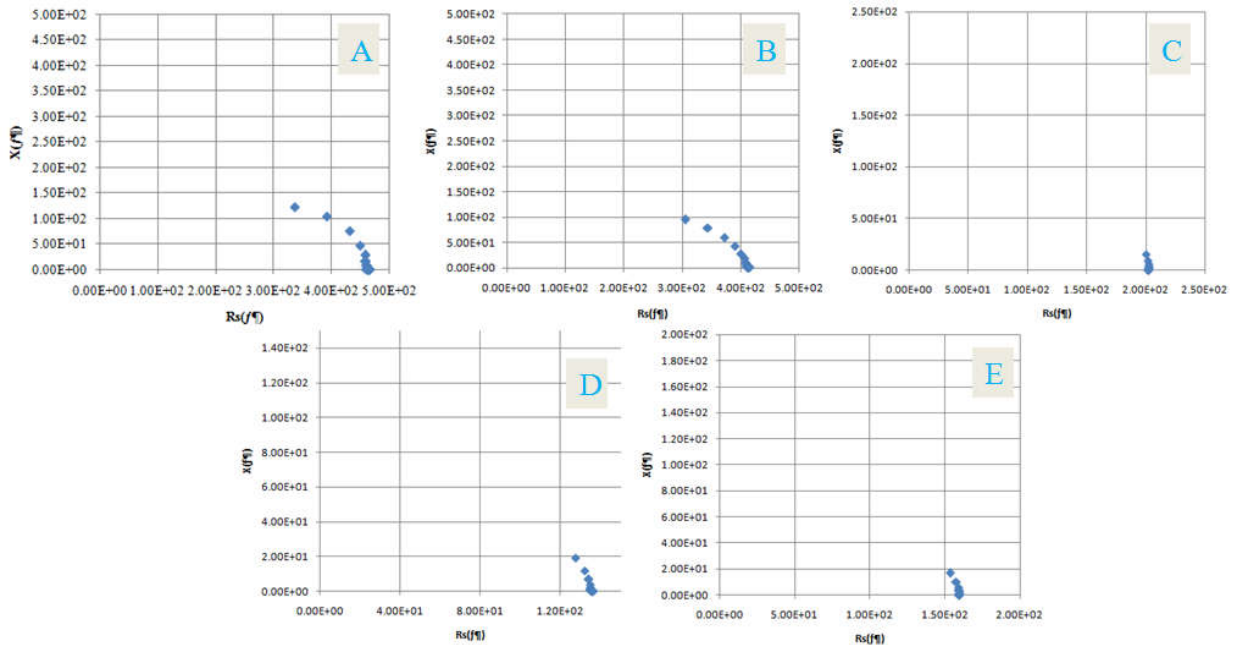
Nilai vibrasi polianion selalu dominan tercatat, dan tentunya sama seperti pembahasan pada tiga bahan aktif sebelumnya, *frame networking*  $\text{PO}_4^{3-}$  terbentuk dan berinteraksi dengan  $\text{FeO}_6$  dan  $\text{LiO}_6$ . Bahan aktif kemudian tergolong kedalam keluarga *Olivine* dengan struktur kristal Ortorombik.



Gambar 5. Grafik plot nilai wavenumber vs transmittance vibrasi molekuler pada bahan aktif (dari bawah keatas:  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ ;  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ ;  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ ;  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{PO}_4/\text{C}$  dan  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ )

**3.5. Analisis Nilai Konduktifitas Elektronik (Pasif) Bahan Aktif**

Plot Nyquist dari hasil pengujian konduktifitas pasif (elektronik) terlihat pada Gambar 6, dan memberikan pembacaan nilai resistifitas/hambatan dari setiap bahan aktif, Plot Nyquist memberikan nilai pengukuran nilai hambatan reel ( $Z_{reel}$ ) dari bahan aktif, dan nilai pengukuran hambatan reel kemudian ditabulasi pada Tabel 4.



Gambar 6. Plot Nyquist dari bahan aktif (A:  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ ; B:  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ ; C:  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ ; D:  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{PO}_4/\text{C}$  dan E:  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ )

Tabulasi nilai konduktitas elektronik (pasif) bahan aktif pada Tabel 4 memperlihatkan kenaikan nilai konduktifitas elektronik (pasif) seiring penambahan doping Ni pada bahan aktif. Nilai optimal konduktifitas

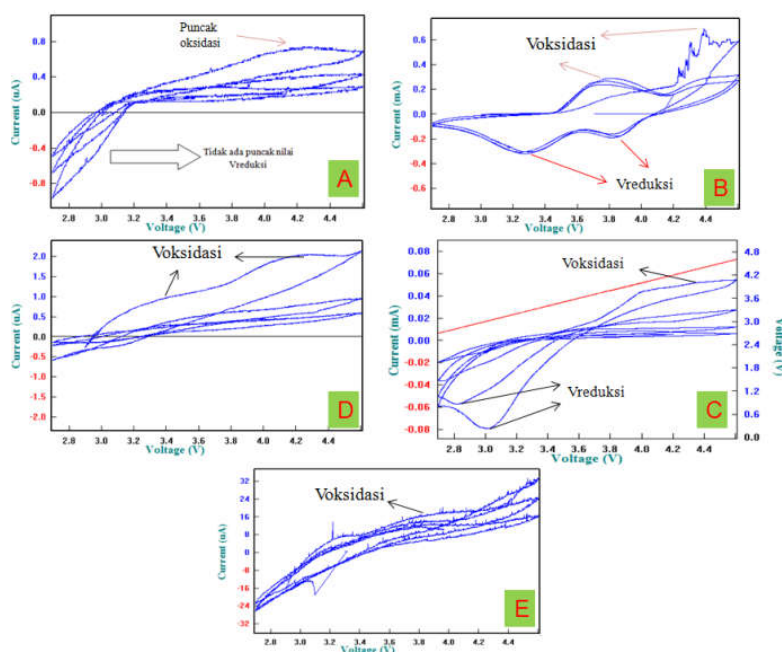
elektronik (pasif) berada pada nilai tertinggi dikomposisi bahan aktif  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}\text{PO}_4/\text{C}$  yaitu dinilai  $9,99 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ .

Tabel 4. Tabulasi nilai hambatan *real* dan nilai konduktifitas elektronik (pasif) bahan aktif

$\text{Ni}_x$	Luas Permukaan ( $\text{cm}^2$ )	Tebal (cm)	Z (ohm)	$\rho$ (ohm.cm)	$\sigma$ (S/cm)
0	0.096359	0.02025	452.88	2155.0155	4.64E-04
0.05	0.096359	0.01975	400.92	1956.06331	5.11E-04
0.1	0.096359	0.0124	202.26	1571.73962	6.36E-04
0.15	0.096359	0.013	135.1	1001.39238	9.99E-04
0.2	0.096359	0.014	159.21	1095.80831	9.13E-04

### 3.6. Analisis Hasil Uji *Cyclic Voltammetry* (CV) Bahan Aktif

Hasil uji *cyclic voltammetry* dari bahan aktif dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Grafik plot antara nilai arus dan Voltase reaksi oksidasi-reduksi pengujian *cyclic voltammetry* pada bahan aktif (A:  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{PO}_4/\text{C}$ ; B:  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$ ; C:  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$ ; D:  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}\text{PO}_4/\text{C}$  dan E:  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ )

Tren nilai  $V_{\text{oksidasi}}$  dan  $V_{\text{reduksi}}$  yang terukur pada pengujian *cyclic voltammetry* dari bahan aktif memiliki kecenderungan yaitu ketidakstabilan selama proses aktivasi setengah sel seperti terlihat pada Gambar 7. Nilai *specific capacity* yang tercatat pada Gambar 7.B sebesar 60,92 mAh/gr bahan aktif tercatat dan bila dibandingkan dengan nilai *specific capacity* typical bahan aktif keluarga  $\text{LiMnPO}_4$  sebesar 170 mAh/gr [7], maka hasil jauh lebih rendah dan dikarenakan oleh tidak stabilnya tegangan V reduksi yang disebabkan belum optimalnya pembentukan struktur  $\text{LiMnPO}_4$  (Li bebas sebagai *impurities*). Ketidak stabilan nilai  $V_{\text{reduksi}}$  dan  $V_{\text{oksidasi}}$  yang terjadi pada struktur  $\text{LiMnPO}_4$  (berimplikasi nilai *specific capacity* rendah) dikarenakan terjadinya kontraksi volum yang cukup besar saat uji *cyclic voltammetry* [14]. *Loss capacity* maupun timbulnya *energy gap* antara proses oksidasi dan reduksi yang terlalu tinggi bisa disebabkan oleh nilai resistansi bahan aktif yang tinggi. Nilai hambatan bahan aktif  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}\text{PO}_4/\text{C}$  menunjukkan nilai  $6 \times 10^5 \text{ ohm}$ , sehingga jelas bahwa hambatan yang besar berimplikasi pada hilangnya nilai kapasitansi dari bahan aktif  $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Ni}_{0,15}\text{PO}_4/\text{C}$ .

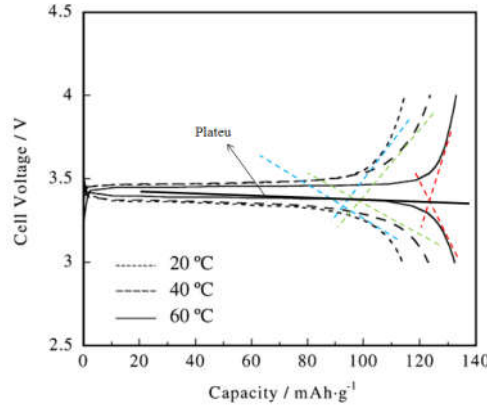
### 3.7. Karakteristik *Charge-Discharge* Bahan Aktif Dari Interpretasi Hasil Uji *Cyclic Voltammetry* (CV)

Interpretasi kurva hasil pengujian *cyclic voltammetry* dapat membantu pengidentifikasian karakter *charge-discharge* dari bahan aktif. Perilaku rendahnya nilai *specific capacities* dari bahan aktif secara umum



dikarenakan tidak terbentuknya plot  $V_{oksidasi}$  dan  $V_{reduksi}$  yang stabil sehingga region *high discharge rate/Plateau* seperti terlihat pada Gambar 8 tidak terbentuk pada bahan aktif.

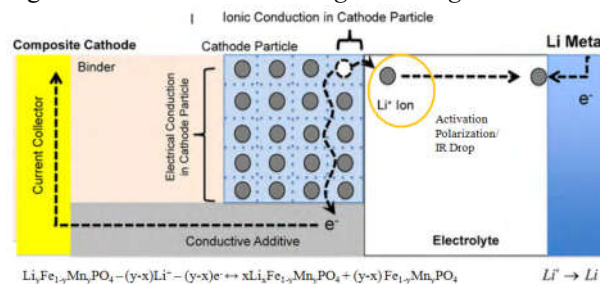
Nilai  $V_{redoks}$  atau  $E_{1/2}$  pada bahan aktif menunjukkan nilai  $V_{redoks}$   $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , mengikuti pendekatan Pers. (3) [13] selama proses *discharge*/litiasi seperti diilustrasikan pada Gambar 9.



Gambar 8. Contoh kurva *charge-discharge* hasil pengujian sel  $LiFePO_4/Li$  [15]

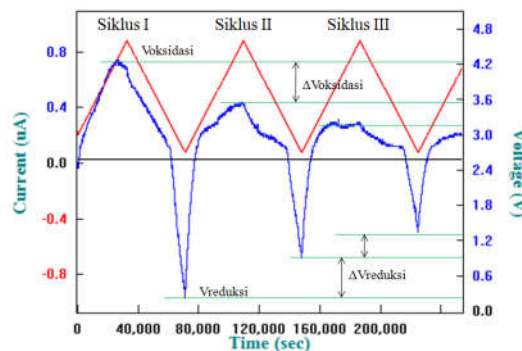
Rendahnya nilai *specific capacity* dari bahan aktif disebabkan tingginya nilai polarisasi aktifasi yang menyebabkan tingginya *IR Drop* dan tidak stabilnya  $V_{oksidasi}$  dan  $V_{reduksi}$  pada setiap siklus pengujian *cyclic voltammetry*. Polarisasi pada baterai umumnya merujuk pada nilai polarisasi hambatan (*ohmic polarization*), dimana dinotasikan sebagai *IR drop*. Nilai *IR drop* mempengaruhi nilai arus listrik atau *specific capacity* yang mampu dikeluarkan baterai [16] [17]. Hambatan bahan aktif yang besar yaitu  $64 \times 10^3$  ohm menyebabkan konduksi ionik  $Li^+$  maupun elektronik menjadi sangat rendah.

Intepretasi kurva hasil pengujian *cyclic voltammetry* seperti yang terlihat pada Gambar 10 sebagai contoh dapat membantu pengidentifikasian karakter *charge-discharge* dari bahan aktif.



Gambar 9. Fenomena konduksi elektronik dan ionik pada bahan aktif  $LiMn_{0,7}Fe_{0,3-x}Ni_xPO_4/C$  [18]

Pada Gambar 10 terlihat bahwa nilai  $V_{oksidasi}$  bernilai 4.25 Volt (siklus I) turun menjadi 4.2 Volt (siklus II) dan turun kembali menjadi 3.8 Volt (siklus III). Meskipun nilai  $V_{oksidasi}$  cukup tinggi terekam, namun nilai  $V_{reduksi}$  tidak dapat ditentukan. Namun dengan bantuan Gambar 10 nilai  $E_{1/2}$  ( $V_{redoks}$  setengah sel) dari bahan aktif  $LiMn_{0,7}Fe_{0,3}PO_4/C$  bernilai 3.2 Volt, dimana nilai  $E_{1/2}$  ini cocok untuk reaksi reduksi  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , dengan pendekatan reaksi kimia berdasarkan Pers. (3) [13]:



Gambar 10. Grafik plot antara nilai arus dan Voltase reaksi oksidasi dan reduksi terhadap lama siklus pengujian *cyclic voltammetry* pada bahan aktif  $LiMn_{0,7}Fe_{0,3}PO_4/C$

#### 4. KESIMPULAN

Proses *in-situ* dari *sintering* dan pirolisis pada suhu 800°C telah berhasil mendapatkan bahan aktif yang konsisten menunjukkan pola difraksi keluarga *Phospho-Olivine*, ditandai dengan identitas gugus ruang Pnma dan struktur kristal Ortorombik dengan *framework* gugus polianion  $PO_4^{3-}$  yang sudah terbentuk. Proses *milling* dalam pelapisan karbon pada bahan aktif berjalan baik, ditandai dengan pertumbuhan pelapisan karbon secara horizontal dengan ukuran nuklea sekitar 50 nm dan ukuran partikel mencapai ukuran sekitar 291 nm dan kadar Karbon 27,3 % berat yang terlihat pada pengujian mikrografi SEM dan pengujian EDX pada keseluruhan bahan aktif. *Framework*  $PO_4^{3-}$  sudah terbentuk pada seluruh bahan aktif yang terlihat pada pengujian FTIR. Penambahan *co-doping* Ni kedalam bahan aktif terbukti meningkatkan nilai konduktivitas elektronik (pasif). Nilai *specific capacities* dari bahan aktif secara umum menunjukan nilai yang sangat rendah akibat tingginya nilai tahanan bahan aktif (Rct), terjadi *loss capacitancy* dan nilai  $V_{oksidasi}$  dari reaksi oksidasi  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  dan  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  yang tidak stabil pada ketiga siklus pengujian *cyclic voltametry*, dan  $V_{oksidasi-reduksi}$  sekitar 4.13 Volt serta nilai *specific capacity* 60,92 mAh/gr pada  $LiMn_{0,7}Fe_{0,25}Ni_{0,05}PO_4/C$  secara praktis dapat dieksploitasi sebagai baterai.

#### 5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] D. Linden, dan T.B. Reddy, *Handbook Of Batteries (3<sup>rd</sup> ed.)*, New York, USA : McGraw-Hill, 2002.
- [2] C. Cluzel, dan C. Douglas, “Cost and performance of EV batteries (final report for the committee on climate change)”, Cambridge, UK : Element Energy Limited, 2012.
- [3] Y. S. Meng, B. Xu, D. Qian, and Z. Wang, “Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries”, *Material Science and Engineering*, R73 : 51-65, 2012.
- [4] A. Yamada, M. Hosoya, S. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K. Liu, and Y. Nishi, “Olivine-type cathodes: achievements and problems”, *Journal of Power Sources*, 119-121 : 232-238, 2003.
- [5] J. Yang, F. Wang, P. Gao, Y. NuLi, and J. Wang, “Short communication: morphology regulation and carbon coating of  $LiMnPO_4$  cathode material for enhanced electrochemical performance”, *Journal of Power Sources*, 196 : 10258-10262, 2011.
- [6] M. Wakihara, “Recent developments in lithium ion batteries”, *Materials Science and Engineering*, R33 : 109-134, 2001.
- [7] D. Guibert, “Innovation in industrial technologies: The case of batteries”, *SAFT Presentation*, 2012.
- [8] J. Wang, and X. Sun, “Olivine  $LiFePO_4$ : the remaining challenges for future energy storage”. *Energy & Environmental Science*, 8(4), 1110–1138, doi:10.1039/c4ee04016c, 2015.
- [9] H. Fang, E. Dai, B. Yang, Y. Yao, and W. Ma, “Short communication:  $LiMn_{0,8}Fe_{0,19}Mg_{0,01}PO_4/C$  as a high performance cathode material for lithium ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 204 : 193-196, 2012.
- [10] J. Graetz, J. Hong, F. Wang, and X. Wang, “ $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$ : a cathode for lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 196 : 3659-3663, 2011.
- [11] X. Huang, B. Zhang, H. Li, and X. Wang, “Electrochemical performances of  $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$  with high Mn content”, *Journal of Power Sources*, 196 : 6992-6996, 2011.
- [12] C. Suryanarayana, and G. M. Norton, G. M, *X-Ray Diffraction A Practical Approach*, New York, US : Plenum Press, 1998.
- [13] J. Molenda, W. Ojczyk, and J. Marzec, “Electrical conductivity and reaction with lithium of  $LiFe_{1-y}CMn_yPO_4$  olivine-type cathode materials”, *Journal of Power Sources*, 174 : 689-694, 2007.
- [14] Y. L. Wang, J. Li, F. Wu, K. Liang, R. Zhang, H. Xu, Y. Wan, Y. Y. Dai, “Synthesis mechanism and characterization of  $LiMn_{0,5}Fe_{0,5}PO_4/C$  composite cathode material for lithium-ion batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155653>, 2020.
- [15] M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, and Y. Sakurai, “Reaction behaviour of  $LiFePO_4$  as a cathode material for rechargeable lithium batteries”, *Solid State Ionics*, 148 : 283-289, 2002.
- [16] S. Geller, and J. L. Durand, “Refinement of the structure of  $LiMnPO_4$  locality: synthetic”. *Acta Crystallographica*, 13 : 325-331, 1960.
- [17] J. Triwibowo, “Rekayasa bahan  $Li_xTiMn_yFe_z(PO_4)_3$  sebagai katoda solid polymer battery (SPB) lithium”, Tesis Master, Teknik Metalurgi dan Material, Universitas Indonesia, Kota Depok, Indonesia, 2011.
- [18] A. M. Sastry, M. Park, X. Zhang, M. Chung, and G. B. Less, “A review of conduction phenomena in lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, 195 : 7904-7929, 2010.