



Pengaruh Temperatur Kalsinasi Terhadap Gugus fungsi, Struktur Mikro, dan Kerapatan dislokasi pada Material Katoda Baterai LiNiO₂

Effect of Calcination Temperature on Functional Groups, Microstructure, and Dislocation Density in LiNiO₂ Battery Cathode Materials

Budiarto¹

¹Program Studi Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Kristen Indonesia

Diterima: 08-03-2022

Disetujui: 22-04-2022

Dipublikasikan: 30-12-2022

*Corresponding author: budidamaz@gmail.com

Abstrak

Material katoda baterai merupakan salah satu dari empat faktor penentu kapasitas penyimpanan energy, yang digunakan sebagai sumber daya pada peralatan elektronik. laptop, dan kendaraan listrik. Sintesa material katoda baterai LiNiO₂ dengan metode *solid state*, dan variasi temperatur kalsinasi dari 700 °C, 775 °C, dan 850 °C serta waktu tetap 6 jam. Hasil analisis dengan spektrum FTIR menunjukkan mode getaran berkorelasi dengan getaran unit oktahedral NiO₆ dan LiO₆ di zona bilangan gelombang 400 - 700 cm⁻¹. Dengan demikian, puncak di sekitar 433 cm⁻¹ disebabkan oleh vibrasi regangan asimetris Li - O pada LiO₆ dan vibrasi bending NiO₆, yaitu [(Ni - O - Li)], muncul pada 551-603 cm⁻¹. Hasil pengamatan strukturmikro dengan SEM menunjukkan ukuran mikron dengan permukaan tidak merata dan homogen. Komposisi unsur logam Li, dan Ni dianalisis dengan EDXS menunjukkan kandungan logam Li, dan Ni berkurang seiring dengan temperatur kalsinasi bertambah. Hasil pengujian struktur kristal dengan difraktometer sinar-X menunjukkan bahwa dengan ditempatartur kalsinasi dinaikkan, rerata diameter kristalit menurun, akan tetapi rerata kerapatan dislokasi meningkat dan rerata regangan kisi mikro juga meningkat (0,4817 % menjadi 15,8079 %) serta pada bidang indeks Miller *hkl* (102), (104), (210), (108), dan (113).

Kata Kunci: katoda baterai LNO; gugus fungsi; strukturmikro; XRD; SEM-EDXS

Abstract

Battery cathode material is one of the four determinants of energy storage capacity, which is used as a power source in electronic equipment. laptops, and electric vehicles. Synthesis of LiNiO₂ battery cathode material by solid state method, and variations in calcination temperature from 700 °C, 775 °C, and 850 °C, as well as a fixed time of 6 hours. The results of the analysis using the FTIR spectrum showed that the vibration mode correlated with the vibrations of the octahedral units of NiO₆ and LiO₆ in the wave number zone of 400 - 700 cm⁻¹. Thus, the peak around 433 cm⁻¹ is caused by the Li-O asymmetric strain vibration of LiO₆ and the NiO₆ bending vibration, namely [(Ni-O-Li)], occurring at 551-603 cm⁻¹. The results of the observation of the microstructure with SEM showed the size of the micron with an uneven and homogeneous surface. The elemental compositions of Li and Ni metals were analyzed by EDXS showing that the metal content of Li and Ni decreased as the calcination temperature increased. The results of the crystal structure test using an X-ray diffractometer showed that with the increase in the calcination temperature, the average diameter of the crystallites decreased, but the average dislocation density increased and the mean micro-lattice strain also increased (0.4817% to 15.8079%) and in the Miller *hkl* index plane. (102), (104), (210), (108), and (113).

Keywords: LNO battery cathode; function group; microstructure; XRD; SEM-EDXS

How to Cite: Budiarto. 2022, Pengaruh Temperatur Kalsinasi Terhadap Gugus fungsi, Struktur mikro, Dan Kerapatan dislokasi Pada Material Katoda Baterai LiNiO₂, JMEMME (Journal of Mechanical Engineering, Manufactures, Materials and Energy), 6(2): 137-154

PENDAHULUAN

Sampai saat ini penyediaan energy terbesar di Indonesia adalah dari bahan bakar fosil, dan kandungannya makin menipis. Untuk itu pemerintah sudah merencanakan penyediaan energy bauran (mix), salah satunya energi baru terbarukan, seperti pembangkit listrik tenaga hydro air, pembangkit listrik tenaga bayu, pembangkit listrik tenaga geothermal, pembangkit listrik panel surya, pembangkit listrik tenaga ombak, dan sebagainya. Dimana energy baru terbarukan salah satu cara untuk pengurangan emisi CO₂, SO_x, NO_x, yang menyebabkan pemanasan global, pemerintah Indonesia telah membangun pabrik pengolahan mineral bijih nikel laterit dan limonit menjadi baja tahan karat dan baterai litium ion di beberapa tempat. Baterai litium ion merupakan salah satu komponen penyimpanan energy pada mobil listrik yang akan diproduksi di daerah Sulawesi. Untuk itu dibutuhkan sumber daya manusia dan infrastruktur serta biaya yang besar. Komponen yang tidak dapat dilepaskan dari adanya peningkatan kebutuhan energi listrik adalah perangkat penyimpanan energi itu sendiri (energy storage). Penyimpanan energi umumnya dikenal dengan akumulator atau baterai. Jenis baterai yang paling dominan adalah baterai isi ulang, salah satu jenisnya adalah baterai litium-ion [1], [2].

Baterai yang ringan dan dapat diisi ulang. Baterai saat ini banyak digunakan pada semua aspek kehidupan, mulai dari ponsel hingga kendaraan listrik. Baterai juga dapat menyimpan energi dalam jumlah yang besar dari sumber energi terbarukan seperti tenaga surya dan angin sehingga dapat menggantikan penggunaan bahan bakar fosil.

Komponen utama baterai terdiri dari katoda (elektroda oksidasi), anoda (elektroda reduksi), elektrolit sebagai media perpindahan ion litium, dan separator sebagai pemisah elektroda dan jalur perpindahan elektrolit. Pada elektroda diberikan *current collector* yang memiliki konduktivitas tinggi untuk mengalirkan arus dari atau menuju elektroda selama proses pengisian dan pengosongan. Pada proses pengosongan, ion litium bergerak dari anoda menuju katoda dan terjadi perubahan energi kimia menjadi energi listrik. Untuk proses pengisian, ion litium bergerak dari katoda menuju anoda dan terjadi perubahan energi listrik menjadi kimia [3], [4].

Adapun kelebihan dari baterai berbasis ion litium adalah metal yang paling ringan dan memiliki potensial elektrokimia yang paling tinggi dibandingkan dengan logam lainnya. Litium merupakan unsur logam paling ringan dan memiliki potensi redoks sangat rendah [$E(\text{Li}^*/\text{Li}) = -3,04 \text{ V vs SHE}$], yang memungkinkan sel memiliki tegangan tinggi dan

kerapatan energy besar serta dapat memberikan kapasitas jenis (*specific capacity*) sebesar 3.600 Ah/kg. Nilai ini jauh lebih besar dibandingkan dengan kapasitas jenis dari baterai sekunder jenis asam timbal yang sebesar 260 Ah/kg. Kelemahan baterai litium ion adalah baterai rusak ketika dipakai dibawah 2 Volt dan menguap ketika tegangan berlebih. Oleh sebab itu, baterai litium ion umumnya menggunakan alat manajemen sirkuit dan pemutus mekanis untuk memberi perlindungan terhadap pemakaian berlebih atau kondisi temperatur berlebih, selainitu mereka kehilangan kapasitas permanen pada temperatur tinggi (65°C) [5], [6].

Ada beberapa jenis baterai sekunder berbasis lithium yang berkembang saat ini, diantaranya adalah baterai lithium-ion, baterai lithium polimer dan baterai lithium sulfur. Lithium juga memiliki sifat reaktif yang tinggi terhadap air dan oksigen, untuk itu baterai lithium harus menggunakan elektrolit yang tidak mengandung air seperti lithium hexafluorophosphate (LiPF₆), Lithium tetrafluoroborate (LiBF₄) dan Lithium perchlorate (LiClO₄), dimana kesemuanya itu dilarutkan dalam pelarut organik [6], [7].

Katoda merupakan bagian terpenting pada baterai dan setengah harga dari produksi baterai merupakan harga dari katoda. Katoda diklasifikasikan menjadi 3 berdasarkan struktur kristalnya, yaitu: *layered*, *spinel*, dan *olivine*. LiCoO₂ adalah contoh baterai dengan *layered structure*, yang mana transfer ion lithium terjadi pada 2 dimensi. Untuk *spinel structure*, transfer ion dilakukan pada 3 dimensi, contoh katoda komersial dengan struktur kristal *spinel* adalah LiMn₂O₄. Sedangkan struktur kristal *olivine*, transfer ion terjadi pada 1 dimensi, contoh katoda komersialnya adalah LiFePO₄ [7].

Bahan elektroda positif lain yang telah diperkenalkan antara lain: LiMn₂O₂, Li(NiMnCo)O₂, Li(NiCoAl)O₂, dan sebagainya. Pada penggunaan material katoda baterai ke depan material katoda berbasis metal memiliki peluang memberikan hasil yang optimal. Sifat pendukung lain untuk penggunaan anoda material yaitu pada struktur nano yang akan berpengaruh pada energy density yang semakin besar. Untuk itu akan dilakukan penelitian pembuatan material katoda baterai ion litium adalah LiNiFeCoO₂(NFC) [8]–[10].

Material BIU terdiri dari material anoda BLI dan katoda BLI, yang memiliki pengaruh signifikan terhadap sifat elektrokimia dan keamanan baterai litium. Material katoda BLI memiliki peran dalam mempercepat adaptasi BLI sekunder. Hasil penelitian terdahulu bahwa senyawa LiFePO₄ sebagai material katoda baterai litium-ion tradisional memiliki

rendah kepadatan energy [2]; senyawa litium kobalt dioksida (LiCoO_2) memiliki elektrokimia yang sangat baik kinerja, tetapi kobalt langka dan beracun [3]; yang dimiliki senyawa litium nikel dioksida (LiNiO_2) pencampuran kation seri Ni^{2+} dan Li^+ dan ireversibel kapasitas tinggi [4]. Serta pada senyawa litium mangan dioksida (LiMnO_2) berlapis memiliki transformasi kristalografi telah memiliki struktur spinel [5], [6].

A. Cara analisa struktur kristalit, regangan mikro dan kerapatan dislokasi dengan XRD

Pola difraktogram sinar x terbentuk dari interaksi antara berkas cahaya sinar x yang menumbuk sampel material katoda baterai LiNiO_2 (LNO), jika di dalam sampel uji material katoda baterai LNO memiliki struktur yang berurutan, maka beberapa berkas cahaya sinar x akan berubah arah pada sudut tersendiri tergantung dari struktur material uji sampel material katoda baterai LNO dan panjang gelombang sumber radiasi sinar x yang dipakai. Untuk itu dapat ditentukan apakah suatu material katoda baterai LNO mempunyai kerapatan yang tinggi atau tidak, dan gambar dan analisa dengan alat XRD untuk pengujian sampel uji material katoda baterai LNO dapat dihitung.

Perhitungan sudut difraksi sinar-X sampel material katoda baterai LNO ditentukan dengan persamaan hukum Bragg yang ditulis dalam persamaan (1).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (1)$$

dimana : n = adalah orde difraksi

λ = panjang gelombang sinar x

d_{hkl} = jarak antar bidang difraksi dengan indeks miller $_{hkl}$

θ = sudut difraksi bragg untuk bidang difraksi

Dari persamaan tersebut terlihat bahwa jika panjang gelombang sinar x yang digunakan diketahui dan sudut θ_{hkl} diukur, dimungkinkan untuk menentukan jarak antar bidang difraksi, d_{hkl} . Untuk struktur kubik jarak d bidang difraksi berhubungan dengan parameter kisi struktur kristal ditentukan dengan persamaan (2).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

dimana : a = parameter kisi

hk = indeks miller bidang

d_{hkl} = jarak antar bidang

Untuk menentukan dan menganalisa ukuran/diameter kristalit merujuk pada puncak-puncak difraksi sinar X dari pola difraktogram melalui pendekatan persamaan Debye Scherrer yang ditentukan dengan persamaan (3).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Sedangkan untuk menentukan nilai regangan kisi mikro dengan persamaan Debye Scherrer dalam persamaan (4).

$$\varepsilon = \frac{\beta}{(4 \tan\theta)} \quad (4)$$

Untuk menentukan nilai kerapatan dislokasi dengan persamaan Debye Scherrer dalam persamaan (5).

$$\rho = \frac{1}{D^2} \quad (5)$$

Keterangan:

D = Diameter kristalit

ρ = Kerapatan Dislokasi

ε = Regangan Kisi

K = Faktor bentuk dari kristal (0,9-1)

λ = Panjang gelombang dari sinar-X (1,54056 Å)

β = Nilai dari *Full Width at Half Maximum* (FWHM) (rad)

θ = Sudut difraksi (derajat)

B. Cara analisa morfologi permukaan dan komposisi unsur kimia dengan SEM-EDXS

Pengamatan morfologi permukaan atau struktu mikro dan komposisi unsur kimia sampel material katoda baterai LNO dipakai alat SEM-EDXS. Di dalam prinsip pengujian alat SEM-EDXS ini dikenal dua jenis elektron, yaitu elektron primer dan elektron sekunder. Adapun material elektron primer yang mempunyai energy tinggi biasanya unsur nikel, unsur wolfram dan unsur platinum serta sebagai elektron sekunder yang akan ditangkap oleh detektor, sehingga 2 jenis electron akan mengubah sinyal tersebut menjadi suatu sinyal *image*.

Dalam penelitian ini, material katoda baterai LiNiO₂ akan disintesis menggunakan metode *solid state* dengan melakukan kajian yang lebih rinci mengenai pengaruh perubahan parameter sintesis (variasi temperatur kalsinasi) terhadap gugus fungsi,

struktur mikro dan kerapatan dislokasinya. Dengan demikian, hasil penelitian ini diharapkan dapat menambah informasi mengenai upaya pengontrolan ukuran/diameter kristal, regangan mikro kisi, kerapatan dislokasi (ketidaksempurnaan kristal/cacat garis/dislokasi), gugus fungsi, dan struktur mikro untuk mendapatkan sifat nanopartikel material katoda baterai LiNiO_2 yang efektif untuk kepentingan pengaplikasiannya.

METODE PENELITIAN

Pelaksanaan penelitian/eksperimen ini, bertempat di laboratorium Teknik Mesin, Fakultas Teknik, UKI, mulai dari penimbangan sampel, proses sintesis, proses cetakan sampel dan proses kalsinasi pada variasi temperatur 700°C , 775°C , dan 850°C serta waktu tetap selama 6 jam. Adapun pengujian hasil sintesis dilakukan di Puslabforensik, Mabes Polri dan Pusat Terpadu Laboratorium UI.

Bahan

Bahan yang digunakan antara lain : material senyawa nikel dinitrat hepta anhidrat $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, dan material litium hidroksida $[\text{LiOH}]$, semua material yang dipakai dengan kualitas teknis, serta putih telur sebagai bahan penghelat. Bahan-bahan untuk metalografi lengkap.

Peralatan

Alat yang digunakan antara lain :

1. Alat pembuatan sampel lengkap (alat press dan diesnya, alat ball mill/pencampur).
2. Alat furnace untuk proses perlakuan panas seperti kalsinasi, normalisasi, aniling, sinter, temper, dstnya.
3. Alat Scanning Elektron Mikroskop dan Energy Dispersif X-Ray Spectroscopy (SEM) untuk menguji strukturmikro atau morfologi permukaan material dan (EDXS) untuk mengukur komposisi unsur kimia secara kuantitatif dan kualitatif.
4. Alat difraktometer sinar-x (XRD) untuk menguji ukuran/diameter kristal, regangan mikro kisi, dan kerapatan dislokasi (ketidaksempurnaan kristal/cacat garis/dislokasi).
5. Alat Timbangan analitik.
6. Alat Fourier Transform Infra Red (FTIR) untuk menguji adanya gugus fungsi dari material.



Gambar 1. Alat Pemanas Furnace



Gambar 2. Alat Difraktometer Sinar-X



Gambar 3. Alat SEM-EDXS



Gambar 4. Alat FTIR Spektrofotokopi

Cara kerja

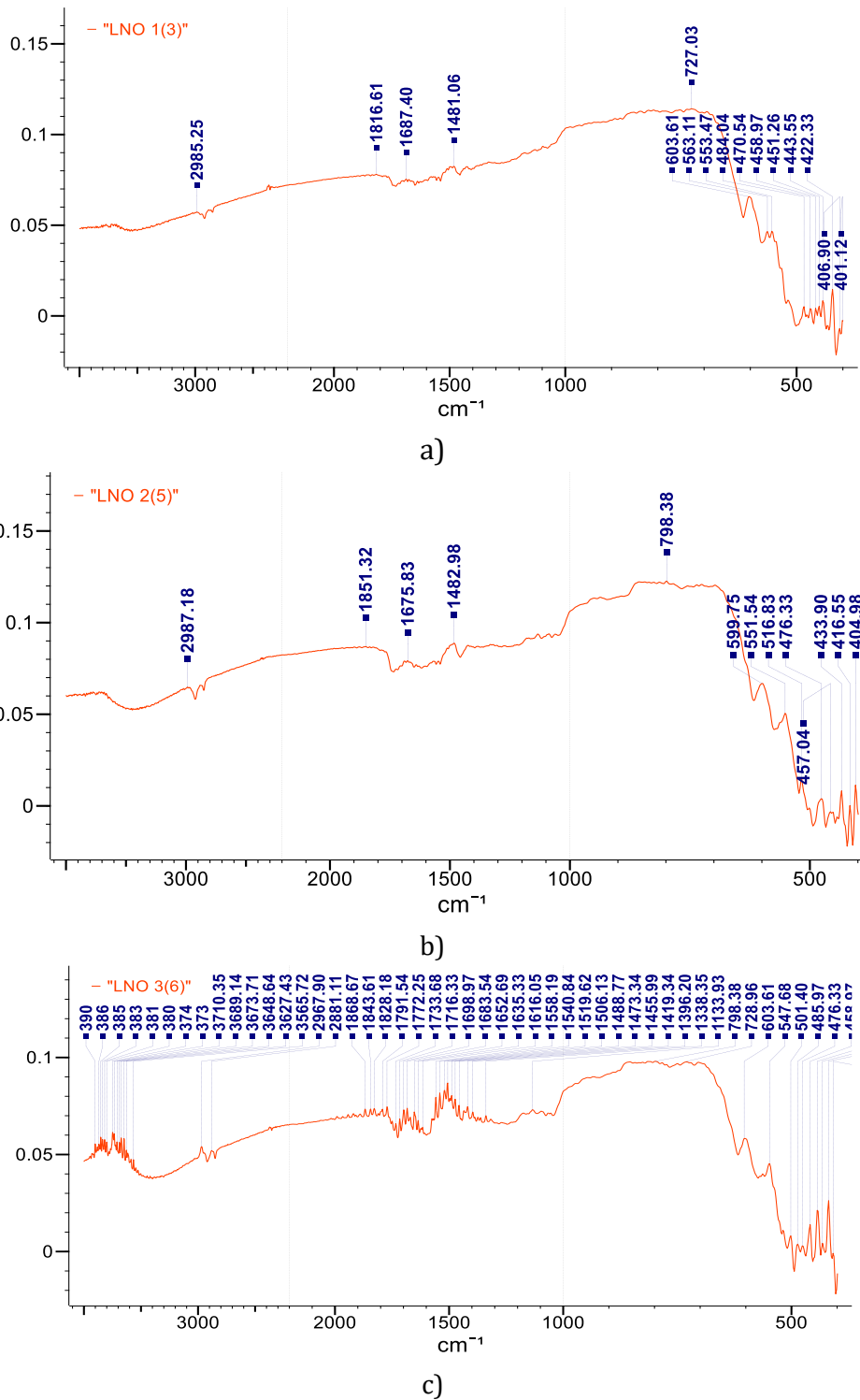
Sintesa Partikel nano LiNiO_2 dibuat dengan mencampurkan senyawa $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan senyawa LiOH , yang sebelumnya ditimbang dan dilarutkan dalam perbandingan 1:1, ditambah putih telur, serta larutan air aquades. Putih telur sebagai agen penghelat (*chelating agent*) untuk meningkatkan laju reaksi dan menggabungkan ion Li dan nikel akan menghasilkan partikel nano [7], [11]. Larutan dicampur selama 3 jam melalui pengaduk stirer pada suhu kamar 30 °C. Larutan di atas dikeringkan pada suhu 110 °C selama 24 jam, dan kemudian dipanaskan pada temperatur 220 °C. Gel yang diperoleh digiling dan dikalsinasi pada variasi temperatur kalsinasi dari 700 °C, 775 °C, dan 850 °C, serta waktu tetap 6 jam dengan kondisi atmosfer udara. Karakterisasi pengujian gugus fungsi dengan alat FTIR., dan pengamatan struktur mikro dan komposisi unsur dengan alat SEM-EDXS. Untuk pengujian struktur kristal meliputi kerapatan dislokasi, regangan kisi mikro, dan ukuran kristalit dengan alat XRD. Uji XRD menggunakan $\text{CuK}\text{-}\alpha$ sebagai sumber cahaya dengan mengaplikasikan scanning speed 2⁰/menit pada rentang sudut 10⁰ sampai 90⁰.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Analisa Gugus fungsi Pada Material Katoda Baterai LiNiO_2

Berdasarkan grafik pada gambar 5a, 5b, dan 5c, menunjukkan spektrum material katoda baterai LiNiO_2 pada variasi temperatur kalsinasi dari 700 °C, 775 °C, dan 850 °C serta waktu tetap 6 jam dengan FTIR yang ditampilkan melalui hubungan antara bilangan gelombang dengan nilai absorpsi. Bilangan gelombang merupakan nilai yang menunjukkan jenis ikatan dan absorpsi diartikan sebagai banyaknya penyerapan yang dilakukan oleh senyawa yang mempunyai ikatan tertentu. Bilangan gelombang merupakan nilai yang menunjukkan jenis ikatan dan absorpsi diartikan sebagai banyaknya penyerapan yang dilakukan oleh senyawa yang mempunyai ikatan tertentu.

Puncak 1481 cm^{-1} adalah serapan dari vibrasi ikatan H_2O . Tidak ada indikasi ikatan lain yang berasal dari hipotesis sebelumnya yaitu adanya pengotor dari zat lain. Dari puncak serapan tersebut, ternyata penyebab hidrasi serbuk material katoda baterai LNO adalah dari adanya ikatan gugus fungsi hidroksil -OH pada permukaan partikel LNO. Pada saat serbuk material katoda baterai LNO selesai dikalsinasi pada temperatur sekitar 700 oC dan dikeluarkan dari tungku, akan berinteraksi dengan zat H_2O di udara sekelilingnya



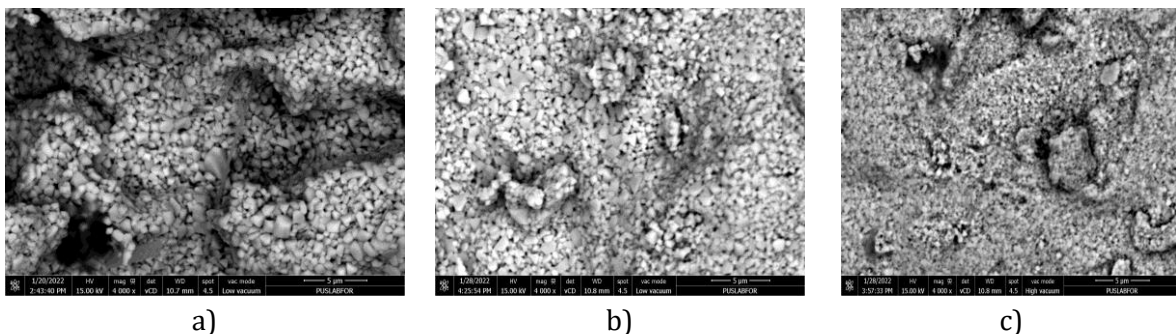
Gambar 5. Spektrogram material katoda baterai LiNiO₂ pada temperatur kalsinasi a).700 °C, b). 775 °C, dan c). 850 °C, serta waktu tetap 6 jam

. Menurut peneliti yang lain, berpendapat bahwa spektrum FTIR yang berbentuk pita. Pita yang ditemukan sekitar 551-603 cm⁻¹, untuk getaran peregangan Li-O, yang

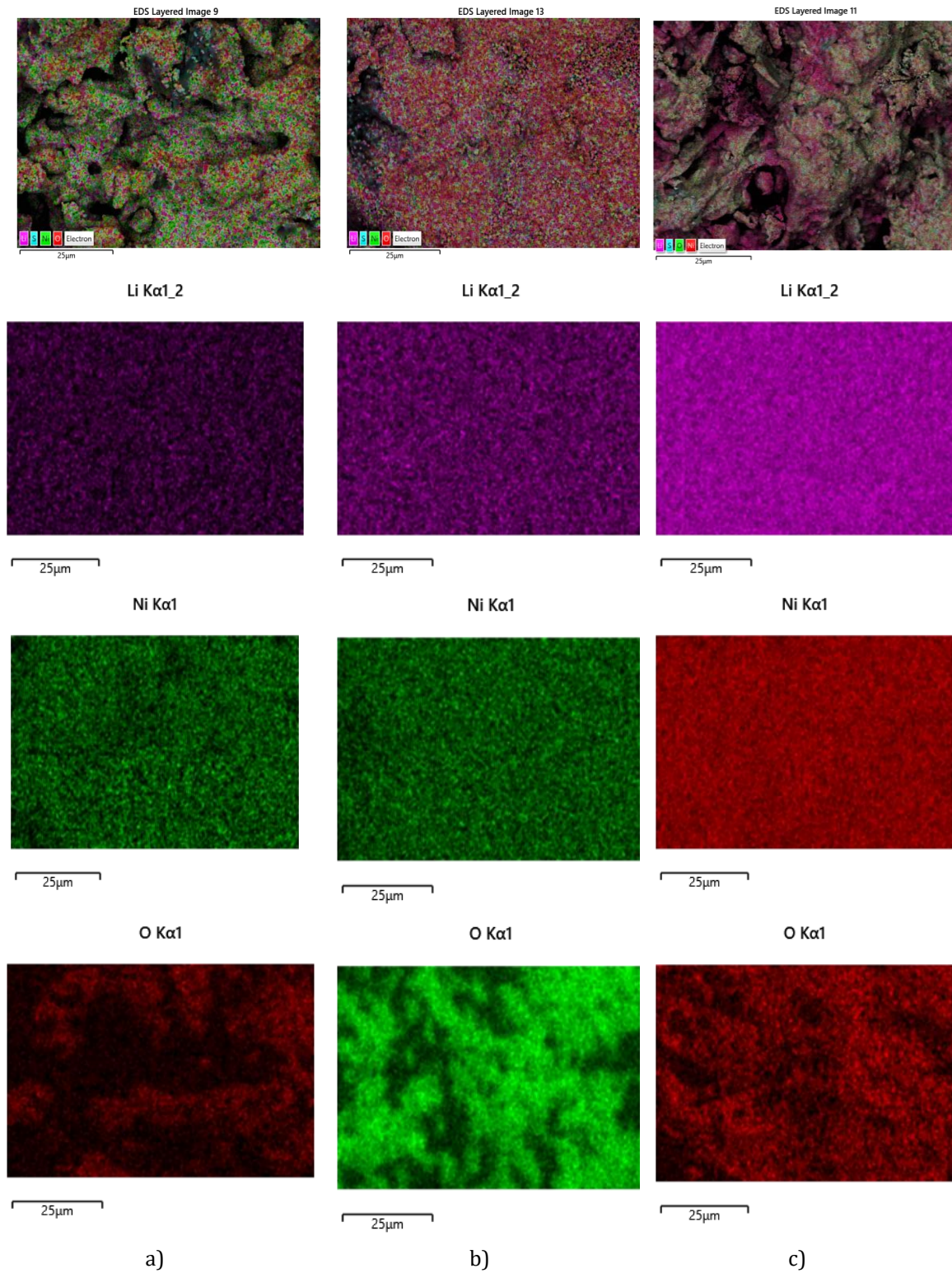
menunjukkan pembentukan oktahedra LiO_6 [12]. Getaran karakteristik oksida logam Ni-O, pada bilangan gelombang adalah $516\text{-}599\text{ cm}^{-1}$. Dalam peneliti terdahulu, bilangan gelombang yang terletak di sekitar $638,36\text{ cm}^{-1}$ dikaitkan dengan peregangan asimetris mode grup MO_6 (M Ni, Mg, Co dan Zn) [12]–[14]. Selain itu, Analisa spektrum FTIR dapat digunakan untuk menentukan struktur kristal dan kesempurnaan nanoserbuk LiNiO_2 . Dimana spektrum FTIR menunjukkan mode getaran berkorelasi dengan getaran unit oktahedral NiO_6 dan LiO_6 di wilayah $400\text{ - }700\text{ cm}^{-1}$ [15]–[17]. Dengan demikian, puncak di sekitar 433 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi regangan asimetris Li – O pada LiO_6 dan vibrasi bending NiO_6 , yaitu $[(\text{Ni} - \text{O} - \text{Li})]$, muncul pada 603 cm^{-1} .

B. Analisa struktur mikro dan komposisi unsur kimia material katoda baterai LiNiO_2

Berdasarkan gambar 6 dan 7, Morfologi permukaan dari material katoda baterai LiNiO_2 , memperlihatkan bahwa partikel kristalit yang terkristalisasi dengan baik dengan morfologi akumulatif yang merata. Hal ini mengindikasikan partikel kristalit dari sampel yang disintesis morfologinya baik dan komposisi unsur Litium dan unsur Nikel berkurang dengan meningkatnya temperatur kalsinasi (Tabel 1). Karena keberadaan unsur Ni^{2+} menyebabkan tertukarnya posisi unsur Litium (Li) dengan unsur Ni^{2+} sehingga posisi atom yang salah dapat menurunkan kemampuan berpindahan ion litium dan menurunkan kapasitas dari baterai. Selain itu keberadaan ion nitrat (NO_3) dapat membantu proses oksidasi dari Ni^{2+} menjadi Ni^{3+} sehingga fenomena pertukaran unsur Li dan unsur Ni dapat dihambat.



Gambar 6. Struktur mikro material katoda baterai LiNiO_2 pada temperatur kalsinasi a).700 °C, b). 775 °C, dan c). 850 °C, serta waktu tetap 6 jam. Pembesaran 4000X



Gambar 7. Mapping distribusi unsur kimia Li, Ni, dan O, material katoda baterai LiNiO_2 pada variasi temperatur kalsinasi a). 700 °C, b). 775 °C, dan c). 850 °C serta waktu tetap 6 jam

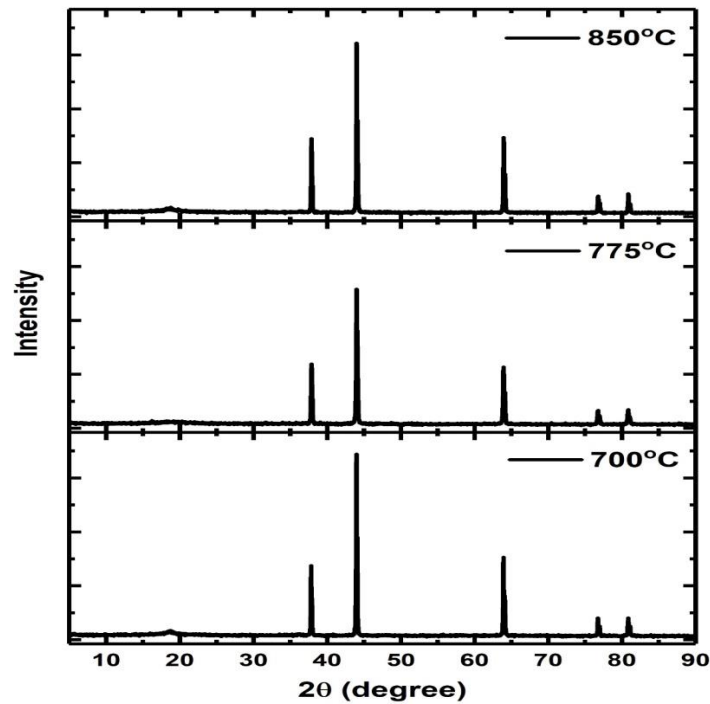
Tabel 1. Hubungan komposisi unsur terhadap waktu kalsinasi material katoda baterai LiNiO₂

Kandungan Unsur kimia	Komposisi unsur (wt%)		
	Temperatur kalsinasi 700 °C	Temperatur Kalsinasi 775 °C	Temperatur kalsinasi 850 °C
Li	1,2	0,9	0,7
Ni	77,9	74,1	71,5
O	20,9	25,0	27,8

Menurut peneliti lain mengatakan bahwa material yang disintesis dengan ukuran partikel yang lebih kecil dengan kapasitas tinggi dan distribusi ukuran partikel yang seragam meningkatkan kinerja baterai secara keseluruhan dengan kedalaman muatan yang seragam dari setiap partikel [13], [18], [19].

C. Analisa kerapatan dislokasi, regangan kisi mikro, dan diameter kristallit material katoda baterai LiNiO₂

Hasil pengujian diameter kristalit, regangan kisi mikro dan kerapatan dislokasi dari material katoda baterai LiNiO₂ menggunakan alat Difraktometer sinar-X (XRD), dapat dilihat Gambar 8, dan Tabel 2, 3, dan 4. Dari difraktogram sinar-X terlihat intensitas puncak-puncak difraksi terhadap sudut 2θ dari variasi temperatur kalsinasi 700 °C, 775°C, dan 850°C. Juga hubungan diameter kristalit, regangan kisi mikro, dan kerapatan dislokasi terhadap bidang indeks Miller (hkl) yaitu (102), (104), (210), (108), (113) dan waktu kalsinasi tetap 6 jam. Gambar 8, dan Tabel 2, merupakan hasil pengujian dengan XRD, menunjukkan pola difraktogram sesuai dengan LiNiO₂ dari α-NaFeO₂ struktur sistem rombohedral dengan kelompok ruang R3m [11].



Gambar 8. Difraktogram sinar-X dari material katoda baterai LiNiO_2 temperatur kalsinasi 700 °C, 775 °C, dan 850 °C.

Tabel 2. Hubungan bidang hkl, temperatur kalsinasi terhadap diameter Kristalit material katoda baterai LiNiO_2

Bidang hkl	Diameter Kristalit (nm)		
	Temperatur Kalsinasi 700 °C	Temperatur Kalsinasi 775 °C	Temperatur Kalsinasi 850 °C
(102)	7.1849	2.8740	0.5992
(104)	4.7372	4.7372	0.4895
(210)	4.2558	4.2558	0.6989
(108)	2.9733	1.8813	0.9864
(113)	5.3293	3.6179	2.3657

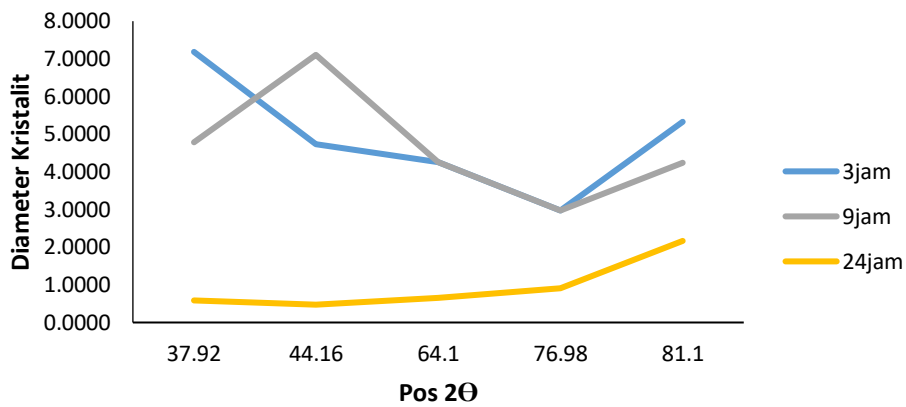
Tabel 3. Hubungan bidang hkl, temperatur kalsinasi terhadap kerapatan dislokasi material katoda baterai LiNiO_2

Bidang hkl	Kerapatan Dislokasi (garis/mm ²)		
	Temperatur Kalsinasi 700 °C	Temperatur Kalsinasi 775 °C	Temperatur Kalsinasi 850 °C
(102)	0.0194	0.1211	2.9302
(104)	0.0446	0.0446	2.5760
(210)	0.0552	0.0552	2.3752
(108)	0.1131	0.2825	1.2173
(113)	0.0352	0.0764	0.2132

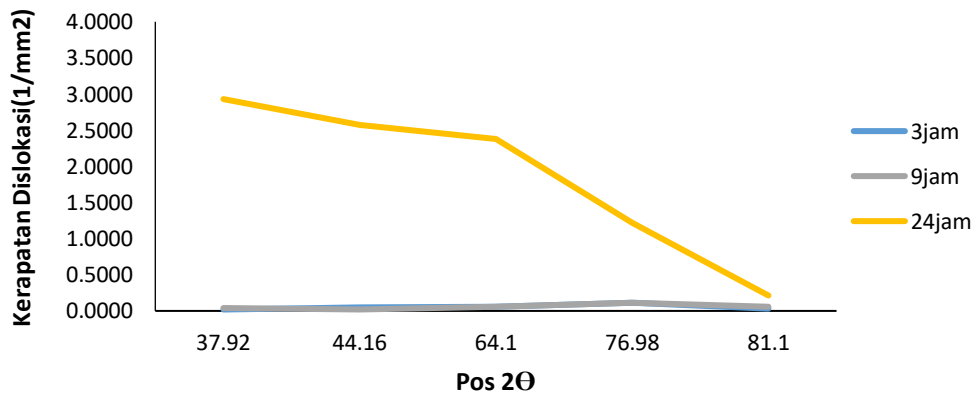
Budiarto, Pengaruh Temperatur Kalsinasi Terhadap Gugus fungsi...

Tabel 4. Hubungan bidang hkl, temperatur kalsinasi terhadap regangan kisi mikro material katoda baterai LiNiO₂

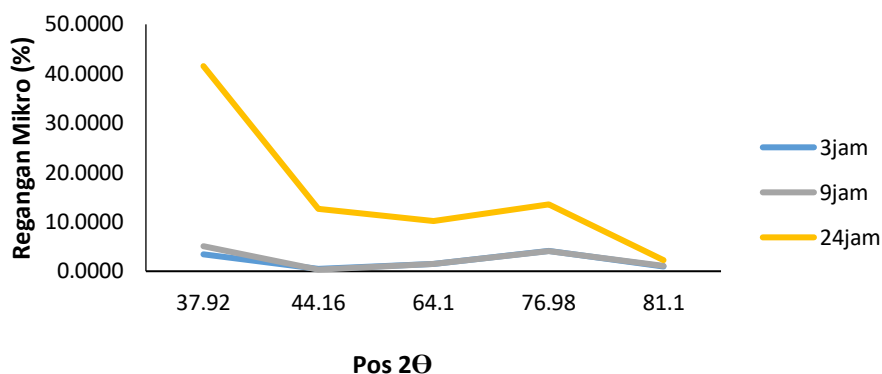
Sudut 2θ (°)	Regangan mikro (%)		
	Temperatur Kalsinasi 700 °C	Temperatur Kalsinasi 775 °C	Temperatur Kalsinasi 850 °C
(37,92)	3.3775	8.4437	40.5397
(44,16)	0.4817	0.4817	12.6401
(64,10)	1.5431	1.5431	10.1210
(76,98)	4.1129	6.5000	13.4919
(81,10)	0.9132	1.3451	2.2471



Gambar 9. Grafik hubungan diameter kristalit terhadap sudut 2θ, Temperatur kalsinasi 700 °C, 775 °C, dan 850 °C



Gambar 10. Grafik hubungan kerapatan dislokasi terhadap sudut 2θ, Temperatur kalsinasi 700 °C, 775 °C, dan 850 °C.



Gambar 11. Grafik hubungan regangan kisi mikro terhadap sudut 2θ , Temperatur kalsinasi 700 °C, 775 °C, dan 850 °C.

Pembentukan senyawa fase tunggal diperlihatkan bahwa semua puncak yang diamati dapat diindeks dalam diameter kristalit, distribusi dan morfologi material katoda baterai LiNiO_2 . Juga pertumbuhan butir pada waktu kalsinasi yang lebih lama, mengarah ke ukuran diameter butir mengecil.

Rerata diameter kristalit untuk LiNiO_2 dari temperatur kalsinasi 700 °C sampai 850 °C adalah 4,8961 nm mengecil ukurannya menjadi 1,0279 nm. Ukuran diameter kristalit merata dibawah 10 nm, yang menunjukkan kristalinitas tinggi. Peneliti terdahulu mengatakan bahwa material katoda baterai yang dibuat dengan ukuran diameter kristalit yang lebih kecil dengan kapasitas tinggi dan distribusi ukuran diameter kristalit yang seragam meningkatkan kinerja baterai secara keseluruhan dengan kedalaman muatan yang seragam dari setiap kristalit [13].

Gambar 10 dan Tabel 2, juga memperlihatkan bahwa diameter kristalit terbesar pada bidang indeks Miller (102) dan sudut $2\theta = 37,92^\circ$, temperatur kalsinasi 700 °C dan waktu tahan 6 jam, sebesar 7,1849 nm dan diameter kristalit terkecil dibidang indeks Miller (104), sudut $2\theta = 44^\circ$ sebesar 0,4895 nm. Tabel 3, menunjukkan bahwa regangan kisi mikro terbesar pada bidang indeks Miller (102), sudut $2\theta = 37,92^\circ$, pada temperatur kalsinasi 850 °C waktu tahan 6 jam, sebesar 40,5397 %. Dan regangan kisi mikro terkecil pada bidang indeks Miller (104), sudut $2\theta = 44^\circ$, temperatur kalsinasi 700 °C dan waktu tahan 6 jam, sebesar 0,4817%. Bila ditinjau parameter ratio intensitas puncak difraksi tertinggi dan bidang indeks Millernya (003)/(104) nilainya kecil, maka ini mengindikasikan rendahnya kandungan unsur ion Ni^{2+} pada sampel LiNiO_2 . Karena keberadaan unsur Ni^{2+} menyebabkan tertukarnya posisi unsur Litium (Li) dengan unsur Ni^{2+} sehingga posisi atom yang salah dapat menurunkan kemampuan berpindahan ion litium dan menurunkan kapasitas dari baterai. Selain itu keberadaan ion nitrat (NO_3)

Budiarto, Pengaruh Temperatur Kalsinasi Terhadap Gugus fungsi...

dapat membantu proses oksidasi dari Ni^{2+} menjadi Ni^{3+} sehingga fenomena pertukaran unsur Li dan unsur Ni dapat dihambat [11].

Menurut peneliti terdahulu mengatakan bahwa LiNiO_2 adalah oksida berlapis yang mengandung susunan kubik tertutup atom O. Ini menunjukkan struktur rombohedral, yaitu isostruktural dengan mengkristal di kelompok ruang $R\bar{3}m$. Celah oktahedral, yang dipisahkan oleh lapisan O, diisi oleh ion Ni dan Li. Lebih jauh, bahwa senyawa LiNiO_2 dapat dibuat atau sintesis dengan cara solid-state, metode sol-gel, dan sebagainya [11].

Dari Gambar 11 dan Tabel 3, memperlihatkan nilai kerapatan dislokasi terbesar dibidang indeks Miller (102), sudut $2\theta = 37,92^\circ$, pada temperatur kalsinasi 700°C waktu tahan 6 jam, sebesar $2,9302$ garis/ mm^2 . Dan kerapatan dislokasi terkecil, sama dibidang indeks Miller (102) dan sudut $2\theta = 37,92^\circ$, temperatur kalsinasi 700°C waktu tahan 6 jam, sebesar $0,0194$ garis/ mm^2 . Hal ini mengindikasikan bahwa material katoda baterai LiNiO_2 setelah proses kalsinasi terdapat cacat kristal yang sedikit. Puncak difraktogram pada bidang indeks Miller (108) atau (003) memiliki intensitas yang sangat rendah pada suhu kalsinasi 700°C yang menunjukkan transformasi struktur kristal kubik [20]. Kemurnian dan kristalinitas nanopowder LiNiO_2 dapat ditingkatkan dengan kalsinasi di atmosfer oksigen dan atau pada temperatur lebih tinggi dari 700°C [21], [22].

KESIMPULAN

Hasil perhitungan dan analisis dari sintesis material katoda baterai LiNiO_2 , dengan metode *solid state*. Dari spektrum FTIR menunjukkan mode getaran berkorelasi dengan getaran unit oktahedral NiO_6 dan LiO_6 di zona bilangan gelombang $400 - 700\text{ cm}^{-1}$. Dengan demikian, puncak di sekitar 433 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi regangan asimetris Li - O pada LiO_6 dan vibrasi bending NiO_6 , yaitu $[(\text{Ni} - \text{O} - \text{Li})]$, muncul pada $551-603\text{ cm}^{-1}$. Pengujian struktur kristal dengan XRD menunjukkan bahwa dengan meningkatnya waktu kalsinasi rerata diameter kristalit menurun ($4,8961\text{ nm}$ menjadi $1,0279\text{ nm}$), akan tetapi rerata kerapatan dislokasi menaik ($0,0194$ garis/ mm^2 menjadi $2,9302$ garis/ mm^2). Dan rerata regangan kisi mikro meningkat ($0,4817\%$ ke $15,8079\%$) dengan bidang indeks Miller *hkl* (102), (104), (210), (108), dan (113). Pengamatan strukturmikro menunjukkan ukuran mikron dengan permukaan tidak merata, halus dan homogen, serta distribusi unsur Li, unsur Ni, dan unsur O merata. Komposisi unsur Li, dan Ni, diuji dengan EDXS

menunjukkan kandungan logam Li, dan Ni menurun jumlahnya dengan makin lama waktu kalsinasinya.

REFERENSI

- [1] H. Huang, S.-C. Yin, and L. F. Nazar, "Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 170–172, 2001.
- [2] W. Ahn, S. N. Lim, and K.-N. Jung, "Combustion-synthesized $\text{LiNi}_0.6\text{Mn}_0.2\text{Co}_0.2\text{O}_2$ as cathode material for lithium ion batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 6, no. 9, pp. 143–149, 2014.
- [3] H. Chen, J. A. Dawson, and J. H. Harding, "Effects of cationic substitution on structural defects in layered cathode materials LiNiO_2 ," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 1, pp. 7988–7996, 2014.
- [4] S. Komaba, S. T. Myung, N. Kumagai, T. Kanouchi, K. Oikawa, and T. Kamiyama, "Hydrothermal synthesis of high crystalline orthorhombic LiMnO_2 as a cathode material for Li-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 15, no. 2, pp. 311–318, 2002.
- [5] L. Yunjian, L. Xinhai, and G. Huajun, "Electrochemical performance and capacity fading reason of LiMn_2O_4 /graphite batteries stored at room temperature," *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 721–725, 2009.
- [6] Budiarto, E. O.B.Sihite, and R. Parluhutan, "Pengaruh Temperatur Pemanasan Terhadap Struktur Kristal Dan Struktur Mikro Pada Sintesis Paduan $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ Untuk Katoda Baterai Li-Ion," 2021.
- [7] R. I. P., R. C. R, and E.Suwandi, "Perubahan fasa dalam pembuatan serbuk LiFePO_4 dengan tiga tahap perlakuan panas tanpa pelapisan karbon," *Majalah Metalurgi*, 2016.
- [8] A. Oktavia, "Pembuatan dan karakterisasi LiMnPO_4 dengan metode solid state reaksi untuk katoda baterai ion litium," 2019.
- [9] C. SY, L. MH, S. UM, H. W., and A. P., "Sintesa dan Karakterisasi Material $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$," *J. JKPK*, vol. 4, no. 3, pp. 134–144, 2019AD.
- [10] T. . Taha and M. M. Molla, "Green simple preparation of LiNiO_2 nanopowder for lithium ion battery," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 4, pp. 7955–7960, 2020.
- [11] J. Kim, C. Park, Y. Choi, H. Lee, and G. Song, "An Investigation of Mechanical Properties of Jute Fiber-Reinforced Concrete," *High Perform. Fiber Reinf. Cem. Compos.*, vol. 9, pp. 75–82, 2012.
- [12] C. C. Chang and P. N. Kumta, "Mechanochemical synthesis of LiNiO_2 ," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 116, pp. 341–345, 2005.
- [13] S. N. Kwon, J. Song, and D. R. Mumm, "Effects of cathode fabrication conditions and cycling on the electrochemical performance of LiNiO_2 synthesized by combustion and calcination," *Ceram Int*, vol. 37, no. 1, pp. 1543–1548, 2011.
- [14] M. Y. Yuhazri, A. J. Zulfikar, and A. Ginting, "Fiber Reinforced Polymer Composite as a Strengthening of Concrete Structures : A Review," in *Materials Science and Engineering*, 2020, p. 13, doi: 10.1088/1757-899X/1003/1/012135.
- [15] Z. Lu, X. Huang, H. Haung, L. Chen, and J. Schoonman, "The phase transition and optimal synthesis temperature of LiNiO_2 ," *Solid State Ion*, vol. 120, no. 1, pp. 103–107, 1999.
- [16] D. Alamsyah, A. J. Zulfikar, and M. Y. R. Siahaan, "Optimasi Kekuatan Tekan Beton Kolom Silinder Diperkuat Selubung Komposit Laminat Jute Dengan Metode Anova," *JCEBT (Journal Civ. Eng. Build. Transp.)*, vol. 6, no. 1, pp. 30–36, 2022.
- [17] A. J. Zulfikar, "The Flexural Strength of Artificial Laminate Composite Boards made from Banana Stems," *Budapest Int. Res. Exact Sci. J.*, vol. 2, no. 3, pp. 334–340, 2020.
- [18] N. Hidayat, A. J. Zulfikar, and M. Y. R. Siahaan, "Analisis Kekuatan Tekan Struktur Beton Kolom Silinder Diperkuat Komposit Laminat Hibrid Jute E-glass Epoksi Eksperimental dan ANOVA," *JCEBT (Journal Civ. Eng. Build. Transp.)*, vol. 6, no. 1, pp. 37–44, 2022.
- [19] A. J. Zulfikar, M. Y. R. Siahaan, A. Irwan, F. A. K. Nasution, and D. A. A. Ritonga, "Analisis Kekuatan Mekanik Pipa Air dari Bahan Komposit Serbuk Kulit Kerang," *J. Rekayasa Mater. Manufaktur dan Energi*, vol. 5, no. 2, pp. 83–93, 2022.
- [20] L. Zengcai, Z. Honghe, K. Yoongu, and L. Chengdu, "Synthesis of LiNiO_2 cathode materials with homogeneous Al doping at the atomic level," *Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 107–116, 2011.

Budiarto, Pengaruh Temperatur Kalsinasi Terhadap Gugus fungsi...

- [21] M. Shunsuke, T. Kazuyoshi, K. Yuji, O. Hideaki, K. Hiroki, and H. Kayo, "Effect of Mg-doping on the degradation of LiNiO₂-based cathode materials by combined spectroscopic methods," *Power Sources*, vol. 205, no. 1, pp. 449–455, 2012.
- [22] S. M. Youp and L. Ryong, "Synthesis by sol–gel method and electrochemical properties of LiNiO₂ cathode material for lithium secondary battery," *Power Sources*, vol. 111, no. 1, pp. 97–103, 2002.