

SINTESIS DAN KARAKTERISASI Li4Ti5O12 YANG DILAPISI KARBON DENGAN METODE SOLID STATE REACTION UNTUK ANODA ION LITHIUM

Lediliocza¹, Sitti Ahmiatri Saptari¹, Slamet priyono^{1†}

Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Negeri Syarifhidayatullah Jakarta, Jl. Ir. H. Juanda No. 95- ciputat-Banten, 15412, Indonesia Pusat Peneliitian Fisika- Institusi Sains Indonesia, Tanggerang Selatan, Indonesia [†]email : slam013@lipi.go.ig

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis material anoda Li₄Ti₅O₁₂ dilapisi karbon melalui metode solid state, dengan bahan baku LiOH H₂O dan TiO₂, sintesis dilakukan dengan variasi sumber karbon yaitu Super. P, Tapioka, dan karbon aktif Food grade. Prekursor Li₄Ti₅O₁₂ disinter pada suhu 800° C selama 4 jam pada atmosfer udara bebas. Sedangkan proses pelapisan karbon dilakukan dengan milling basah dan sinter pada suhu 600° C selama 1 jam pada atmosfer N₂. Karakterisasi yang dilakukan meliputi analisa untuk melihat perbedaan performa elektrokimia pada variasi sumber karbon yang digunakan, diantaranya analisa XRD (X-ray Diffraction) untuk mengetahui pembentukan fasa Li₄Ti₅O₁₂, FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) untuk menganalisa morfologi yang terbentuk, dan untuk mengetahui performa elektrokimia dilakukan pengujian Cyclic voltammetry, charge-discharge dan Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Hasil karaktrisasi terbentuk fasa Lithium titanium oxide ($Li_4Ti_5O_{12}$) sebesar 96,1% dan fasa rutile (TiO_2) sebesar 3,1%. Hasil karakterisasi FE-SEM menunjukan morfologi penyebaran karbon pada anoda Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon Super P, paling homogen dbandingkan dengan anoda Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon Tapioka kemudian anoda Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon food grade. Performa elektrokimia yang dihasilkan Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon Tapioka memiliki nilai konduktivitas elektronik dan konduktivitas ionik paling besar, dan menunjukan difusi ion lithium yang sangat kecil, namun memiliki nilai koefesien difusi $2,54 \times 10^{-13}$ cm⁻² s⁻¹ mendekati besar koefesien difusi Li₄Ti₅O₁₂/C (Sp) sebesar 2.61×10^{-13} cm⁻² s¹, serta memiliki nilai kapasitas discharge 161,05 mAh/g, mendekati nilai kapasitas discharge Li₄Ti₅O₁₂/C (Sp) sebesar 167,84 mAh/g.

Kata kunci: Anoda Li₄Ti₅O₁₂, baterai ion lithium, metode solid state

DOI: 10.15408/fiziya.v3i2.17271

PENDAHULUAN

Di Indonesia energi fosil masih mendominasi konsumsi energi primer (tanpa bio massa tradisional), berdasarkan data yang dipaparkan Indonesia outlook 2018, cadangan minyak bumi di Indonesia semakin mengalami penurunan dari tahun ke tahun, pada tahun 2016 cadangan minyak bumi mengalami penurunan sebesar 0,74% terhadap tahun 2015, begitupun dengan cadangan gas bumi dan batu bara yang juga mengalami penurunan.

Oleh karena itu diperlukan sumber daya dan cadangan energi baru terbarukan yang saat ini didominasi oleh tenaga air dalam bentuk PLTA, biomassa, panas bumi, dan biodiesel. Namun potensi EBT masih belum optimal dikembangkan karena berbagai kendala penerapannya seperti biaya investasi yang tinggi, efisiensi teknologi yang relatif rendah, letak geografis, dan faktor sosial masyarakat sebagai pengguna energi [1]. Selain dari pada itu energi baru terbarukan membutuhkan sebuah media penyimpan salah satu penyimpanan energi yang penting adalah energi listrik oleh karena itu baterai adalah salah satu solusi untuk penyimpanan energi listrik.

Baterai terdiri dari dua jenis yaitu baterai primer baterai yang tidak dapat diisi ulang dan baterai sekunder baterai yang dapat diisi ulang. Baterai ion lithium memiliki keunggulan dibandingkan baterai yang lain diantaranya *lifecycle* yang panjang (500-1000 siklus), memiliki *memory effect* yang kecil, tegangan kerja yang tinggi (3,6 v) dan memiliki kapasitas yang lebih tinggi dari pada baterai sekunder yang lain [2].

METODE EKSPERIMEN

Proses sintesis material keramik $Li_4Ti_5O_{12}$ dilakukan dengan menggunakan metode Solid state menurut reaksi :

$$4LiOH + 5TiO_2 \rightarrow Li_4Ti_5O_{12} + 6H_2O$$

Dalam penelitian ini, material anoda $Li_4Ti_5O_{12}$ dicoating menggunakan variasi karbon karbon, karbon yang digunakan didalam penelitian ini adalah karbon *mocaf* (tapioka), dan karbon *food grade* (tempurung kelapa), dan dibandingkan dengan anoda $Li_4Ti_5O_{12}$ coating karbon *black*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam sintesis anoda LTO dilakukan reaksi $4\text{LiOH} + 5\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$ untuk menghasilkan anoda LTO sebanyak 30 gram dengan metode *solid state*, untuk itu dilakukan uji XRD untuk melihat fasa yang terbentuk. Identifikasi ini dilakukan dengan membandingkan nilai sudut 20 antara sampel yang diuji dengan data referensi dengan rentang pengukuran pada sudut 10°-90°. analisa menggunakan *software* HIGHSCORE PLUS diperoleh kurva yang menunjukkan besarnya intensitas terhadap sudut 20, yang mana ditunjukan oleh gambar 1 dibawah ini



Gambar 1. Kurva XRD material Li₄Ti₅O₁₂ eksperimen kedua

Dari kurva pada gambar 1 diatas terlihat yang terbentuk dua fasa yiatu fasa Lithium titanium oxide ($Li_4Ti_5O_{12}$) sebesar 96,1% dengan fasa rutile (TiO_2) sebesar 3,1%. Hasil analisa menggunakan software HIGHSCORE PLUS terhadap parameter kisi dan volume kisi diperlihatkan pada tabel 1.

Nama	Senyawa	Parameter Kisi			Volume (Å)	Densitas (g/m3)	Komposisi fasa (%)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)			
Lithium Titaniu m Oxide	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	8.352	8.352	8.352	582.6	3.49	96,9
Rutile	TiO ₂	4,623	4,623	2,986	63,82	4,16	3,1

Tabel 1 Parameter kisi Li₄Ti₅O₁₂ menggunakan software HIGHSCORE

Dari tabel 1 terlihat fasa Li₄Ti₅O₁₂ telah terbentuk seluruhnya dengan struktur kristal dari fasa dapat dilihat pada gambar 4.2, struktur kristal dari Li₄Ti₅O₁₂ berbentuk spinel kubik FCC.

Hasil dari karakterisasi morfologi menggunakan FESEM dengan perbesaran 1k yang berhubungan dengan _{histogram} ukuarran partikel pembersaran dapat dilihat pada gambar 2. pengolahan data digunakan software *Image-J* dengan menggunakan gambar yang diperoleh dari hasil pengujian FE-SEM. Data yang diambil sebanyak 100 data dengan ukuran partikel besar, sedang dan kecil. Ukuran partikel pada histogram menunjukan nilai maksimum pada masing- masing sampel anoda Li₄Ti₅O₁₂/C (Sp, Tp, Fg). Didapatkan nilai ukuran dengan rentang dari 0,928 µm, 0,641 µm dan 0,556 µm untuk masing-masing anoda Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Sp, anoda Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Tp, dan anoda Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Fg. Dari gambar 2 (a-c) terlihat

terbentuknya aglomerasi pada ketiga sampel, dengan ukuran partikel yang tidak seragam dengan ukuran dibawah 1 µm, dan berbentuk *polyhedral*. Pada sampel Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Sp, terlihat permukaan karbon yang berpori, sedangkan pada Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon TP, dan Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon FG terlihat karbon yang tidak berpori. Pada sampel Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Sp dan Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Tp, terlihat penyebaran pertikel yang kurang homogen dibandingkan dengan Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Fg.



Gambar 2 FE-SEM dan histogram ukuran partikel dari Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Sp (a dan d), anoda Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Tp (b dan e) dan anoda Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Fg (c dan f)



Gambar 3 FE-SEM cross section lembaran anoda Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Sp (a), anoda Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Tp (b), dan anoda Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Fg (c)

Pada gambar 3 diatas merupakan hasil uji FE-SEM dengan pengambilan sampel *cross section*, dimana terlihat ketebalan elektroda dari ketiga sampel sekitar 46,800 μ m, 75,300 μ m dan 68,900 μ m untuk masing-masing anoda Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Sp, anoda Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Tp, dan anoda Li₄Ti₅O₁₂/C sumber karbon Fg.

Pada ujik siklik volrammetri kali ini dilakukan pengujian setengah sel baterai. Sampel berupa *coin cell* dengan Li₄Ti₅O₁₂ yang berperan sebagai katoda dipasangkan dengan lithium metal yang berperan sebagai anoda karena tegangannya lebih rendah dibandingkan dengan Li₄Ti₅O₁₂. Data hasil pengujian disini berupa kurva dengan variasi scan rate 0,01 mV/s, 0,15 mV/s, dan 0,2 mV/s. Kurva tersebut menunjukan hubungan antara tegangan (V) sebagai input dengan output berupa arus (I).



Gambar 4 Grafik Cyclic Voltammogram sampel Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon (a) gabungan CV pada scan rate 0,1 mV/s (b) super P (SP), (c) Tapioka (Tp), dan (d) karbon aktif food grade (Fg)

Grafik diatas menunjukan kurva hasil pengujian *cyclic voltammerty* dari ketiga sampel dengan perbedaan sumber karbon yang digunakan dalam pelapisan anoda Li₄Ti₅O₁₂. Dari ketiga gambar diatas dapat dilihat perbedaan kurva yang terbentuk dari hasil pengujian dengan variasi scan rate 0,1 mV/s, 0,15 mV/s dan 0,2 mV/s. Disini terlihat puncak oksidasi dan reduksi yang semakin meningkat seiring dengan bertambahnya kecepatan scan rate pada ketiga sampel, hal ini disebabkan oleh flux elektroda yang semakin besar sehingga ion Li⁺ yang masuk ke dalam anoda semakin besar.



Gambar 5 (a) grafik linear Sp, Tp, Fg. (b) histogram nilai koefisien difusi dari Sp, Tp, Fg.

Gambar 4 (a) merupakan grafik linear yang menunjukan nilai gradien yang terbentuk dari hubungan antara arus dengan akar kecepatan scan rate, yang mana dapat disarankan sebagai mekanisme dari kontrol difusi dari reaksi oksidasi/reduksi. Sesuai dengan persamaan *Randles-Sevcik* untuk mengetahui proses elektrokimia reversibel, hubungan $I_p(v^{1/2})$ dapat dijelaskan sebagai:

$$I_{\rm p} = 0,4463 \left(\frac{n^3 F^3}{RT} v D\right)^{1/2} AC$$
 [3]

Dimana A_{adalah} area permukaan elektroda elektrokimia aktif (cm²), v adalah scan rate (V s⁻¹), n adalah nomor dari elektron yang terlibat selama proses elektrokimia, F adalah tetapan Faraday (C mol⁻¹), R adalah konstanta gas (J (mol K)⁻¹), T adalah temperatur absolut (K), C adalah konsentrasi molar dari ion lithium dalam kristal Li₄Ti₅O₁₂ (mol cm⁻³) dan D adalah koefesien difusi dari lithium ion didalam matriks Li₄Ti₅O₁₂ (cm⁻² s⁻¹).

anoda Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon Super.p memiliki nilai yang paling tinggi yaitu $2,61 \times 10^{-13}$ cm⁻² s⁻¹ dan anoda Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon Food grade memiliki nilai koefesien difusi paling rendah yaitu $6,07 \times 10^{-14}$ cm⁻² s⁻¹, hal ini dapat terlihat dari uji FE-SEM dimana terlihat bahwa karbon tidak tercampur secara homogen dengan LTO dan PVDF yang kemudian menyebabkan terhambatnya proses interkalasi de interkalasi ion lithium oleh karbon *food grade* itu sendiri. Hasil ini bersesuaian dengan puncak redoks yang terbentuk dari kurva anoda Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber Super p dengan kurva dari anoda Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon Tapioka yang memiliki selisih tinggi puncak yang tipis.



Gambar 6 Plot Nyquist dari Li₄Ti₅O₁₂ (Sp, Tp, Fg)

Dari gambar 4.7 diatas terlihat perbedaan kurva *semicircle* yang menunjukan bahwa ketiga sampel menujukan sampel bersifat resistif (R) dan kapasitif (C) secara paralel, rangkaian ekuivalen yang dapat menjelaskan fenomena didalam sel baterai tersebut ditunjukan pada gambar 6 dan nilainya ditunjukan pada tabel 2 sampel Li₄Ti₅O₁₂ dengan sumber karbon Tp, memiliki bentuk *semicircle* yang paling kecil dibandingkan dengan kedua sampel yang lain, $Li_4Ti_5O_{12}$ dengan sumber karbon Tp memiliki hambatan yang lebih kecil dibandingkan dengan sampel yang lain. Besarnya hambatan elektronik (Rs), hambatan ionik (Rct) dan konduktivitas dituntujukan pada tabel 4.3 dibawah ini. Meskipun Li₄Ti₅O₁₂ dengan sumber karbon Tp memiliki hambatan yang paling kecil namun menunjukan garis lurus yang kecil pada frekuensi yang rendah, yang menunjukan difusi ion lithium yang terjadi sangat kecil, sampel Li₄Ti₅O₁₂ dengan sumber karbon Fg, memiliki hambatan yang paling besar dan juga namun menunjukan garis lurus yang kecil pada frekuensi yang rendah, yang menunjukan difusi ion lithium yang terjadi sangat kecil, hal ini dapat terlihat pada pengujian FE-SEM dimana karbon Fg meskipun tercampur secara homogen dengan PVDF dan material aktif (LTO) tetapi partikel dari karbon Fg justru menutupi material aktif seperti terlihat pada hasil pengujian FE-SEM sebelumnya, oleh karena itu menyebabkan terhambatnya proses interkalasi de interkalasi ion lithium. [4] [5]

Nilai konduktivitas dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut :

$$R = \rho \frac{1}{A} \quad [6]$$
$$\sigma = 1/\rho$$

Dimana R merupakan resistansi (Ω), tebal sampel, l(cm), luas permukaan sampel, A (cm²), adalah konduktivitas dan ρ adalah resistivitas.

Sampel	Re (Ω)	Rct (Ω)	σe	$\sigma_{ m ct}$	σ
			(s ⁻¹ cm ⁻¹)	(s ⁻¹ cm ⁻¹)	(s ⁻¹ cm ⁻¹)
LTO/C SP	10,251	146,679	14,5628 x 10 ⁻⁵	1,01776 x 10 ⁻⁵	15,6 x 10 ⁻⁵
LTO/C TP	4,1284	32,6976	60,2669 x 10 ⁻⁵	7,6093 x 10 ⁻⁵	67,9 x 10 ⁻⁵
LTO/C FG	3,9662	501,8338	37,6389 x 10 ⁻⁵	2,97476 x 10 ⁻⁶	37,9 x 10 ⁻⁵

Tabel 3 Hasil perhitungan konduktivitas Li₄Ti₅O₁₂ dengan variasi sumber karbon (Sp, Tp, Fg)

Pada analisis *charge-discharge* dilakukan pengujian sampel anoda LTO dengan variasi karbon Sp, Tp, dan Fg. Tegangan *charge discharge* yang diberikan antara 0-3,0 Volt dan beban arus 0,1 C. Terlihat pada gambar dibawah kurva yang menunjukan terjadinya reaksi pada saat tegangan diberikan, ketika tegangan *discharge* dari 1-3 V (vs. Li⁺/Li⁰) dengan reaksi : Li₄Ti₅O₁₂ + 3 Li⁺ + 3e⁻ \leftrightarrow Li₇Ti₅O₁₂, Sedangkan potensial yang berundak dari tegangan 1-0 V (vs Li⁺/Li⁰) merupakan reaksi dari Li₇Ti₅O₁₂ + 2 Li⁺ + 2e⁻ \leftrightarrow Li₉Ti₅O₁₂. [7] [8]



Gambar 7 Grafik Charge-Discharge Li4Ti5O12 dengan variasi karbon (Sp, Tp, Fg)

Pada kurva *charge-discharge* dari ketiga sampel, tegangan yang terbentuk terlihat datar pada range 1,55 V (versus Li), tegangan ini merupakan tegangan kerja yang terbentuk dari ketiga sampel.

Kapasitas (mAh/g)								
Nama sampel	Charge	Discharge	Energy density (mWh/g)	Efisiensi coloumbik (%)				
Sp	162,87	167,84	260,152	97,0388				
Тр	157,47	161,05	249,6275	97,7771				
Fg	153,51	161,23	249,9065	95,2118				

Tabel 4 Performa baterai Anoda LTO/C (Sp,Tp,Fg)

Data analisis *charge-discharge* Li₄Ti₅O₁₂ dengan variasi sumber karbon (Sp, Tp, Fg), ditampilkan pada tabel 4, dari tabel diatas terlihat nilai kapasitas terbesar dihasilkan oleh anoda Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon Super p, dan nilai kapasitas terkecil dihasilkan oleh anoda Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon tapioka. Pada tabel 4 diatas menunjukan nilai efisiensi coloumbik (%) dimana nilai yang paling besar dihasilkan oleh sampel anoda Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon super p, semakin besar nilai efisiensi columbik menunjukan siklus hidup baterai yang panjang, sebaliknya nilai efisiensi coloumbik yang kecil menyebabkan siklus hidup yang pendek.

KESIMPULAN

Performa elektrokimia anoda Li₄Ti₅O₁₂/C dengan sumber karbon Tapioka memiliki nilai konduktivitas elektronik dan konduktivitas ionik paling besar masing-masing 60,2669 x 10^{-5} s⁻¹ cm⁻¹ dan 7,6093 x 10^{-5} s⁻¹ cm⁻¹ dan nilai koefesien difusi 2,61 × 10^{-13} cm⁻² s⁻¹ mendekati besar koefesien difusi Li₄Ti₅O₁₂/C (Sp) sebesar 2,54 × 10^{-13} cm⁻² s⁻¹, serta memiliki nilai kapasitas *discharge* 161,05 mAh/g, mendekati nilai kapasitas *discharge* Li₄Ti₅O₁₂/C (Sp) sebesar 167,84 mAh/g dengan nilai hasil pengujian yang didapatkan performa elektrokimia dari anoda Li₄Ti₅O₁₂/C (Tp) memiliki nilai konduktivitas dan koefisien difusi yang baik serta kapsitas yang mendekati nilai anoda Li₄Ti₅O₁₂/C (Sp).

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Outlook energi Indonesia 2018
- [2] Liu, C., Neale, Z. G., & Cao, G. (2016). Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, 19(2), 109–123.doi:10.1016/j.mattod.2015.10.009
- [3] Nordh, T., Younesi, R., Brandell, D., & Edström, K. (2015). Depth profiling the solid electrolyte interphase on lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) using synchrotron-based photoelectron spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 294, 173–179. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.06.038
- [4] M. Reddy, G.S. Rao, B. Chowdari, (2007). Preparation and characterization of LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ and LiNi_{0.5}Co_{0.4}Al_{0.1}O₂ by molten salt synthesis for Li ion batteries, *J. Phys. Chem.* C 11, 1172-11720.

- [5] Q. Guo, S. Li, II. Wang, Y, Gao, B. Li,.(2014). Molten salt synthesis of nano-sized Li₄Ti₅O₁₂ doped with Fe₂O₃ for use as anode material in the lithium-ion battery. *RSC Adv.* 4, 60327-60333.
- [6] Gamry Instrument. (2010). Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Appl. Note AC*, 286 (1), R491-7.
- B. Zhao et. al. (2015). A comperhensive review of Li₄Ti₅O₁₂ based electrodes for lithium- ion batteries : the latest advancements and future perspective. *Materials* science and engiinering. 98,7.doi:dx.doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001.
- [8] D. K. Kim, P. Muralidharan, H. Wook-Lee, R. Ruffo, Y. Yang, C. K. Chan, H. Peng and R. A. d. Y. Cui, "Spinel LiMnO Nanorods as Lithium Ion Battery Cathodes," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 3948-3952, 2008