

PENGARUH WAKTU TAHAN KALSINASI TERHADAP PERFORMA ELEKTROKIMIA ANODA $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Ajeng Iftita Najihah¹, Zainul Arifin Imam Supardi²

Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya

Email: ajengnajihah@mhs.unesa.ac.id¹, zainularifin@unesa.ac.id²

Abstrak

Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) merupakan salah satu komponen penting dari baterai lithium ion. Material anoda LTO telah berhasil disintesis menggunakan metode sol-gel dengan waktu tahan kalsinasi 6 jam pada suhu 900°C . Pembuatan material anoda ini menggunakan bahan dasar komersial CH_3COOLi , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCl dan $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$. Sampel hasil kalsinasi kemudian dikarakterisasi menggunakan *x-ray diffraction* (XRD) dan *field emission-scanning electron microscope* (FE-SEM). Fase spinel-LTO telah berhasil disintesis dengan adanya fase pengotor yaitu rutil TiO_2 . Koefisien difusi ion lithium, konduktivitas listrik dan kapasitas *charging-discharging* diperoleh dari pengujian galvanostatic pada baterai Li-setengah sel yaitu *cyclic voltammetry* (CV), *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) dan *charge-discharge* (CD). Ukuran partikel anoda LTO yang telah berhasil disintesis adalah $0.46 \mu\text{m}$ dan menunjukkan performa elektrokimia dari segi koefisien difusi ion lithium ($2.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) dan kapasitas *charging - discharging* ($1.42 \times 10^{-4} - 1.46 \times 10^{-4} \text{ mAh/gram}$).

Kata Kunci : Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, waktu tahan 6 jam, ukuran partikel, performa elektrokimia.

Abstract

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) anode is one of ion lithium battery important components. LTO anode material has been synthesized using sol-gel method with calcination holding time 6 hr at 900°C . The synthesis, which has done, used commercial materials such as CH_3COOLi , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCl dan $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$. The powder results of calcination have been characterized by x-ray diffraction (XRD), field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM). LTO-spinels have been found impurity content such as rutil TiO_2 . The Li-ion diffusion coefficient, electrical conductivity and charging-discharging capacity have been studied using galvanostatic techniques in Li-half cells that is cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and charge-discharge (CD). The particle size of LTO anode that has been synthesized is $0.46 \mu\text{m}$ and shows the electrochemical performance of the lithium ion coefficient diffusion ($2.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) and charging-discharging capacity ($1.42 \times 10^{-4} - 1.46 \times 10^{-4} \text{ mAh/gram}$).

Key Words: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode, 6 hr holding time, particle size, electrochemical performance.

PENDAHULUAN

Perangkat elektronik *portable* seperti *handphone*, *camera digital*, *laptop*, mobil listrik dan lain-lain semakin banyak diproduksi seiring berkembangnya zaman (Boyden *et al.*, 2016). Perangkat elektronik *portable* membutuhkan *device* penyimpan energi yang tinggi yaitu baterai lithium ion. Baterai lithium ion merupakan baterai sekunder yang bersifat *rechargeable* (baterai yang dapat dicas ulang) sehingga dapat digunakan berkali-kali karena reaksi elektrokimia di dalam baterai bersifat *reversible* (Wu *et al.*, 2011).

Komponen yang digunakan pada baterai lithium ion adalah katoda, anoda, elektrolit dan separator. Anoda baterai lithium ion biasanya terbuat dari material grafit (C) karena konduktivitas listriknya yang tinggi (Reddy *et al.*, 2013). Anoda grafit juga memiliki kelemahan yaitu rendahnya tegangan kerja grafit ($\sim 0.5 \text{ Volt}$) yang memudahkan terbentuknya lapisan tipis SEI di permukaan anoda grafit. Lapisan tipis SEI akan menghambat perpindahan ion lithium ketika proses interkalasi dan deinterkalasi (Yang *et al.*, 2015) dan (Scrosati & Garche., 2010). Selain itu, anoda grafit juga mengalami perluasan volume kisi ($\sim 30\%$) ketika proses *charging* dan *discharging*. Hal ini mengakibatkan ukuran

partikel bertambah luas sehingga dapat menghambat lajur difusi ion lithium (Dai *et al.*, 2015).

Salah satu kandidat pengganti dari anoda grafit adalah lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LTO) karena LTO memiliki beberapa keunggulan dibandingkan anoda grafit. LTO memiliki tegangan kerja yang stabil pada $\sim 1.5 - 1.75 \text{ Volt}$ (Zhao *et al.*, 2015). Tegangan kerja LTO yang lebih tinggi dari tegangan terbentuknya lapisan tipis SEI ($\sim 0.8 \text{ Volt}$) membuat mengurangi resiko terbentuknya lapisan tipis SEI pada permukaan anoda LTO. LTO hanya mengalami perluasan volume kisi ($\sim 0.4\%$) sehingga tidak akan menghambat jalur difusi ion lithium (Zhao *et al.*, 2015). Oleh karena itu, LTO disebut sebagai material *zero strain* karena perluasan volume kisi yang mendekati 0% sehingga dapat dikatakan tidak mengalami perluasan volume kisi. LTO juga memiliki *life cycle* yang lebih lama dibandingkan *life cycle* anoda grafit, karena anoda LTO tidak mengalami pembentukan lapisan tipis SEI pada permukaan anoda LTO (Ohzuku *et al.*, 1995).

Kapasitas penyimpan muatan dari LTO adalah 175 mAh/gr (Zhao *et al.*, 2015). Nilai ini lebih rendah jika dibandingkan dengan nilai kapasitas penyimpan muatan dari anoda grafit yaitu 375 mAh/gr . Oleh karena itu dibutuhkan metode sintesis anoda LTO yang berfungsi untuk meningkatkan nilai kapasitas penyimpan

muatan khususnya kapasitas *charging-discharging*. Beberapa penelitian terdahulu telah dilakukan oleh Mahmoud *et al.*, 2015, Sandhya *et al.*, 2016 dan Priyono *et al.*, 2018 yang melaporkan bahwa metode yang sesuai untuk sintesis anoda LTO adalah metode sol-gel. Hal ini disebabkan metode sol-gel dapat mengecilkan ukuran partikel dan menghasilkan partikel yang relatif homogen (Ermawati, 2017). Penggunaan metode ini diharapkan dapat meningkatkan performa elektrokimia dari baterai lithium ion dengan anoda LTO karena morfologi dan distribusi ukuran partikel yang lebih terkontrol.

Mahmoud *et al.*, 2015 telah berhasil melakukan sintesis anoda LTO dengan metode sol-gel dan menghasilkan fase kristalin spinel-LTO sebagai fase utama. Sandhya *et al.*, 2016 dan Priyono *et al.*, 2018 telah berhasil menghasilkan fase kristalin spinel-LTO sebagai fase utama dan fase impuritas *rutile* TiO_2 . Mahmoud *et al.*, 2015 melakukan kalsinasi pada suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ dengan waktu tahan 1 jam. Sedangkan Priyono *et al* dan Sandhya *et al* melakukan kalsinasi pada suhu $800\text{ }^\circ\text{C}$ dengan waktu tahan yang berbeda yaitu 2 jam dan 12 jam.

Anoda LTO hasil sintesis oleh Mahmoud *et al.*, 2015 memiliki performa elektrokimia yang tinggi jika dibandingkan dengan hasil sintesis oleh Sandhya *et al.*, 2016 dan Priyono *et al.*, 2018. Performa elektrokimia dari baterai dengan anoda LTO khususnya kapasitas *discharging* yaitu 165 mAh/gr (Mahmoud *et al.*, 2015). Sedangkan nilai kapasitas *discharging* anoda LTO hasil sintesis oleh Sandhya *et al.*, 2016 dan Priyono *et al.*, 2018 berturut-turut adalah 130 mAh/gr dan 78,07 mAh/gr.

Berdasarkan uraian latar belakang di atas dan untuk menindaklanjuti hasil penelitian oleh Priyono *et al.*, 2018 khususnya untuk memperbaiki kapasitas *charging-discharging* dari anoda LTO. Penelitian ini bermaksud untuk melakukan sintesis LTO dengan metode sol-gel yang dikalsinasi pada suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ dengan harapan mendapatkan performa elektrokimia yang lebih tinggi.

METODE

A. Material

Pada penelitian ini, bahan awal yang digunakan adalah CH_3COOLi 99.95%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 98.6%, HCl 37% dan $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ 97% dengan merk *sigma aldrich*.

B. Preparasi Sampel

Proses sintesis anoda LTO dilakukan dengan metode sol-gel. Pembuatan larutan A (CH_3COOLi + HCl + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) dan larutan B ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ + HCl + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) dilakukan di ruang asam menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan putar 250 rpm. Larutan A dituangkan ke dalam larutan B dan didiamkan agar menjadi gel. Gel yang telah diperoleh dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ dengan waktu tahan 6 jam. Serbuk anoda LTO hasil kalsinasi di-*assembling* menjadi baterai koin sel di dalam *glove box*. Separator, elektrolit LiPF_6 dan katoda (*Li-metal*) yang digunakan adalah bahan komersial.

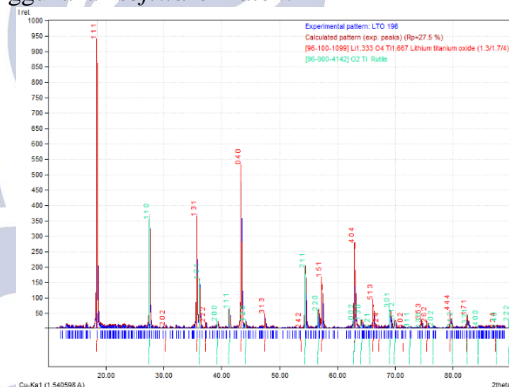
C. Karakterisasi Sampel

Serbuk anoda LTO hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan *x-ray diffraction* (XRD) menggunakan alat Rigaku tipe SmartLab 3 kW dengan rentang sudut $10\text{-}90^\circ$ dan *field emission - scanning electron microscope* (FE-SEM) dengan menggunakan alat Hitachi SU-3500 pada perbesaran 1k dan 10k. Baterai koin sel dengan anoda LTO hasil sintesis dilakukan pengujian *cyclic voltammetry* (CV) dan *charge-discharge* (CD) untuk mengetahui nilai difusi ion lithium dan kapasitas *charging-discharging*. Alat yang digunakan adalah WonAtech WBCS 3000, Korea dengan tefangan *cut off* 0-3 Volt. Pada pengujian CV menggunakan variasi *scan rate* 50, 100, 150 dan $200\text{ }\mu\text{V/s}$ sedangkan pengujian CD menggunakan C-rate sebesar 0.1 C.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi XRD Serbuk Anoda LTO

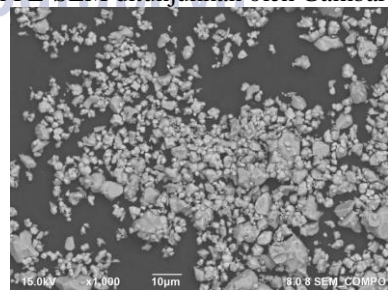
Hasil karakterisasi XRD dari serbuk anoda LTO menghasilkan fase kristalin spinel-LTO sebagai fase utama dan fase kristalin *rutile* TiO_2 sebagai fase impuritas. Fase impuritas muncul dikarenakan waktu tahan kalsinasi yang kurang lama, Shen *et al.*, 2002 telah berhasil melakukan sintesis anoda LTO tanpa fase impuritas dengan waktu tahan kalsinasi 15 jam. Gambar 1 menunjukkan hasil identifikasi fase serbuk anoda LTO menggunakan *software Match*.



Gambar 1. Hasil identifikasi fase serbuk anoda LTO.

B. Karakterisasi FE-SEM Serbuk Anoda LTO

Karakterisasi FE-SEM bertujuan untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel sampel. Adapun hasil dari karakterisasi FE-SEM ditunjukkan oleh Gambar 2.



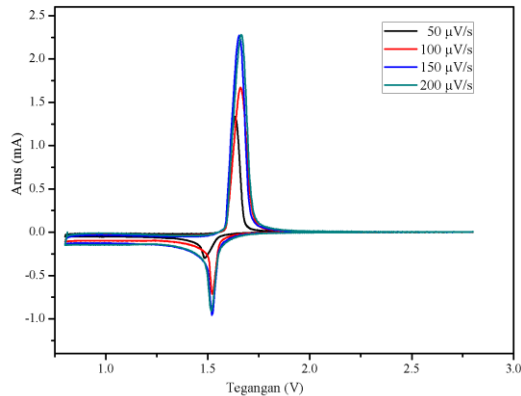
Gambar 2. Hasil karakterisasi FE-SEM serbuk anoda LTO dengan perbesaran 1k.

Gambar 7 menunjukkan bahwa pada sampel serbuk anoda LTO hasil sintesis masih mengalami aglomerasi, dikarenakan ukuran partikel sampel yang tidak merata.

Dengan menggunakan *software imageJ*, diperoleh rata-rata ukuran partikel sampel yaitu 0.46 μm .

C. Pengujian CV pada Baterai dengan Anoda LTO

Pengujian CV dilakukan pada baterai koin sel anoda LTO dengan variasi *scan rate* (50, 100 150 dan 200 $\mu\text{V/s}$). Hasil pengujian CV ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Kurva hasil pengujian CV pada sampel baterai dengan anoda LTO.

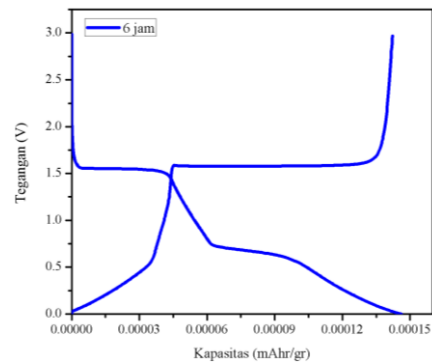
Berdasarkan Gambar 3 dapat diketahui bahwa seiring bertambahnya *scan rate* menghasilkan nilai puncak arus oksidasi yang semakin tinggi. Hal ini disebabkan semakin cepat tegangan yang diberikan pada baterai koin sel, sehingga kurva oksidasi dan reduksi bertambah luas. Variasi *scan rate* juga menunjukkan bahwa nilai tegangan puncak oksidasi dan reduksi tidak bergeser seiring bertambahnya *scan rate*. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi elektrokimia yang terjadi di dalam baterai sampel bersifat *reversible* (Mahmoud *et al.*, 2015). Nilai koefisien difusi ion lithium (D_{Li}) juga diperoleh berdasarkan pengujian CV dengan menggunakan persamaan *Randles-Sevcik* (J, 2014):

$$D_{\text{Li}} = \frac{i_p^2}{(2.659 \times 10^5)^2 (n^{1.5})^2 A^2 C^2 v} \dots \dots \dots (1)$$

Dimana i_p (arus puncak oksidasi / A), n (banyaknya elektron per molekul), A (luas permukaan / cm^2), C (konsentrasi ion lithium / mol/cm^3) dan v (*scan rate* / V/s). Nilai koefisien difusi ion lithium baterai dengan anoda LTO hasil sintesis adalah $2.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

D. Pengujian CD pada Baterai dengan Anoda LTO

Pengujian CD dilakukan dengan *C-rate* 0.1 C dan tegangan *cut off* sebesar 0-3 Volt. Gambar 4 menunjukkan kurva tegangan (Volt) terhadap kapasitas *charging – discharging* (mAh/gr) dari baterai anoda LTO hasil sintesis.



Gambar 4. Kurva hasil pengujian CD pada sampel baterai LTO hasil sintesis.

Berdasarkan pengujian CD dapat diketahui bahwa nilai kapasitas *charging* dan *discharging* untuk baterai dengan anoda LTO hasil sintesis adalah 1.42×10^{-4} - 1.46×10^{-4} mAh/gr. Rendahnya nilai kapasitas *charging-discharging* menunjukkan bahwa ukuran partikel dari anoda LTO memiliki pengaruh terhadap penyimpanan ion lithium pada baterai lithium ion. Hal ini mengkonfirmasi hasil FE-SEM dan CV yang menunjukkan hasil yang rendah yaitu 0.46 μm dan $2.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ukuran partikel yang besar membuat difusifitas ion lithium menjadi lambat.

PENUTUP

Simpulan

1. Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa sintesis anoda LTO dengan metode sol-gel pada kalsinasi 900 °C dan waktu tahan 6 jam menghasilkan fase kristalin spinel-LTO sebagai fase utama dan fase kristalin *rutile* TiO_2 sebagai fase impuritas.
2. Karakterisasi FE-SEM dilakukan pada serbuk anoda LTO menunjukkan bahwa partikel serbuk anoda LTO masih mengalami aglomerasi dan ukuran partikel yang besar yaitu 0.46 μm .
3. Performa elektrokimia dari baterai anoda LTO hasil sintesis diketahui melalui hasil pengujian CV dan CD. Nilai koefisien difusi ion lithium baterai sampel adalah $2.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ sedangkan nilai kapasitas *charging-discharging* baterai sampel adalah 1.42×10^{-4} - 1.46×10^{-4} mAh/gr. Nilai performa elektrokimia yang rendah ini disebabkan ukuran partikel yang besar (orde mikro).

Saran

Perlu dilakukan penambahan H_2O ketika proses sintesis anoda LTO dengan metode sol-gel agar proses hidrolisis berjalan sempurna serta perlu dilakukan TEM (*transmission electron microscope*) guna mengetahui dengan parti ukuran butir dari material anoda LTO untuk mendukung data FE-SEM terkait analisa distribusi ukuran partikelnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Boyden, A., Soo, V. K., & Doolan, M. (2016). The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries. *23rd CIRP Conference on Life Cycle Engineering*, 48, pp. 188-193. The Australian National University Canberra: Elsevier B V. doi:10.1016/j.procir.2016.03.100.
- Dai, K., Wang, Z., Ai, G., Zhao, H., Yuan, W., Song, X., . . . Liu, G. (2015). The Transformation of Graphite Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries After Cycling. *Journal of Power Sources*, 298, 349-354. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.08.055
- Ermawati, Frida U. 2017. *Fisika Bahan Keramik*. Surabaya: Unipress Surabaya.
- J, W. (2014). Analytical Electrochemistry. In *Second*. New York: Wiley-VCH.
- Mahmoud, A., Amarilla, J. M., & Saadoun, I. (2015). Effect of Thermal Treatment Used in the Sol-Gel Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel on its Electrochemical Properties as Anode for Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 163, 213-222. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.111.
- Ohzuku, T., Ueda, S., & Yamamoto, N. (1995). Zero-strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(5), 1431-1435. doi:10.1149/1.2048592.
- Priyono, S., Nuroniah, I., Subhan, A., Sanjaya, E., & Prihandoko, B. (2018). Synthesis and Characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with Sol-Gel Method as A Lithium-Ion Battery Anode Material. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 20(2), 67-74.
- Reddy, M. V., Subba, G. V., Rao, & Chowdari, B. V. (2013). Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chemical Review*, 113, 5364-5457. doi:10.1021/cr3001884.
- Sandhya, C. P., Gouri, C., & Bibin, J. (2016, January 15). Surfactant-assisted sol-gel route to lithium titanate and its electrochemical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 655, 238-243. doi:10.1016/j.jallcom.2015.09.174.
- Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium batteries: status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195, 2419-2430. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- Shen, C. m., Zhang, X. g., Zhou, Y. k., & Li, H. l. (2002). Preparation and Characterizaion of Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by Sol-Gel Method. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 437-441. doi:10.1016/S0254-0584(02)00225-0.
- Wu, Y. P., Yuan, X. Y., Dong, C., & Duan, Y. J. (2011). *Lithium Ion Batteries: Practice and Applications*. Beijing: Chemical Industry Press.
- Yang, X., Yang, Y., Hou, H., Zhang, Y., Fang, L., Chen, J., & Ji, X. (2015). Size-Tunable Single-Crystalline Anatase TiO_2 Cubes as Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry*, 119, 3923-3930. doi:10.1021/jp512289g.
- Zhao, B., Ran, R., Liu, M., & Shao, Z. (2015). A Comprehensive Review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries: The Latest Advancements and Future Perspectives. *Materials Science and Engineering R*, 98, 1-71. doi:10.1016/j.mser.2015.10.001