

SINTESIS *LITHIUM* TITANAT DENGAN METODE HIDROTERMAL DAN EFEK SUHU *SINTERING* PADA KARAKTERISTIK NANOSTRUKTURNYA

Bambang Priyono¹, Juliadi¹, Anne Zulfia Syahrial¹,
Akhmad Herman Yuwono¹ dan Evvy Kartini²

¹Departemen Teknik Metalurgi dan Material, FT - UI
Depok, Jawa Barat 16424

²Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan
E-mail: bambang.priyono@ui.ac.id

Diterima: 10 Agustus 2015

Diperbaiki: 4 September 2015

Disetujui: 25 September 2015

ABSTRAK

SINTESIS *LITHIUM* TITANAT DENGAN METODE HIDROTERMAL DAN EFEK SUHU *SINTERING* PADA KARAKTERISTIK NANOSTRUKTURNYA. *Lithium* titanat merupakan salah satu senyawa yang digunakan sebagai material anoda pada baterai *lithium* ion. Senyawa ini disintesis dengan mencampurkan TiO₂ *anatase* dan *lithium* karbonat (Li₂CO₃) dan diproses menggunakan metode hidrotermal pada suhu 120 °C selama 15 jam, selanjutnya disinter pada tiga variasi suhu *sintering* yaitu 550 °C, 650 °C dan 750 °C untuk menghasilkan LTO fasa *spinel* kristalin. TiO₂ *anatase* yang dipakai dibuat dengan metode *sol-gel* dengan suhu kalsinasi 300 °C selama 2 jam. Senyawa yang dihasilkan diamati dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Brunauer Emmet Teller* (BET), Spektroskopi Infra Merah (FT-IR) dan *Field Emission Scanning Electron Microscope* (FE-SEM). Hasil foto mikroskop *FE-SEM* memperlihatkan padatan senyawa *lithium* titanat (Li₄Ti₅O₁₂), Li₂TiO₃, dan sisa TiO₂ *rutile* dengan struktur morfologi tidak beraturan sebagai aglomerat. Hasil XRD dan BET menunjukkan bahwa pada suhu *sintering* 550 °C dihasilkan ukuran kristalit rata-rata 23,45 nm, luas permukaan 6,65 m²/g, dan didominasi oleh TiO₂ *rutile*, sementara suhu *sintering* 650 °C dihasilkan ukuran kristalit rata-rata 27,70 nm, luas permukaan 1,91 m²/g, dan masih didominasi oleh TiO₂ *rutile* dan pada suhu 750 °C dihasilkan ukuran kristalit rata-rata 52,06 nm, luas permukaan sangat kecil, dan didominasi oleh *lithium* titanat (Li₄Ti₅O₁₂). Hasil FT-IR mengkonfirmasi keberadaan LTO *spinel* pada padatan hasil *sintering*. Ukuran kristalit yang diperoleh dalam kisaran di bawah 100 nm, sesuai dengan tujuan penelitian ini.

Kata kunci: Hidrotermal, *Lithium* titanat, *Sintering*, *Sol-gel*, *Xerogel* TiO₂

ABSTRACT

SYNTHESIS OF LITHIUM TITANATE USING HYDROTHERMAL METHOD AND THE EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON ITS NANOSTRUCTURE. *Lithium* titanate is one of the compounds used as anode material in *lithium* ion batteries. This compound is synthesized using hydrothermal method at 120°C for 15 h by mixing TiO₂ *anatase* and *lithium* carbonate (Li₂CO₃) as a source of *lithium* followed by *sintering* at 550, 650 and 750 °C to obtain the LTO with *spinel* crystalline phase. The TiO₂ *anatase* in this research was made by the *sol-gel* method with calcination temperature at 300°C for 2 hours. The obtained compounds were investigated using *X-ray diffraction* (XRD), *Brunauer-Emmet-Teller* (BET), FT-IR spectroscopy and *field emission scanning electron microscope* (FE-SEM). The FE-SEM micrograph results show the compounds of *lithium* titanate (Li₄Ti₅O₁₂), Li₂TiO₃ and the remainder of TiO₂ *rutile* with irregular morphological structures as agglomerates. The XRD and BET results shows that *sintering* at 550 °C produced average crystallite size of 33.45 nm and a surface area of 6.65 m²/g, dominated by TiO₂ *rutile*. Further, the *sintering* temperature of 650 °C produced average crystallite sizes of 27.70 nm, surface area of 1.91 m²/g, dominated by TiO₂ *rutile*. Finally, the temperature of 750 °C produced average crystallite sizes of 52.06 nm, dominated by *lithium* titanate (Li₄Ti₅O₁₂). The FT-IR results confirms the presence of LTO *spinel* in the *sintered* product. Finally, the aim of this work to obtain the crystallite size below 100 nm has been achieved.

Keywords: Hydrothermal, *Lithium* titanate, *Sintering*, *Sol-gel*, *Xerogel* TiO₂

PENDAHULUAN

Senyawa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) merupakan keramik *lithium-titanium oxide* atau biasa dikenal dengan *lithium titanat*. Senyawa ini mempunyai struktur *spinel FCC (Face Centered Cubic)*. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ *spinel* adalah material anoda alternatif untuk menggantikan karbon karena memiliki kemampuan untuk memberikan arus besar yang dapat diaplikasikan sebagai baterai pada mobil listrik. Secara umum senyawa ini mempunyai keunggulan antara lain tidak akan membentuk lapisan *Solid Electrolyte Interface (SEI)*, kemampuan strukturnya yang tidak mengalami perubahan bentuk ataupun volume selama insersi ion Li^+ (*zero strain material*) [1] atau tingkat kestabilannya tinggi, tingkat keamanan yang tinggi, masa pemakaian yang tahan lama (*long life*), laju *charge discharge* tinggi, fabrikasinya mudah dan murah serta operasi yang stabil (1,5V vs Li^+/Li) [2].

Disamping keunggulan-keunggulan LTO tersebut, bahan ini memiliki kelemahan yakni, kemampuan pengisian/pelepasan arus relatif rendah karena adanya polarisasi yang besar akibat konduktivitas listrik yang rendah dan difusi ion-Li yang lambat [3]. Karena konduktivitas listriknya yang rendah, sehingga memerlukan modifikasi struktur bahan tersebut untuk pemakaian pada arus yang tinggi. Jadi, meskipun LTO memiliki kapasitas spesifik teoritis 175 mAh/g, akibat dari kemampuan pengisian/pelepasan arus relatif rendah tersebut maka selalu dihasilkan sel anoda di bawah kapasitas teoritisnya. Upaya untuk meningkatkan konduktivitas LTO diantaranya dengan cara memperkecil ukuran partikel sehingga meningkatkan bidang kontak elektroda/elektrolit dan memperpendek jarak difusi ion *lithium* dan elektron sehingga meningkatkan kinetika litiasi [3].

Pembuatan LTO oleh peneliti sebelumnya dengan metode *solid-state* dilakukan melalui pembakaran (*combustion*) selulosa dibantu glisin nitrat, dengan prekursor TiO_2 *anatase*, Li-nitrat, menghasilkan kapasitas 175 mAh/g pada 1 C, dilakukan oleh Tao Yuan, dkk., tahun 2010 [4]. Kemudian Jin-Wook Shin, dkk., tahun 2012 [5] dengan memakai *high-energy milling* pada 3000 rpm dengan 0,4 mm ZrO_2 *beads*, dengan prekursor TiO_2 *anatase* dan Li_2CO_3 . Penelitian selanjutnya dengan menggunakan *High energy ball milling* dengan ZrO_2 *beads* berukuran 0,30 dan 0,45 mm, dengan prekursor TiO_2 *anatase* dan Li_2CO_3 , menghasilkan kapasitas 174 mAh/g pada 0,1 C, telah dilakukan oleh Seung-Woo Han, dkk., tahun 2013 [6]. Peneliti lain yakni Yi-Jie Gu, dkk., tahun 2014 [7], memakai *Planetary mixing mill*, dengan komposisi *excess* $\text{Li}^+ : 2 \text{ s/d } 8\%$, dengan prekursor lain TiO_2 *anatase* dan Li_2CO_3 , menghasilkan kapasitas 159,4 mAh/g pada 2% *excess*. Akhirnya, pemakaian peralatan ultrasonik dengan prekursor TiO_2 partikel nano Ø 20 nm dan larutan LiOH dalam etanol/air (4/1), menghasilkan kapasitas 176 mAh/g pada 1C, dilakukan oleh Weijian Liu, dkk., tahun 2014 [8].

Penelitian lebih lanjut dengan menggunakan metode hidrotermal, dengan prekursor Ti-sulfat (*aqs-mix*), n-propanol, PVP, LiOH, menghasilkan 165 mAh/g pada 0,2 C, dilakukan oleh Hui Yan, dkk. tahun 2012 [9]. Kemudian Xuefei Guo, dkk. tahun 2012 [10], memakai prekursor TiCl_4 (*aqs*) dan LiOH, menghasilkan kapasitas 172,8 mAh/g pada 0,1 C.

Penggabungan pemakaian metode *sol-presipitat* dan hidrotermal, dengan memakai prekursor Ti-Butoksida, etanol, LiOH, menghasilkan kapasitas 172,5 mAh/g pada 0,1 C, dilakukan oleh Zhenwei Zhang, dkk., tahun 2013 [11]. Kemudian Zhenwei Zhang, dkk., tahun 2013 [12], dengan memakai prekursor Ti-Butoksida, etanol, LiOH, menghasilkan kapasitas 175,45 mAh/g pada 0,1C dengan T kalsinasi 600 °C. Sedangkan Soojeong Kim, dkk., tahun 2014 [13], dengan memakai prekursor Titanium-triisopropoksida (TTIP), hidrogen peroksida, LiOH, menghasilkan kapasitas 160 mAh/g pada 1 C. Sedangkan pemakaian metode *sol-gel*, dengan menggunakan ekstraksi superkritis CO_2 , dengan prekursor TTIP, Li-asetat, trietanolamina, kloroform, air-metanol, menghasilkan kapasitas 137 mAh/g, dilakukan oleh Ryan P. Maloney, dkk. pada tahun 2012 [14].

Prosedur *sol-gel* diterapkan secara luas untuk sintesis nanopartikel, karena menawarkan kemungkinan untuk mengontrol jalur reaksi pada tingkat molekuler, sehingga memungkinkan dihasilkan nanopartikel dengan homogenitas tinggi [15]. Hasil dari proses *sol-gel* memiliki luas permukaan yang lebih tinggi dibanding dengan metode *solid-state* [16]. Karena itu, LTO hasil dari metode *sol-gel* dengan luas permukaan yang tinggi akan secara signifikan meningkatkan bidang kontak elektroda/elektrolit dan memperpendek jarak difusi ion lithium dan elektron. Suhu *sintering* yang dibutuhkan untuk menghasilkan kristal *spinel* lebih rendah dibandingkan dengan suhu *sintering* dari metode *solid state* [3]. Sehingga LTO dengan ukuran kristalit dalam kisaran di bawah 100 nanometer sangat diharapkan.

Jadi untuk menghasilkan LTO dengan sifat-sifat yang unggul, maka dalam penelitian ini akan dilakukan pembuatan bahan anoda LTO dengan mengkombinasikan keunggulan proses *sol-gel* dalam mempersiapkan *xerogel* TiO_2 sebagai bahan baku dengan harapan diperolehnya struktur nanokristalin ditambah dengan proses perlakuan hidrotermal untuk membangun struktur jaringan TiO_2 yang lebih baik. Proses perlakuan panas untuk pembentukan fasa kristal TiO_2 *anatase* dilakukan pada suhu 300 °C yang jauh lebih rendah dari penelitian sebelumnya pada 420 °C [16], untuk memaksimalkan luas permukaan dan menghindari pembesaran ukuran kristalit TiO_2 *anatase*. Temuan ini diperoleh dari penelitian pendahuluan.

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh senyawa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan kemurnian sebaik mungkin

dengan ukuran kristalinitas dalam kisaran dibawah 100 nm. Sehingga LTO dengan ukuran kristalin dalam kisaran nanometer sangat diharapkan.

Sol-gel merupakan metode yang berbasis pada reaksi hidrolisis dan kondensasi yang akhirnya pada kondisi tertentu akan menghasilkan senyawa hidroksida atau oksida. Proses *sol-gel* itu sendiri dapat diartikan sebagai proses pembentukan senyawa anorganik melalui suatu reaksi kimia pada suhu rendah dalam suatu larutan [17]. Pada proses tersebut akan terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (*sol*) menjadi fasa cair kontinyu (*gel*) [18]. Adapun kelebihan dari metode ini adalah biaya proses yang murah, dapat dilakukan pada suhu yang rendah, tingkat stabilitas termal yang baik, stabilitas mekanik yang tinggi, daya tahan pelarut yang baik, modifikasi permukaan dapat dilakukan dengan kemungkinan dan menghasilkan luas permukaan yang besar [19].

Metode hidrotermal merupakan metode yang digunakan untuk mereaksikan dua atau lebih senyawa didalam autoklaf dengan bantuan uap air bertekanan lebih dari 1 atm dan suhu diatas 100°C [20]. Keuntungan utama dari sintesis hidrotermal bila dibandingkan proses lain adalah kemampuannya untuk membentuk kristalinitas senyawa yang baik, sehingga tidak diperlukan lagi proses perlakuan panas pada suhu yang lebih tinggi. Selain itu, reaksi berlangsung cukup cepat dengan pengontrolan kristalinitas, ukuran kristal, kemurnian, dan proses pembuatan yang mudah karena hanya memainkan suhu dan waktu sintesis [21].

Pada penelitian ini proses impregnasi larutan digunakan untuk mencampurkan *xerogel* TiO₂ dengan larutan senyawa yang mengandung *lithium* yaitu Li₂CO₃ yang berfungsi sebagai sumber ion *lithium*. Campuran *xerogel* TiO₂ larutan senyawa Li₂CO₃ diproses menggunakan metode hidrotermal dan proses *sintering* ini agar didapatkan senyawa *lithium* titanat *spinel* dengan ukuran kristalinitas dalam kisaran dibawah 100 nm.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan alat

Bahan-bahan pada penelitian ini adalah: Titanium tetra-n-buktoksida/Ti(OC₄H₉)₄ (*Kanto Chemical, JP*), serbuk Li₂CO₃, etanol, HCl 1M, aquadest, larutan HNO₃ 1M. Peralatan yang digunakan terdiri atas labu erlenmeyer, pipet tetes, *magnetic stirrer*, *tube furnace*, otoklaf. Pengujian yang dilakukan *Simultaneous Thermal analysis (STA)*, *FT-IR*, *X-ray diffraction (XRD)*, Luas permukaan *BET (Brunauer-Emmet-Teller)* dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*.

Cara Kerja

Pembuatan *sol* TiO₂ dilakukan dengan menghidrolisis bahan titanium tetra-n-buktoksida

dengan *water-ratio* 3,5 dalam etanol pH 3 dengan cara menambahkan HCl 1M tetes demi tetes. Pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama sekitar 3 jam sampai terbentuk *sol* dan didiamkan selama sehari agar berubah menjadi *gel*. Pengeringan *gel* dilakukan dengan penguapan biasa di ruang terbuka dan menjadi *xerogel*. Selanjutnya *xerogel* tersebut dihaluskan dengan menggunakan mortar dan dilakukan kalsinasi pada suhu 300°C selama 2 jam. Tujuan kalsinasi ini adalah untuk menghilangkan sisa-sisa *volatile matter* yang masih terdapat pada *xerogel* dan membentuk fasa kristalin TiO₂ *anatase*.

Proses pencampuran TiO₂ *anatase* hasil kalsinasi dengan senyawa Li₂CO₃ 5M dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal dalam autoklaf berlapis teflon. Cara membuat larutan Li₂CO₃ 5M yaitu serbuk Li₂CO₃ dilarutkan dalam HNO₃ 1M. Proses hidrotermal dilakukan pada suhu 120°C selama 15 jam. Selanjutnya dilakukan *sintering* pada suhu 550, 650 dan 750°C. Senyawa-senyawa yang didapatkan pada tiap tahapan proses dikarakterisasi dengan menggunakan *STA*, *FT-IR*, *XRD*, *BET* dan *SEM*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

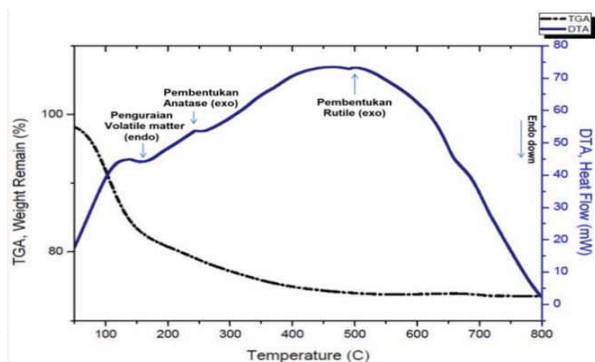
Pengamatan visual *gel* yang dikeringkan pada kondisi ambien dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. *Xerogel* TiO₂ hasil sol-gel.

Xerogel yang terbentuk terlihat jernih dan transparan yang menandakan bahwa jaringan TiO₂ terbentuk dari partikel terlarut bukan partikel yang mengendap/presipitat. Hal ini membuat *xerogel* hasil sintesis akan memiliki ukuran kristalinitas dalam kisaran nanometer. *Xerogel* TiO₂ akan memiliki kepadatan yang tinggi setelah penguapan pelarut *gel* TiO₂ dengan kondisi ambien.

Pada Gambar 2 diperlihatkan grafik hasil uji *STA* pada *xerogel* TiO₂. Pada kisaran suhu 50 sampai 800°C. Puncak endotermik ini ditunjukkan pada suhu 175°C. Adanya puncak endotermik tersebut mengindikasikan bahwa pada suhu tersebut terjadi penguapan dan dekomposisi *volatile matter*. Selanjutnya puncak eksotermik muncul pada suhu 260°C yang dapat dikatakan pada suhu tersebut fasa *amorf* mulai bertransformasi menjadi fasa *anatase*.

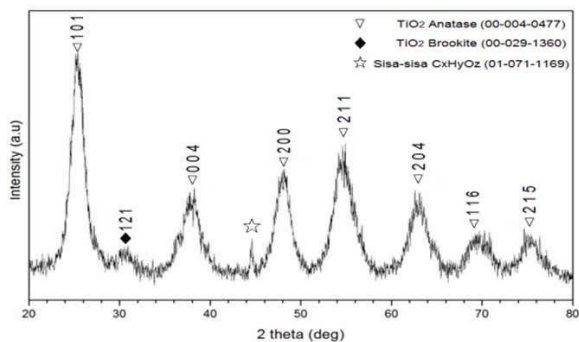


Gambar 2. Hasil pengujian STA xerogel TiO₂.

Hasil uji STA ini konsisten dengan hasil yang dilakukan oleh Sun, dkk. [22]. Selanjutnya pada suhu sekitar 500 °C muncul puncak eksotermik yang cukup kecil, yang dapat dikatakan menandakan terjadinya perubahan fasa TiO₂ fasa *anatase* menjadi *rutile* yang bersifat stabil.

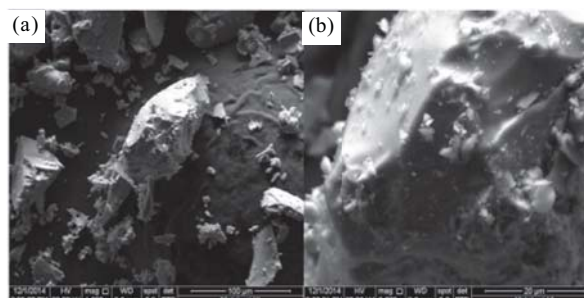
Dari kurva termogravimetri/TG pada gambar yang sama, dapat dilihat bahwa pengurangan sampel sebagai fungsi dari suhu yang mana pada sampel terjadi pengurangan massa sekitar 20% ketika dipanaskan sampai suhu 500 °C dan kemudian relatif stabil seterusnya sampai suhu 800 °C. Sehingga TiO₂ tersebut tidak lagi bertransformasi fasa pada rentang suhu 500 °C sampai 800 °C.

Pada Gambar 3 terlihat hasil pengujian XRD terhadap TiO₂ xerogel yang telah dikalsinasi pada suhu 300 °C selama *rising-time* 1,5 jam dan *holding-time* 0,5 jam. Pola difraksi sinar-X diolah dengan menggunakan perangkat lunak *X'pert High Score Plus* sebagaimana terpasang pada alat uji XRD yang digunakan, ternyata mendapatkan pola difraksi TiO₂ *anatase* (JCPDS: 00-004-0477) yang dominan dengan ukuran kristalit sebesar 13,53 nm. Terdapat pula puncak senyawa lain yakni TiO₂ *brookite*, dan sisa-sisa dekomposisi gugus butoksida/C_xH_yO_z (01-071-1169). Senyawa TiO₂ *brookite* (00-029-1360) muncul karena pemakaian suasana asam (pH=3) selama proses *sol-gel* [23]. Untuk pengujian BET pada TiO₂ xerogel didapatkan luas permukaan sebesar 148.04 m²/g.



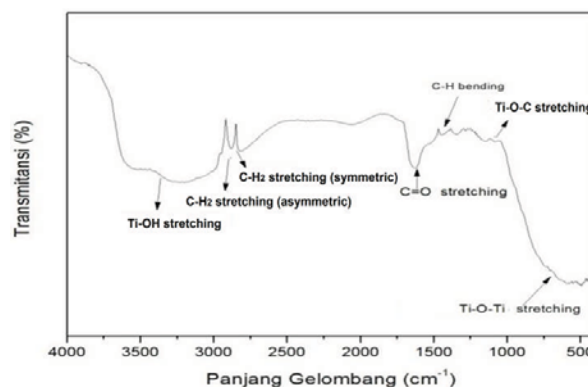
Gambar 3. Hasil pengujian XRD xerogel TiO₂.

Gambar 4 adalah hasil pengujian dengan menggunakan SEM yang mana terlihat adanya partikel-partikel yang tidak beraturan dengan bentuk dan ukuran yang berbeda-beda. Hal ini disebabkan karena pengaruh dari kalsinasi yang diberikan pada suhu 300 °C dimana suhu tersebut memberikan efek terhadap proses difusi yang terjadi pada atom akan semakin besar sehingga partikel akan cenderung membentuk aglomerasi yang besar.



Gambar 4. Hasil FE-SEM Xerogel TiO₂ perbesaran (a). 1000X dan (b). 5000X.

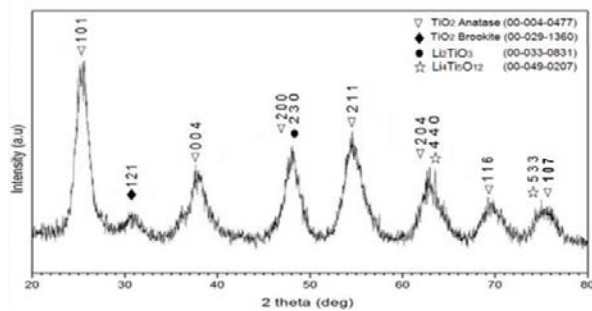
Hasil pengujian FT-IR xerogel TiO₂ ditampilkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Hasil pengujian FT-IR Xerogel TiO₂.

Pada Gambar 5 terlihat adanya puncak-puncak pengotor dari alkoksida seperti C-H₂ *stretching* pada panjang gelombang 2930 cm⁻¹ (C-H₂ mode *stretching asymmetric*) dan pada 2867 cm⁻¹ (C-H₂ mode *stretching symmetric*) [24]. Untuk C-H *bending* pada panjang gelombang 1446,6 cm⁻¹, C=O *stretch* pada panjang gelombang 1631,74 cm⁻¹. Untuk puncak yang mengandung ikatan Ti-OH terdapat pada panjang gelombang 3400-3600 cm⁻¹ [25]. Ikatan ini terbentuk dari proses kondensasi selama proses *geling* berlangsung. Sementara, ikatan pada 1080 cm⁻¹ berasal dari ikatan vibrasi Ti-O-C (*bridging vibrations*) gugus alkoksida. [24] Untuk ikatan Ti-O-Ti terdapat pada panjang gelombang 668,3 cm⁻¹ [26].

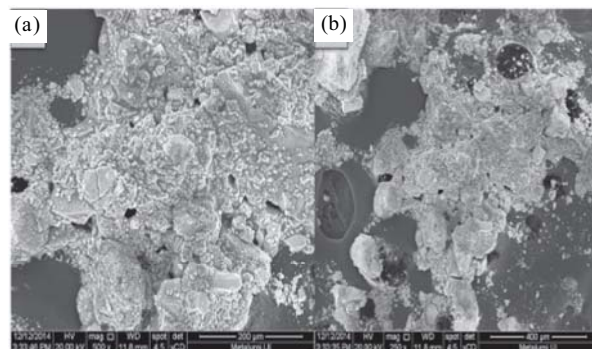
Selanjutnya, pada Gambar 6 diperlihatkan hasil pengujian XRD terhadap hasil dari pencampuran TiO₂ *anatase* dengan Li₂CO₃ dalam asam nitrat 1M yang diproses hidrotermal pada 120 °C selama 15 jam.



Gambar 6. Hasil pengujian XRD TiO₂ setelah hidrotermal.

Pola difraksi menunjukkan bahwa terdapat 4 senyawa yaitu TiO₂ anatase, TiO₂ brookite, Li₂TiO₃ dan Li₄Ti₅O₁₂, sedangkan puncak sisa-sisa senyawa sisa-sisa dekomposisi gugus butoksida (C_xH_yO_z) sudah tidak ada. Puncak kedua senyawa Li₂TiO₃ dan Li₄Ti₅O₁₂ muncul terdeteksi oleh perangkat lunak X'pert HighScore Plus dengan nilai kecocokan (*match*) yang rendah, yang mengindikasikan mulai terbentuknya benih-benih kristal kedua senyawa tersebut. Puncak untuk senyawa Li₂CO₃ tidak terdeteksi karena lithium karbonat ditambahkan ke dalam campuran TiO₂ anatase dalam bentuk larutan dalam asam nitrat. TiO₂ anatase merupakan senyawa yang mempunyai intensitas yang paling tinggi pada sampel tersebut dengan ukuran kristalit sebesar 16,20 nm.

Pada Gambar 7 diperlihatkan hasil SEM pada butiran partikel hasil proses hidrotermal.

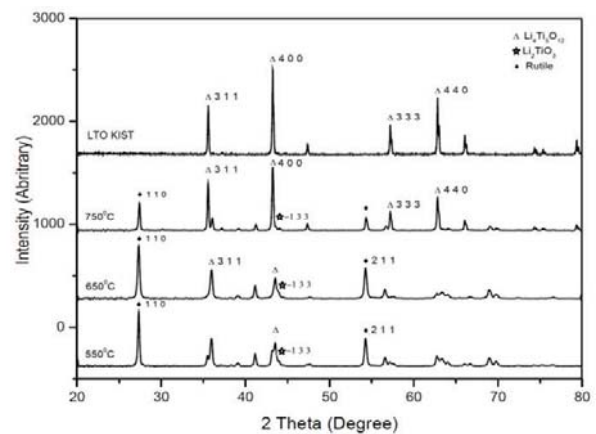


Gambar 7. Hasil SEM TiO₂ pasca hidrotermal perbesaran (a). 500X dan (b). perbesaran 250X.

Terlihat struktur morfologi dari sampel yang menunjukkan struktur morfologi yang tidak seragam dan beraglomerasi. Aglomerasi ini disebabkan karena adanya tegangan permukaan ketika proses hidrotermal dilakukan sehingga penggumpalan partikel tidak dapat dihindarkan.

Pada Gambar 8 diperlihatkan hasil uji XRD dari sampel hasil sintering pada suhu 550 °C, 650 °C dan 750 °C serta sampel Li₄Ti₅O₁₂ pembandingan yang diperoleh dari Korean Institute of Science and Technology (KIST).

Dari Gambar 8 tersebut terlihat adanya 3 senyawa pada sampel hasil sintering pada suhu 550 °C, 650 °C dan 750 °C yaitu Li₄Ti₅O₁₂, Li₂TiO₃ dan TiO₂ rutile serta tidak nampak adanya senyawa TiO₂ anatase. Dengan



Gambar 8. Hasil pengujian XRD LTO hasil sintering dan pembandingan dari KIST.

meningkatnya suhu sintering sampai suhu 750 °C, terlihat bahwa intensitas puncak senyawa lithium titanat (Li₄Ti₅O₁₂) meningkat sedangkan intensitas puncak senyawa rutile pada 2θ di 27,4° menurun dibandingkan dengan hasil sintering pada suhu 550 °C dan 650 °C, yang mengindikasikan bahwa reaksi pembentukan lithium titanat (Li₄Ti₅O₁₂) semakin meningkat.

Diperolehnya TiO₂ rutile pada sampel disebabkan karena suhu sintering yang diberikan pada masing-masing sampel dibawah 800 °C. D.H Yoon [27] menjelaskan bahwa suhu sintering yang optimal untuk mendapatkan fasa Li₄Ti₅O₁₂ adalah 800 °C karena bila suhu sintering yang digunakan dibawah 800 °C maka akan menghasilkan TiO₂ rutile dan apabila suhu sintering diatas 800 °C maka akan menyebabkan ukuran partikel semakin meningkat akibat terjadinya grain growth pada senyawa Li₄Ti₅O₁₂. Keberadaan dari TiO₂ rutile yang terdapat pada sampel akan berpengaruh terhadap performa elektrokimia dari senyawa Li₄Ti₅O₁₂ apabila diaplikasi sebagai bahan anoda baterai Li-ion dan terjadi pengurangan charge capacity akibat dari adanya TiO₂ rutile tersebut karena akan mengganggu proses pergerakan ion Li⁺ pada proses charge dan discharge baterai lithium ion [28].

Keberadaan TiO₂ rutile ini kemungkinan disebabkan karena tidak bereaksinya semua bahan yang dicampurkan selama proses hidrotermal dimana setelah dilakukan proses pencampuran TiO₂ anatase dengan Li₂CO₃ pada suhu 120 °C selama 15 jam. Hal ini diindikasikan dengan adanya senyawa Li₂TiO₃. Keberadaan senyawa Li₂TiO₃ yang memiliki rasio molar Li/Ti yang lebih besar dibanding Li₄Ti₅O₁₂, menunjukkan tidak semua ion Li⁺ yang dicampurkan bereaksi secara merata dengan TiO₂ anatase sehingga justru membentuk Li₂TiO₃ dan sisa TiO₂ anatase yang tidak bereaksi akan bertransformasi menjadi TiO₂ rutile [29].

Senyawa Li₂TiO₃ ini juga biasanya menjadi pengotor pada proses pembuatan senyawa Li₄Ti₅O₁₂. Untuk mendapatkan dengan single phase Li₄Ti₅O₁₂ tanpa adanya pengotor seperti Li₂TiO₃ adalah sangat sulit,

karena pengotor seperti Li_2TiO_3 yang terdapat pada sampel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mempunyai struktur kristal yang berbentuk lapisan (*layer*) dan memiliki jarak interplanar (*interplanar distance*) antara senyawa Li_2TiO_3 (022) dan senyawa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) yang sangat dekat yaitu 4,80 Å dan 4,84 Å [1].

Tabel 1 menampilkan ukuran kristalit rata-rata yang dihasilkan ukuran besar kristalit melalui pengukuran besarnya pelebaran atau *broadening* pada setengah puncak maksimum (*FWHM*) dari puncak-puncak utama difraktogram. Pengukuran dilakukan dengan bantuan perangkat lunak *X'Pert HighScore* yang terdapat pada instrumen *XRD* dari masing-masing sampel hasil *sintering* dan dihitung menggunakan persamaan *Scherrer* dengan memakai metode *fit-size* dari *Williamson-Hall* [30].

Nilai *FWHM* diperoleh dari pengolahan kurva difraktogram dengan pencarian puncak (*search peak*) dengan *minimum significance* 15,0 dan langsung didapatkan daftar puncak (*peak list*) sebanyak sembilan puncak utama tanpa penghalusan *Rietveld*.

Perhitungan diameter kristalit menggunakan persamaan *Scherrer* :

$$t = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \dots\dots\dots (1)$$

Dimana:

- t = Diameter kristalit (nm)
- k = Konstanta *Scherrer* (0,89)
- λ = Panjang gelombang sinar-X (0,15406 nm)
- B = Pelebaran/*FWHM*(rad)
- θ = Sudut puncak difraksi

Sedangkan B (pelebaran) adalah terdiri dari komponen pelebaran akibat kristalit (B_r) dan pelebaran akibat instrumen (B_{inst}). Dengan menggunakan model Gaussian:

$$B^2 = B_r^2 + B_{inst}^2 \dots\dots\dots (2)$$

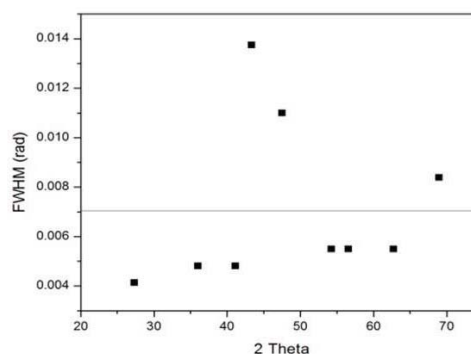
Dimana:

- B_r = Pelebaran kristalit
- B_{inst} = Pelebaran instrumen (0,00107 rad)

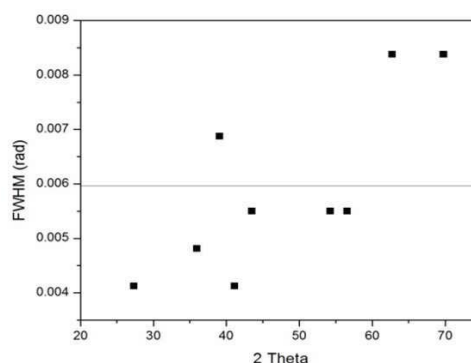
Komponen pelebaran kristalit (B_r) terdiri dari pelebaran akibat diameter kristalit (B_{size}) dan akibat strain (B_{strain}) yang dapat diketahui dari plot *FWHM* terhadap sudut puncak difraksi 2θ. Apabila pola plot dari *FWHM* membentuk kemiringan/slop tertentu dengan 2θ maka dipakai model *fit size and strain*, sedangkan sebaliknya bila membentuk pola acak dan tidak memiliki slop tertentu maka dipakai model *fit size* saja.

Pada Gambar 9, Gambar 10 dan Gambar 11 ditampilkan plot antara *FWHM* dengan sudut difraksi 2θ untuk sampel hasil *sintering* suhu 550 °C, 650 °C dan 750 °C.

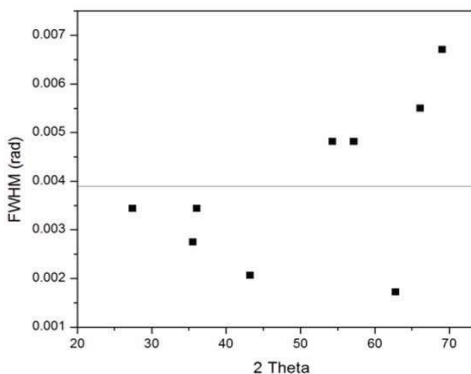
Dari Gambar 9, Gambar 10 dan Gambar 11 tersebut dapat dinyatakan bahwa plot dari ketiga sampel tersebut



Gambar 9. Plot antara *FWHM* (rad) dengan sudut difraksi 2θ dari sampel hasil *sintering* suhu 550 °C.



Gambar 10. Plot antara *FWHM* (rad) dengan sudut difraksi 2θ dari sampel hasil *sintering* suhu 650 °C.



Gambar 11. Plot antara *FWHM* (rad) dengan sudut difraksi 2θ dari sampel hasil *sintering* suhu 750 °C.

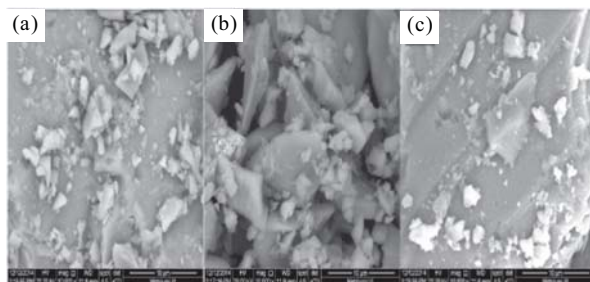
tidak membentuk *slop* tertentu sehingga dipakai model *fit size* untuk menghitung diameter rata-rata kristalit dengan hasil sebagaimana ditampilkan pada Tabel 1.

Jadi ukuran kristalit dari masing-masing sampel meningkat seiring dengan peningkatan suhu *sintering*.

Tabel 1. Ukuran kristalit padatan hasil *sintering*.

| Suhu <i>sintering</i> (°C) | Ukuran kristalit rata-rata (nm) |
|----------------------------|---------------------------------|
| 550 | 23,45 |
| 650 | 27,70 |
| 750 | 52,06 |

Selanjutnya, pada Gambar 12 diperlihatkan hasil SEM sampel hasil sintering pada suhu 550 °C, 650 °C, dan 750 °C (c) dengan perbesaran 10.000X.



Gambar 12. Hasil SEM LTO perbesaran 10.000X hasil sintering suhu (a). 550 °C, (b). 650 °C, dan (c). 75 °C

Berdasarkan hasil pengujian SEM pada masing-masing variasi suhu sintering sebesar 550 °C, 650 °C dan 750 °C tidak menunjukkan adanya perbedaan yang mana ketiga sampel mempunyai bentuk morfologi berupa gumpalan/aglomerasi dan tidak beraturan. Hal ini disebabkan karena ikatan butiran dan pertumbuhan partikel pada saat proses hidrotermal maupun sintering.

Pada Tabel 2 diperlihatkan hasil pengujian luas permukaan BET pada sampel hasil sintering pada suhu 550 °C, 650 °C dan 750 °C.

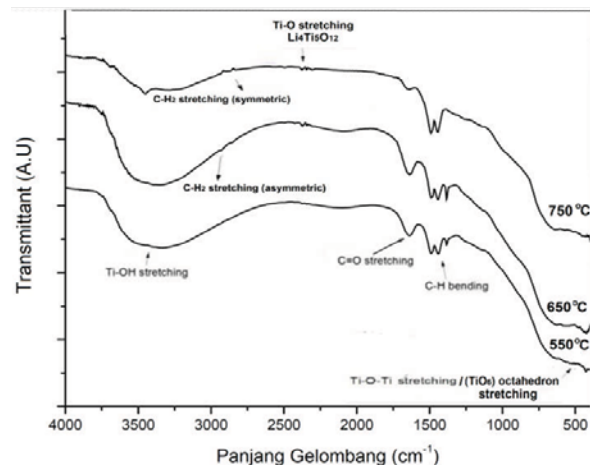
Tabel 2. Hasil pengujian BET sampel hasil sintering.

| Suhu (°C) | Luas permukaan (m ² /g) |
|-----------|------------------------------------|
| 550 | 6,65 |
| 650 | 1,91 |
| 750 | 0,01 |

Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa luas permukaan yang besar didapatkan pada variasi suhu 550 °C yaitu 6,65 m²/g dan untuk suhu 650 °C sebesar 1,91 m²/g, sedangkan untuk suhu 750 °C hasilnya tidak terdeteksi. Luas permukaan yang dihasilkan ini bisa dikatakan belum cukup besar dan harus ditingkatkan pada penelitian selanjutnya, sekalipun sudah dipakai bahan awal berupa TiO₂ hasil proses sol-gel dengan luas permukaan sebesar 148,04 m²/g. Hal ini mungkin disebabkan belum optimalnya proses hidrotermal dan pencampuran TiO₂ anatase dengan sumber ion Li⁺ melalui metode impregnasi Li₂CO₃ dalam larutan HNO₃.

Hasil pengujian FT-IR sampel hasil sintering pada suhu 550 °C, 650 °C dan 750 °C ditampilkan pada Gambar 13.

Dengan membandingkan Gambar 10 dengan Gambar 5, maka dapat diketahui efek sintering pada sampel. Efek proses sintering dari pengujian FT-IR menunjukkan beberapa gugus seperti C=O, -CH₃, Ti-OH, Ti-O-Ti masih dijumpai dengan intensitas yang menurun di setiap kenaikan suhu sintering. Gugus lain seperti -CH₂ hampir tidak ditemui kembali setelah dilakukan proses pemanasan pada suhu diatas 550 °C karena proses degradasi gugus tersebut pada suhu tinggi. Sedangkan



Gambar 13. Spektra hasil uji FT-IR Sampel LTO hasil sintering pada suhu 550 °C, 650 °C dan 750 °C.

gugus Ti-OC mengalami penurunan intensitas yang signifikan sebagai hasil dari reaksi pembakaran Ti-OC dengan oksigen sehingga atom C yang berikatan akan berurai dan ikatan Ti-O sisa kemungkinan akan membentuk ikatan TiO₂ yang stabil.

Sebagaimana terlihat dari Gambar 10, terlihat munculnya spektrum di sekitar panjang gelombang 2300 cm⁻¹, dimana spektrum tersebut semakin kuat dengan meningkatnya suhu sintering. Proses selama sintering yakni sumber Li⁺ bereaksi dengan TiO₂ dapat dijelaskan sebagai migrasi dari ion lithium menuju nano-struktur TiO₂ untuk membentuk LTO (Li₄Ti₅O₁₂) dan proses tersebut semakin meningkat dengan naiknya suhu sintering pada kisaran 550 °C sampai 750 °C. Hasil ini memperkuat dengan difraktogram dari uji XRD. Sebagaimana dilaporkan oleh Yan, H et al. [26], senyawa Li₄Ti₅O₁₂ memiliki dua puncak absorpsi pada panjang gelombang 2359,7 cm⁻¹ dan 668,3 cm⁻¹, yang berasal dari vibrasi stretching ikatan Ti-O dan MO₆ (TiO₆) oktahedron.

Hasil pengujian FT-IR dari produk hasil sintering menunjukkan semua spektrum yang berasal dari gugus-gugus hidroksil dari Ti-OH dan air serta alkohol, ikatan C-H₂ stretching asimetric dan ikatan C-H₂ stretching simetrik dari alkoksida menurun intensitasnya dan hampir menghilang pada suhu sintering 750 °C. Spektrum lainnya, seperti puncak-puncak disekitar 1750 - 1735 cm⁻¹ dari ikatan C=O bonds, dan puncak disekitar 1343 cm⁻¹ dari ikatan C-H bending dari gugus CH₃ dan beberapa puncak pada 1132, 1117, dan 1022 cm⁻¹ dari ikatan Ti-O-C juga menurun dengan peningkatan suhu sintering. Penurunan intensitas puncak-puncak itu tentunya disebabkan oleh terdekomposisinya gugus-gugus terkait akibat naiknya suhu.

Dari hasil pengujian sampel-sampel tersebut dapat dinyatakan bahwa uji FT-IR dapat mendeteksi keberadaan ikatan-ikatan yang merupakan ciri dari senyawa LTO, sehingga pengujian ini dapat mendukung

hasil pengujian karakterisasi LTO lainnya, seperti pengujian XRD.

KESIMPULAN

Dari hasil percobaan, dapat diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Senyawa *lithium* titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) dapat disintesis dengan menggunakan metode hidrotermal dari campuran TiO_2 anatase yang dipreparasi memakai metode *sol-gel* dengan *lithium* karbonat (Li_2CO_3), dengan kondisi optimum yakni pada suhu *sintering* 750 °C.
2. Dari pengujian XRD terlihat bahwa pada suhu 550 °C sudah terbentuk senyawa *lithium* titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Selanjutnya, pada rentang suhu *sintering* sampai 750 °C semakin tinggi suhu *sintering*, proporsi senyawa *lithium* titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) semakin meningkat dan senyawa TiO_2 rutil semakin menurun, yang mengindikasikan reaksi pembentukan *lithium* titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) semakin meningkat.
3. Ukuran kristalit yang diperoleh dari padatan hasil *sintering* semuanya dalam kisaran di bawah 100 nm.
4. Dari hasil pengujian FT-IR ternyata dapat terdeteksi adanya senyawa *lithium* titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) yang semakin meningkat dengan peningkatan suhu *sintering* dalam kisaran 550 °C sampai 750 °C.
5. Proses hidrotermal dengan impregnasi larutan ini belum dapat membantu menghasilkan senyawa *lithium* titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) dengan luas permukaan yang besar dan kemurnian yang tinggi dan masih perlu ditingkatkan dalam proses pencampuran (*mixing*) bahan baku dan metode impregnasi Li_2CO_3 dalam larutan HNO_3 masih perlu pengkajian lebih lanjut.
6. Pada proses preparasi TiO_2 anatase sebagai bahan baku proses hidrotermal, proses kalsinasi terhadap xerogel TiO_2 pada suhu 300 °C selama 2 jam, telah mampu menghasilkan senyawa TiO_2 anatase dengan luas permukaan sebesar 148,04 m²/g dengan kandungan pengotor yang minimal.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada DRPM (Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat) Universitas Indonesia yang telah mendanai penelitian ini melalui Hibah Riset Klaster tahun 2015 dengan nomor kontrak: 1869/UN2.R12/HKP.05.00/2015 serta Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju, BATAN, Puspiptek Serpong atas segala dukungan bagi terselenggaranya penelitian ini.

DAFTARACUAN

- [1]. R. Wen. "Nanostructured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material for Lithium Ion Batteries." M.Sc Thesis,

Faculty of Science, The University of New South Wales, 2012.

- [2]. B. Li, F. Ning, Y. He, H. Du, Q. Yang, F. Kang, and C. Hsu. "Synthesis and Characterization of Long Life $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Composite Using Amorphous TiO_2 Nanoparticles." *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 6, pp. 3210 -3223, Aug. 2011.
- [3]. C. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, D. Wang, D. He, and Y. Xia. " $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a modified citric acid sol-gel method for lithium-ion battery." *Journal of Power Sources*, vol. 236, pp. 118-125, Jan. 2013.
- [4]. T. Yuan, R. Cai, R. Ran, Y. Zhou, Z. Shao, P. Gu, and Z. Shao. "A mechanism study of synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from TiO_2 anatase." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 505, no. 1, pp. 367-373, Aug. 2010.
- [5]. J.-W. Shin, C.-H. Hong, and D.-H. Yoon. "Effects of TiO_2 Starting Materials on the Solid-State Formation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$." *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 6, pp. 1894-1900, Jun. 2012.
- [6]. S. Han, J. H. Ryu, J. Jeong, and D. Yoon. "Solid-state synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high power lithium ion battery applications." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 570, pp. 144-149, Mar. 2013.
- [7]. Y.J. Gu, Z. Guo, and H.Q. Liu. "Structure and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with Li excess as an anode electrode material for Li-ion batteries." *Electrochimica Acta*, vol. 123, pp. 576-581, Jan. 2014.
- [8]. W. Liu, D. Shao, G. Luo, Q. Gao, G. Yan, J. He, D. Chen, X. Yu, and Y. Fang. "Mesoporous Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanoparticles for High Rate Lithium-ion Battery Anodes." *Electrochimica Acta*, vol. 133, pp. 578-582, Jul. 2014.
- [9]. H. Yan, Z. Zhu, D. Zhang, and W. Li. "A new hydrothermal synthesis of spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion secondary batteries." *Journal of Power Sources*, vol. 219, pp. 45-51, Jul. 2012.
- [10]. X. Guo, C. Wang, and M. Chen. "A novel non-organic hydrothermal/hydrolysis method for preparation of well-dispersed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$." *Materials Letters*, vol. 83, pp. 39-41, Jun. 2012.
- [11]. Z. Zhang, L. Cao, J. Huang, D. Wang, J. Wu, and Y. Cai. "Hydrothermal synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microsphere with high capacity as anode material for lithium ion batteries." *Ceramics International*, vol. 39, no. 3, pp. 2695-2698, Sep. 2013.
- [12]. Z. Zhang, L. Cao, J. Huang, D. Wang, Y. Meng, and Y. Cai. "Temperature effect on spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode materials for lithium ion batteries." *Electrochimica Acta*, vol. 88, pp. 443-446, Jan. 2013.
- [13]. S. Kim, S. Fang, Z. Zhang, J. Chen, L. Yang, J. E. Penner-Hahn, and A. Deb. "The electrochemical and local structural analysis of the mesoporous

- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode.” *Journal of Power Sources*, vol. 268, pp. 294-300, Dec. 2014.
- [14]. R. P. Maloney, H. J. Kim, and J. S. Sakamoto. “Lithium Titanate Aerogel for Advanced Lithium-Ion Batteries.” *Applied Material & Interfaces*, vol. 4, pp. 2318-2321, Apr. 2012.
- [15]. I. Bilecka and M. Niederberger. “New developments in the nonaqueous and/or non-hydrolytic sol-gel synthesis of inorganic nanoparticles.” *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 26, pp. 7717-7725, Nov. 2010.
- [16]. B. Priyono, A. H. Yuwono, B. Munir, A. Rahman, A. Maulana, and H. Abimanyu. “Synthesis of Highly-Ordered TiO_2 through CO_2 Supercritical Extraction for Dye-Sensitized Solar Cell Application.” *Advanced Materials Research*, vol. 789, pp. 28-32, Sep. 2013.
- [17]. D.-S. Seo, J.-K. Lee, and H. Kim. “Preparation of nanotube-shaped TiO_2 powder.” *Journal of Crystal Growth*, vol. 229, no. 1-4, pp. 428-432, Jul. 2001.
- [18]. E. Morgado, M. A. S. de Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo, and A. S. Araújo. “A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content.” *Solid State Sciences*, vol. 8, no. 8, pp. 888-900, Aug. 2006.
- [19]. G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, and L. M. Peng. “Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes.” *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 22, pp. 3702-3704, Sep. 2001.
- [20]. K. Byrappa and M. Yoshimura. *Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. 2001.
- [21]. J. Ortiz-Landeros, C. Gómez-Yáñez, R. López-Juárez, I. Dávalos-Velasco, and H. Pfeiffer. “Synthesis of advanced ceramics by hydrothermal crystallization and modified related methods.” *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 1, no. 3, pp. 204-220, Aug. 2012.
- [22]. A. H. Sun, P. J. Guo, Z. X. Li, Y. Li, and P. Cui. “Low temperature synthesis of anatase and rutile titania nanopowders by hydrolysis of TiCl_4 using ammonia gas.” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 481, pp. 605-609, Mar. 2009.
- [23]. Y. Hu, H. L. Tsai, and C. L. Huang. “Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles.” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, no. 5, pp. 691-696, Jun. 2003.
- [24]. D. C. L. Vasconcelos, V. C. Costa, E. H. M. Nunes, A. C. S. Sabioni, M. Gasparon, and W. L. Vasconcelos. “Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel.” *Materials Sciences and Applications*, vol. 02, no. 10, pp. 1375-1382, Mar. 2011.
- [25]. A. Verma, S. B. Samanta, a. K. Bakhshi, and S. a. Agnihotry. “Effect of stabilizer on structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived spin coated TiO_2 films.” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 88, no. 1, pp. 47-64, Jan. 2005.
- [26]. H. Yan, Z. Zhu, D. Zhang, W. Li, and Qilu. “A new hydrothermal synthesis of spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion secondary batteries.” *Journal of Power Sources*, vol. 219, pp. 45-51, Jul. 2012.
- [27]. J. W. W. Shin, C. H. H. Hong, and D. H. H. Yoon. “Effects of TiO_2 Starting Materials on the Solid-State Formation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 6, pp. 1894-1900, Jun. 2012.
- [28]. S. W. Han, J. W. Shin, and D. H. Yoon. “Synthesis of pure nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powder via solid-state reaction using very fine grinding media.” *Ceramics International*, vol. 38, no. 8, pp. 6963-6968, May. 2012.
- [29]. C. H. Hong, A. Noviyanto, J. H. Ryu, J. Kim, and D. H. Yoon. “Effects of the starting materials and mechanochemical activation on the properties of solid-state reacted $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion batteries.” *Ceramics International*, vol. 38, no. 1, pp. 301-310, Jan. 2012.
- [30]. S. Speakman. “Estimating Crystallite Size Using XRD.” *MIT Center for Materials Science and Engineering*, 2015. [Online]. Available: <http://prism.mit.edu/xray/>. [Accessed: 19-May-2015].