

SINTESIS Li_2TiO_3 SEBAGAI BAHAN ANODA BATERAI Li-ION DENGAN METODE REAKSI PADATAN

Jadigia Ginting, Evi Yulianti dan Sudaryanto

Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju-Badan Tenaga Nuklir Nasional
Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, Banten, 15313
e-mail : jadigia.ginting@yahoo.com

Diterima: 11 Nopember 2013 Diperbaiki: 26 Maret 2014 Disetujui: 21 Mei 2014

ABSTRAK

SINTESIS Li_2TiO_3 SEBAGAI BAHAN ANODA UNTUK BATERAI Li-ION DENGAN METODE REAKSI PADATAN. Telah dilakukan sintesis lithium titanat (Li_2TiO_3) dengan metode reaksi padatan. Perbandingan komposisi $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ dipilih 0,80 dengan harapan membentuk senyawa γ - Li_2TiO_3 yang memiliki konduktivitas elektrik yang tinggi dan bahan prekursor yang digunakan adalah Li_2CO_3 . Hasil pengamatan dengan *X-Ray Diffractometer (XRD)* mengindikasikan terbentuknya senyawa Li_2TiO_3 yang dicirikan oleh kemunculan puncak pada sudut 18° dan 43° dengan intensitas puncak yang relatif sama dan mengindikasikan gabungan struktur monoklinik dan kubik. Hasil akhir proses sintesis masih menunjukkan adanya sisa Li_2CO_3 yang dapat dikonfirmasi dari data termograf *DTA* dan profil *XRD*. Adanya sisa bahan baku (Li_2CO_3) tersebut menunjukkan reaksi belum berjalan sempurna dan proses pemanasan lanjut hingga 1.100°C belum dapat menyempurnakan proses reaksi tersebut. Hasil akhir sintesis menunjukkan terbentuknya kristal Li_2TiO_3 dengan fasa gabungan antara monoklinik (β - Li_2TiO_3) dan kubik (γ - Li_2TiO_3).

Kata Kunci: Baterai lithium, Bahan anoda, Li_2CO_3 , TiO_2 , LTO

ABSTRACT

SYNTHESIS OF Li_2TiO_3 AS AN ANODE MATERIAL FOR Li-ION BATTERY WITH SOLID STATE REACTION. The synthesis of lithium titanate (Li_2TiO_3) with solid state reaction method has been done. The composition of $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ was 0.80 which is expected to form γ - Li_2TiO_3 phase which has a high electrical conductivity. Precursor materials used are Li_2CO_3 . The observation by *X-Ray Diffractometer (XRD)* indicates the formation of Li_2TiO_3 compounds which are indicated by the peak appearance at angle of 18° and 43° with relatively same high, show the existence of both monoclinic and cubic structure. The end result of the synthesis showed Li_2CO_3 residue which can be confirmed from the *DTA* thermograph and *XRD* profile. The existence of raw material (Li_2CO_3) shows that the reaction was not completely, and the heating up to $1,100^\circ\text{C}$ could not also be able to complete the reaction process. The final results showed the formation of crystals Li_2TiO_3 synthesis with a combination of monoclinic phase (β - Li_2TiO_3) and cubic (γ - Li_2TiO_3).

Keywords: Lithium battery, Anode material, Li_2CO_3 , TiO_2 , LTO

PENDAHULUAN

Akhir-akhir ini, mobil listrik banyak menarik perhatian, terutama dikaitkan dengan isu energi dan lingkungan [1]. Mobil listrik memanfaatkan energi listrik yang disimpan dalam sistem baterai. Selain itu, seiring dengan perkembangan perangkat elektronik penggunaan baterai juga tidak dapat dihindarkan, karena baterai

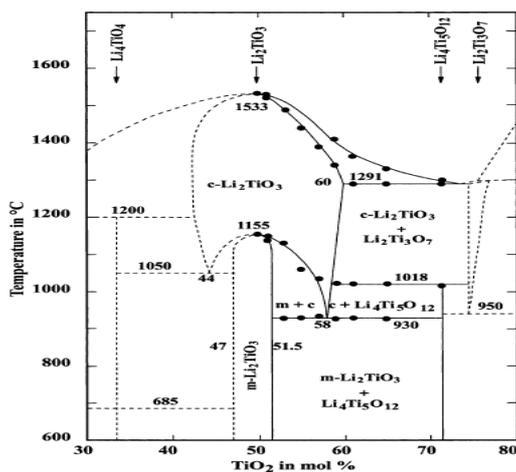
merupakan sumber energi yang paling efektif, sederhana, dapat dipindah tempatkan (*mobile*) dan murah [2].

Baterai lithium sekunder yang beredar di pasar saat ini disebut sebagai baterai Li-ion (*LIB/lithium ion battery*) yang terdiri dari karbon/grafit sebagai anoda, katoda dari *lithium-cobalt oxide*

(LiCoO_2), dan elektrolit garam organik *lithium hexafluorophosphate* (LiPF_6) yang larutkan pada campuran *ethylene carbonate* [3].

Kapasitas energi yang tersimpan dalam sebuah sistem baterai *lithium* tergantung pada banyak ion *lithium* yang dapat disimpan dalam struktur bahan elektrodanya yang dapat digerakan dalam proses *charging* (pengisian) dan *discharging* (pemakaian), karena jumlah arus elektron yang tersimpan dan tersalurkan sebanding dengan jumlah ion *lithium* yang bergerak[4]. Pada proses *charging*, bahan katoda akan terionisasi, menghasilkan ion *lithium* bermuatan positif dan bermigrasi ke dalam elektrolit menuju komponen anoda, sementara elektron yang diberikan akan bergerak melalui rangkaian luar menuju anoda. Ion *lithium* ini akan masuk ke dalam anoda melalui mekanisme interkalasi. Saat *discharging* akan terjadi aliran ion dan elektron dengan arah kebalikan dari proses *charging*.

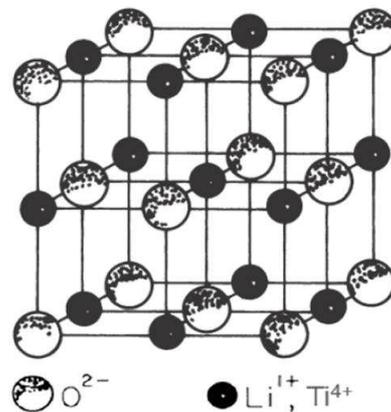
Bahan anoda yang digunakan dalam baterai *lithium* adalah grafit, karena memiliki kapasitas tinggi, namun juga memiliki keterbatasan yakni ketidakmampuan untuk *high rates discharge* dikarenakan grafit hanya memiliki ruang interkalasi satu dimensi. Kondisi *high rate* menimbulkan efek lithiasi yang akan menumbuhkan dendritik pada lapisan anoda sehingga rentan terjadinya hubungan pendek dalam baterai, yang berakibat eksplosif dari segi faktor keamanan. Untuk itu dikembangkan material lain yang memiliki beda tegangan yang cukup tinggi terhadap Li/Li^+ sehingga menjamin tidak terbentuknya fenomena lithiasi dalam permukaan elektroda. Salah satu kandidat yang diteliti adalah material LTO yang merupakan material keramik *lithium titanate* [5-8].



Gambar 1. Diagram fasa Li_2TiO_3 [9-11].

Telah dipelajari diagram fasa sistem biner $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ dan pergeseran stokiometri *lithium titanate* (Li_2TiO_3) selama transmudasi Li [9]. Sistem biner $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ telah dikarakterisasi berdasarkan empat struktur oksida Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dan $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ seperti ditunjukkan pada Gambar 1.

Li_2TiO_3 memiliki tiga fasa yakni α , β dan γ [10]. Fasa α - Li_2TiO_3 adalah metastabil dan mengalami transformasi menjadi fasa β bila dipanaskan diatas $300\text{ }^\circ\text{C}$. Pada suhu rendah fasa β adalah monoklinik dengan tipe struktur menyerupai Li_2SnO_3 . Fasa β - Li_2TiO_3 dapat diperoleh melalui reaksi dengan komposisi antar 47 hingga 52 %mol TiO_2 (Gambar 1). Fasa β juga dapat bertransformasi menjadi fasa γ (dari monoklinik ke kubik) pada suhu $1.155\text{ }^\circ\text{C}$. Struktur kristal fasa γ - Li_2TiO_3 terbentuk pada suhu tinggi dan menyerupai tipe NaCl [9,11]. Struktur kristal Li_2TiO_3 dapat diilustrasikan seperti pada Gambar 2. Struktur dan fasa kristal Li_2TiO_3 bergantung pada teknis sintesis dan perlakuannya.



Gambar 2. Struktur Kristal Li_2TiO_3 [9,11].

Sintesis Li_2TiO_3 dapat dilakukan dengan berbagai teknik [12]. Namun demikian secara umum Li_2TiO_3 dibuat dengan dua teknik yakni (1) berbasis reaksi padatan (*solid state reaction*) dan (2) berbasis reaksi kimia basah. Teknik berbasis reaksi padatan dilakukan dengan pencampuran oksida atau karbonat, baik secara manual atau dengan *high energy ball milling*. Sedangkan teknik kimia basah dilakukan dengan proses *sol-gel*, *hydrothermal*, ko-presipitasi dan *combustion*. Pemilihan teknis sintesis bergantung pada biaya dan jenis aplikasinya. Adapun kualitas hasil akhir tidak hanya bergantung pada teknik sintesis tetapi jenis prekursor awal yang digunakan. Di sisi lain ukuran partikel berpengaruh pada sifat bahan yang dihasilkan.

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis Li_2TiO_3 yang dipelajari dengan proses sintesis non-stokiometri $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2 < 1$ (0,80) dengan metode reaksi padatan menggunakan prekursor Li_2CO_3 . Perbandingan komposisi $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ dipilih 0,80 dengan harapan membentuk fasa γ - Li_2TiO_3 yang memiliki konduktivitas elektrik yang tinggi [13].

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Peralatan

Serbuk Li_2CO_3 , serbuk TiO_2 , dan etanol dari diperoleh dari Merck dengan grade A.R (*Analytical Reagent*). Peralatan yang digunakan terdiri atas alat

kompaksi, *High Energy Ball Milling (HEM)*, *Simultaneous Thermal analysis (STA)*, *X-ray diffraction (XRD)* dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*

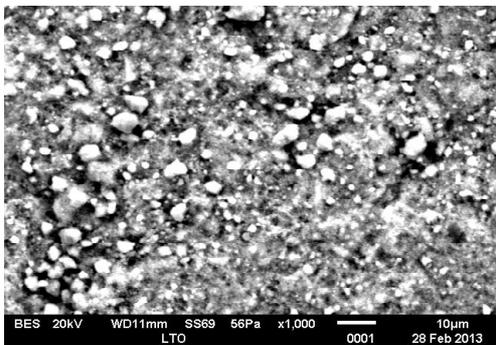
Cara Kerja

Serbuk Li_2CO_3 dan TiO_2 dengan perbandingan (0,8: 1) mol atau komposisi TiO_2 55 % mol dimasukkan ke dalam *vial HEM* dengan penambahan etanol, dimiling selama 4 jam, dengan kecepatan putaran 1000 rpm. Sampel kemudian di pra-kalsinasi dalam *furnace* selama 2 jam pada suhu 70 °C hingga 80 °C untuk menghilangkan sisa etanol. Sampel selanjutnya dikalsinasi pada suhu 700 °C selama 4 jam dalam *furnace* dengan atmosfer udara. Morfologi dan struktur serbuk dikarakterisasi dengan *SEM* dan *STA*.

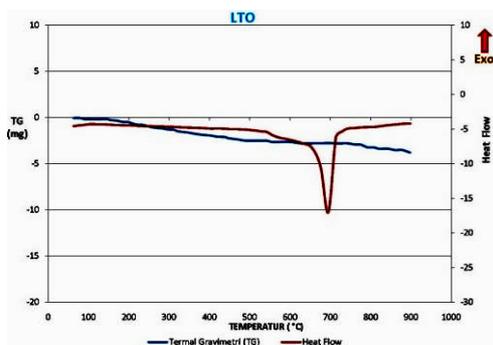
Serbuk yang telah dikalsinasi, segera dibuat pelet dengan tebal 2 mm dan diameter 10 mm dengan tekanan isotaktik sekitar 200 MPa. Sampel pelet berwarna putih selanjutnya *disintering* selama 6 jam pada suhu 1.100 °C. Hasil akhir diperoleh sampel pelet berwarna kehijauan. Struktur kristal pelet selanjutnya diidentifikasi dengan *XRD*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses *milling* bertujuan memperkecil ukuran serbuk dan menghomogenkan campuran bahan dasar yang direaksikan. Gambar 3 menunjukkan mikrogram *SEM* sampel hasil sintesis yang menunjukkan gambar ukuran butir serbuk $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ dengan ukuran butir



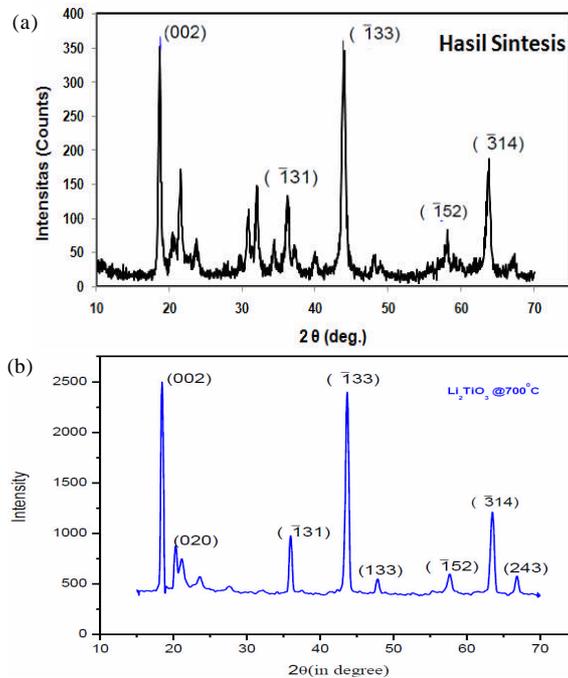
Gambar 3. Mikrogram *SEM* serbuk $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ dengan perbesaran 1.000X.



Gambar 4. Diffractogram/Termograf dari serbuk $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ setelah proses kalsinasi.

kurang dari 5µm. Dalam aplikasinya sebagai bahan aktif anoda, ukuran serbuk yang semakin kecil akan meningkatkan densitas material dan pada akhirnya dapat meningkatkan kapasitas penyimpanan daya (*power capacity*) [14], tetapi dalam proses sintesis homogenitas campuran bahan dasar menjadi penting. Dari Gambar 3 dapat diketahui bahwa antara Li_2CO_3 dan TiO_2 telah tercampur dan memiliki ukuran yang kecil untuk dapat dibuat pelet.

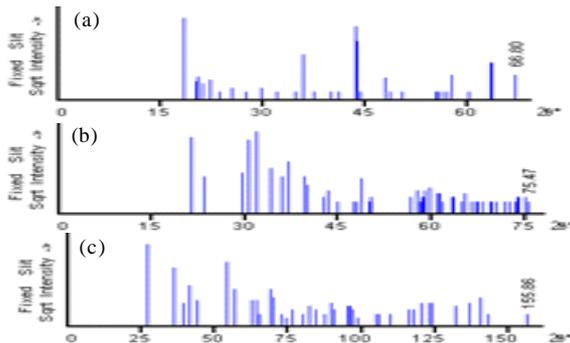
Termograf pada Gambar 4 menunjukkan puncak endotermis pada suhu 700 °C tanpa disertai dengan penurunan berat yang menunjukkan fenomena peleburan (*melting*). Titik lebur (*melting point*) Li_2CO_3 adalah 725 °C (998K) [15] maka puncak endotermis pada suhu sekitar 700 °C tersebut dapat diindikasikan sebagai peleburan Li_2CO_3 . Hal ini mengindikasikan bahwa masih terdapat sisa Li_2CO_3 pada sampel



Gambar 5. Pola puncak difraksi sinar-X dari Li_2TiO_3 hasil reaksi padatan pada penelitian ini (a) dan (b) oleh peneliti lainnya [12].

hasil reaksi. Untuk lebih menyempurnakan reaksi Li_2CO_3 dan TiO_2 perlu pemanasan di atas suhu peleburan tersebut. Maka pada penelitian ini dilakukan pemanasan lanjut (*sintering*) pada suhu 1.100 °C. Berdasarkan diagram fasa Li_2TiO_3 pada Gambar 1, pemanasan hingga 1.100 °C terhadap bahan ($\text{Li}_2\text{O} + \text{TiO}_2$) dengan komposisi TiO_2 sebesar 55% mol dapat diharapkan membentuk senyawa $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ atau Li_2TiO_3 berstruktur kubik.

Gambar 5(a) menunjukkan pola difraksi sinar-X dari sampel pelet Li_2TiO_3 hasil sintesis dengan reaksi padatan pada penelitian ini dan hasil sintesis oleh peneliti sebelumnya seperti ditunjukkan pada Gambar 5(b) [14]. Dari kedua gambar tersebut terlihat munculnya puncak difraksi dari sampel hasil sintesis



Gambar 6. Data JCPDS untuk (a). Li_2TiO_3 (b). Li_2CO_3 dan (c). Ti_2O_3 berfase *rutile*.

(Gambar 5(a)) yang selaras dengan profile puncak Li_2TiO_3 hasil sintesis oleh peneliti sebelumnya (Gambar (b)) dan ada kesesuaian dengan data JCPDS file no 33-0831. Profil XRD hasil sintesis pada penelitian ini, menunjukkan puncak utama pada sudut 2θ sekitar 18° , dan 43° , yang mengindikasikan keberadaan kristal Li_2TiO_3 berstruktur monoklinik ($\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$) dimana sudut 18° , dan 43° , masing-masing untuk nilai hkl (002), dan (133). Namun demikian, puncak-puncak tersebut juga dapat mengindikasikan keberadaan kristal Li_2TiO_3 berstruktur kubik ($\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$), karena profile XRD untuk Li_2TiO_3 berstruktur monoklinik dan kubik dibedakan oleh perbandingan tinggi puncak utama kesatu dan kedua. Fasa monoklinik menunjukkan puncak utama dengan intensitas tertinggi pada sudut 18° , kemudian pada 43° . Sedangkan fasa kubik puncak tertinggi muncul pada sudut 43° , kemudian 18° [13]. Profil XRD dari hasil sintesis pada penelitian ini menunjukkan intensitas puncak yang relatif sama pada sudut 18° dan 43° . Dari fenomena ini dapat diinterpretasikan bahwa sampel hasil sintesis tersebut memiliki fasa gabungan antara monoklinik dan kubik. Dengan kata lain fasa kubik yang diharapkan dari penelitian ini telah terbentuk tetapi masih tercampur dengan fasa monoklinik. Gambar 5(a) juga mengindikasikan adanya impuritas yang ditunjukkan pada kemunculan puncak asing, utamanya pada sudut 21° , 32° dan 34° .

Gambar 6 menunjukkan data JSPDS untuk Li_2TiO_3 (file no 00-033-0831), Li_2CO_3 (file no 00-022-1141) dan Ti_2O_3 berfase *rutile* (file no 00-021-1276). Dari Gambar 5(a) dan Gambar 6 dapat diketahui bahwa impuritas yang ada pada sampel hasil sintesis adalah Li_2CO_3 , hal ini sesuai dengan hasil pengukuran dengan DTA yang mengindikasikan adanya bahan prekursor Li_2CO_3 yang tersisa. Proses pemanasan lanjut hingga 1.100°C ternyata tidak dapat menyempurnakan proses reaksi. Hal ini menjadi tidak terbentuknya kristal Li_2TiO_3 berstruktur kubik atau $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ sebagaimana yang diharapkan. Homogenitas pencampuran Li_2CO_3 dan TiO_2 pada proses *milling* dan ukuran serbuk sebelum proses kalsinasi menjadi penting untuk dikaji lebih lanjut.

KESIMPULAN

Telah dapat disintesis Li_2TiO_3 dengan metode reaksi padatan menggunakan prekursor Li_2CO_3 dan TiO_2 . Hasil akhir proses sintesis masih menunjukkan adanya sisa Li_2CO_3 yang dapat dikonfirmasi dari data difraktogram *Differential Thermal Analysis (DTA)* dan profil *X-Ray Diffractometer (XRD)*. Adanya sisa bahan baku (Li_2CO_3) tersebut menunjukkan reaksi belum berjalan sempurna dan proses pemanasan lanjut hingga 1.100°C belum dapat menyempurnakan proses reaksi tersebut. Hasil akhir sintesis menunjukkan terbentuknya kristal Li_2TiO_3 dengan fasa gabungan antara monoklinik ($\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$) dan kubik ($\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$). Homogenitas pencampuran Li_2CO_3 dan TiO_2 pada proses *milling* dan ukuran serbuk sebelum proses kalsinasi menjadi penting untuk dikaji pada penelitian selanjutnya.

DAFTAR ACUAN

- [1] A. Perujo and B. Ciuffo, "The introduction of electric vehicles in the private fleet: Potential impact on the electric supply system and on the environment. A case study for the Province of Milan, Italy," *Energy Policy*, vol. 38, no. 8, pp. 4549-4561, Aug. 2010.
- [2] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, and M. Ouyang, "A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles," *J. Power Sources*, vol. 226, pp. 272-288, Mar. 2013.
- [3] C. A. C. Sequeira and D. M. F. Santos, "1 - Introduction to polymer electrolyte materials," in *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*, C. Sequeira and D. B. T.-P. E. Santos, Eds. Woodhead Publishing, 2010, pp. 3-61.
- [4] D. Berndt, "Electrochemical Energy Storage," in *Battery Technology Handbook*, 2nd ed., H. A. Kiehne, Ed. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc., 2003, p. 542.
- [5] A. Subhan, "Fabrikasi dan Karakterisasi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ untuk Bahan Anoda Baterai Lithium," Tesis University of Indonesia, 2011.
- [6] H.-G. Jung, M. W. Jang, J. Hassoun, Y.-K. Sun, and B. Scrosati, "A high-rate long-life $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}]\text{O}_4$ lithium-ion battery," *Nat Commun*, vol. 2, p. 516, Nov. 2011.
- [7] K. Zaghbi, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, and C. M. Julien, "Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 8, pp. 3949-3954, Apr. 2011.
- [8] S.-H. Yu, A. Pucci, T. Hertrich, M.-G. Willinger, S.-H. Baek, Y.-E. Sung, and N. Pinna, "Surfactant-free nonaqueous synthesis of lithium titanium oxide (LTO) nanostructures for lithium ion battery

- applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 3, pp. 806-810, 2011.
- [9] H. Kleykamp, “Phase equilibria in the Li–Ti–O system and physical properties of Li_2TiO_3 ,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 61-62, pp. 361-366, Nov. 2002.
- [10] J. C. Mikkelsen, “Pseudobinary Phase Relations of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 63, no. 5-6, pp. 331–335, 1980.
- [11] B. S. Sahu, “Development of Lithium Titanate Ceramic for the Test Blanket Module (TBM) in Fusion Reactor,” National Institute of Technology Rourkela, 2010.
- [12] B. K. Gupta, “Fabrication of Li_2TiO_3 pebble by studying the effect of binder content and sintering temperature on pellets,” National Institute of Technology Rourkela, 2011.
- [13] R. Padhy, N. Rao A., S.K.S. Parashar, K. Parashar, P. Chaudhuri, *Solid State Ionics*, vol. 256, pp. 29-37, 2014.
- [14] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 421-443, Jul. 2014.
- [15] V. Kaplan, E. Wachtel, and I. Lubomirsky, “Conditions of stability for $(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O})$ melts in air,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 11, pp. 1623-1627, Nov. 2011.