

## Studi Awal Substitusi $\text{TiO}_2$ Lokal pada Sintesis $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan Metode Metalurgi Serbuk

Slamet Priyono\*, dan Bambang Prihandoko

### Abstrak

Telah dilakukan substitusi  $\text{TiO}_2$  lokal pada sintesis  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dengan metode metalurgi serbuk.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  disintesis dengan mereaksikan bahan baku  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dengan  $\text{TiO}_2$ . Bahan baku  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  merupakan bahan impor teknis (Germany) sedangkan  $\text{TiO}_2$  merupakan bahan lokal yang diproduksi oleh balai besar keramik kementerian perindustrian. Bahan baku  $\text{TiO}_2$  lokal terlebih dahulu diuji dengan XRF untuk mengetahui komposisi kimia dan XRD untuk mengetahui komposisi fasa. Proses pembuatan dilakukan dengan mencampurkan serbuk-serbuk, milling selama 15 jam dan proses kalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ , dan  $800^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Hasil proses kalsinasi dikarakterisasi dengan XRD untuk mendapatkan fasa dan komposisinya. Pengukuran dengan XRF menunjukkan bahwa kandungan unsur paling dominan pada  $\text{TiO}_2$  lokal adalah Ti namun masih banyak kandungan pengotor seperti unsur Fe. Hasil analisa fasa menunjukkan bahan pada suhu  $400^\circ\text{C}$  terbentuk fasa  $\text{LiOH}$  dan dilithium titanate, pada suhu  $600^\circ\text{C}$  hanya fasa dilithium titanate dan pada suhu  $800^\circ\text{C}$  telah terbentuk fasa  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

**Kata Kunci:**  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{TiO}_2$  lokal, kalsinasi, komposisi kimia, dan komposisi fasa

### Pendahuluan

Baterai litium sekunder dipopulerkan sebagai sumber daya untuk perangkat listrik *portable* seperti telpon seluler, computer, maupun kamera, karena baterai ini memiliki sifat unggul seperti Tegangan operasi Tinggi, Kepadatan energi tinggi (baik gravimetri dan volumetri), Tidak ada memori effect, Tingkat self - discharge rendah (kurang dari 10 % per bulan), dan mampu beroperasi pada rentang temperatur yang luas[1-2]. Namun sistem-sistem baterai ini biasanya masih menggunakan elektrolit organik yang mudah terbakar. Banyak usaha telah dilakukan terus-menerus untuk meningkatkan kinerja Libs, Beberapa upaya untuk mengatasi elektrolit yang mudah terbakar adalah menggunakan elektrolit padat dalam sistem ini, serta menggunakan bahan elektroda terbaru seperti senyawa spinel termodifikasi (seperti  $\text{LiFePO}_4$  sebagai katoda dan  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sebagai anoda) dan memodifikasi *interface* antara elektroda/elektrolit dalam baterai ion lithium. Dalam penelitian ini akan difokuskan pada pengembangan material spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  untuk anoda baterai litium.[3]

Lithium titanat ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , disebut sebagai LTO dalam industri baterai) adalah bahan anoda yang baik untuk aplikasi baterai yang membutuhkan kemampuan daya dan *life cycle* yang panjang. Keunggulan LTO terletak pada *power density* dan stabilitas kimia, tetapi baterai berbasis LTO memiliki tegangan lebih rendah :  $2.5\text{V}$  vs  $\text{LiCoO}_2$  dan  $1.9\text{V}$  vs LFP[4-5] . Namun

demikian , tegangan operasi yang lebih rendah membawa keuntungan yang signifikan dalam hal keamanan. Baterai ini juga dapat diisi ulang dengan cepat. Data menunjukkan bahwa baterai tersebut dapat dengan aman dikenakan *rate* lebih tinggi dari 10C. Ini berarti baterai dapat di *charge* dalam waktu kurang dari 10 menit . Baterai berbasis LTO juga memiliki suhu operasi yang jangkauan lebih luas dan efisiensi pengisian ulang melebihi 98 % . Meskipun kepadatan energi lebih rendah dibandingkan dengan baterai ion lithium lain, tetapi masih lebih tinggi dari lead-acid (Aki) dan baterai NiCad.

Banyak aplikasi baterai lead-acid (Aki) dan baterai NiCad yang digunakan dalam generator. Perubahan *Volumetric* selama pengisian dan pengosongan sangat kecil dibandingkan dengan karbon sehingga memberikan *life cycle* lebih lama. Baterai berbasis LTO memberikan kinerja yang lebih baik pada suhu rendah dibandingkan dengan baterai berbasis karbon. Besarnya *life cycle* dan kemampuan tingkat tinggi dari baterai berbasis LTO juga membawa keuntungan unik dalam pengaplikasiannya[6]. Ketika jaringan listrik tersedia, baterai dapat diisi dan dikosongkan dengan cepat secara perlahan. Hal Ini akan menghemat sejumlah besar biaya dalam hal diesel untuk kendaraan listrik , kemampuan resapan membuat perbedaan besar dalam waktu mengisi ulang dibandingkan sel elektrokimia lainnya yakni 10 menit untuk baterai berbasis LTO dibandingkan dengan 8 jam untuk sel elektrokimia lainnya.

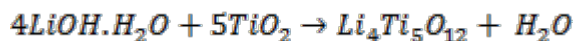
Toshiba telah memperkenalkan baterai berbasis LTO untuk aplikasi sepeda listrik. Baterai dalam aplikasi ini tidak membutuhkan kepadatan energi yang tinggi. Baterai Litium berbasis LTO akan menjadi teknologi yang cocok untuk aplikasi sepeda listrik. Selain itu penggunaan LTO untuk anoda memberikan pilihan bagi elektrolit baru berbasis *liquid*, yang membawa keuntungan dalam menekan biaya aplikasi.[7]

Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) yang dibuat dari material  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dengan  $\text{TiO}_2$ . Bahan baku  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  merupakan bahan baku teknis yang diimpor dari Jerman sedangkan  $\text{TiO}_2$  merupakan bahan baku buatan dalam negeri oleh Balai Keramik Kementerian Perindustrian dengan menggunakan metode metalurgi serbuk yaitu, mereaksikan beberapa oksida dalam bentuk serbuk dengan proses milling dan kalsinasi. Kemudian dilakukan analisa terhadap hasil pembentukan kristal yang terjadi pada LTO dari grafik pola XRD.

Penggunaan  $\text{TiO}_2$  buatan dalam negeri akan mempengaruhi proses sintesis material LTO yaitu pada temperatur kalsinasi, oleh karena itu penelitian ini akan difokuskan pada penentuan temperatur kalsinasi. Penentuan suhu kalsinasi didasarkan pada analisa fasa dan struktur Kristal dengan XRD.

### Metode Penelitian

Bahan  $\text{TiO}_2$  lokal merupakan bahan baku yang disintesis dari ilmenit sehingga terlebih dahulu dilakukan pengukuran komposisi unsur dengan XRF dan komposisi fasa dengan XRD. Metode yang digunakan dalam sintesis adalah metode *solid-state*. Langkah awal sintesis adalah penentuan komposisi bahan baku yang sesuai dengan persamaan stokiometri dibawah:



Langkah selanjutnya *mixing* atau pencampuran bahan dasar dengan cara mengaduk kedua bahan didalam beker glass agar ketiga bahan tersebut tercampur secara merata. proses milling dilakukan untuk mencampur bahan agar tercampur secara homogen. Selanjutnya proses milling dilakukan selama 15 jam dengan kecepatan 16 rpm. Setelah campuran selesai dimilling, dilakukan variasi suhu proses kalsinasi yaitu  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ , dan  $800^\circ\text{C}$  masing-masing ditahan selama 2 jam. Hasil proses kalsinasi dihaluskan dengan cara digerus dan ayak lolos 200mesh, kemudian diuji menggunakan instrumen XRD untuk

mengetahui struktur kristalnya dan kemungkinan fasa yang terbentuk. Instrumen XRD yang digunakan merk RIGAKU buatan Jepang. Identifikasi struktur kristal yang berupa fasa yang terbentuk serta prosentasenya, parameter kisi, volume sel unit, dan densitas kristal, dan ukuran kristalit menggunakan *software* PDXL yang *didesign* menyatu dengan instrumen XRD tersebut.

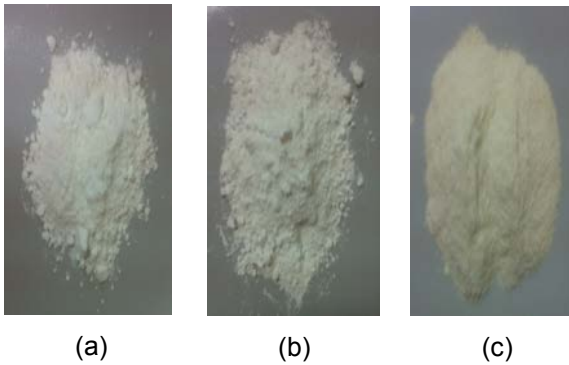
### Hasil dan diskusi

Tabel.1 menunjukkan hasil pengujian dengan XRF dari bahan baku  $\text{TiO}_2$  buatan balai keramik yang dilakukan selama tiga kali pengukuran untuk mengetahui komposisi unsur penyusun senyawa  $\text{TiO}_2$ . Melalui sampel yang diuji pada XRF, didapatkan unsur yang terkandung dalam  $\text{TiO}_2$  diantaranya adalah Titanium (Ti), Silikon (Si), Vanadium (V), Al (Aluminium), Fe (Ferro), Zirconium (Zr), Niobium (Nb) dan Nikel (Ni), dimana kandungan Titanium yang paling dominan dan mencapai angka 97 persen dibandingkan unsur-unsur lain yang komposisinya tidak sampai 1 persen.

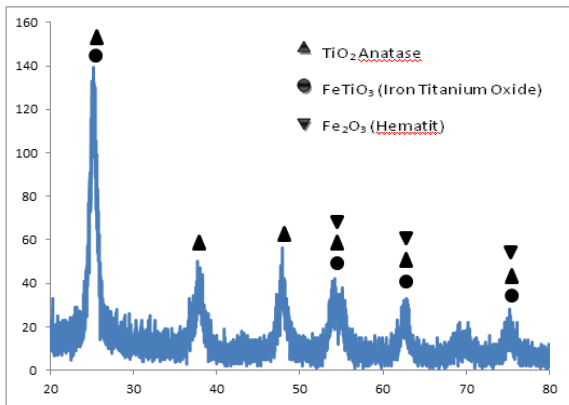
Tabel.1. Hasil Pengukuran Komposisi Unsur dalam Bahan  $\text{TiO}_2$  Lokal Menggunakan XRF

Unsur	Rata-Rata Pengukuran
Ti	97.98667
Si	0.516667
V	0.586667
Nb	0.42
Al	0.54
Fe	0.1
Zr	0.025
Ni	0.01

Gambar 1 menunjukkan photo serbuk  $\text{TiO}_2$  PA, Teknis dan local. Hasil XRF menunjukkan bahwa  $\text{TiO}_2$  buatan balai keramik mengandung unsur Fe sebesar 0,1% yang menyebabkan warna pada serbuk  $\text{TiO}_2$  berwarna kekuning-kuningan (Gambar 1.c), berbeda dengan warna serbuk  $\text{TiO}_2$  buatan luar negeri (PA maupun teknis) yang berwarna putih (Gambar 1.a dan 1.b) karena pada  $\text{TiO}_2$  buatan luar negeri baik PA dan teknis tidak terdapat unsur Fe di dalam  $\text{TiO}_2$  [8].



Gambar 1. Serbuk TiO<sub>2</sub> (a). PA, (b). Teknis, (c). Lokal (Balai Keramik)



Gambar 2. Grafik Pola XRD untuk bahan baku TiO<sub>2</sub> balai keramik

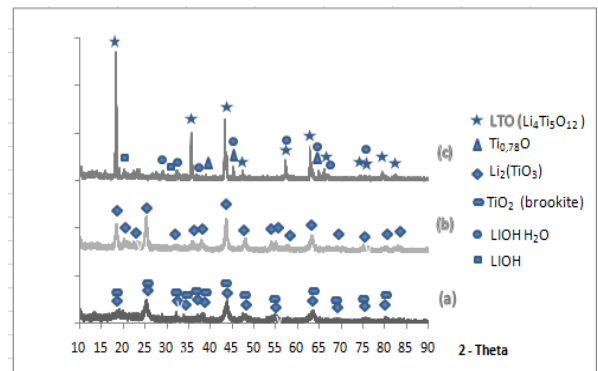
Tabel. 2. Analisa Fasa untuk komposisi TiO<sub>2</sub> Balai Keramik

Nama fasa	Kandungan (%)
Anatase (TiO <sub>2</sub> )	54
Iron Titanium Oxide/ ilmenite(FeTiO <sub>3</sub> )	33
Hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	13

Tabel 2 menunjukkan hasil pengujian dengan XRD dari bahan baku TiO<sub>2</sub> buatan balai keramik yang dilakukan untuk mengetahui komposisi fasa yang terdapat dalam senyawa TiO<sub>2</sub>. Berdasarkan Tabel 2 menunjukkan komposisi anatase sebesar 54%, Iron Titanium Oxide sebesar 33%, dan Hematite sebesar 13%. Kandungan Hematite yang terdeteksi dalam pengujian dengan XRD tidak terlalu berpengaruh pada warna serbuk TiO<sub>2</sub> karena persentasenya sedikit, sedangkan kandungan Iron Titanium Oxide memberikan pengaruh yang cukup signifikan pada perubahan warna untuk serbuk TiO<sub>2</sub> karena Persentasenya lumayan besar,

sehingga membuat warna dari serbuk TiO<sub>2</sub> putih kekuning-kuningan yang disebabkan oleh fasa Iron Titanium Oxide (ilmenite). Pada pengujian XRD didapatkan tiga bentuk kristal yang terbentuk dalam material TiO<sub>2</sub>, yaitu Anatase, syn, Iron Titanium Oxide, dan Hematite, syn.

Serbuk prekursor LTO yang dihasilkan dari pencampuran (mixing) LiOH.H<sub>2</sub>O dengan TiO<sub>2</sub> Lokal dilakukan dengan berbagai variasi suhu kalsinasi, dalam penelitian ini dilakukan kalsinasi pada suhu 400°, 600°, dan 800°C yang ditahan selama 2 jam dan dianalisa menggunakan XRD untuk mengidentifikasi perubahan struktur Kristal dan komposisi fasa pada sampel uji. Gambar 3 menunjukkan Grafik pola XRD dari prekursor Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> yang disintesis dengan variasi suhu kalsinasi (a)400, (b) 600 dan (c) 800 °C .



Gambar 3. Grafik pola XRD dari prekursor Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> yang disintesis dengan variasi suhu kalsinasi (a)400, (b) 600 dan (c) 800 °C

Berdasarkan grafik pada Gambar 3. Evolusi LTO yang disintesis dengan variasi suhu kalsinasi menunjukkan struktur Kristal yang terbentuk berbeda-beda tergantung suhu kalsinasi yang diberikan,. Pada suhu kalsinasi 400° struktur LTO (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) belum terbentuk sempurna melainkan hanya membentuk struktur Dilithium titanate (Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) dan Brookite(TiO<sub>2</sub>), untuk suhu 600° struktur LTO(Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) juga belum terbentuk melainkan hanya membentuk struktur Dilithium Titanate (Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>), selanjutnya pada suhu 800°, struktur kristal LTO (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) sudah terbentuk namun diiringi dengan terbentuknya kristal yang lain diantaranya Titanium Oxide (Ti<sub>0,78</sub>O), Lithium Hydroxide dan Lithium Hydroxide Hydrate, walaupun terdapat 3 kristal lain yang terbentuk, struktur Kristal LTO (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) masih mendominasi. Hal Ini berarti untuk mendapatkan LTO dengan struktur kimia Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> harus memberikan suhu yang tinggi pada saat kalsinasi dan juga dilakukan proses pemanasan lanjutan (sintering), jadi semakin besar suhu yang diberikan pada proses kalsinasi, maka semakin besar kemungkinan LTO(Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) terbentuk.

## Kesimpulan

Bahan baku  $\text{TiO}_2$  buatan Balai Keramik belum murni, karena dari hasil XRF yang telah dilakukan, persentase Titanium Oksidanya hanya mencapai 54%, dan sudah cukup untuk dijadikan sebagai bahan baku pembuatan LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), sedangkan fasa yang dihasilkan pada bahan  $\text{TiO}_2$  ini terdiri dari 3 fasa yaitu, Titanium Oxide, Hematite, dan Iron Titanium Oxide. Variasi temperature kalsinasi menunjukkan perubahan dan transformasi fasa dari fasa bahan mentah hingga terbentuk struktur spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Pada suhu kalsinasi  $400^\circ\text{C}$  struktur LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) belum terbentuk melainkan hanya membentuk struktur Dilithium Titanate ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) dan Brookite( $\text{TiO}_2$ ), untuk suhu  $600^\circ\text{C}$  struktur LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) juga belum terbentuk melainkan hanya membentuk struktur Dilithium Titanate ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ), selanjutnya pada suhu  $800^\circ$ , struktur Kristal LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) sudah terbentuk. Sehingga dari penelitian ini untuk proses kalsinasi suhu yang diperlukan adalah  $600^\circ\text{C}$ .

Slamet Priyono\*

Pusat Penelitian Fisika  
Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia  
Komplek Puspiptek gedung 442 Serpong,  
Tangerang Selatan, Banten, 15314  
Telp: (021) 7560570 - 7560556  
Fax. (021) 7560554  
Email: slam013@lipi.go.id\*

Bambang Prihandoko  
Pusat Penelitian Fisika  
Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia  
Komplek Puspiptek gedung 442 Serpong,  
Tangerang Selatan, Banten, 15314  
Telp: (021) 7560570 - 7560556  
Fax. (021) 7560554

\*Corresponding author

## Referensi

- [1] N. Nitta., F. Wu., J.T. Lee., G. Yushin., Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, Volume 00, Number 00. November 2014
- [2] K. Takada., Progress and prospective of solid-state lithium batteries, *Acta Materialia* 61 (2013) 759-770.
- [3] Minami, Tsutomu dkk, 2005, *Solid State Ionics for Batteries*, Japan : Osaka Prefecture University
- [4] B.B. Tian., H.F. Xiang., L. Zhang, Z. Li., H.H. Wang., Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5453-5458
- [5] S.B. Yang, X.L. Feng, K. Mullen, Sandwich-Like, Graphene-Based Titania Nanosheets with High Surface Area for Fast Lithium Storage, *Adv. Mater.* 13 (2011) 3575-3579.
- [6] L. Xie., X. Cao., C. Liu., C. Wang., Rheological Phase Synthesis and Characterization of Micro-Sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , *J. Chil. Chem. Soc.*, 55, No 3 (2010) pp 343-346
- [7] M. Mumu, 2014, *Lithium Titanate Based Batteries for High Rate and High Cycle Life Applications*, VP Bussines Development: NEI Corporation.
- [8] Slamet Priyono, "Sintesis Serbuk  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  yang Didoping Atom Al dan Na untuk Material Anoda pada Baterai Ion Lithium", Tesis Magister, Universitas Indonesia, Indonesia, 2014, p. 59