

PENGARUH PENAMBAHAN SERBUK Al_2O_3 DAN Na_2CO_3 PADA KARAKTER TERMAL PREKUSOR $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Slamet Priyono^{1*)}, Bambang Prihandoko¹

¹Pusat Penelitian Fisika-LIPI, Komplek Puspiptek Gedung 442, Serpong, Tangerang Selatan, Banten 15314

*) Email: slam013@lipi.go.id

Abstrak

Telah dilakukan study tentang pengaruh serbuk Al_2O_3 dan Na_2CO_3 pada karakteristik termal precursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ disintesis dengan menggunakan campuran bahan baku Li_2CO_3 dan TiO_2 melalui metode padatan pada suhu kalsinasi umumnya 700°C . Penambahan sedikit material lain akan berdampak pada karakteristik material terutama pada sifat termal. Penelitian terdiri dari dua variasi yaitu, serbuk Al_2O_3 ditambahkan pada campuran $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ dan variasi kedua adalah serbuk Al_2O_3 dan Na_2CO_3 ditambahkan pada campuran $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ kemudian dianalisa termal dengan simulthaneus Thermal Analysis (STA). Pengukuran sifat termal meliputi suhu dekomposisi, entalpi, dan penentuan suhu kalsinasi. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa penambahan Al_2O_3 pada prekursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ memberikan temperature dekomposisi sebesar 659°C , entalpi sebesar $5,675\text{ kJ/g}$ dan suhu kalsinasi sekitar 750°C . Sedangkan penambahan Al_2O_3 dan Na_2CO_3 pada prekursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ memberikan temperature dekomposisi sebesar 560°C , entalpi sebesar $5,672\text{ kJ/g}$ dan suhu kalsinasi sekitar 680°C . Penambahan serbuk Al_2O_3 menunjukkan kenaikan energy yang dibutuhkan untuk proses sintesis sedangkan penambahan serbuk Na_2CO_3 menunjukkan penurunan energi yang dibutuhkan untuk proses sintesis.

Kata kunci: sifat termal Al_2O_3 , STA, Na_2CO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Abstract

Study on the effect of adding Al_2O_3 and Na_2CO_3 powder on thermal characteristic of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ precursor have been done. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthesized by using a mixture of Li_2CO_3 and TiO_2 as raw materials through solid state method with calcination at 700°C . The addition of a bit of the other material will affect the characteristics of the material, especially on the thermal properties. The study consisted of two variations, namely, Al_2O_3 powder was added to the mixture of $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ and the second variation is Al_2O_3 powder and Na_2CO_3 was added to the mixture of $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ and then analyzed by Simulthaneus Thermal Analysis (STA). Measurement of thermal properties include the decomposition temperature, enthalpy, and the determination of the calcination temperature. The measurement results showed that the addition of Al_2O_3 in the precursor decomposition temperature of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ provide 659°C , the enthalpy of 5.675 kJ/g and a calcination temperature of about 750°C . While the addition of Al_2O_3 and Na_2CO_3 on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ precursor gave decomposition temperature of 560°C , the enthalpy of 5.672 kJ/g and a calcination temperature of about 680°C . The addition of Al_2O_3 powder showed an increase of energy required for the synthesis while the addition of Na_2CO_3 powder showed a decrease in the energy required for the synthesis process.

Keywords: thermal properties of Al_2O_3 , STA, Na_2CO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

1. Pendahuluan

Material LTO merupakan material anoda baterai lithium yang sangat cocok digunakan untuk baterai mobil listrik karena tahan pada suhu tinggi, tidak menimbulkan adanya solid state interphase dan tidak menimbulkan dendrite lithium yang merusak separator baterai sehingga dikatakan memiliki tingkat keamanan yang sangat baik untuk laju *charge-discharge* yang tinggi [1]. Namun pada kenyataannya LTO perlu

didoping dengan atom Al [2-3] dan Na [4-5] untuk meningkatkan reversibilitas dan menurunkan tegangan operasi yang terlalu tinggi. Pada penelitian LTO yang disintesis dari bahan baku seperti Li_2CO_3 dan TiO_2 umumnya suhu kalsinasi adalah 700°C [6]. Untuk menambahkan doping atom Al dan Na digunakan raw material seperti Al_2O_3 dan Na_2CO_3 , penambahan material lain akan mempengaruhi karakteristik material salah satunya adalah karakteristik thermal bahan[7]. Dalam penelitian ini difokuskan pada mempelajari

penambahan Al_2O_3 dan Na_2CO_3 pada karakteristik termal material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Karakteristik termal sering digunakan untuk menjelaskan teknik eksperimen analitik yang menyelidiki perilaku sampel sebagai fungsi temperature. Kegunaan analisa termal adalah untuk mengkarakterisasi, secara kuantitatif dan kualitatif sifat berbagai macam material pada range temperature tertentu. Apabila material dipanaskan dengan laju pemanasan tetap maka akan terjadi perubahan kimia, seperti oksidasi dan degradasi, dan/atau perubahan fisika, seperti transisi gelas pada polimer, konversi/inversi pada keramik dan perubahan fasa pada logam. Analisis termal digunakan sebagai pelengkap analisis difraksi sinar-X. Mikroskopi optik dan electron digunakan untuk pengembangan material baru dan untuk pengendalian produksi, kadang-kadang digunakan untuk menetapkan perubahan temperature dan energy berkaitan dengan perubahan structural, pada kesempatan lain digunakan secara kualitatif untuk menentukan jejak sidik jari karakteristik material tertentu. Berbagai teknik analisis termal digunakan untuk mengukur satu atau lebih sifat fisik sampel sebagai fungsi temperature. Ada tiga metode dasar analisis termal, yaitu analisis termogravimetrik (thermogravimetric analysis, TGA), analisis termal diferensial (differential thermal analysis, DTA) dan kalorimetri scan diferensial (differential scanning calorimetry, DSC). TGA mengukur perubahan massa dan (DTA, DSC) mengukur perubahan aliran energy. Pada metode tersebut dapat dilakukan pemanasan dan pendinginan terprogram, akan tetapi umumnya operasi dilakukan dengan menaikkan temperature secara perlahan-lahan. Ruang sampel dapat mengandung udara, oksigen, nitrogen, argon dan lain-lain atau vakum [8-9].

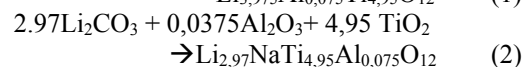
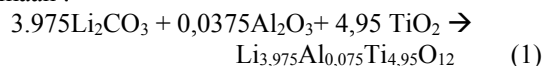
Pada analisis termogravimetrik (TGA) didalam termobalans, massa sampel ditentukan dan direkam secara terus-menerus ketika sampel dipanaskan secara perlahan-lahan, dengan temperatur mencapai sedikitnya 1000°C . Analisis ini telah diterapkan untuk meneliti dekomposisi karet, penelitian kinetika oksidasi metalik, transisi gelas dan pelunakan polimer. Sampel tidak mencapai keadaan kesetimbangan dan metode ini tidak peka terhadap perubahan keadaan padat yang lebih halus. Apabila perubahan saling tumpang tindih, ada gunanya untuk menggambarkan turunan pertama, dm/dt dari jejak grafik pada prosedur yang dikenal sebagai analisis termogravimetrik derivative (DTGA) [8].

Analisis termal diferensial (DTA) menampilkan perubahan yang terjadi selama pemanasan sampel yang meliputi pelepasan atau absorpsi energy, sampel S dan material pembanding R yang inert secara kimiawi dan termal (alumina sinter atau silica yang diendapkan) ditempatkan dalam blok pemanas dan dipanaskan secara perlahan-lahan.

Termokopel di S dan R dihubungkan berlawanan; dan perbedaan temperature antartermokopel diperkuat dan digambarkan terhadap temperature. Daerah puncak pada rekaman ini merupakan fungsi perubahan entalpi (H) dan karakteristik massa dan termal dari sampel S. Untuk memperoleh puncak yang lebih tajam dan sempit digunakan sampel yang kecil dengan syarat bahwa sampel tersebut betul-betul mewakili material. Secara ideal, kapasitas panas spesifik dari S dan R seharusnya sama. DTA umumnya dianggap sebagai metode semi-kuantitatif atau metode kualitatif [8-9].

2. Metode Penelitian

Proses pembuatan precursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang dicampur dengan alumina dan sodium dilakukan dengan reaksi padatan antara serbuk Li_2CO_3 (Sigma Aldrich), dengan serbuk TiO_2 (Sigma Aldrich), Al_2O_3 (Sigma Aldrich), dan Na_2CO_3 (Sigma Aldrich), masing-masing menurut persamaan :

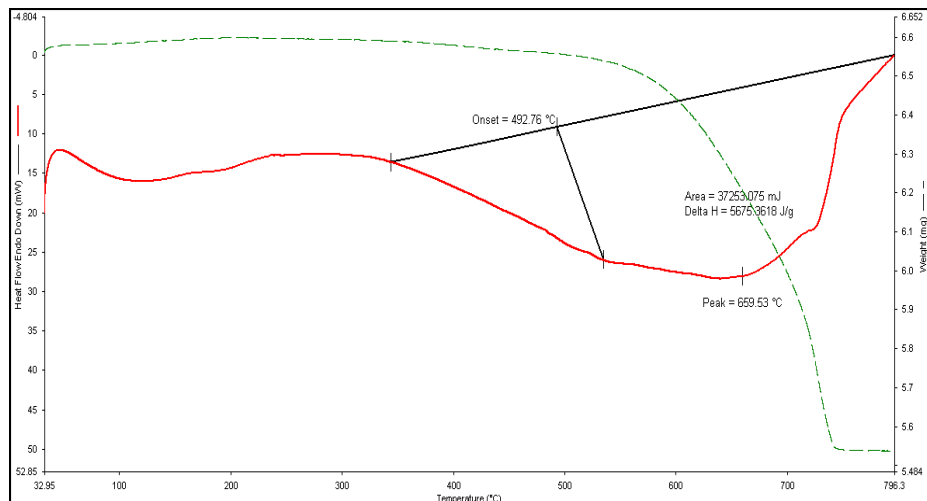


Berdasarkan persamaan (1) maka untuk membuat prekursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang dicampur dengan alumina diperlukan 3,20 gram Li_2CO_3 dan 8,62 gram TiO_2 dan Al_2O_3 sebanyak 0,08 gram. Sedangkan berdasarkan persamaan (2) untuk membuat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang dicampur dengan alumina dan sodium diperlukan Li_2CO_3 sebanyak 2,32 gram dan TiO_2 sebanyak 8,33 gram serta 0,08 gram Al_2O_3 dan juga 1.11 gram Na_2CO_3 . Serbuk bahan baku dicampur dan diaduk dalam baker glass hingga merata dan didapatkan prekursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang dicampur dengan Alumina dan sodium. Pengujian karakteristik sifat termal dilakukan dengan simultaneous thermal analysis Parkin Elmer STA 6000 rentang suhu $25-800^\circ\text{C}$, kecepatan pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ dan aliran gas argon $20 \text{ ml}/\text{menit}$ serta dengan standart pengukuran ASTM E 967.

3. Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi sifat termal digunakan untuk mengetahui jumlah energi panas yang digunakan dan untuk mengetahui berapa suhu yang harus digunakan untuk proses sintesis. Dari grafik DTA/TG dapat diketahui kapan terjadinya proses dekomposisi organik, proses kristalisasi dan proses pengurangan beban paling cepat.

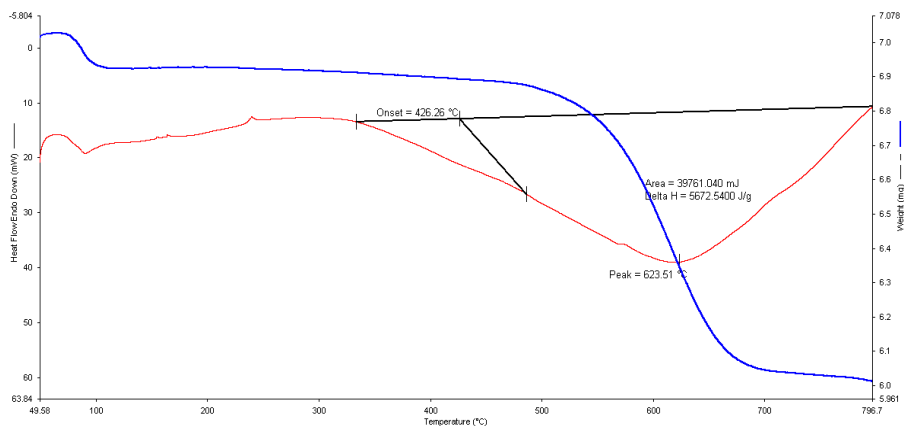
Gambar 1 merupakan Grafik DTA-TGA dari serbuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang didoping atom Al 0,075 yang terdiri atas campuran material mentah seperti Li_2CO_3 , TiO_2 dan Al_2O_3 . Pada grafik DTA di rentang suhu $50-250^\circ\text{C}$ berupa grafik melengkung kebawah dengan



Gambar 1. Grafik DTA/TG bahan prekursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang didoping atom Al 0,075

peak disuhu sekitar 150°C yang merupakan reaksi endotermik (memerlukan panas). Peak ini merupakan proses dekomposisi atau pelepasan unsur-unsur organik seperti CO_2 dan uap air yang terkandung di dalam material mentah dan terjadi pembentukan fasa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mentah. Sedangkan pada grafik TGA pada range suhu 50-250°C tidak terjadi perubahan atau penurunan berat karena massa unsur-unsur organik ini

dekomposisi pada 660°C, pada suhu 750°C tidak terjadi penurunan berat lagi sehingga dapat dikatakan sudah stabil (tidak terjadi reaksi kimia lagi). Entalpi 5,675 kJ/gram merupakan energi total yang diperlukan untuk kristalisasi membentuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sebesar 1 gram. Sehingga suhu untuk kalsinasi pada proses sintesis serbuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan doping atom Al adalah pada suhu 750°C.



Gambar 2. Grafik DTA/TG bahan prekursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang didoping atom Na dan Al 0,075

sangat kecil (ringan). Pada grafik DTA di rentang suhu 350-800 °C berupa grafik melengkung kebawah dengan peak suhu disekitar 660°C yang merupakan reaksi endotermik. Peak ini merupakan proses perubahan fasa, pembentukan kristalinitas $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dan pepadatan dimana terjadi proses *necking* antar butiran.

Sedangkan pada grafik TGA pada rentang 350-800 °C baru terlihat kehilangan berat secara signifikan mulai dari 550°C hingga 750°C dengan suhu

Grafik pada Gambar 2 merupakan grafik DTA/TGA dari serbuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang didoping atom Na dan Al yang terdiri atas campuran material mentah seperti Li_2CO_3 , TiO_2 , Al_2O_3 dan Na_2CO_3 . Pada grafik DTA di rentang suhu 60-110 °C berupa grafik melengkung kebawah dengan peak disuhu sekitar 90°C yang merupakan reaksi endotermik (memerlukan panas). Peak ini merupakan proses dekomposisi atau

pelepasan unsur-unsur organik seperti CO₂ dan uap air yang terkandung di dalam material mentah.

Jika dibandingkan dengan grafik DTA/TGA pada gambar sebelumnya, maka akan terjadi perubahan signifikan karena adanya penambahan Na₂CO₃. Adanya Na₂CO₃ menyebabkan proses dekomposisi terjadi pada suhu yang lebih rendah. Sedangkan pada grafik TGA pada range suhu 60-110°C terjadi perubahan atau penurunan berat yang cukup signifikan (10%) jika dibandingkan dengan TGA sebelumnya pada range ini. Perubahan berat yang lebih signifikan ini merupakan perubahan berat yang didominasi dari dekomposisi Na₂CO₃ yang melepaskan CO₂ karena dekomposisi Na₂CO₃ terjadi pada suhu rendah yaitu 32°C[84]. Pada grafik DTA di rentang suhu 350-800 °C berupa grafik melengkung kebawah dengan peak suhu disekitar 623°C yang merupakan reaksi endotermik. Peak ini merupakan proses perubahan fasa dan pembentukan kristalinitas Li₄Ti₅O₁₂ dimana terjadi proses *neckhing* antar butiran. Peak ini bergeser lebih rendah daripada tanpa Na₂CO₃, yang menunjukkan bahwa penambahan Na₂CO₃ menyebabkan suhu yang diperlukan untuk kalsinasi lebih rendah. Sedangkan pada grafik TGA pada rentang 350-800 °C baru terlihat kehilangan berat secara signifikan (90%) mulai dari 500°C hingga 680°C, pada suhu 680°C tidak terjadi penurunan berat lagi sehingga dapat dikatakan sudah stabil (tidak terjadi reaksi kimia lagi). Entalpi 5,672 kJ/gram menunjukkan energi yang diperlukan untuk proses reaksi kalsinasi. Jumlah energi yang diperlukan hampir sama dengan jumlah energi yang diperlukan untuk proses sintesis Li₄Ti₅O₁₂ doping Al. Sehingga suhu untuk kalsinasi pada proses sintesis serbuk Li₄Ti₅O₁₂ dengan doping Al dan Na adalah pada suhu 680°C.

4. Kesimpulan

Penambahan alumina dan sodium pada prekursor Li₄Ti₅O₁₂ memberikan pengaruh yang cukup signifikan pada temperature proses yang harus digunakan. Penambahan alumina menyebabkan suhu kalsinasi meningkat menjadi 750°C karena sifat termal serbuk alumina yang memiliki melting point tinggi sedangkan penambahan Alumina dan sodium karbonat menyebabkan penurunan suhu kalsinasi karena serbuk sodium karbonat yang memiliki titik dekomposisi dan melting point yang rendah.

Daftar Pustaka

[1]. Jia. Z., Zhou. Q., Li. X., Fu. Y., Ming. H., Zheng. J., Effect of rigidity of porous structure on electrochemical behavior of pristine Li₄Ti₅O₁₂ microspheres, *Electrochimica Acta* 156 (2015) 216-222

[2]. Park. J.S., Baek. J.S., Jeong. Y.I., Noh. B.Y., Kim. J.H., Effect of a dopant on the electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂ as a lithium-ion battery anode material, *Journal of Power Sources* xxx(2013) 1-5

[3]. Zhao. H., Li. Y., Zhu. Z., Lin. J., Tian. Z., Wang. R., Structural and electrochemical characteristics of Li_{4-x}Al_xTi₅O₁₂ as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7079-7083

[4]. Yin. S.Y., Song. L., Wang. X.Y., Huang. Y.H., Zhang. K.L., Zhang. Y.X., Reversible lithium storage in Na₂Li₂Ti₆O₁₄ as anode for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 11 (2009) 1251-1254

[5]. Xiao. C.W., Ding. Y., Zhang. J.T., Su. X.Q., Li. G.R., Gao. X.P., Shen. P.W., Li_{4-x}Na_xTi₅O₁₂ with low operation potential as anode for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 248 (2014) 323-329

[6]. Shen. C.M., Zhang. X.G., Zhou. Y.K., Li. H.L., Preparation and Characterization of Nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂ by sol-gel method, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 437-441.

[7]. Jeong. E.D., Han. H.J., Jung. O.S., Ha. M.G., Doh. C.H., Hwang. M.J., Yang. H.S., Hong. K.S., Characterizations and electrochemical performance of pure and metal-doped Li₄Ti₅O₁₂ for anode materials of lithium-ion batteries

[8]. Hatakeyama. T., Liu. X., Handbook of Thermal Analysis, John Wiley & Sons, New York

[9]. P. Gabbott, Ed., Principles and Applications of Thermal Analysis, Blackwell, 2008