



SINTESIS $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ DENGAN METODE *SOLID STATE REACTION* DAN *HYDROTHERMAL*

Etty Marti Wigayati*, Ibrahim Purawiardi

Pusat Penelitian Fisika - LIPI

Gedung 422 Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15310

*Email: etty001@lipi.go.id

Masuk Tanggal : 29-05-2018, revisi tanggal : 01-08-2018, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-08-2018

Intisari

Telah dilakukan sintesis senyawa $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ melalui metode SSR (*solid state reaction*) dan metode HT (*hydrothermal*). Bahan awal yang dipergunakan adalah Li_2CO_3 dan MnO_2 untuk metode *solid-state reaction*, dengan temperatur kalsinasi 700 °C dan temperatur sintering 900 °C. Sedangkan untuk metode *hydrothermal* bahan yang dipergunakan adalah LiOH dan MnO_2 , pada temperatur 200 °C selama 90 jam. $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ yang terbentuk akan dipergunakan sebagai katoda pada baterai *lithium-ion*. Dari pola difraksi XRD (*x-ray diffraction*) menunjukkan bahwa pada sintesis dengan metode SSR, fasa yang terbentuk menyerupai fasa $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$ dengan struktur kubik spinel dan FCC (*face centered cubic*) LiMn_2O_4 . Hasil analisis sampel metode HT menunjukkan bahwa terbentuk fasa $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan struktur kubik spinel dan fasa Mn_3O_4 . Observasi dengan TEM (*transmission electron microscopy*) memperlihatkan bahwa sampel yang disintesis dengan metode sintesis SSR memiliki bentuk kristalit struktur spinel menyerupai *multiwalled nanofiber* memanjang, sedangkan sampel yang disintesis dengan metode sintesis HT membentuk *multiwalled ring*. Hasil analisis SEM (*scanning electron microscopy*) menunjukkan bahwa morfologi partikel berbentuk pipih memanjang, dengan sebaran yang homogen. Dari analisis PSA (*particle size analyzer*) dapat diketahui bahwa untuk sampel yang dibuat dengan metode SSR mempunyai ukuran partikel 1278,3 nm, sedangkan sampel yang diproduksi oleh metode HT berukuran partikel 643,7 nm. Uji baterai dengan katoda $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ menggunakan *battery cycler* ditunjukkan oleh kurva siklus voltametrik, yang memperlihatkan adanya proses oksidasi dan reduksi. Hasil pengukuran *charge-discharge* memperlihatkan bahwa, senyawa $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ yang disintesis melalui SSR, kapasitas *charge* dan *discharge* berturut-turut sebesar 86,63 mAh/g dan 85,98 mAh/g. Kedua nilai kapasitas ini lebih tinggi dari pada kapasitas *charge* dan *discharge* (66,7 mAh/g dan 59,8 mAh/g) pada sampel $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (HT).

Kata Kunci: $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$, metoda *solid state reaction*, metoda *hydrothermal*

Abstract

$\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ as cathode on Lithium ion battery has been synthesized by SSR (*solid state reaction*) and HT (*hydrothermal*) methods. The starting materials used were Li_2CO_3 and MnO_2 for SSR method, with a calcination temperature of 700 °C and a sintering temperature of 900 °C. For the HT method, the starting materials used were LiOH and MnO_2 , at temperature of 200 °C for 90 hours duration. XRD (*x-ray diffraction*) pattern of SSR sample shows that spinel cubic structure of $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$ and FCC (*face centered cubic*) structure of LiMn_2O_4 occurs. For the HT sample, the phases that were formed are spinel cubic structure of $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ and Mn_3O_4 . We can see from the TEM (*transmission electron spectroscopy*) images, the sample which was synthesized by SSR method, the crystallite of spinel structure resembles to that of elongated multi-walled nanofiber, while the sample fabricated by HT method formed a multi-walled ring. The SEM (*scanning electron microscopy*) images show that most of the particles have both elongated and roundish ellipsoidal morphology and also distributed homogeneously. From the PSA (*particle size analyzer*) it can be seen that the sample synthesized by SSR method has particle size of 1278.3 nm, while the sample produced by HT method has particle size of 643.7 nm. Results of cathode battery test of $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ with the use of battery cycler are shown in the cyclic voltammetry curve which provides information on oxidation-reduction reactions. The *charge-discharge* measurement result shows that for $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (SSR), the *charge* and *discharge* capacity are 86.63 mAh/g and 85.98 mAh/g, respectively. These values are higher than those of $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sample fabricated by HT method which has *charge* capacity of 66.7 mAh/g and *discharge* capacity of 59.8 mAh/g.

Keywords: $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$, *solid state reaction method*, *hydrothermal method*

1. PENDAHULUAN

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi dalam komputer, telepon seluler pintar, kamera digital dan kendaraan listrik menimbulkan peningkatan permintaan dalam penggunaan baterai sekunder Li-ion. Salah satu bahan aktif katoda baterai Li-ion yang prospektif adalah litium mangan oksida yang memiliki karakteristik profil dengan tegangan (*voltage*) yang sangat bagus, harga relatif murah dan aman bagi lingkungan dibandingkan dengan penggunaan material LiCoO₂ dan LiNiO₂, sehingga sangat banyak digunakan pada aplikasi baterai sekunder Li-ion [1]-[4].

Senyawa Li_{1,37}Mn₂O₄ merupakan bahan baterai yang banyak dipergunakan sebagai bahan katoda untuk baterai primer dan baterai litium yang *rechargeable*. Selain itu, Li_{1,37}Mn₂O₄ juga dianggap paling berpotensi untuk bahan katoda pada generasi selanjutnya dari baterai litium karena ketersediaan bahan baku yang melimpah. Sifat elektrokimia Li_{1,37}Mn₂O₄ sangat ditentukan struktur kristal dan morfologi oksidanya [4].

Litium mangan oksida memiliki sifat stabilitas kimia yang tinggi dan ekstraksi Li⁺ secara *topotactical*. Litium mangan oksida spinel dapat disintesis dengan berbagai cara, seperti *solid-state*, sol-gel, HT (*hydrothermal*) dan *spray-pyrolysis* [5]-[9]. Metode HT memiliki banyak keuntungan seperti kemurnian dan homogenitas produk yang tinggi, temperatur sintering yang lebih rendah, kebutuhan energi yang lebih rendah, waktu reaksi cepat, serta untuk pertumbuhan kristal dengan modifikasi polimorfik [10]. Menurut Jiang, dkk. [8] dengan metode *hydrothermal* dapat menghasilkan litium mangan oksida spinel berukuran nanopartikel.

Sintesis senyawa Li_{1,37}Mn₂O₄ dipengaruhi oleh berbagai hal seperti jenis prekursor, metode sintesis, temperatur kalsinasi, durasi (waktu kalsinasi), komposisi mol antara prekursor dan bahan pengendap. Jenis prekursor yang baik akan mempengaruhi hasil kristal yang terbentuk [11]. Metode yang digunakan bertujuan untuk mendapatkan senyawa Li_{1,37}Mn₂O₄ dengan fasa geometri yang paling stabil sehingga dapat diaplikasikan sebagai bahan baterai yang dapat digunakan untuk sumber energi alternatif di masa depan. Untuk mendapatkan kristal murni Li_{1,37}Mn₂O₄ dilakukan kalsinasi pada temperatur tertentu sehingga ada perbedaan struktur kristal Li_{1,37}Mn₂O₄ yang terbentuk.

Senyawa Li_{1,37}Mn₂O₄ sudah banyak dibuat dengan metode SSR (*solid-state reaction*), namun memiliki banyak kekurangan seperti tidak homogen, bentuk tidak teratur dan ukuran partikel yang besar [7]. Umumnya Li_{1,37}Mn₂O₄

berukuran agak besar dan biasanya memiliki konduktivitas elektrik yang rendah. Oleh karena itu banyak dikembangkan metode lain untuk mengatasi masalah tersebut, salah satunya adalah dengan menggunakan metode *hydrothermal* yang memiliki beberapa keuntungan seperti homogenitas, kemurnian, temperatur *sintering* yang lebih rendah dan hasil berukuran nanopartikel [12].

Sintesis *hydrothermal* secara umum dapat didefinisikan sebagai metode sintesis suatu kristal yang sangat ditentukan oleh kelarutan suatu mineral dalam air yang bersuhu (temperatur maksimum pada alat 400 °C) dan bertekanan tinggi (tekanan maksimum pada alat 400 Bar). Proses pelarutan dan pertumbuhan kristalnya dilakukan dalam tabung *autoclave*, yaitu berupa suatu wadah terbuat dari baja yang tahan pada suhu dan tekanan tinggi. Pertumbuhan kristal terjadi karena adanya gradien temperatur yang diatur sedemikian rupa sehingga pada bagian yang lebih panas akan terjadi reaksi larutan, sedangkan pada bagian yang lebih dingin terjadi proses supersaturasi dan pengendapan kristal [13].

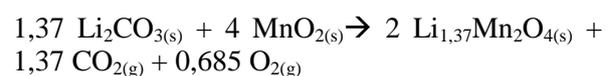
Sintesis Li_{1,37}Mn₂O₄ dengan metode HT pada umumnya dilakukan di dalam *autoclaves* tipe *morey*. Kelebihan dari alat ini adalah menggunakan teflon sebagai reaktor. Kondisi sintesis dapat dilakukan pada rentang temperatur di bawah 200 °C dan tekanan di bawah 100 bar (T ≤ 200 °C, P < 100 bar). Penggunaan teflon membantu untuk mengoptimalkan kemurnian dan homogenitas Li_{1,37}Mn₂O₄ nanopartikel. Meskipun dengan menggunakan temperatur yang rendah, sudah cukup untuk mendapatkan Li_{1,37}Mn₂O₄ dengan kristalinitas tinggi dan ukuran partikel yang seragam tentunya dengan melalui media HT yang benar. Pada makalah ini akan dipaparkan penelitian yang dilakukan untuk mensintesis Li_{1,37}Mn₂O₄ dengan metode SSR dan metode HT. Karakterisasi struktur mikro dan morfologi dilakukan dengan XRD (*x-ray diffraction*), SEM (*scanning electron microscopy*) dan TEM (*transmission electron microscopy*) beserta analisisnya. Produk Li_{1,37}Mn₂O₄ selanjutnya dipergunakan sebagai katoda pada sel baterai litium dan diuji sifat kebaterraianya.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

2.1 Preparasi Sampel

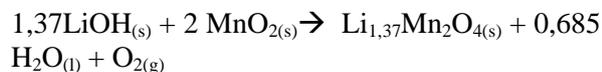
Bahan baku yang dipergunakan adalah Li₂CO₃, LiOH, MnO₂ (dari produk merck) dan H₂O.

Sintesis komposit Li_{1,37}Mn₂O₄ dengan metode SSR berdasarkan reaksi berikut:



Kedua bahan baku dicampur dan diaduk hingga homogen, dikalsinasi pada temperatur 750 °C selama 4 jam, kemudian sampel dihaluskan kembali dan disintering pada temperatur 900 °C selama 6 jam.

Pada sintesis komposit $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan metode HT berdasar reaksi berikut:



Bahan baku dicampur dan diaduk dengan *magnetic stirrer* dengan media H_2O selama 1 jam, kemudian campuran dimasukkan ke dalam *autoclave*. Untuk memperlancar terjadinya reaksi ditambahkan karbon. Selanjutnya dilakukan pemanasan pada temperatur 200 °C selama 90 jam. Kemudian sampel disaring dan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 100 °C.



Gambar 1. Reaktor *autoclave* dari baja dengan *container* teflon di dalamnya

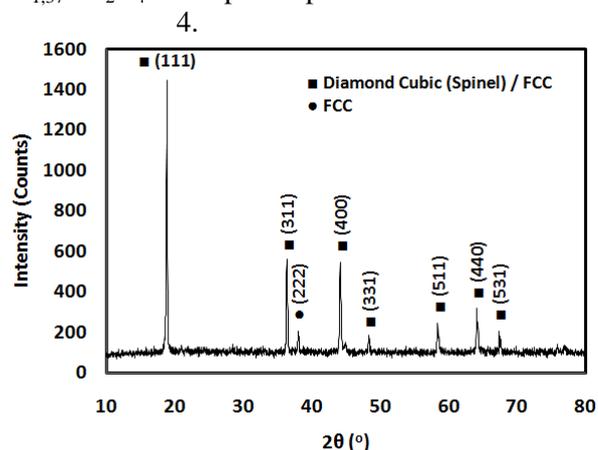
2.2 Karakterisasi Sampel

Untuk mengetahui struktur kristal, fasa yang terbentuk, senyawa $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dalam bentuk serbuk dianalisis dengan XRD (*x-ray diffraction*) Rigaku tipe *Smart Lab* dengan target $\text{CuK}\alpha$, panjang gelombang $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ dan *step width* $0,01^\circ$. Struktur mikro diamati dengan SEM (*scanning electron microscopy*) Hitachi SU-350 dan TEM (*transmission electron microscopy*) dari FEI tipe Tecnai G^2 20S-Twin dengan tegangan akselerasi 200 kV. Ukuran partikel diukur dengan alat *nanoplus particulate systems*. Selanjutnya dilakukan pembuatan setengah sel baterai koin (tipe 2032) dengan katoda $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ hasil sintesis, anoda logam Li, dan elektrolit LiPF_6 . Keseluruhan proses dari pencampuran pelarut hingga penyusunan baterai setengah sel dilakukan di dalam *glove box* merek Vigor dengan aliran gas argon. Uji performa elektrokimia yang dilakukan adalah CV (*cyclic voltammetry*). Pada tahap ini sel dihubungkan dengan *battery cyler* (merek WonAtech WBCS3000) yang merupakan gabungan dari alat *potentiostatic* dan *galvanostatic*. Tegangan sel sebagai input, dinaik-turunkan secara bergantian

pada rentang 2 - 4,8 volt. Uji kapasitas dilakukan juga dengan alat WonAtech WBCS3000 dan *rate capability* baterai. Berdasarkan kapasitas sel dari hasil CV, dilakukan uji *discharge capacity* sel yang menunjukkan kapasitas listrik yang dapat dihasilkan sel.

3. HASIL DAN DISKUSI

Pola XRD untuk hasil sintesis SSR sampel $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pola difraksi sampel $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (SSR) beserta sebaran bidang-bidang spinel dan FCC

Pada Gambar 2 terdapat dua probabilitas struktur kristal yang terbentuk dari hasil sintesis menggunakan metode SSR. Dari kedua probabilitas tersebut, keseluruhannya merupakan struktur kubik dengan bidang-bidang terkalkulasi antara lain (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440) dan (531), sehingga seluruh puncak difraksi berstruktur FCC [14]-[16]. Struktur FCC memiliki probabilitas menjadi struktur *diamond cubic* (spinel). Dari kedelapan bidang FCC yang terdeteksi, tujuh bidang merupakan karakteristik dari struktur spinel, dimana hanya bidang (222) yang bukan merupakan karakteristik spinel. Dengan demikian, dua probabilitas struktur kristal yang ada pada sampel hasil sintesis melalui metode ini adalah spinel dan FCC.

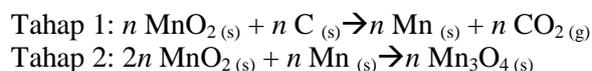
Parameter kisi presisinya dihitung menggunakan metode Nelson-Riley [17] dan didapat nilai parameter kisi presisi untuk struktur FCC adalah $8,230728 \text{ \AA}$. Struktur spinel yang terbentuk memiliki sedikit keunikan karakteristik. Pada satu sisi, nilai parameter kisi presisi struktur spinel sebesar $8,230603 \text{ \AA}$ memberikan indikasi struktur menyerupai fasa LiMn_2O_4 yang juga berstruktur spinel (grup ruang Fd-3m) dengan parameter kisi standard sebesar $8,238 \text{ \AA}$ (COD # 1513965) [18], namun berbeda nilai *d-spacing* dan indeks Miller bidang-bidangnya. Di sisi lain, nilai-nilai *d-spacing* dan bidang-bidang yang terdeteksi justru menyerupai struktur spinel fasa

$\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$ (COD # 1514049) [19], akan tetapi berbeda dari nilai parameter kisinya dimana fasa standar $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_2\text{O}_4$ memiliki kisaran pada 8,1452 Å (COD # 1514049) [19]. Fasa yang diinginkan adalah berstruktur spinel dengan rumus kimia $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Struktur target dari $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sebetulnya adalah salah satu rekayasa dari struktur basis spinel LiMn_2O_4 menjadi $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, dengan $x = 0,37$. Struktur $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ pada dasarnya hanya mengalami substitusi antara okupansi atom Li dan Mn, dimana sebagian okupansi atom Mn digantikan dengan okupansi atom Li. Tujuan rekayasa substitusi okupansi ini untuk meningkatkan jumlah interkalasi atom-atom Li tanpa harus merubah struktur spinel basisnya (yaitu LiMn_2O_4). Oleh karena itu, struktur spinel yang terbentuk (dengan tujuan $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$) memiliki parameter kisi yang lebih identik dengan LiMn_2O_4 . Sedangkan secara rumus kimia, $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ lebih mendekati $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$ dibandingkan dengan LiMn_2O_4 , sehingga panjang ikatan antar atomnya lebih mendekati $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_2\text{O}_4$ yang menyebabkan jarak antar bidang yang dibentuk oleh ikatan atom-atomnya (*d-spacing*) lebih identik dengan $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$. Identiknya nilai *d-spacing* yang terkalkulasi pada target $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ tentunya berimplikasi pada indeks Miller-nya (*hkl*) [14].

Jika struktur FCC terbentuk pada bidang (222) saja, maka nilai parameter kisi milik bidang (222) bernilai 8,204503 Å. Meskipun satu puncak difraksi ini berstruktur FCC, nilai parameter kisinya tersebut mendekati nilai parameter kisi standar $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_2\text{O}_4$ yang bernilai 8,19 Å dan berstruktur spinel (COD # 4029203) [20]. Sehingga struktur spinel yang terbentuk merupakan hasil transformasi dari struktur FCC dan struktur FCC yang tersisa dari hasil sintesis merupakan impuritas hasil ketidaksempurnaan sintesis SSR. Struktur target $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dari metode SSR ini menghasilkan dua struktur, yaitu spinel dan FCC, dimana karakteristik struktur spinel menyerupai struktur basis LiMn_2O_4 pada parameter kisinya dan menyerupai struktur $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$ pada bidang-bidangnya sedangkan karakteristik struktur FCC menyerupai struktur $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_2\text{O}_4$ pada parameter kisinya.

Pola difraksi hasil sintesis HT sampel $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ditampilkan Gambar 3. Pada Gambar 3 terdapat tiga probabilitas struktur kristal yaitu spinel (*diamond cubic*), tetragonal dan kubik primitif. Struktur tetragonal yang dihasilkan dari metode HT memiliki nilai parameter kisi *a* sebesar 8,341178 Å dan *c* sebesar 9,485084 Å. Nilai-nilai parameter kisi tersebut mendekati karakteristik fasa Mn_3O_4

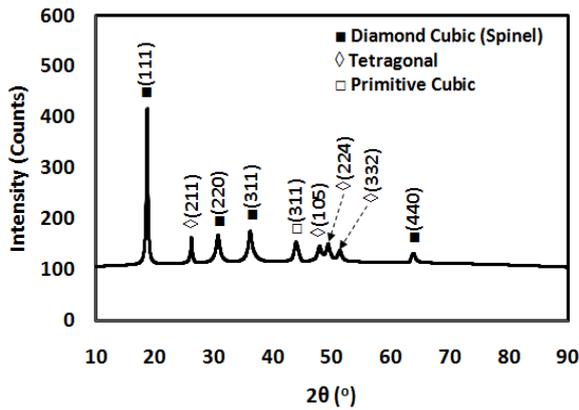
berstruktur tetragonal yang memiliki parameter kisi standar dengan nilai *a* sebesar 8,16 Å dan *c* sebesar 9,44 Å serta grup ruang I 41/amd (COD # 8103496) [21]. Perbedaan selisih angka di belakang koma pada parameter kisi antara hasil sintesis dengan standar menunjukkan pembentukan Mn_3O_4 tetragonal yang terjadi belum sempurna karena durasi penahanan dan temperatur sintesis belum cukup untuk merapatkan jarak antar atom-atom penyusun struktur Mn_3O_4 tetragonal, terutama pada sumbu-*x* dalam sel satuan tetragonalnya. Reaksi pembentukan Mn_3O_4 bukan merupakan reaksi dominan pada sampel ini, tetapi merupakan salah satu reaksi *disorder*. Maka, reaksi pembentukan Mn_3O_4 hanya merupakan pembentukan fasa impuritas saja dengan prediksi sebagai berikut ini:



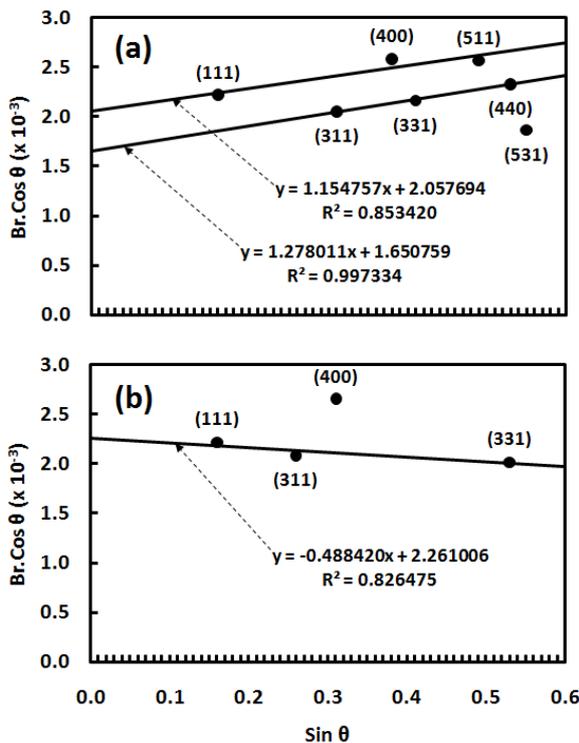
Berdasarkan prediksi reaksi ini, dapat diduga bahwa pada tahap pertama, sebagian MnO_2 bereaksi dengan karbon dan menghasilkan Mn. Kemudian, Mn yang dihasilkan dari reaksi tahap pertama tersebut bereaksi kembali dengan sebagian MnO_2 yang belum bereaksi dengan apa pun untuk menghasilkan Mn_3O_4 .

Bila kita perhatikan kembali Gambar 3, terdapat satu struktur kubik primitif pada kisaran sudut $2\theta = 47,82^\circ$. Puncak difraksi pada sudut tersebut memiliki bidang (311) dan parameter kisi *a* sebesar 6,308999 Å. Nilai parameter kisi tersebut memiliki kecenderungan mendekati fasa Mn berstruktur kubik primitif dengan grup ruang P4132 (COD # 1539039 dan COD # 1541139) [22]. Hal ini menunjukkan bahwa tidak semua Mn yang dihasilkan dari reaksi tahap 1 tersebut bereaksi kembali dengan sebagian MnO_2 . Sehingga, diduga terdapat dua fasa impuritas yang dihasilkan pada metode HT, yaitu Mn_3O_4 dan Mn.

Fasa dominan yang terdapat pada sampel hasil dari metode HT memiliki struktur spinel dengan bidang-bidang yang terdeteksi yaitu (111), (220), (311) dan (440). Dari perhitungan bidang bidang spinel tersebut didapat parameter kisi presisinya sebesar 8,266664 Å.



Gambar 3. Pola difraksi sinar-x beserta sebaran bidang-bidang spinel, tetragonal dan kubik primitif yang terdapat pada hasil sintesis menggunakan metode HT



Gambar 4. Plot $B_r \cdot \cos \theta$ sebagai fungsi dari $\sin \theta$ beserta garis regresi liniernya pada struktur spinel dari sampel hasil sintesis menggunakan metode: (a) SSR, dan (b) HT

Artinya, secara rata-rata struktur spinel yang terbentuk memiliki parameter kisi rata-rata sebesar 8,266664 Å, menyerupai karakteristik struktur spinel LiMn_2O_4 yang memiliki parameter kisi pada kisaran 8,251 Å (COD # 1513964) [23]. Untuk memprediksi bentuk kristalit struktur spinel dari kedua jenis sampel, dapat dilakukan terlebih dahulu analisis menggunakan metode Scherrer [14].

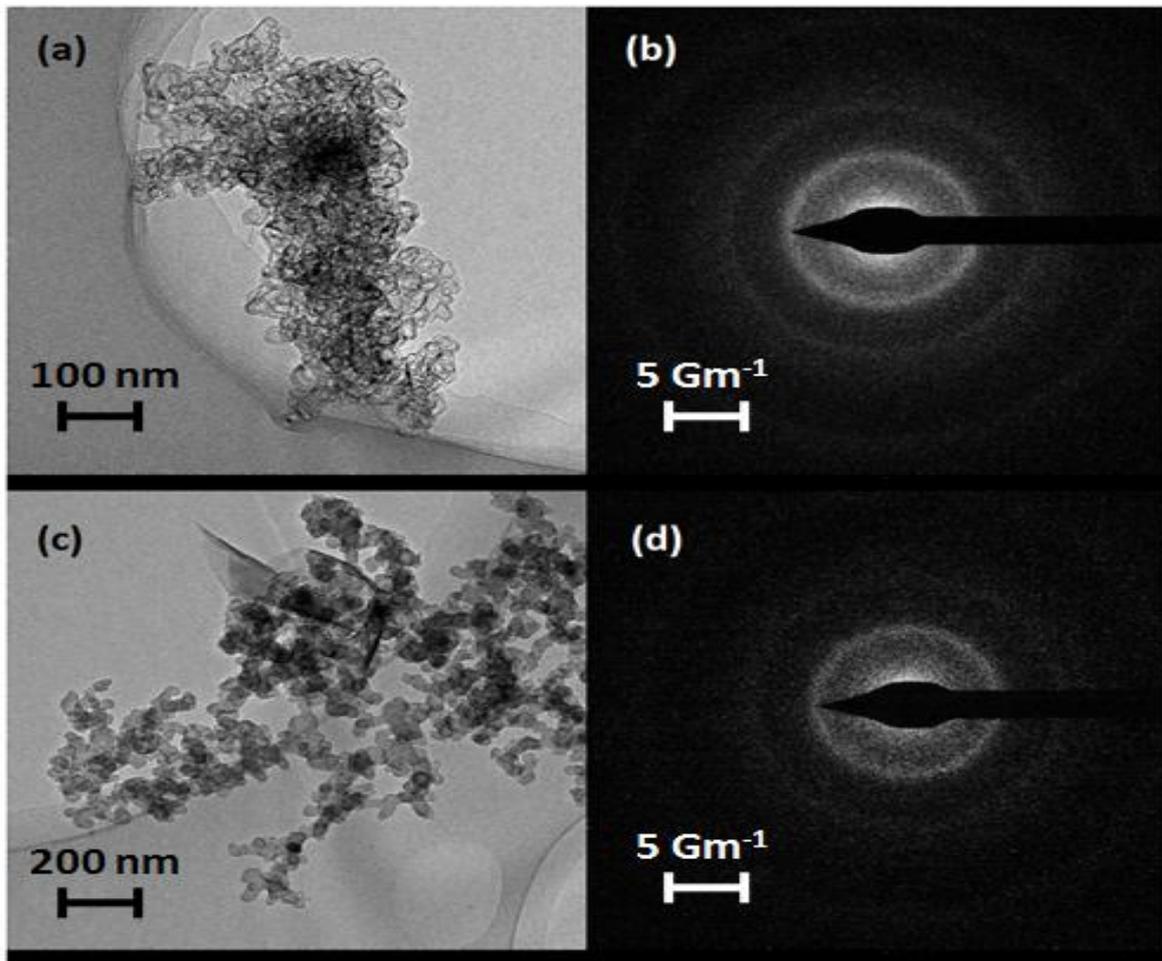
Ukuran kristalit struktur spinel pada sampel hasil sintesis menggunakan metode SSR menghasilkan ukuran lebih besar dibandingkan

dengan ukuran kristalit struktur spinel pada sampel hasil sintesis HT. Dengan demikian, metode sintesis HT lebih direkomendasikan untuk mendapatkan ukuran kristalit struktur spinel yang kecil.

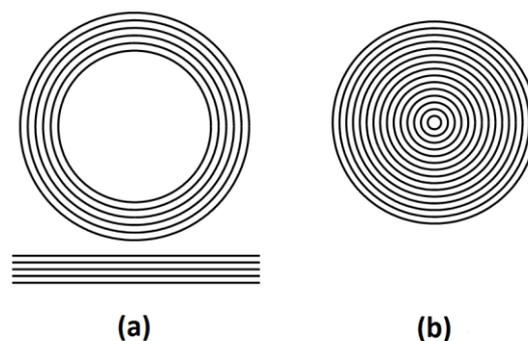
Pada gambar SAED (*selected area electron diffraction*) yang diperoleh (Gambar 5), terlihat bahwa karakteristik kedua sampel memiliki kemiripan, kedua sampel spinel memiliki karakteristik polikristalin. Dari hasil TEM pada Gambar 5, dapat terlihat dengan jelas perbedaan bentuk kristalitnya. Gambaran bentuk kristalitnya dapat terlihat pada ilustrasi Gambar 6. Bentuk kristalit struktur spinel yang dihasilkan dari metode sintesis SSR menyerupai *multiwalled nanofiber* memanjang (Gambar 6(a)) [24]. Beberapa bentuk *multiwalled nanofiber* tersebut ada yang saling menumpuk dan ada yang kemudian membentuk *multiwalled ring* seperti pada Gambar 6(a). Sementara itu, bentuk kristalit struktur spinel yang dihasilkan dari metode HT terlihat lebih bulat dan padat (Gambar 6(b)). Perbedaan kedua bentuk kristalit struktur spinel antara hasil sintesis SSR dengan HT tersebut akan memberikan efek interkalasi yang berbeda bila sampel-sampel tersebut diaplikasikan secara elektrokimia.

Hasil analisis SEM dari $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (SSR) ditampilkan pada Gambar 7(a). Dari gambar tersebut dapat diketahui morfologi partikel berupa batang yang memanjang dengan bentuk tidak seragam. Dari foto hasil SEM nampak ukuran ketebalan partikel komposit tersebut pada rentang antara 953 - 1670 nm. Pada $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (HT) hasil analisis SEM ditampilkan pada Gambar 7(b). Dari foto SEM nampak bentuk pada partikel komposit tersebut bersifat homogen sebab pada perbesaran 10.000x diperoleh antar strukturnya memiliki bentuk morfologi yang homogen. Dari foto SEM nampak ukuran ketebalan partikel komposit tersebut pada rentang antara 600 - 850 nm sehingga mampu menjelaskan bahwa proses HT memiliki hasil produk yang lebih kecil dibandingkan dengan metode SSR.

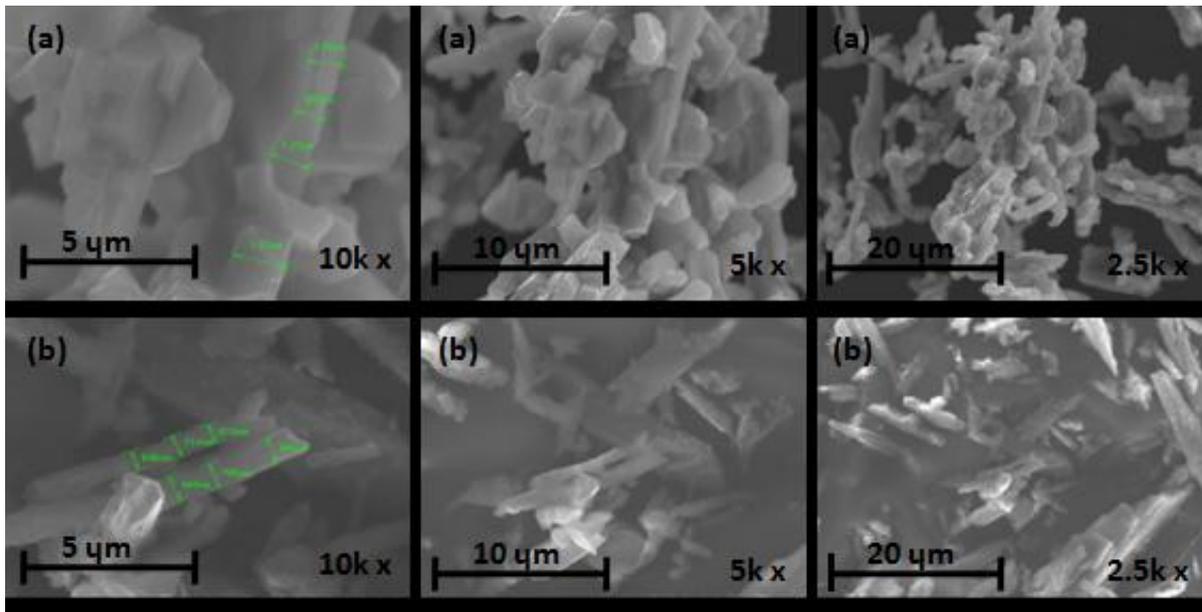
Dari analisis ukuran partikel dengan alat PSA, untuk sampel $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (SSR), diperoleh ukuran partikel dengan diameter 1278,3 nm. Sedang untuk sampel $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (HT) diperoleh diameter 643,7 nm. Dari analisis ini nampak bahwa sintesis $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (HT) menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil, dengan bentuk partikel lebih teratur dibandingkan sintesis $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (SSR). Nampak bahwa ada kesesuaian hasil pengukuran antara metode PSA dengan analisis SEM.



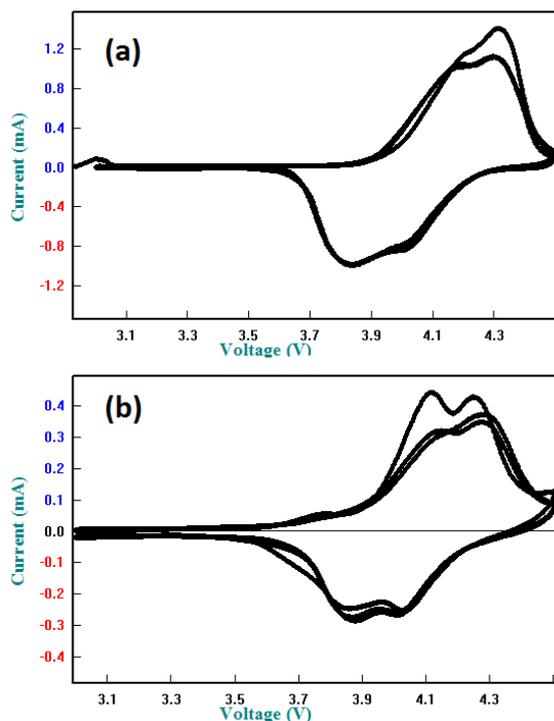
Gambar 5. Gambar dan pola difraksi SAED hasil karakterisasi menggunakan TEM. (a) Kumpulan kristalit spinel hasil sintesis menggunakan metode *solid-state* dengan perbesaran 71.000 x. (b) Pola cincin difraksi SAED struktur spinel pada hasil sintesis dengan metode *solid-state* menggunakan panjang kamera 970 nm. (c) Kumpulan kristalit spinel hasil sintesis menggunakan metode *hydrothermal* dengan perbesaran 29.000 x. (d) Pola cincin difraksi SAED struktur spinel pada hasil sintesis dengan metode *hydrothermal* menggunakan panjang kamera 970 nm



Gambar 6. (a) Dua bentuk kristalit struktur spinel yang dihasilkan dari sintesis dengan metode SSR, (b) Bentuk kristalit struktur spinel yang dihasilkan dari sintesis dengan metode HT



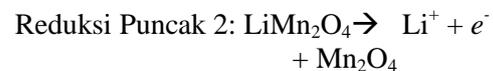
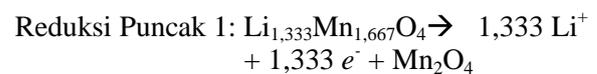
Gambar 7. Hasil analisis SEM dari: (a) Li_{1.37}Mn₂O₄ (SSR), dan (b) Li_{1.37}Mn₂O₄ (HT) dengan perbesaran masing masing 10.000X, 5.000X dan 2.500X



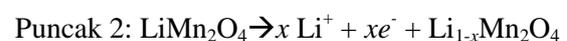
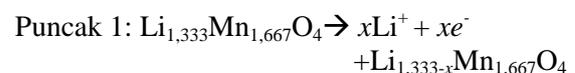
Gambar 8. Hasil pengukuran *cyclic voltametric* pada setengah sel baterai Li/Li_{1.37}Mn₂O₄: (a) Li_{1.37}Mn₂O₄ (SSR), (b) Li_{1.37}Mn₂O₄ (HT)

Hasil uji *cyclic voltammetry* (Gambar 8) yaitu kurva CV merepresentasikan proses elektrokimia baterai pada saat proses pengisian dan pemakaian. Gambar 8(a) nampak adanya ambiguitas puncak oksidasi-reduksi. Dari kurva tersebut terlihat seolah-olah hanya ada satu pasangan puncak oksidasi-reduksi. Potensial oksidasi kedua puncak tersebut berada pada kisaran di atas 4 V,

kedua pasangan puncak oksidasi-reduksi tersebut merupakan karakteristik dari dua struktur spinel yang berbeda. Menurut analisis XRD di atas, struktur spinel yang terbentuk menyerupai struktur spinel LiMn₂O₄, dan struktur FCC yang terbentuk menyerupai struktur spinel Li_{1.333}Mn_{1.667}O₄. Sehingga secara elektrokimia, terdapat dua karakteristik oksidasi-reduksi yang ditunjukkan dengan adanya dua pasangan puncak oksidasi-reduksi dimana salah satu merupakan karakteristik oksidasi-reduksi LiMn₂O₄ dan lainnya merupakan karakteristik oksidasi-reduksi Li_{1.333}Mn_{1.667}O₄. Mekanisme reaksi oksidasi reduksi adalah sebagai berikut:

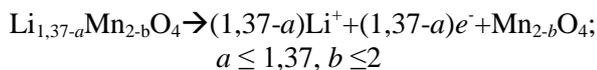


Namun, pada awalnya puncak oksidasi memiliki ketinggian yang berbeda dengan puncak reduksi, dengan demikian sebelum terjadi interkalasi yang sempurna terlebih dahulu interkalasi berlangsung tidak sempurna dengan proses reduksi sebagai berikut [25]:

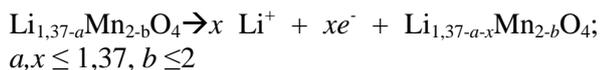


Mengingat bahwa target sintesis adalah Li_{1.37}Mn₂O₄ dan pada hasil akhir fasa yang

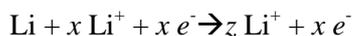
terbentuk lebih dari satu, maka prediksi paling tepat untuk mewakili semua proses oksidasi ketika interkalasi berlangsung sempurna adalah sebagai berikut:



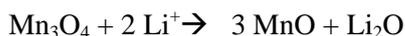
yang diawali dengan proses inisiasi dengan interkalasi yang belum berlangsung sempurna seperti berikut:



Sementara itu, elektron yang terbentuk dari hasil reduksi akan bergerak melewati hambatan yang menghubungkan antara bahan aktif dan logam litium menuju logam litium sehingga menghasilkan oksidasi pada logam litium sebagai berikut:



Pada Gambar 8(b) nampak terdapat dua puncak oksidasi dan dua puncak reduksi. Dari analisis XRD terdapat tiga fasa yaitu kubik spinel, Mn_3O_4 dan Mn. Dua yang dominan adalah kubik spinel dan Mn_3O_4 karena Mn hanya memiliki satu puncak difraksi saja. Elektrolit LiPF_6 dalam operasionalnya dapat terurai menjadi ion-ion Li^+ dan PF_6^- . Ion-ion Li^+ yang dihasilkan dari penguraian LiPF_6 kemudian akan bereaksi dengan Mn_3O_4 dengan kemungkinan reaksi sebagai berikut:

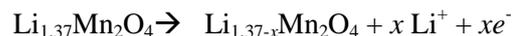


Dari reaksi antara Mn_3O_4 dengan ion Li^+ tersebut, terjadi reduksi pada Mn_3O_4 menjadi MnO. Karena ion Li^+ diperoleh dari penguraian elektrolit LiPF_6 , maka Mn_3O_4 hanya bereaksi reduksi-oksidasi dengan elektrolit LiPF_6 saja, sehingga kecil kemungkinan Mn_3O_4 bereaksi reduksi-oksidasi dengan logam litium [26]. Reaksi reduksi-oksidasi antara Mn_3O_4 dengan elektrolit LiPF_6 ini menghasilkan fenomena elektrolisis dengan semakin lama Mn_3O_4 semakin tereduksi hingga seluruhnya menjadi MnO dan produk samping Li_2O serta tidak menghasilkan elektron yang berpindah melalui hambatan yang menghubungkan antara bahan aktif dengan logam litium. Dengan demikian, adanya impuritas Mn_3O_4 ini akan mengurangi efektivitas reduksi-oksidasi antara bahan aktif katoda dengan logam litium.

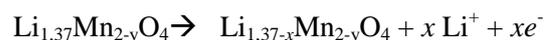
Reaksi reduksi-oksidasi yang terjadi secara efektif antara spinel dengan logam litium adalah sebagai berikut:



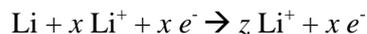
Bila kita perhatikan kurva *cyclic voltametry* yang memiliki ketinggian puncak yang berbeda antara oksidasi dengan reduksi, maka dapat dipastikan bahwa tidak semua atom litium terinterkalasi. Reaksi reduksi yang terjadi pada struktur spinel adalah sebagai berikut:



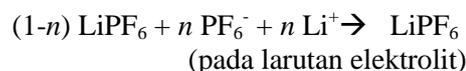
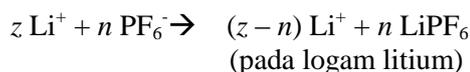
Reaksi reduksi pada struktur spinel tersebut diasumsikan membentuk spinel sempurna menjadi $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Namun, kita ketahui tidak semua MnO_2 bereaksi membentuk $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ karena sebagian bertransformasi menjadi Mn_3O_4 , sehingga lebih tepat bila kita asumsikan struktur spinel yang terbentuk adalah $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$. Dengan demikian, asumsi reaksi reduksi pada spinel menjadi seperti berikut:



Efek reaksi reduksi pada spinel akan berdampak langsung pada logam litium yang akan mengalami oksidasi setelah mendapatkan input ion Li^+ dan elektron dari reduksi spinel dengan reaksi sebagai berikut:



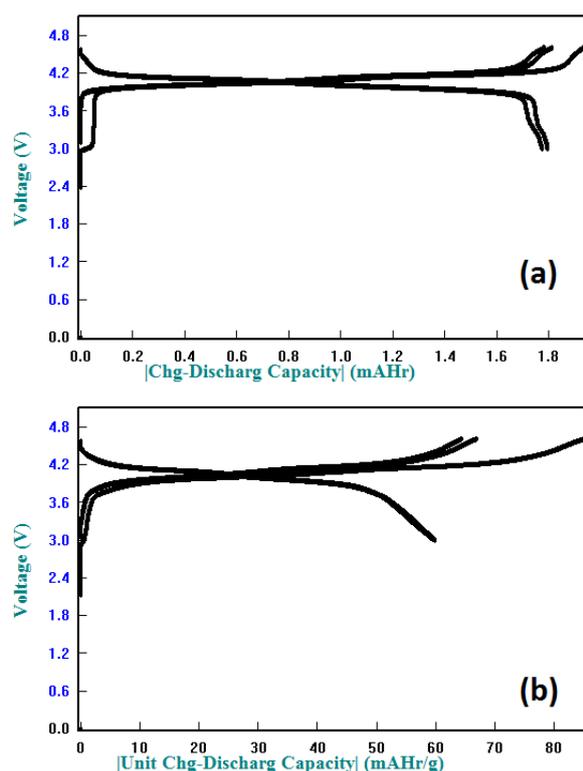
Sementara itu, pembentukan produk samping Li_2O akibat elektrolisis Mn_3O_4 dengan elektrolit LiPF_6 menyebabkan ion Li^+ tidak kembali lagi ke larutan elektrolit. Hal ini akan menyebabkan larutan elektrolit menjadi kelebihan ion PF_6^- . Sehingga sebagian logam litium yang sebelumnya telah mengalami oksidasi dan menjadi Li^+ akan mengalami reduksi akibat elektrolisis dengan elektrolit yang kelebihan PF_6^- untuk membentuk LiPF_6 yang akan terlarut kembali pada larutan elektrolit seperti persamaan reaksi berikut:



Dengan demikian, secara keseluruhan, adanya impuritas Mn_3O_4 akan mengurangi efektivitas reduksi-oksidasi antara bahan aktif katoda

dengan logam litium karena impuritas Mn_3O_4 tersebut akan bereaksi elektrolisis dengan elektrolit $LiPF_6$ membentuk impuritas baru MnO dan Li_2O sehingga mengurangi elektron yang dihasilkan.

Pada Gambar 9(a) dapat diketahui bahwa kurva *charge-discharge* setengah sel baterai $Li/Li_{1,37}Mn_2O_4$ (SSR) menunjukkan kapasitas *charge* sekitar 86,63 mAh/g pada tegangan kurang dari 4,8 volt. Sedangkan kapasitas *discharge* 85,98 mAh/g pada tegangan kurang dari 4,8 volt. Sedangkan Gambar 9(b) setengah sel baterai $Li/Li_{1,37}Mn_2O_4$ (HT) menunjukkan kapasitas *charge* sekitar 66,7 mAh/g pada tegangan kurang dari 4,8 volt. Sedangkan kapasitas *discharge* bernilai sama, sekitar 59,8 mAh/g pada tegangan kurang dari 4,8 volt. Bahan katoda $Li_{1,37}Mn_2O_4$ dari proses SSR memberikan kapasitas *charge-discharge* yang lebih besar daripada bahan katoda dengan proses HT, dimana pada proses HT kristal yang terbentuk lebih sempurna sehingga ion Li^+ lebih mudah lepas



Gambar 9. Hasil pengukuran *charge-discharge* pada setengah sel baterai $Li/Li_{1,37}Mn_2O_4$: (a) $Li_{1,37}Mn_2O_4$ (SSR), dan (b) $Li_{1,37}Mn_2O_4$ (HT)

4. KESIMPULAN

Pada sintesis senyawa $Li_{1,37}Mn_2O_4$ metode SSR, fasa yang terbentuk menyerupai $Li_{1,33}Mn_{1,667}O_4$ dengan struktur kubik spinel dan FCC- $LiMn_2O_4$. Hasil analisis $Li_{1,37}Mn_2O_4$ dengan metode HT menunjukkan telah terbentuk

fasa $Li_{1,37}Mn_2O_4$ dengan struktur kubik spinel dan fasa Mn_3O_4 . Dari analisis TEM $Li_{1,37}Mn_2O_4$ (SSR) bentuk kristalit struktur spinel menyerupai *multiwalled nanofiber* memanjang, sedangkan $Li_{1,37}Mn_2O_4$ (HT) membentuk *multiwalled ring*. Dari gambar SEM morfologi partikel berupa batang yang memanjang dengan bentuk tidak seragam, proses HT memiliki hasil partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan metode SSR. $Li_{1,37}Mn_2O_4$ (SSR) mempunyai ukuran partikel 1278,3 nm, sedang $Li_{1,37}Mn_2O_4$ (HT) mempunyai ukuran partikel 643,7 nm. Dari uji baterai ditunjukkan oleh kurva *cyclic voltametric* yang menggambarkan terjadinya proses oksidasi dan reduksi. Pada $Li_{1,37}Mn_2O_4$ (SSR) yang memiliki dua puncak yang tidak tajam sedang pada $Li_{1,37}Mn_2O_4$ (HT) muncul dua puncaknya yang terpisah. Perbedaan puncak ini terjadi karena muncul fasa $Li_{1,37}Mn_2O_4$ dan fasa Mn_3O_4 yang menyebabkan terjadi dua karakteristik oksidasi-reduksi yang berbeda. Hasil pengukuran *charge-discharge* didapatkan kapasitas *charge* sekitar 86,63 mAh/g, kapasitas *discharge* 85,98 mAh/g pada $Li_{1,37}Mn_2O_4$ (SSR), lebih besar dari kapasitas *charge* sekitar 66,7 mAh/g kapasitas *discharge* sekitar 59,8 mAh/g untuk $Li_{1,37}Mn_2O_4$ (HT).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis ucapkan terimakasih pada Program Insentif Riset Sinas tahun pendanaan 2018, yang telah membiayai terlaksananya penelitian ini yang merupakan bagian dari penelitian “Ekstraksi litium dari bahan alam Indonesia sebagai bahan baku baterai litium”.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. A. Eriksson dan M. D. Marca, "A study of layered lithium manganese oxide cathode materials," *J. Of Power Sources.*, vol. 119-121, pp. 145-149, 2003.
- [2] L. Zhanqiang, L. W. Wen, L. Xianming, W. Minchang, dan Z. Z. Li, "Hydrothermal synthesis of nanostructured spinel lithium manganese oxide," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, pp. 1585-1591, 2004.
- [3] F. Marchini, E. J. Calvo, dan F. J. Williams, "Effect of the electrode potential on the surface composition and crystal structure of $LiMn_2O_4$ in aqueous solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 269, pp. 706-713, 2008.
- [4] H. Zhao, F. Li, X. Liu, W. Xiong, B. Chen, H. Shao, D. Que, Z. Zhang, dan Y. Wua, "A simple, low-cost and eco-friendly approach to synthesize single-crystalline $LiMn_2O_4$

- nanorods with high electrochemical performance for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 166, pp. 124-133, 2015.
- [5] Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, dan K. Ooi, "Lithium + extraction/insertion with spinel type lithium manganese oxide. Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites," *Langmuir*, vol. 8, pp. 1861, 1992.
- [6] X. Zhou, M. Chen, H. Bai, C. Su, L. Feng, dan J. Guo, "Preparation and electrochemical properties of spinel LiMn₂O₄ prepared by solid-state combustion synthesis," *Vacuum*, vol. 99, pp. 49-55, 2014.
- [7] M. Michlaska, L. Lipinska, M. Mirkowska, M. Aksienionek, R. Diduszko, dan M. Wasiucionek, "Nanocrystalline lithium-manganese oxide spinels for Li-ion batteries -Sol-gel synthesis and characterization of their structure and selected physical properties," *Solid State Ionics*, vol. 188, pp. 160-164, 2011.
- [8] C. H. Jiang, S. X. Dou, H. K. Liu, M. Ichibara, dan H. S. Zhou, "Synthesis of spinel LiMn₂O₄ nanoparticles through one-step hydrothermal reaction," *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 410-415, 2007.
- [9] Y. Iriyama, Y. Tachibana, R. Sasasoka, N. Kuwata, T. Abe, M. Inaba, A. Tasaka, K. Kikuchi, J. Kawamura, dan Z. Ogumi, "Preparation of lithium manganese oxide fine particles by spray pyrolysis and their electrochemical properties," *Journal of Power Sources*, vol. 174, pp. 1057-1062, 2007.
- [10] K. Byrappa dan M. Yoshimura, "Handbook of hydrothermal technology: A technology for crystal growth and materials processing," Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001.
- [11] S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, dan N. Baffiert, "Synthesis and characterization of lamellar MnO₂ obtained from thermal decomposition of NaMnO₄ for rechargeable lithium cells," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 120, pp. 70-73, 1995.
- [12] C. Zhang, H. Wang, H. Xu, B. Wang, dan H. Yan, "Low-temperature hydrothermal synthesis of spinel-type lithium manganese oxide nanocrystallites," *Solid State Ionics*, vol. 158, pp. 113-117, 2003.
- [13] E. T. S. Agustinus, "Sintesis hidrotermal atapulgit berbasis batuan gelas vulkanik (perlit): Perbedaan perlakuan statis dan dinamis pengaruhnya terhadap kuantitas dan kualitas kristal," *Puslit Geoteknologi LIPI*, 2009. [Online] Available: <http://J-indo.blogspot.com/> [Accessed 25 Januari 2018].
- [14] C. Suryanarayana dan M. G. Norton, "X-ray diffraction: A practical approach," Plenum Press, New York, 1998.
- [15] M. E. Wigayati, "Preparasi dan karakterisasi struktur kristal Li_(1+x)Mn₂O₄," *Jurnal Sains Materi Indonesia*, vol. 11, pp. 103-106, 2008.
- [16] Y. S. Lee, Y. Hideshima, Y. K. Sun, dan M. Yoshio, "The effects of lithium and oxygen contents inducing capacity loss of the LiMn₂O₄ obtained at high synthetic temperature," *Journal of Electroceramics*, vol. 9, pp. 209-214, 2002.
- [17] J. B. Nelson dan D. P. Riley, "An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 57, no. 160, pp. 160-177, 1944.
- [18] K. S. Yoo, N. W. Cho, dan Y. J. Oh, "Structural and electrical characterization of Li(Mn_(1-d)Ti_(d))₂O₄," *Solid State Ionics*, vol. 113, pp. 43-49, 1998.
- [19] M. L. P. Le, P. Strobel, C. V. Colin, T. Pagnier, dan F. Alloin, "Spinel-type solid solutions involving Mn⁴⁺ and Ti⁴⁺: Crystal chemistry, magnetic and electrochemical properties," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, pp. 124-135, 2011.
- [20] G. Blasse, "The structure of some new mixed metal oxides containing lithium," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 25, pp. 743-744, 1963.
- [21] G. Aminoff, "Ueber die kristallstruktur von hausmannit (MnMn₂O₄)," *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, vol. 64, pp. 475-490, 1926.
- [22] G. D. Preston, "Crystal structure of beta-manganese," *Philosophical Magazine*, vol. 5, issue 6, pp. 1207-1226, 1928.
- [23] H. Berg, J. O. Thomas, L. Wen, dan G. C. Farrington, "A neutron diffraction study of Ni substituted LiMn₂O₄," *Solid State Ionics*, vol. 112, pp. 165-168, 1998.
- [24] B. R. Venugopal, S. Detriche, J. Delhalle, dan Z. Mekhalif, Z. "Effect of infrared irradiation on immobilization of ZnO nanocrystals on multiwalled carbon nanotubes," *J. Nanopart. Res.*, vol. 14, pp. 1079, 2012.
- [25] S. Yamamura, H. Koshika, M. Nishizawa, T. Matsue, dan I. Uchida, "In situ conductivity measurements of LiMn₂O₄ thin films during lithium insertion/extraction by using interdigitated microarray electrodes,"

J. Solid State Electrochem., vol. 2, pp. 211-215, 1998.

- [26] A. M. A. Hashem, "Preparation, characterization and electrochemical performance of MnO_2 and LiMn_2O_4 as cathodes for lithium batteries," *Ionics*, vol. 10, pp. 206-212, 2004.

