

PREPARASI DAN KARAKTERISASI STRUKTUR KRISTAL $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$

Etty Marti Wigayati

Pusat Penelitian Fisika (P2F)-LIPI

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

e-mail : etty001@lipi.go.id

ABSTRAK

PREPARASI DAN KARAKTERISASI STRUKTUR KRISTAL $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Telah dilakukan preparasi serbuk $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dari bahan baku Li_2CO_3 sebagai sumber Li dan MnO_2 sebagai sumber Mn. Metode yang dipergunakan adalah metalurgi serbuk. Pada penelitian ini dilakukan penambahan Li (% berat) secara bervariasi yaitu 5 %, 10 %, 15 % dan 30 %. Berdasar analisis *Differential Thermal Analysis (DTA)* campuran bahan baku tersebut maka dapat ditentukan suhu kalsinasi 700 °C dan suhu *sintering* 800 °C. Dari pola difraksi *X-Ray Diffraction (XRD)* didapatkan pola yang sama untuk tiap komposisi penambahan Li, tetapi ada perbedaan intensitas puncak. Data difraksi dianalisis dengan metode *Rietveld*, untuk mendapatkan data kisi kristal, volume unit sel dan densitas kristal. Parameter kisi bertambah besar dengan bertambahnya Li dan optimum pada 15 %, setelah itu menurun. Densitas unit sel menurun sampai penambahan Li 15%, selanjutnya densitas sel kembali naik. Terjadi pembesaran volume sel yang menjadikan $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ mempunyai sifat interkalasi yang baik, sehingga $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dapat dipergunakan sebagai bahan katoda.

Kata kunci : $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$, Metode metalurgi serbuk, Analisis *Rietveld*, Sifat interkalasi

ABSTRACT

PREPARATION AND CRYSTAL STRUCTURE CHARACTERIZATION OF $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$. $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ powder has been prepared with starting material of Li_2CO_3 as lithium source and MnO_2 as manganese source. The preparation was done by powder metallurgy with varying Li addition in weight% of 5%, 10%, 15% and 30%. From *Differential Thermal Analysis (DTA)* data, it is revealed that calcination and sintering temperature are at 700 °C and 800 °C respectively. The characterisation results showed that all XRD patterns are similar for all composition of Li addition, but different in intensity. The diffraction data was analyzed by *Rietveld* method to get lattice parameter unit cell volume and crystal density. The lattice parameters reach optimum at 15% of Li addition. The cell volume increased could lead to better intercalation properties of this powder. Li ion can intercalate easier in this unit cell which make $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ can be used as a cathode material.

Key words : $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$, Powder metallurgy method, *Rietveld* Analysis, Intercalation property

PENDAHULUAN

Penelitian $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ masih menarik untuk dilakukan sampai saat ini. Bahan ini digunakan sebagai bahan katoda baterai padat litium, karena terjadi transisi metal oksida Li pada material katoda seperti LiCoO_2 dan LiNiO_2 . Litium mangan oksida, $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ jauh lebih mudah dibuat dan lebih murah biayanya dibandingkan bahan katoda yang lain [1].

Mekanisme kerja baterai litium adalah pergerakan ion litium. Pada saat *discharge* dan *recharge*, baterai litium bekerja menurut fenomena interkalasi, dimana ion litium melakukan migrasi dari katoda lewat elektrolit ke anoda atau sebaliknya tanpa terjadi perubahan struktur kristal dari bahan katoda dan anoda [1-3].

Bahan katoda harus memenuhi karakter sebagai bahan yang mempunyai *host* agar proses interkalasi bisa berlangsung dengan baik. Litium mangan oksida sebagai bahan katoda paling favorit karena murah dan ramah lingkungan. Litium mangan oksida mempunyai *host* dalam tiga dimensi, sehingga arah kristal yang bersinggungan antar butir tidak banyak mempengaruhi. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ mempunyai struktur *spinel* yang mempunyai sistem interkalasi tiga dimensi. Keunggulan bahan anoda dan katoda terletak pada stabilitas kristal dalam proses interkalasi.

Bahan dengan struktur *spinel* pada umumnya mempunyai komposisi $\text{Me(II)Me(III)}_2\text{O}_4$. Dalam struktur

spinel normal susunan atom oksigen membentuk kubus dengan susunan rapat. Seperdelapan dari tempat tetrahedral terbentuk dalam lapisan susunan rapat dari ion O^{2-} diisi oleh ion metal bervalensi 2 dan setengah dari oktahedral diisi oleh ion metal bervalensi 3. Di dalam bahan $Li_{1+x}Mn_2O_4$ tempat ion metal bervalensi 2 diduduki oleh ion litium bervalensi 1 dan tempat ion metal bervalensi 3 diduduki oleh ion mangan dengan dua macam valensi, yaitu 3+ dan 4+. Rumus komposisi *spinel* $Li_{1+x}Mn_2O_4$ adalah $Li_{1+x}[Mn^{3+}]_x[Mn^{4+}]_{2-x}O_4 [1]$.

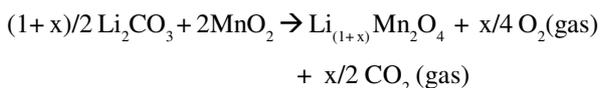
Susunan atom oksigen dan oktahedral mangan membentuk sebuah *spinel framework* dalam *spinel* $Li_{1+x}Mn_2O_4$. Hal ini membuat gerak ion litium dalam proses interkalasi menjadi bebas dalam tiga dimensi, dan *framework* ini cukup stabil ketika ion litium berpindah-pindah dalam proses interkalasi.

Tipe *spinel lithium* mangan oksida $Li_{1+x}Mn_2O_4$ dan λ - MnO_2 dihasilkan dari interkalasi ion litium. Hasil elektrokimia dari beberapa *spinel* juga bergantung pada metoda pembuatannya, dimulai untuk reaksi dalam padatan dan kondisi perlakuan panas. $Li_{1+x}Mn_2O_4$ *spinel* dihasilkan pada suhu 800 °C dan sisa semuanya untuk difusi ion litium yang kembali ke komposisi *rock salt* $LiMn_2O_4$ dimana anion besar tersusun dalam bentuk kubus dan semua tempat interstisi dari koordinasi lipat enam terisi oleh kation untuk litium ekstrak dari Mn_2O_4 , biasanya sama dengan λ - MnO_2 . Tipe *spinel* $Li_{1+x}Mn_2O_4$ range komposisinya berkisar $0 < x < 0,8$ dengan kapasitas muatan 150 Ah/kg. Tiga dimensi jaringan dari *channel* yang memungkinkan mengurangi perpindahan ion litium dalam λ - MnO_2 , kemudian dalam terowongan paralel dari fasa γ atau fasa β .

Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan kapasitas $Li_{1+x}Mn_2O_4$. Dengan penambahan Li maka diharapkan akan terpenuhi komposisi $Li_{1+x}Mn_2O_4$ untuk dapat menyimpan Li lebih banyak dan menganalisa ruang gerak ion Li dalam struktur kristalnya. Jika proses interkalasi berlangsung lebih baik densitas arus meningkat sehingga kualitas bahan katoda lebih baik.

METODE PERCOBAAN

Penentuan komposisi litium mangan oksida dilakukan dengan mengacu literatur [4-6], menurut stoikiometri reaksinya sebagai berikut :



dimana :

x = Variabel penambahan Li

Metode yang digunakan adalah metalurgi serbuk dengan suhu pembakaran ditentukan dari analisis *Differential Thermal Analysis (DTA)*. Bahan baku adalah Li_2CO_3 (pro analisis) sebagai sumber litium dan MnO_2

(pro analisis) sebagai sumber mangan yang keduanya dari Merck. Bahan bahan baku tersebut dicampur hingga homogen, kemudian dilakukan analisis dengan *DTA* untuk mengetahui karakteristik bahan terhadap kenaikan suhu, sehingga dapat ditentukan suhu kalsinasi maupun suhu *sintering*. *DTA* dilakukan pada kisaran suhu 30 °C sampai 1.000 °C dengan laju kenaikan suhu 10 °C per menit pada kondisi *inert*.

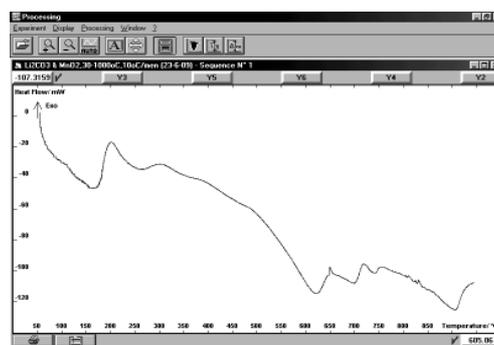
Pada penelitian ini dipilih penambahan Li secara variabel yaitu 5 %berat, 10 %berat, 15 %berat dan 30 %berat. Proses selanjutnya adalah kalsinasi dari sampel kemudian dilakukan *sintering* pada kondisi udara biasa. Serbuk $Li_{1+x}Mn_2O_4$ yang dihasilkan dihaluskan kemudian dilakukan analisis dengan *XRD* untuk mengetahui fasa yang terbentuk, struktur kristalnya, dan dengan menggunakan analisis *Rietveld* akan dihitung parameter kisi kristal, densitas unit sel dan volume unit sel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

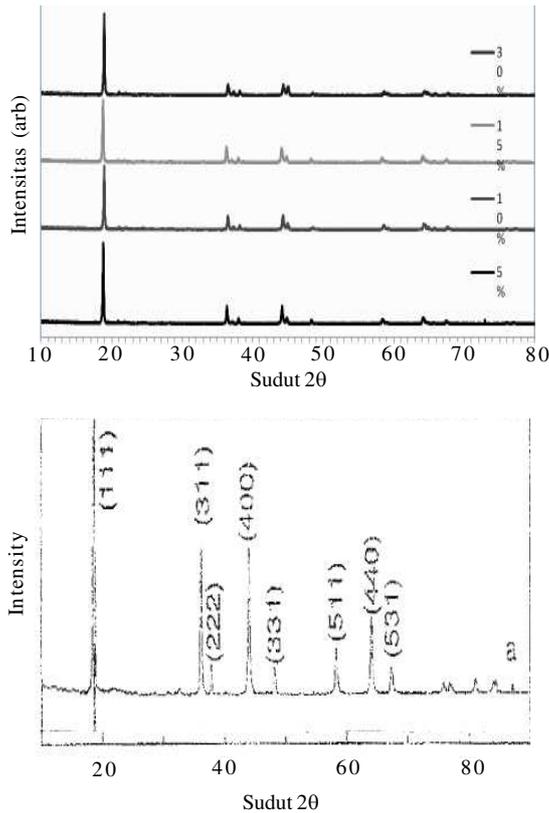
Setelah pencampuran bahan baku Li_2CO_3 dan MnO_2 , dilakukan pengukuran dengan *DTA*. Hasil analisis *DTA* pada Gambar 1 menunjukkan puncak-puncak eksotermis maupun endotermis. Puncak endotermis pertama pada suhu antara 100 °C - 200 °C menggambarkan molekul air mulai menghilang. Puncak selanjutnya terbentuk di daerah antara 650 °C dan 750 °C. Menurut literatur, titik cair Li_2CO_3 pada 735 °C sedang titik cair MnO_2 pada 535 °C [7]. Reaksi Li_2CO_3 dengan MnO_2 mulai terjadi di daerah tersebut. Oleh karena itu berdasarkan kurva tersebut dapat ditentukan suhu kalsinasi pada 600 °C dan suhu *sintering* pada 800 °C, dengan lama waktu penahanan selama 2 jam.

Pola difraksi sinar-X sampel $Li_{1+x}Mn_2O_4$ dengan berbagai variasi penambahan Li dibandingkan dengan pola referensi ditunjukkan pada Gambar 2.

Data difraksi yang didapat dicocokkan dengan *JCPDS* sehingga muncul 8 puncak difraksi yakni puncak (111), (311), (222), (400), (331), (551), (440) dan (531) dengan harga jarak antar bidang, *d* adalah 4,68 Å ; 2,46 Å ; 2,35 Å ; 2,04 Å ; 2,01Å ; 1,57Å ; 1,44 Å dan 1,56 Å. Penambahan konsentrasi Li tidak mempengaruhi puncak-puncak pola *XRD* dan fasa yang terbentuk. Bila



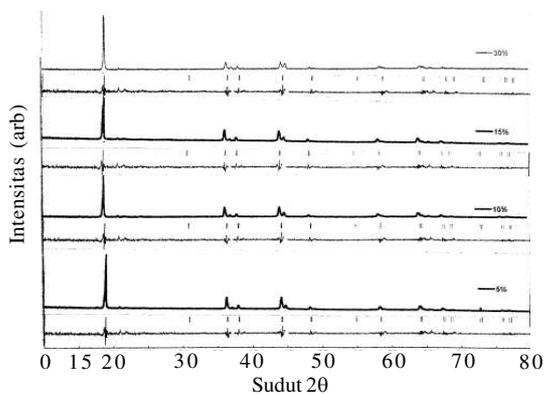
Gambar 1. Kurva DTA dari campuran bahan baku Li_2CO_3 dan MnO_2



Gambar 2. (a). Pola difraksi sinar-X dari serbuk $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan penambahan Li 5 %, 10 %, 15 % dan 30 % dan (b). Pola difraksi $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ dari hasil peneliti sebelumnya [1].

dibandingkan dengan referensi [1] pola difraksi $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ memiliki orientasi bidang sama seperti pada hasil eksperimen ini. Posisi puncak difraksi hasil penelitian sama dengan referensi, namun muncul puncak kecil baru pada posisi sudut $2\theta = 36,45^\circ; 37,30^\circ; 38,14^\circ; 44,36^\circ; 45,05^\circ; 48,51^\circ; 58,49^\circ; 64,24^\circ$ dan $64,83^\circ$.

Di dalam pola difraksi ada satu puncak kecil pada $2\theta = 21,05^\circ$ dengan $d = 4,21 \text{ \AA}$ sebesar 2,78 %, yang diidentifikasi sebagai litium karbonat bidang (110). Ternyata ada sisa litium karbonat yang tidak ikut bereaksi, karena pada penelitian ini preparasi sampel dilakukan dengan penambahan Li.



Gambar 3. Profil pola difraksi sinar X hasil analisis Rietveld pada sampel $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Tabel 1. Indeks reliabilitas untuk masing-masing sampel

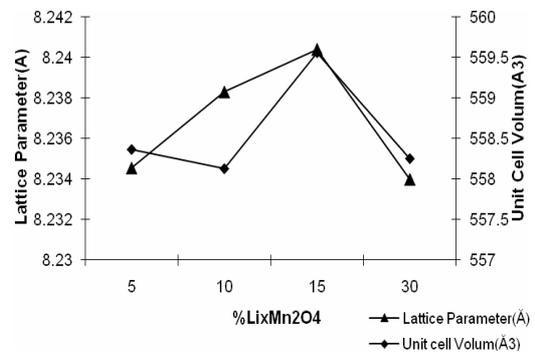
Nama sampel	Indeks Reliabilitas	
	R_{wp}	S
$\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan 5 %Li	29,85	1,17
$\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan 10 %Li	34,22	1,31
$\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan 15 %Li	38,45	1,38
$\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan 30 %Li	38,45	1,38

Data difraksi sinar-X dari sampel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ dianalisis dengan metoda Rietveld yang ditampilkan pada Gambar 3, yang memperlihatkan adanya kesesuaian pola difraksi terukur dan terhitung. Pada analisis tersebut indeks reliabilitas yaitu faktor R_{wp} dan S untuk masing-masing sampel ditunjukkan pada Tabel 1. Profil refinement cukup baik karena karena nilai *goodness of fit indicator*, $S < 1,4$.

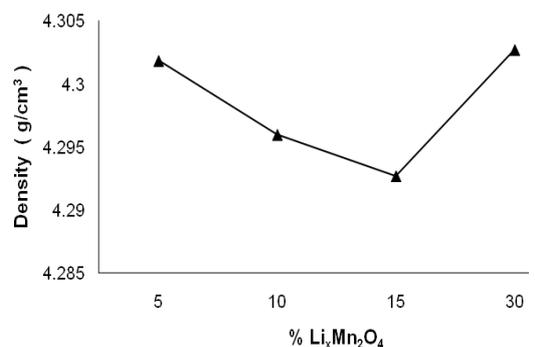
Dari hasil analisis diperoleh data parameter kisi, volume unit sel dan densitas dari kristal $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, yang ditampilkan berupa kurva pada Gambar 4, Gambar 5 dan Tabel 2.

Harga parameter kisi untuk setiap penambahan Li ditampilkan pada Tabel 2. Metode ini cukup akurat, dengan simpangan (*deviation*) yang ditampilkan dalam Tabel 2.

Berdasar hasil analisis nampak bahwa struktur kristal yang terbentuk adalah kubik (dimana kisi $a = b = c$), kisi kristal bertambah besar dengan kenaikan penambahan Li. Pertambahan kisi kristal tersebut optimal pada 15 % Li, setelah itu terjadi penurunan. Demikian



Gambar 4. Kurva *lattice parameter* dan *unit cell volume* terhadap penambahan Li



Gambar 5. Kurva densitas kristal terhadap penambahan Li

Tabel 1. Harga parameter kisi $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan variasi penambahan Li.

	Parameter kisi (A)
$\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan 5 %Li	8.23454 ± 0.00122
$\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan 10 %Li	8.23829 ± 0.00153
$\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan 15 %Li	8.24039 ± 0.00169
$\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan 30 %Li	8.23398 ± 0.00169

pula untuk volume unit sel, memiliki pola yang sama yaitu mengalami kenaikan sampai penambahan Li 15 %, selanjutnya mengalami penurunan. Densitas kristal mengecil pada pertambahan Li sampai 15 % kemudian bertambah besar. Penambahan atom litium menyebabkan kisi kristal bertambah panjang, sehingga volume kristal membesar, densitas kristal menurun, tetapi tidak terlihat perubahan bentuk kristal. Setelah 15 % penambahan Li, sebagian Li akan masuk pada struktur $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sehingga rapat massanya bertambah besar.

Sebagian Li yang tidak bereaksi tetap dalam bentuk Li_2CO_3 , yang muncul pada salah satu puncak difraksi yaitu pada $2\theta = 21,05^\circ$ dengan $d = 4,21\text{\AA}$ sebesar 2,78 % dan orientasi bidang (110). Jadi penambahan Li akan memperbesar volum kristal dari $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ optimal 15 % yang ditunjukkan dengan bertambahnya parameter kisi. Perbesaran volume kristal ini sangat berguna untuk ruang interkalasi dari ion Li yang akan bergerak dan berinterkalasi lebih leluasa pada saat *discharge* dan *recharge* pada baterai litium, karena ion Li bermigrasi dari katoda lewat elektrolit ke anoda.

Pada penelitian ini perhitungan penambahan Li terhadap variabel x belum berhasil dilakukan karena profil pola difraksi sinar-X hasil analisis *Rietveld* tidak nampak perbedaannya, dan akan dilanjutkan pada penelitian berikutnya. Fenomena bertambahnya volume sel karena pertambahan litium merupakan suatu hal yang sangat menarik, dimana belum dilakukan oleh peneliti sebelumnya. Perubahan pertambahan parameter kisi disebabkan pengaruh pertambahan suhu kalsinasi [8,9,10]. Luas permukaan mempunyai kecenderungan menurun. Parameter kisi tergantung pada suhu kalsinasi dan *sintering*. Parameter kisi dipengaruhi pula oleh harga stoikiometri $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [8]. Sebagai pembandingan ditampilkan pada Tabel 3 yang merupakan rangkuman beberapa hasil penelitian *lattice parameter* yang diterbitkan dari berbagai jurnal internasional.

Tabel 3. Hasil Penelitian *lattice parameter*

No	Komposisi	Bahan baku	Suhu	Lattice parameter(A)	Nomor Acuan
1.	LiMn_2O_4	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}_3\text{O}_4$	800 °C	8.238	[1]
2.	LiMn_2O_4	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	800 °C	8.2337	[11]
3.	$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	$\text{MnCO}_3 + \text{LiNO}_3 + \text{asam sitrat} + \text{ethylene glycol}$	800 °C	8.245	[10]
4.	LiMn_2O_4	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2$	800 °C	8.2250	[8]
5.	LiMn_2O_4	$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{LiCO}_3$	700 °C	8.245	[12]

KESIMPULAN

Pada preparasi $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan penambahan Li (5 berat) bervariasi 5 %, 10 %, 15 % dan 30 %, dapat diketahui struktur kristal yang terbentuk untuk semua penambahan Li adalah kubik, grup ruang *Fd-3m*, parameter kisi bertambah besar dengan kenaikan % Li dan optimum pada penambahan Li 15 %, setelah itu menurun. Demikian pula volume unit sel bertambah besar hingga penambahan Li 15 %, kemudian menurun. Densitas unit sel menurun, setelah 15 % penambahan Li kembali naik. Dengan penambahan Li sampai 15 % menyebabkan volume sel membesar, sehingga $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ mempunyai ruang interkalasi yang baik. dan dapat digunakan sebagai bahan katoda.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh proyek Insentif Riset LIPI-Dikti. Penulis mengucapkan terima kasih pada bapak Dr. Sunit Hendrana atas arahnya, Dr. Andika Fajar yang telah membantu dalam analisis XRD, Dr. Bambang Prihandoko atas masukannya dan teman teman Kelompok Peneliti Baterai atas kerjasamanya.

DAFTARACUAN

- [1]. YUN SUNG LEE, YASUFUMI HIDEHISHIMA, YANG KOOK SUN and MASAKI YOSHIO, *Journal of Electroceramics*, **9** (2002) 209-214
- [2]. Lithium ion batteries, tersedia on line pada <http://www.Wikipedia.org/>
- [3]. MASATAKA WAKIHARA, HIROMASA IKUTA and YOSHIHARU UCHIMOTO, *Ionics*, **8** (2002)329-338
- [4]. K. SURYAKALA, K. R. MARIKKANNU, G. PARUTHIMAL KALAIANAN and T. VASUDEVAN, *Ionics*, **13** (2007) 41-45
- [5]. CLAUS DANIEL, *Materials and Processing for Lithium-Ion Batteries*, JOM, **60** (2008) 43-48
- [6]. V. THANGADURAI and W. WEPPNER, *Ionics*, **12** (2006) 81-92
- [7]. RICHARD J. LEWIS, Sr, *Hawley's The Condensed Chemical Dictionary*, 15th Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (2007)
- [8]. N.V.KOSOVA, N.F. UVAROV and E.T. DEVYATKINA, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 107-114
- [9]. YANG- KOOK SUN and DONG-WON KIM, *Korean J. Chem. Eng.*, **16**(4) (1999)449-455
- [10]. J.T. SON, K.S.PARK and H.G. KIM, *Journal of Materials Science*, **39** (2004)3635-3639
- [11]. G.G.WANG, J.M.WANG, W.Q.MAO, H.B.SHAO, J.Q.ZHANG and C.N.CAO, *J. Solid State Electrochem*, **9** (2005) 524-530.
- [12]. M.M. THACKERAY, *et al.*, *Journal Electrochemical Society*, **1139** (1992)