

## PEMBUATAN ANODA $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ DAN STUDI PENGARUH KETEBALAN ELEKTRODA TERHADAP PERFORMA ELEKTROKIMIA BATERAI ION LITHIUM

Slamet Priyono<sup>1</sup>, Mia Aulia Dhika<sup>2</sup>, Kerista Sebayang<sup>2</sup>,  
Achmad Subhan<sup>1</sup> dan Bambang Prihandoko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pusat Penelitian Fisika - LIPI

Kompleks Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

<sup>2</sup>Jurusan Fisika, FMIPA - USU

Jl. Bioteknologi I Kampus USU Medan, 20155

E-mail: [slam013@lipi.go.id](mailto:slam013@lipi.go.id)

Diterima: 16 Mei 2016

Diperbaiki: 17 Juni 2016

Disetujui: 19 Juli 2016

### ABSTRAK

**PEMBUATAN ANODA  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  DAN STUDI PENGARUH KETEBALAN ELEKTRODA TERHADAP PERFORMA ELEKTROKIMIA BATERAI ION LITHIUM.** Telah dilakukan pembuatan serbuk  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dan studi pengaruh ketebalan terhadap performa elektrokimia baterai ion lithium.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  disintesis dari bahan baku  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{TiO}_2$  dengan metode metalurgi serbuk. Lembaran elektroda dibuat dengan mencampurkan serbuk  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dengan PVDF, AB serta pelarut *N-N,DMAC* hingga menjadi lumpur dan dilapiskan pada Cu foil dengan variasi ketebalan 50  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ , dan 120  $\mu\text{m}$ . Dari lembaran tersebut dibuat baterai setengah sel dengan menggunakan elektroda referensi metalik lithium dan elektrolit  $\text{LiPF}_6$ . Karakterisasi yang dilakukan meliputi *X-Ray Diffraction (XRD)* untuk mengetahui struktur kristal dan fasa serbuk dan performa setengah sel baterai dilakukan dengan uji *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*, *Cyclic Voltammetry (CV)* dan *Charge/Discharge (CD)*. Dari hasil pengujian XRD menunjukkan ada dua fasa yang terbentuk, yaitu fasa  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sebesar 77,3% dengan struktur kristal *cubic* dan fasa  $\text{TiO}_2$  *rutile* sebesar 22,7% dengan struktur kristal tetragonal. Hasil konduktivitas tertinggi pada lembaran anoda dengan menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)* adalah  $3,66 \times 10^{-5}$  S/cm pada ketebalan 50  $\mu\text{m}$ . Hasil CV menunjukkan semakin tipis lembaran anoda maka semakin cepat interkalasi dan de-interkalasi. Sedangkan, hasil CD menunjukkan bahwa ketebalan lapisan mempengaruhi nilai kapasitas spesifik, semakin tebal lapisan semakin menurun nilai kapasitas spesifiknya. Kapasitas sel baterai yang baik diperoleh pada ketebalan lapisan 50  $\mu\text{m}$ , dengan kapasitas *charge* sebesar 146,6 mAh/g dan kapasitas *discharge* sebesar 146,09 mAh/g.

**Kata kunci:** Anoda, Lithium titanate, Ketebalan elektroda, Performa elektrokimia

### ABSTRACT

**SYNTHESIS OF  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ANODE AND STUDY OF ELECTRODE THICKNESS EFFECT ON THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF LITHIUM ION BATTERY.** The synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and the study of electrode thickness effect on the electrochemical performance of lithium ion batteries has been carried out.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powders were synthesized from raw materials  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2$  via powder metallurgy method. Electrode sheet was made by mixed  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powders with PVDF, AB and NN DMAC solvents become slurry and coated into sheet on the Cu foil with variations in the thickness of 50, 80, and 120  $\mu\text{m}$ . The electrode sheet was assembled into half-cell battery using a coin cell with metallic lithium as reference electrode and  $\text{LiPF}_6$  as electrolyte. Characterization included X-Ray Diffraction (XRD) to know crystal structure and phases, while electrochemical performances were conducted by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Cyclic Voltammetry (CV) and Charge/Discharge (CD). XRD test showed that there are two phases formed, namely  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  with cubic structure at 77.3% and rutile  $\text{TiO}_2$  with tetragonal crystal structure at 22.7%. EIS test showed that the highest conductivity of anode sheet is  $3.66 \times 10^{-5}$  S/cm at a thickness of 50  $\mu\text{m}$ . While, CV results showed that thicker electrode sheet will increase intercalation and de-intercalation.

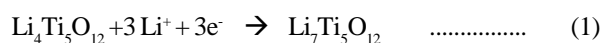
From CD test showed that the layer thickness affects the value of the specific capacity, the thicker of electrode layer will decreases the value of specific capacity. The best capacity of battery cells are obtained in a layer thickness of 50  $\mu\text{m}$ , with a charge capacity of 146.6 mAh/g and the discharge capacity of 146.09 mAh/g.

**Keywords:** Anode,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Electrode thichness, Electrochemical performance

## PENDAHULUAN

Penggunaan energi fosil seperti batu bara, bensin dan gas secara terus-menerus menyebabkan persediaan bahan bakar fosil menjadi menipis. Kecenderungan ini telah mendorong kenaikan harga jual bahan bakar fosil dan menciptakan ketergantungan yang kuat pada bahan bakar ini. Kemudian, pembakaran bahan bakar fosil menyebabkan emisi gas rumah kaca seperti  $\text{CO}_2$  nitrogen oksida ( $\text{NO}_x$ ), sulfur oksida ( $\text{SO}_2$ ) sehingga mempercepat pemanasan global [1]. Oleh karena itu, dibutuhkan pembaharuan sumber energi yang lebih baik. Selain itu, perkembangan teknologi telah menimbulkan masalah energi dan lingkungan, yang membuat masalah energi bersih menjadi isu hangat [2]. Energi bersih seperti angin dan solar sel merupakan solusi untuk energi bersih namun memerlukan media penyimpan dengan kemampuan yang besar. Baterai ion lithium, sebagai penyimpan energi secara elektrokimia dengan densitas energi yang lebih tinggi dibandingkan baterai lainnya telah digunakan secara luas untuk sistem *grid* [3]. Dan sejak tahun 1990-an baterai lithium pertama kali diaplikasikan dibidang elektronik [4]. Baru-baru ini, kebutuhan baterai ion lithium meningkat secara drastis khususnya untuk kendaraan listrik dan kendaraan listrik *hybrid* [5].

Baterai ion lithium merupakan jenis baterai isi ulang, dimana baterai ion lithium dinilai sebagai pilihan solusi terbaik untuk sumber energi alternatif karena baterai ion lithium memiliki kapasitas spesifik yang tinggi (150-275 mAh/g), ramah lingkungan dan memiliki *lifecycle* panjang (500-1000 siklus) [6]. Salah satu komponen utama baterai adalah elektroda negatif (anoda). Anoda merupakan material sebagai *host* ion lithium ketika baterai mengalami *charging*. Material anoda yang menjanjikan saat ini adalah  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) yang memiliki kapasitas spesifik secara teori sebesar 175 mAh/g.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  memiliki struktur *spinel* yang terdiri dari bagian oktahedral dan tetrahedral dengan *space grub*  $\text{Fd}3\text{m}$  dan simetri kubik dengan konstanta kisi 0,8364 nm[7]. Dengan struktur ini ion Li mudah untuk interkalasi dan de-interkalasi didalam  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Spinel*  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sebagai elektroda anoda memiliki tegangan datar sebesar 1,55 V, yang merupakan fase transisi antara fase Li (*rock-salt*  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) dan fase Li (*spinel*  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ). *Spinel*  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  menerima 3 mol atom Li untuk membentuk *spinel rock-salt* ( $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) pada saat *charge* [8]. Persamaan (1) menggambarkan proses redoks.



$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  memiliki tegangan operasi yang yang stabil, yaitu sebesar 1,55 V terhadap  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , yang tidak menyebabkan adanya deposisi ion lithium pada anoda selama proses interkalasi [9].  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  termasuk material *zero-strain* yang memiliki struktur *spinel*, yang menyebabkan volume atau struktur atau volumenya sulit untuk berubah pada saat proses interkalasi atau proses insersi atau ekstraksi lithium selama siklus baterai [10]. Kapasitas teoritis transisi struktural LTO dari *spinel* ke *rock salt* hanya 175 mAh/g jika sel mengalami *discharging* hingga 1 V. Namun LTO dapat di *discharging* hingga 0 V sehingga kapasitasnya mampu mencapai 289 mAh/g. Ini tidak hanya meningkatkan densitas energi secara keseluruhan karena kapasitas teoritis yang lebih besar tetapi juga karena tegangan kerja yang lebih rendah. Namun, *discharging* hingga 0 V dapat menginduksi pembentukan *Solid Electrolyte Interphase (SEI)* yang pada akhirnya menurunkan performa elektroda [11].

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dapat disintesis dengan menggunakan bahan baku seperti  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{TiO}_2$  melalui berbagai metode reaksi kimia seperti *solid state reaction*/metelurgi serbuk, *sol gel*, *hydrothermal*, dan *chemical vapour deposition* [12]. Oleh karena itu material ini mudah untuk diaplikasikan dan murah untuk diproduksi masal. Kelemahan utama dari LTO adalah konduktivitas listrik rendah ( $10^{-13}$  S/cm) dan difusi ion lithium buruk ( $10^{-9}$ - $10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ) sehingga menyebabkan LTO memiliki performa buruk [13]. Konduktivitas listrik dan difusi ion lithium sangat mempengaruhi daya spesifik sehingga menghambat aplikasi pada peralatan yang membutuhkan daya tinggi. Kelemahan ini dapat dikurangi dengan desain baterai yang tepat.

Umumnya, baterai harus memiliki energi spesifik dan densitas energi yang tinggi agar dapat digunakan untuk berbagai aplikasi seperti *aerospace*, kendaraan listrik dan kendaraan listrik *plug-in*. Untuk mencapai ini, elektroda sebagai komponen utama dalam sel baterai dapat didesain dengan material yang berpori, berukuran kecil dan dapat jugadari ketebalan material aktif [14].

Dalam pembuatan sel baterai, hal yang paling penting adalah membuat lembaran elektroda (katoda dan anoda). Lembaran harus memiliki komposisi bahan yang tepat, memiliki daya rekat yang baik, memiliki konduktivitas tinggi dan ketebalan lapisan yang tepat. Lembaran dibuat dengan mencampurkan material aktif dengan *PVDF*, *AB*, dan pelarut *DMAC*. Dalam pembuatan lembaran elektroda ada beberapa parameter yang harus diperhatikan seperti komposisi bahan, lama

pencampuran, viskositas *slurry*, ketebalan lapisan, suhu pemanasan, kecepatan *coating*, suhu dan lama pengeringan. Ketepatan dalam mencampurkan bahan pada komposisi perlu diperhatikan, karena komposisi bahan akan menentukan morfologi lembaran anoda dan efeknya berpengaruh terhadap kinerja elektroda [15].

Sedangkan performa elektrokimia sel baterai meliputi kerapatan daya/*power spesific* dan kepadatan energi spesifik dari baterai juga sangat bergantung pada ketebalan lapisan material aktif pada *current collector* [16]. Ketebalan yang optimum akan memaksimalkan power yang dimiliki baterai karena mengingat konduktivitas listrik dan difusi ion lithium yang rendah pada material LTO.

Dalam beberapa penelitian yang mempelajari pengaruh ketebalan elektroda dengan menggunakan elektroda LiNiCoMnO dan LiFePO<sub>4</sub> terhadap performa baterai menunjukkan bahwa semakin tipis elektroda maka densitas energi tinggi tetapi terjadi penurunan kapasitaas lebih cepat dan densitas *power* lebih rendah [17,18]. Namun dalam penelitian mengenai elektroda Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> belum ada yang membahas pengaruh ketebalan elektroda pada performa elektrokimia sel baterai ion lithium. Oleh karena itu, dalam penelitian ini akan dibuat serbuk Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dan pembuatan lembaran anoda yang difokuskan pada variasi ketebalan material elektroda.

## METODE PERCOBAAN

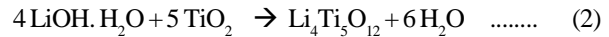
### Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi LiOH.H<sub>2</sub>O (teknis, Jerman), TiO<sub>2</sub> teknis (Jerman), PVDF teknis (Yin Li Gelon Cina), Acetylene Black Teknis (MTI-Cina), N-N Dimetyl Acethamide pro analis (sigma-Aldric). LiOH.H<sub>2</sub>O sebagai sumber Li, TiO<sub>2</sub> sebagai sumber Ti, PVDF sebagai polimer *binder*, Acetylene Black sebagai *agent* konduktif, DMAC sebagai pelarut dan Cu foil sebagai *current collector*.

Instrumen XRD digunakan untuk mengetahui fasa dan struktur Kristal dari *powder* hasil *sintering*. Instrumen XRD yang digunakan tipe *smartlab* merk RIGAKU dengan *range* sudut 2θ antara 10-90°. Identifikasi struktur kristal yang berupa fasa yang terbentuk serta prosentasenya, menggunakan *software* PDXL yang didesain menyatu dengan instrumen XRD tersebut. LCR meter HIOKI 3532-50 *chemical impedance* meter digunakan untuk uji *Electrochemical Impedance Spectroskopi (EIS)* dan WBCS3000S Wonatech buatan korea digunakan untuk uji *cyclic voltametry* dan *charge discharge*

### Cara Kerja

Metode yang digunakan dalam sintesis adalah metode *solid-state*. Bahan baku ditimbang sesuai dengan Persamaan (2) stokiometri:



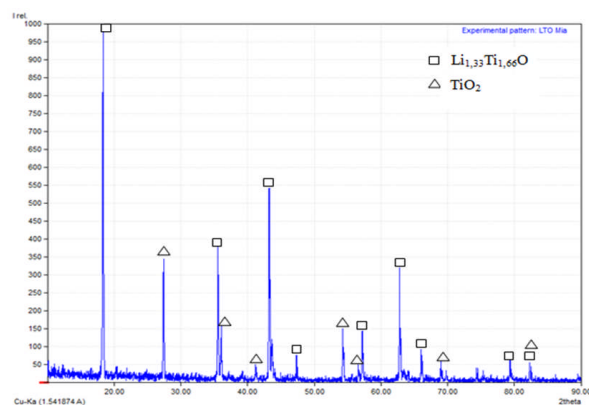
Langkah selanjutnya *mixing* atau pencampuran bahan dasar dengan cara mengaduk kedua bahan didalam beker glass agar tercampur secara merata. Proses *milling* dilakukan selama 15 jam dengan kecepatan 20 *rpm* untuk mereduksi ukuran partikel dan agar tercampur secara homogen. Setelah campuran selesai *dimilling*, dilakukan proses *sintering* pada suhu 850 °C selama 4 jam. Serbuk Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> yang dihasilkan setelah *sintering* dihaluskan dengan cara digerus dan ayak lolos 200 *mesh*. Produk akhir dikarakterisasi fasa dan susunan kristal dengan XRD merk Rigaku dengan sudut 10-90°.

Pembuatan lembaran anoda, serbuk Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dicampur dengan bahan aditif yaitu PVDF dan Acetylene Black (AB) dengan komposisi 85:10:5 didalam larutan N,N-DMAC sampai diperoleh *slurry*. Setelah terbentuk *slurry*, selanjutnya dilakukan pelapisan pada Cu foil dengan variasi ketebalan 50 μm, 80 μm dan 120 μm dan masing-masing diberi kode M-1, M-2 dan M-4 dan kemudian dikeringkan dalam oven.

Sampel lembaran dipotong persegi dengan panjang sisi 1 cm dan disusun membentuk setengah sel dengan susunan Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiPF<sub>6</sub>/Metalik Li dan diaktivasi didalam *glove box*. LiPF<sub>6</sub> berperan sebagai elektrolit dan metalik Li sebagai *counter electrode*. Pengujian EIS dilakukan pada frekuensi 0,1-20 KHz. Pengujian *Cyclic Voltametry* dilakukan pada *range* tegangan 0,8-2,7 V dengan laju *scan* 160 mV/s sedangkan *charge-discharge* dilakukan pada tegangan 0,9-2,4 V dengan kecepatan 0,1 C.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

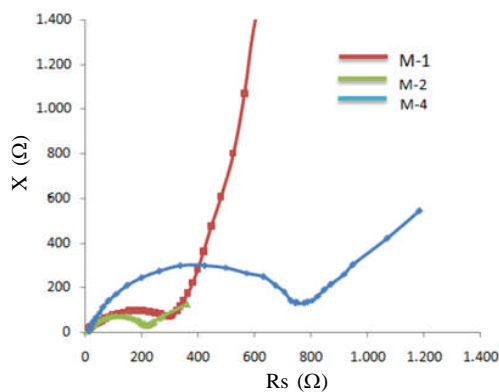
Analisis struktur kristal dan fasa pada sampel serbuk Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dengan metode *Solid State Reaction* menggunakan XRD (*X-Ray diffraction*). Hasil XRD dianalisis dengan metode *Rietveld* menunjukkan fasa yang terbentuk adalah dua fasa yaitu Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (*lithium titanium oxide*) sebesar 77,3 wt% dan TiO<sub>2</sub> (*rutile*) sebesar 22,7 wt%. Dari uji XRD dengan sampel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> didapatkan analisis kualitatif pada Gambar 1.



Gambar 1. Grafik hasil analisis kualitatif pada sampel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Dari Gambar 1. fasa  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ditunjukkan dengan tanda kotak dan tiga puncak (*peak*) tertinggi pada sudut  $2\theta$  dengan masing-masing puncaknya  $18^\circ, 43^\circ$  dan  $35^\circ$  yang bersesuaian dengan bidang (111), (400), dan (311). Fasa  $\text{TiO}_2$  ditunjukkan dengan tanda segitiga dan tiga puncak (*peak*) tertinggi pada sudut  $2\theta$  dengan puncaknya  $27^\circ, 54^\circ$  dan  $36^\circ$  yang bersesuaian dengan bidang (110), (211) dan (101) Pola puncak-puncak XRD fasa dibandingkan dengan pola XRD standar untuk  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (JCPDS No 01-082-1615) yang menunjukkan kesamaan puncak. Puncak-puncak  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  memiliki bentuk sempit dan tajam yang menunjukkan tingkat kristalinitas yang tinggi. Tingkat kristalinitas yang tinggi sangat baik sebagai *host* insersi ion Li dalam senyawa  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dan akan memberikan performa elektrokimia yang baik[19].

Hasil pengujian EIS ditunjukkan pada Gambar 2 dimana semua sampel memberikan grafik *cole-cole plot* dengan setengah lingkaran dan garis lurus. Data yang dihasilkan dalam grafik *cole-cole Plot* dimana sumbu x adalah impedansi *real* ( $Z_{\text{real}}$ ), dan sumbu y adalah nilai impedansi imajiner ( $Z_{\text{img}}$ ) dan garis miring dengan sudut  $\pm 45^\circ$  adalah Impedansi Warburg[20]. Pada kedua impedansi tersebut maka akan dapat dihitung nilai resistansi dari elektronik ( $R_e$ ) dan nilai resistansi transfer muatan ( $R_{ct}$ ). Perhitungan konduktivitas dapat dilakukan dari kedua resistansi tersebut. Dimana  $R_e$  adalah titik terendah dan  $R_{ct}$  adalah nilai tertinggi dari *semicircle* (setengah lingkaran) yang dibentuk.



Gambar 2. Grafik EIS dari  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  pada sampel M-1, M-2 dan M-4

Dari Gambar 2. dapat menunjukkan bahwa sampel M-1 membentuk garis lurus yang membentuk sudut  $45^\circ$  menunjukkan proses interkalasi ion Li yang baik, sedangkan sampel M-2 dan M-4 menunjukkan proses interkalasi yang buruk karena garis lurus yang lebih tegak (gradien lebih besar) menunjukkan koefisien difusi yang lebih besar. Sampel M-1 dan M-2 memiliki *semicircle* yang kecil menunjukkan konduktivitas yang lebih tinggi daripada sampel M-4 dengan *semicircle* yang besar. Perhitungan nilai konduktivitas ionik sampel dihitung dengan Persamaan (3) dan ditunjukkan pada Tabel 1.

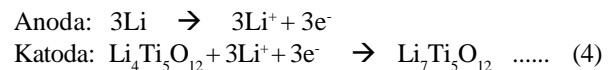
Table 1. Data perhitungan konduktivitas ionik  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Sampel	t (cm)	Re ( $\Omega$ )	Rct ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $10^{-5}$ S/cm)
M-1	0,005	8,35	305	1,59
M-2	0,008	5,48	213	3,66
M-4	0,012	11,4	744	1,58

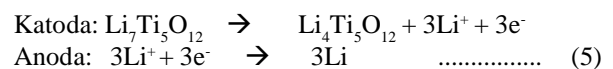
Dari Tabel 1 dapat menunjukkan bahwa semakin tebal lapisan maka nilai hambatan cenderung semakin besar sehingga konduktivitas semakin kecil karena semakin tebal lapisan akan meningkatkan jarak tempuh elektron dan jarak difusi ion lithium dalam lembaran anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  semakin panjang. Dari Tabel 1 juga dapat diketahui bahwa hambatan *charge transfer* ( $R_{ct}$ ) lebih berpengaruh terhadap nilai konduktivitas sehingga nilai konduktivitas lebih dipengaruhi oleh difusi ion lithium dalam material anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

$$\sigma = \frac{1}{R_{ct}} \frac{t}{A} \dots\dots\dots (3)$$

Pengujian *Cyclic Voltammetry* (CV) menggunakan alat WBCS3000, *Automatic Battery Cycler* Ver. 3.2. Data yang diperoleh dari pengujian *cyclic voltammetry* berupa kurva potensial (V) terhadap arus (A). Pada saat proses *discharging* terjadi reaksi oksidasi pada anoda dan reaksi reduksi pada katoda, sesuai Persamaan (4) [12]:

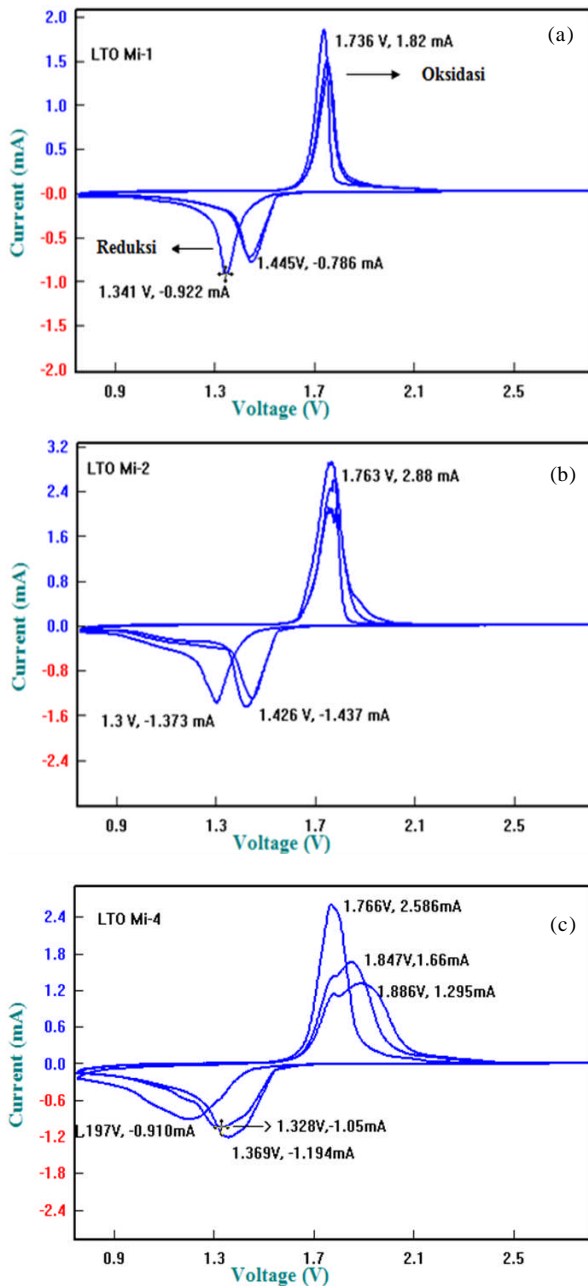


Sedangkan saat *charging* terjadi reaksi reduksi pada anoda dan reaksi oksidasi pada katoda, sesuai Persamaan (5) [12]:



Pada pengujian *cyclic voltammetry*,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  berperan sebagai katoda yang dipasangkan dengan lithium metal yang berperan sebagai anoda karena memiliki tegangan yang lebih rendah. Pada saat *discharging* terjadi proses interkalasi dari ion lithium bergerak dari anoda (metal lithium) menuju katoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  atau disebut juga reaksi reduksi. Sedangkan pada saat *charging* terjadi proses de-interkalasi dari ion lithium bergerak dari katoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  menuju anoda (metal lithium) atau disebut juga proses oksidasi. Sampel yang diuji dengan kecepatan *scan rate*  $160 \mu\text{V/s}$ . Hasil pengujian CV pada ketiga sampel dapat dilihat dari garfik *Cyclic Voltammetry* pada Gambar 3.

Dari Gambar 3. dapat dilihat bahwa pada sampel M-1 ( $50 \mu\text{m}$ ) terdapat puncak redoks yang tajam dan sempit yang mengindikasikan bahwa ion lithium berinterkalasi dan de-interkalasi dengan cepat, yaitu



Gambar 3. Cyclic voltammety  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  pada sampel (a). M-1, (b). M-2 dan (c). M-4.

puncak oksidasi pada tegangan dan arus 1,736 V dan 1,82 mA, puncak reduksi pada tegangan dan arus 1,445 mA dan 0,786 mA, sehingga jarak antara puncak oksidasi dan reduksi sebesar 0,291 V. Pada sampel M-2 (80  $\mu\text{m}$ ) terdapat puncak redoks yang tajam dan sempit yang mengindikasikan bahwa ion lithium berinterkalasi dan de-interkalasi dengan cepat [21], yaitu puncak oksidasi pada tegangan dan arus 1,763 V dan 2,88 mA, puncak reduksi pada tegangan dan arus 1,426 V dan 1,437mA, sehingga jarak antara puncak oksidasi dan reduksi sebesar 0,337 V. Pada sampel M-4 terdapat puncak redoks yang lebar yang mengindikasikan bahwa ion lithium berinterkalasi dan de-interkalasi dengan lambat, yaitu puncak oksidasi pada tegangan dan arus

1,769 V dan 2,59 mA, puncak reduksi pada tegangan dan arus 1,369 mA dan 1,194 mA, sehingga jarak antara puncak oksidasi dan reduksi sebesar 0,4 V.

Dari ketiga sampel dapat dibuat perbandingan bahwa semakin tebal lapisan lembaran maka grafik *cyclic voltammety* semakin lebar puncaknya, mengindikasikan proses interkalasi/de-interkalasi lambat. Pada Tabel 2. dapat dilihat bahwa semakin tebal lapisan lembaran  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  maka tegangan polarisasi yang dihasilkan semakin besar.

Tabel 2. Tegangan polarisasi dari hasil pengujian *cyclic voltammety* pada  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Sampel	t (cm)	$V_{\text{polarisasi}}$
M-1	0,005	291
M-2	0,008	337
M-4	0,012	400

Pengujian sel baterai dilakukan dengan proses *charge/discharge* untuk mendapatkan performa sel baterai sehingga didapatkan besar kapasitas sel baterai. Kapasitas energi atau muatan dinyatakan dalam satuan mAh/gram atau Ah/gram. Pada pengujian *charge/discharge* digunakan alat WBCS 3000. Hal ini dilakukan untuk mengetahui seberapa besar kapasitas dari material aktif tersebut. Kapasitas setengah sel baterai pada lembaran anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dapat dilihat pada Gambar 4.

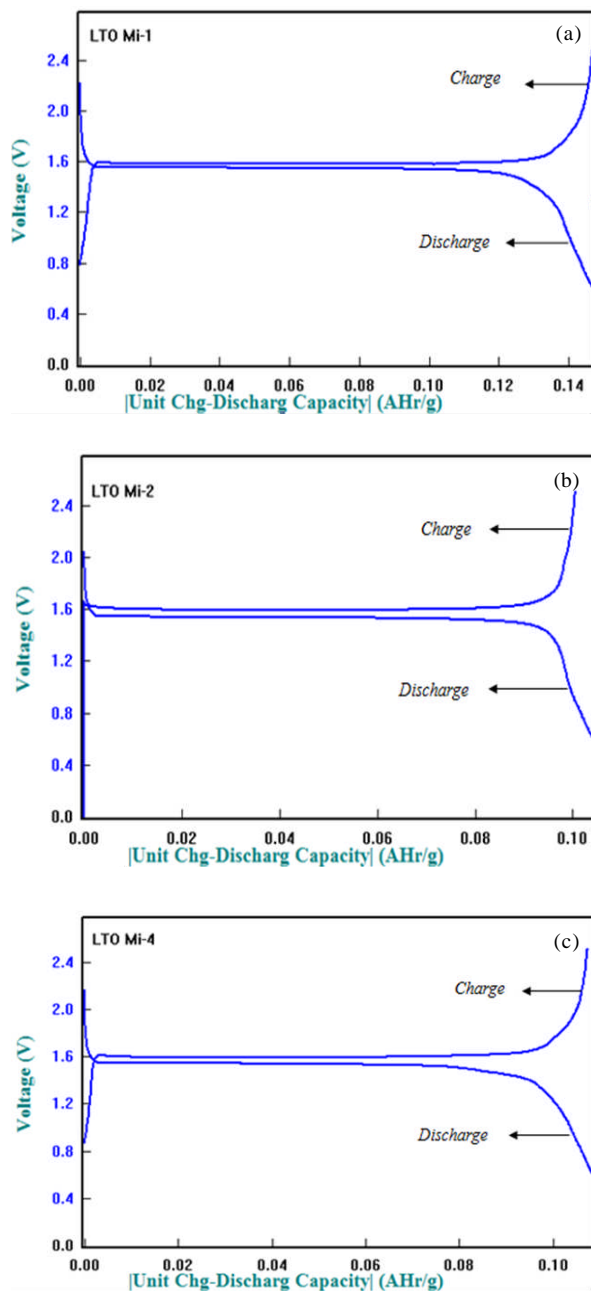
Pada pengujian *charge/discharge* menunjukkan kapasitas yang paling rendah dimiliki oleh sampel M-4 (120  $\mu\text{m}$ ) yaitu sebesar 104,4 mAh/g, sedangkan pada sampel M-1 (50  $\mu\text{m}$ ) dan M-2 (80  $\mu\text{m}$ ) kapasitasnya lebih besar yaitu 146,6 dan 107,18 mAh/g. Kapasitas yang dihasilkan pada pengujian ini jauh dari kapasitas secara teoritis yaitu sebesar 175 mAh/g, karena material aktif yang dihasilkan bukan hanya fasa tunggal melainkan adanya impuritis/pengotor. Semakin tebal lembaran maka kapasitas spesifik semakin kecil karena konduktivitasnya semakin kecil dan proses interkalasi lambat. Semakin tebal lapisan maka tegangan polarisasi semakin besar karena massa  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  semakin banyak sehingga dibutuhkan energi aktivasi yang lebih besar namun tidak signifikan.

Jika dibandingkan dengan tegangan polarisasi pada CV (Tabel 2) maka tegangan polarisasi dari CD jauh lebih kecil daripada tegangan polarisasi CV (Tabel 3) karena *scan rate* pada CV (0,4 C) lebih besar daripada *scan rate* CD (0,1 C).

Table 3. Data analisis *charge/discharge* pada  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Sampel	Kapasitas (mAh/g)		$V_{\text{polarisasi}}$ (mV)
	Charge	Discharge	
M-1	146,6	146,09	34
M-2	107,18	108,25	57
M-4	104,4	104,07	59





Gambar 4. Kurva charging-discharging pada sampel (a). M-1, (b). M-2 dan (c). M-4

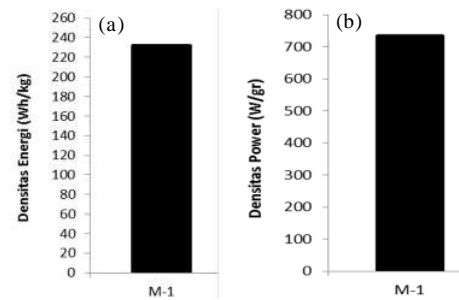
Dari grafik CV/CD diperoleh pengaruh ketebalan lapisan material aktif terhadap densitas energi dan densitas power. Densitas energi diperoleh dari perkalian antara kapasitas spesifik discharge dengan tegangan discharge, sesuai Persamaan (5).

$$\text{Densitas Energi} = \text{Kapasitas spesifik} \times V_{\text{discharge}} \dots (5)$$

Sedangkan densitas power diperoleh dari perkalian antara arus oksidasi spesifik dengan tegangan kerja, sesuai Persamaan (6) berikut ini:

$$\text{Densitas Power} = \text{Arus spesifik tertinggi (mA/g)} \times V_{\text{kerja}}$$

Hasil perhitungan densitas energi dan densitas power dari data CV dan CD masing-masing ditunjukkan pada Gambar 5(a) dan Gambar 5(b).



Gambar 5. Plot histogram pengaruh ketebalan terhadap (a) densitas energi dan (b) densitas power

Dari Gambar 5 menunjukkan bahwa semakin tebal lapisan material aktif maka densitas energi dan densitas power semakin kecil, karena kapasitas spesifik menurun dan konduktivitasnya juga menurun. Sedangkan Semakin tebal lapisan anoda menyebabkan jarak difusi ion lithium semakin panjang, sehingga ion lithium hanya berada di antarmuka antara anoda dan elektrolit [17,18].

## KESIMPULAN

Serbuk anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  berbasis dasar  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{TiO}_2$  telah disintesis menggunakan metode *solid state reaction* dan lembaran anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dengan variasi ketebalan 50  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$  dan 120  $\mu\text{m}$  telah dibuat untuk melihat pengaruh variasi ketebalan pada performa elektrokimia sel baterai. Dari hasil XRD, fasa yang terbentuk ada dua yaitu fasa yaitu  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (*lithium titanium oxide*) sebesar 77,3 wt% dan  $\text{TiO}_2$  (*rutile*) sebesar 22,7 wt%. Hasil pengujian EIS menunjukkan bahwa nilai konduktivitas ionik yang baik pada sampel M-2 (80  $\mu\text{m}$ ), dengan nilai Re sebesar 5,48  $\Omega$  dan nilai transfer muatan (Rct) sebesar 213  $\Omega$  dan nilai konduktivitas yang dihasilkan sebesar  $3,66 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ . Hasil kurva *cyclic voltammetry* dan *charge/discharge* diketahui performa elektrokimia sel baterai pada lembaran anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  yang baik yaitu pada sampel M-1 dengan ketebalan 50  $\mu\text{m}$ . Pada kurva *cyclic voltammetry* ditandai dengan terbentuknya puncak redoks yang sempit dan tajam dan sampel M1 adalah sampel dengan redoks terbaik dengan puncak oksidasi dan tegangan arus 1,736 mAh/g dan 1,82 mA, puncak reduksi pada tegangan dan arus 1,445 dan 0,786 mA. Sedangkan pada kurva *charge/discharge* terbaik pada sampel paling tipis M-1 (50  $\mu\text{m}$ ) ditandai dengan kapasitas dari baterai  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sebesar 146,6 mAh/g yang mendekati nilai teori sebesar 175 mAh/g. Semakin tebal lapisan maka densitas energi dan densitas power akan menurun karena jarak difusi elektron dan ion Li semakin panjang dan konduktivitas menurun. Sel baterai yang terbaik adalah sel dengan ketebalan elektroda yang paling tipis yaitu 50  $\mu\text{m}$  karena jarak transfer elektron

dan ion Li menjadi semakin kecil, konduktivitas paling besar dan memiliki polarisasi yang rendah.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Kemenristekdikti atas program Sinas dan Pusat Penelitian Fisika-LIPI untuk penyediaan lab dan sarana pengujian. Kami ucapkan terimakasih juga untuk anggota penelitian baterai atas diskusi dalam membantu terlaksananya penelitian dan penulisan.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. D. Liu, G. Cao. "Engineering Nanostructured Electrodes and Fabrication of Film Electrodes for Efficient Lithium Ion Intercalation". *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, pp. 1218-1237, 2010
- [2]. X. Su, T. Huang, Y. Wang, A. Yu. "Synthesis and Electrochemical Performance of Nano-Sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Coated With Boron-Doped Carbon". *Electrochimica Acta*, vol.196, pp. 300-308, Apr. 2016.
- [3]. M. Bila, C. Opathella, B. Venkatesh. "Grid Connected Performance of A Household Lithium-Ion Battery Energy Storage System". *Journal of Energy Storage*, vol. 6, pp. 178-186, May 2016.
- [4]. K.Amine, I. Belharouak, Z. H. Chen, T. Tran, H. Yumoto, N. Ota, S. T. Myung, Y. K. Sun. "Nanostructured Anode Materials for High-Power Battery System in Electric Vehicles". *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 8, pp. 3052-3057, July 2010.
- [5]. Li, X. Wang, C. "Engineering Nanostructured Anodes via Electrostatic Spray Deposition for High Performance Lithium Ion Battery Application". *J. Mater. Chem., A.*, vol. 1, pp. 165-182, Jan. 2013
- [6]. Armand M, Tarascon J-M. "Building Better Batteries". *Nature*, vol. 451, pp. 652-657, 2008.
- [7]. K. Mukai, Y. Kato, H. Nakano. "Understanding the Zero-Strain Lithium Insertion Scheme of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ : Structural Changes at Atomic Scale Clarified by Raman Spectroscopy". *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 6, pp. 2992-2999, Feb. 2014.
- [8]. Q. Zhang, C. Zhang, B. Li, S. Kang, X.Li., Y. Wang. "Preparation and Electrochemical Properties Of Ca-Doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as Anode Materials in Lithium Ion Battery". *Electrochimica Acta*, vol. 98, pp. 146-152, May 2013.
- [9]. G. Hu, X. Zhang, Z. Peng. "Preparation and Electrochemical Performance of Tantalum-Doped Lithium Titanate as Anode Material for Lithium-Ion Battery". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. vol. 21, no. 10, pp. 2248-2253, Oct. 2011
- [10]. R. Wen, Nanostructured  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as Anode Material for Lithium Ion Batteries, *Thesis*, University of New South Wales, 2012.
- [11]. Y. R. Zhu, L. C. Yin, T. F. Yi, H. Liu, Y. Xie, R. S. Zhu. "Electrochemical Performance and Lithium-Ion Intercalation Kinetics of Submicron-Sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode Material". *J. Alloys Compd.*, vol. 547, pp. 107-112, Jan. 2013.
- [12]. X. Sun, P. V. Radovanovic, B. Cui. "Advances in Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode Materials for Lithium-Ion Batteries". *New J. Chem.*, vol. 39, pp. 38-63, 2015.
- [13]. C. Chen, R. Agrawal, C. Wang. "High Performance  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Si}$  Composite Anodes for Li-Ion Batteries". *Nanomaterials*, vol. 5, no. 3, pp. 1469-1480, August 2015.
- [14]. R. Zhao, J. Liu, J. Gu, "The Effects off Electrode Thickness on the Electrochemical and Thermal Characterization of Lithium Ion Battery". *Applied Energy* 139 (2015) 220-229
- [15]. Suci, P.S. "Pengaruh Komposisi Lembaran Anoda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) Terhadap Performa Sel Baterai Ion Lithium". *Skripsi*, Universitas Sumatera Utara, Medan (2015).
- [16]. Nordh, Tim. " $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as an Anode Material for Li Ion Batteries In Situ XRD and XPS Studies". *Thesis*, Uppsala Universitet. Feb. 2013.
- [17]. H. Zheng., J. Li., X. Song., G. Liu., V. S. Battaglia. "A Comprehensive Understanding of Electrode Thickness Effect on the Electrochemical Performances of Li-Ion Battery Cathodes". *Electrochimica Acta*, vol. 71, pp. 258-265, Jun. 2012.
- [18]. M. Singh., J. Kaiser., H. Hahn. "Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries". *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 7, pp. A1196-A1201 Apr. 2015.
- [19]. G. Q. Zhang, W. Li, H. Yang, Y. Wang, S. B. Rapole, Y. Cao, C. Zheng, K. Ding and Z. Guo. "Influence of Preparation Conditions on the Properties of Lithium Titanate Fabricated by a Solid-state Method". *Journal of New Materials for Electrochemical System*, vol. 16, no. 1, pp. 25-32 2013.
- [20]. K. Wu, J. Yang, X. Y. Qiu. J. M. Xu, Q. Q. Zhang, J. Jin, and Q. C. Zhuang. "Study of Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Electrode Reaction Mechanism by Electrochemical Impedance Spectroscopy". *Electrochimica Acta*, vol. 108, pp. 841-851, 2013.