

Pengaruh Konsentrasi Polivinil Alkohol (PVA) terhadap Performa Elektrokimia $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Hasil Proses Sol-Gel Sebagai Anoda Untuk Baterai Ion Lithium Tipe Aqueous Elektrolit

Ilham Azmy dan Lukman Noerochim

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh

Nopember (ITS) Surabaya

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111

e-mail: lukman@mat-eng.its.ac.id

Abstrak—Penelitian tentang baterai ion lithium sebagai sistem penyimpanan energi berkembang begitu pesat. Pada baterai ion lithium, salah satu bagian utama adalah anoda yang terdiri atas material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Maka, penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi polivinil alkohol (PVA) terhadap performa elektrokimia $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sebagai anoda baterai ion lithium. Proses sintesis material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dilakukan dengan proses sol-gel menggunakan Li_2CO_3 , TiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, dan variasi penambahan konsentrasi 5 wt%, 10 wt%, 15 wt% polivinil alkohol (PVA). Pada pengujian XRD dari ketiga sampel, teridentifikasi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sesuai dengan JCPDS 35-074 meskipun masih ada fasa lain dalam intensitas yang kecil. Pengujian SEM menunjukkan bahwa material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt% PVA memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan lainnya. Namun demikian, ukuran partikel tidak merata dan masih ada sedikit aglomerasi karena proses kalsinasi pada temperatur tinggi. Pengujian performa elektrokimia Cyclic Voltammetry (CV) menunjukkan bahwa anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt% PVA menunjukkan nilai kinetik ion yang tinggi, karena pada anoda tersebut memiliki ukuran partikel yang paling kecil dibandingkan yang lainnya sehingga meningkatkan difusivitas ion Li^+ . Adapun pengujian Galvanostat Charge-Discharge menunjukkan bahwa anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt% PVA memiliki stabilitas yang lebih baik karena pada anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt% PVA memiliki sebaran ukuran partikel yang lebih kecil sehingga transfer ion saat proses interkalasi/de-interkalasi dapat berlangsung secara stabil.

Kata Kunci—($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, Polivinil Alkohol (PVA), Sol-gel, Performa Elektrokimia).

I. PENDAHULUAN

PADA era baru ini, sistem penyimpanan energi terbarukan yang bersih difokuskan untuk pengembangan riset dan kebutuhan *power* bagi industri. Bahan bakar fosil masih mendominasi untuk masalah energi sekarang ini, tetapi saat ini perilaku mobilitas setiap individu di dalam masyarakat telah menciptakan sejumlah besar masalah yang semakin hari semakin besar, seperti intensitas gas karbon, persediaan sumber minyak dari fosil dan emisi polutan seperti nitrogen oksida (NO_2), sulfur dioksida (SO_2), dan partikel pengotor lainnya [1]. Salah satu sistem penyimpanan energi terbarukan tersebut adalah *rechargeable lithium-ion battery*.

Pada baterai lithium ion memakai prinsip *reversible* berdasarkan aliran ion lithium dalam baterai antara anoda

dan katoda. Pada proses *charge*, anoda menerima ion lithium dari katoda melalui elektrolit begitupun sebaliknya [2]. Sederhananya, ion lithium (Li^+) dan elektron bergerak *reversible* antara katoda dan anoda pada saat *charge* dan *discharge*.

Kelemahan dari anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dapat direduksi sedemikian rupa untuk meningkatkan performanya. Salah satu cara lain dalam rangka memperbaiki sifat $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ adalah dengan mengubah ukuran partikelnya menjadi lebih kecil [3-7]. Polivinil alkohol (PVA) sebagai salah satu material yang dapat digunakan dalam rangka pembentukan lapisan tipis yang sangat menunjang untuk membentuk material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan skala nan0 [8].

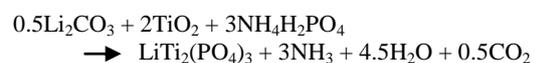
Penelitian ini bertujuan membahas tentang sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ menggunakan proses sol-gel dengan variasi pengaruh konsentrasi larutan polivinil alkohol (PVA). Metode sol-gel dan penambahan PVA tersebut dimaksudkan untuk memperbaiki sifat material anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dan memperoleh hasil nanomaterial yang cukup baik.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Sintesis Lithium Titanium Posfat $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Proses sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi penambahan konsentrasi polivinil alkohol (PVA) untuk anoda baterai ion lithium dilakukan dengan proses sol-gel. Proses tersebut diawali dengan penambahan 5 wt%, 10 wt%, 15 wt% polivinil alkohol (PVA) ke dalam 20 ml aquades. Setelah proses tersebut berlangsung selama 3 jam pada temperatur 90°C , maka polivinil alkohol (PVA) akan larut dalam aquades tersebut. Proses selanjutnya adalah menambahkan Li_2CO_3 , TiO_2 , dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dengan perhitungan stoikiometri. Larutan tersebut kemudian diaduk selama 4 jam menggunakan *stirrer* pada temperatur 90°C dengan kecepatan 800 rpm. Pada proses ini dihasilkan larutan berwarna putih.

Dalam proses sol-gel, masing-masing prekursor $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dicampurkan hingga sesuai dengan persamaan reaksi:



Material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang dihasilkan dalam penelitian ini berbentuk serbuk dengan jumlah yang telah dilakukan, maka setelah proses sintesa selesai sampel dengan jumlah berat yang telah ditentukan diberi perlakuan *drying* pada *furnace* dengan temperatur 100°C selama 12 jam. Fungsi dari proses *drying* ini adalah mengurangi kadar air pada sampel. Setelah proses *drying* selesai, sampel tersebut digerus dengan *mortar pestle* hingga didapatkan serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Namun demikian, untuk mendapatkan kadar $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan kemurnian yang tinggi, maka dilakukanlah proses *kalsinasi*, dimana sampel ditempatkan pada *crucible* yang kemudian dilakukan pemanasan ke dalam *furnace* pada temperatur 800°C sambil dialiri gas nitrogen. Setelah itu, sampel kembali digerus hingga didapat ukuran partikelnya yang lebih kecil.

B. Proses Preparasi Elektroda Anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Pada proses preparasi elektroda anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ini dilakukan dengan metode *doctor blade* berupa proses pengolesan material terhadap substrat (*stainless mesh*) yang akan dilapisi. Proses preparasi ini, dilakukan dengan pencampuran beberapa material. Material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dicampurkan dengan *carbon black*, dan *polyvinylidene fluoride* (PVDF) sesuai perbandingan massa masing-masing 85:10:5. Material ditimbang sesuai perbandingan massa tersebut, lalu dicampurkan dengan menggunakan alat *mortar pestle* sehingga ketiga material tersebut tercampur secara homogen. Setelah proses pencampuran selesai, maka ditambahkan larutan N-Methyl-2-Pyrrolidone hingga diperoleh larutan yang cukup baik untuk proses pengolesan. Selanjutnya, proses pelapisan pada substrat (*stainless mesh*) dilakukan dengan luas 1 cm^2 menggunakan metode *doctor blade*. Setelah proses pengolesan tersebut, maka elektroda dipanaskan ke dalam *muffle furnace* pada temperatur 100°C selama 2 jam. Proses terakhir adalah menimbang masa material aktif yang sudah terlapisi pada *stainless mesh* dengan massa *stainless mesh* sebelum terlapisi.

Tabel 1. Massa spesifik material aktif $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ untuk pengujian *charge-discharge* dan pengujian *Cyclic Voltammetry* (CV)

	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5% PVA	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10% PVA	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15% PVA
Massa spesifik <i>charge-discharge</i>	5,7 mg/cm ²	6 mg/cm ²	3 mg/cm ²
Massa spesifik <i>Cyclic voltammetry</i>	6 mg/cm ²	6 mg/cm ²	6,3 mg/cm ²
Luas permukaan	1 cm ²	1 cm ²	1 cm ²

Tabel 1 menunjukkan massa spesifik material aktif $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang terlapisi pada *stainless mesh* dan dipakai sebagai elektroda anoda pada pengujian performa elektrokimia ini. Elektrolit yang digunakan pada pengujian ini adalah *aqueous electrolyte*. Proses preparasi elektrolit ini dilakukan dengan pencampuran bahan serbuk Li_2SO_4 dan serbuk LiOH menggunakan larutan aquades sehingga dihasilkan larutan elektrolit 1M Li_2SO_4 pH 13. Setelah

preparasi elektroda anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut dilakukan, maka proses selanjutnya adalah pengujian performa elektrokimia yaitu pengujian *cyclic voltammetry* (CV) dan pengujian galvanostat charge-discharge yang dipasangkan dengan katoda LiFePO_4 .

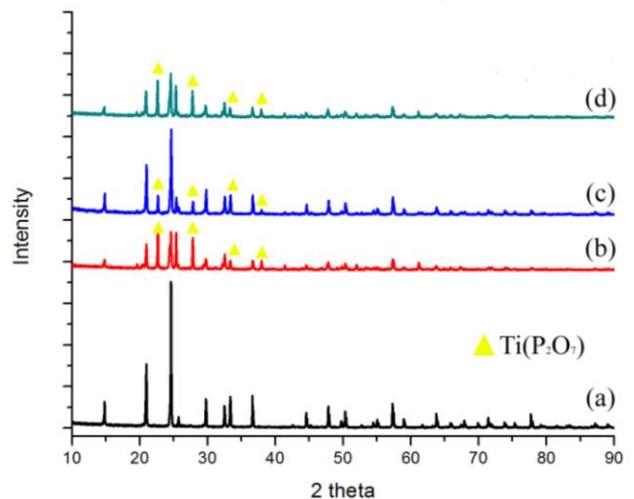
D. Pengujian

Pengujian yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi: a). Karakterisasi sampel dilakukan dengan pengujian X-Ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscope (SEM); b) Pengujian Performa Elektrokimia dengan menggunakan Peralatan *Cyclic Voltammetry* (CV) dan *Galvanostat Charge-Discharge*.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi XRD Serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Langkah awal yang dilakukan adalah melakukan identifikasi terhadap hasil pengujian difraksi sinar-X (XRD) untuk memastikan terbentuknya $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Identifikasi fasa hasil pengujian XRD pada penelitian ini melalui *search match* dengan *profile fitting* dari *software High Score* serta dengan pencocokan manual dengan kartu PDF dari *software ICDD* untuk puncak - puncak yang teridentifikasi saat *search match*. Hasil analisa XRD serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ditunjukkan pada Gambar 1. Pada kartu JCPDS 35-0754 untuk material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ murni ditunjukkan dengan grafik pada Gambar 1 (a).



Gambar 1. Perbandingan Hasil uji XRD untuk: (a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ murni; (b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA; (c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA; (d) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA

Berdasarkan analisa XRD yang sudah dilakukan, dapat diketahui bahwa fasa dominan yang terdapat pada Gambar 1 grafik (b) sampel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA adalah $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang sesuai dengan (JCPDF35-0754) dengan intensitas puncak tertinggi pada 2θ 22,6668°. Akan tetapi, dari hasil *search match* terlihat terbentuknya fasa lain pada serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut yaitu fasa $\text{Ti}(\text{P}_2\text{O}_7)$ dalam intensitas sedikit.

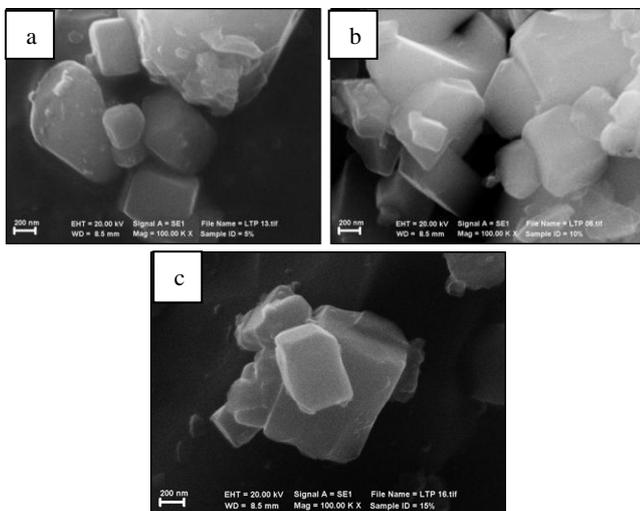
Pada Gambar 1 grafik (c) sampel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA terlihat bahwa serbuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ adalah $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan intensitas puncak tertinggi pada 2θ 24,6340 °. Hal ini sesuai dengan (JCPDF35-0754). Namun demikian,

pada sampel ini juga masih terbentuk fasa $Ti(P_2O_7)$ meskipun dalam intensitas yang sedikit.

Pada Gambar 1 grafik (d) sampel $LiTi_2(PO_4)_3$ 15 wt.% PVA memperlihatkan bahwa serbuk $LiTi_2(PO_4)_3$ tersebut adalah $LiTi_2(PO_4)_3$ dengan intensitas puncak tertinggi pada 2θ 24,5747°. Hasil identifikasi juga menunjukkan hal ini sesuai dengan (JCPDS 35-0754). Tetapi, pada sampel ini juga masih terdapat fasa $Ti(P_2O_7)$ dalam intensitas yang kecil. Dari hasil pengujian XRD juga, ditemukan bahwa ketiga sampel $LiTi_2(PO_4)_3$ dengan masing-masing variasi penambahan konsentrasi 5 wt.% PVA, 10 wt.% PVA, 15 wt.% PVA menunjukkan keseragaman dengan adanya fasa $Ti(P_2O_7)$ meskipun dalam intensitas yang kecil. Hal yang menyebabkan munculnya fasa $Ti(P_2O_7)$ karena prekursor yang dipakai dalam proses sintesis tidak tercampur secara homogen. Apalagi ini didukung dengan jumlah prekursor Li_2CO_3 yang memang sangat sedikit sesuai perhitungan stoikiometri, yang kemungkinan bereaksi terlebih dahulu dengan senyawa lain, sehingga prekursor TiO_2 dan $NH_4H_2PO_4$ bereaksi satu sama lain tanpa adanya senyawa Li_2CO_3 . Maka, terbentuklah fasa $Ti(P_2O_7)$ dalam jumlah yang sedikit. Adapun pada aspek ukuran kristal, terlihat $LiTi_2(PO_4)_3$ seiring dengan penambahan konsentrasi PVA ukuran kristalnya menjadi lebih besar. Dan juga diperoleh bahwa dengan komposisi 5 wt.% PVA, ukuran kristal $LiTi_2(PO_4)_3$ menghasilkan ukuran kristal paling kecil yaitu 694,75 Å. Sedangkan pada komposisi 15 wt.% PVA, $LiTi_2(PO_4)_3$ memiliki ukuran kristal tertinggi yaitu sebesar 810,34 Å.

B. Karakterisasi SEM Serbuk $LiTi_2(PO_4)_3$

Sebelum dilakukan pengujian, sampel serbuk $LiTi_2(PO_4)_3$ terlebih dulu dicuci dengan menggunakan alkohol. Hal ini dilakukan untuk mengurangi terjadinya aglomerasi (penggumpalan). Lalu, sampel *dicoating* dengan Aurum supaya pemantulan elektron pada saat pengujian bisa memantul secara sempurna. Pengamatan uji *Scanning Elektron Microscope* (SEM) dilakukan dengan mesin SEM bermerk Zeiss type EVO MA 10 Inspect S50 yang bertujuan untuk mengamati morfologi dari serbuk Lithium Titanium Posfat $LiTi_2(PO_4)_3$.



Gambar 2. Hasil uji SEM pada perbesaran 100.000 kali untuk a). $LiTi_2(PO_4)_3$ 5 wt.% PVA; b) $LiTi_2(PO_4)_3$ 10 wt.% PVA; c) $LiTi_2(PO_4)_3$ 15 wt.% PVA

Pada Gambar 2 ditampilkan morfologi serbuk $LiTi_2(PO_4)_3$ dengan masing-masing variasi penambahan konsentrasi polivinil alkohol (PVA). Dari ketiga gambar tersebut dapat diperoleh perbandingan sebaran partikel pada $LiTi_2(PO_4)_3$ memiliki sebaran partikel yang rata dan cenderung membentuk agregat dengan partikel-partikel yang lain sehingga terlihat ada yang menggumpal.

Gambar 2 (a) $LiTi_2(PO_4)_3$ 5 wt.% PVA menunjukkan adanya partikel dengan ukuran 75,7 nm - 330,6 nm yang berbentuk pipih (segiempat) dengan sedikit terjadi aglomerasi. Gambar 2 (b) $LiTi_2(PO_4)_3$ 10 wt.% PVA menunjukkan adanya partikel dengan ukuran 173,5 nm - 237,4 nm yang berbentuk sebagian segiempat dan sebaran tak beraturan, serta masih sedikit juga ada aglomerasi. Gambar 2 (c) $LiTi_2(PO_4)_3$ 15 wt.% PVA menunjukkan partikel dengan ukuran 348,2 nm - 832,5 nm yang sangat tidak merata sebaran ukuran partikelnya dan aglomerasi masih saja terjadi.

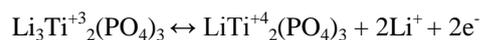
Dari pengamatan SEM, ketiga material $LiTi_2(PO_4)_3$ menunjukkan ukuran partikel dengan skala nanometer. Pola ini juga sesuai dengan hasil dari setiap material yang disintesis dengan metode sol-gel, yang memiliki ukuran partikel relatif kecil. Akan tetapi, hanya material $LiTi_2(PO_4)_3$ 5wt% PVA saja yang terlihat menunjukkan sebagai nanomaterial (<100 nm). Namun demikian, ukuran tersebut jelas tidak merata disetiap sisi, hal ini disebabkan karena pola pemanasan dan pencampuran yang tidak merata ketika proses sintesis material dilakukan.

Namun di sisi lain, pada pengamatan SEM untuk ketiga material $LiTi_2(PO_4)_3$ tersebut memperlihatkan terjadinya aglomerasi, hal ini sulit untuk diantisipasi karena material diberi perlakuan panas yang tinggi hingga 800 °C dalam waktu yang cukup lama, sehingga tegangan permukaannya menjadi tinggi dan terjadilah proses penggumpalan (aglomerasi).

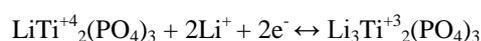
C. Analisa Hasil Uji Cyclic Voltammetry (CV)

Data yang diperoleh dari hasil pengujian *cyclic voltammetry* (CV) berupa kurva potensial (V) - arus (A) yang kemudian dikonversikan ke kurva potensial (V) - kapasitas (mAg⁻¹). Pengujian ini dilakukan dalam larutan elektrolit *aqueous* 1M Li_2SO_4 pH 13 dan menggunakan Pt foil sebagai elektroda *counter* dan *saturated calomel electrode* (SCE) sebagai elektroda *reference*.

Pada saat proses *discharge*, terjadilah reaksi oksidasi pada anoda $LiTi_2(PO_4)_3$ yang memenuhi persamaan reaksi :

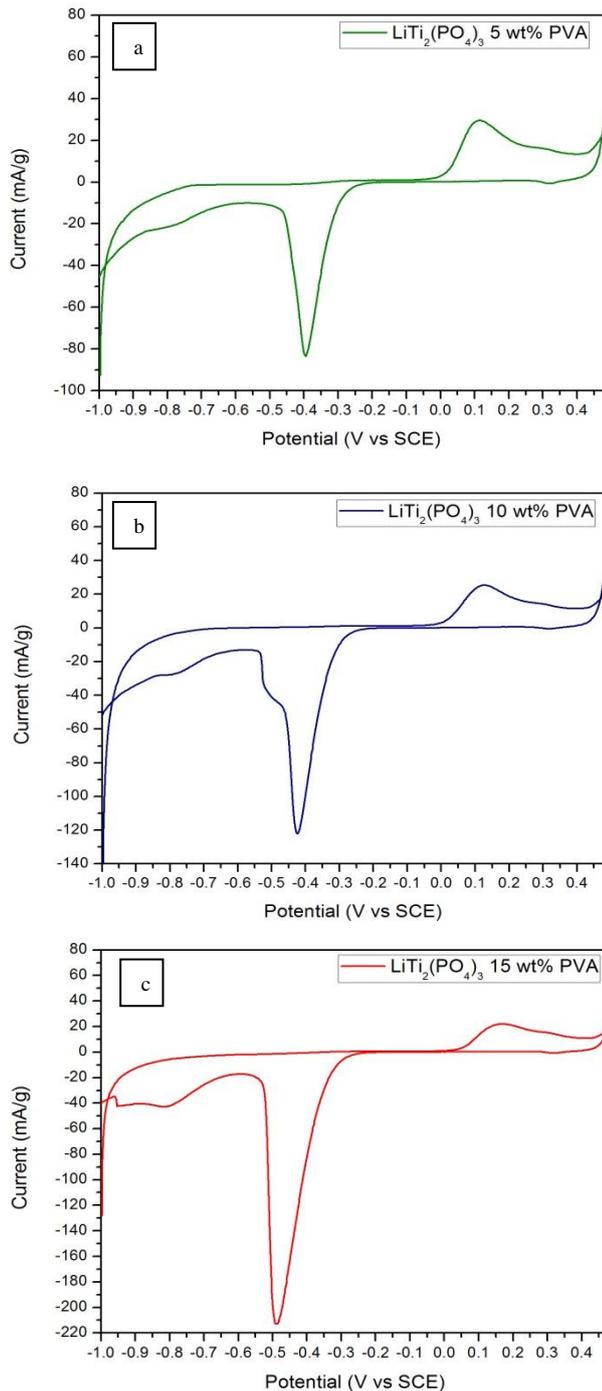


Dan pada saat *charge* terjadi reaksi reduksi dengan persamaan:



Seperti dijelaskan sebelumnya, bahwa hasil dari pengujian CV adalah kurva potensial (V) - arus (A). Dengan menggunakan massa material aktif tersebut, maka kurva tersebut dapat dikonversikan ke dalam kurva potensial (V) - kapasitas (mAg⁻¹). Pada Gambar 3 ditunjukkan kurva

potensial (V) - kapasitas ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$) dari material anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ untuk masing-masing variasi.



Gambar 3. Kurva CV dari material anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ untuk, a). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA; b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA; c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA

Kurva hasil uji CV pada Gambar 3 a). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memperlihatkan adanya puncak reduksi dan oksidasi. Untuk puncak reduksi berada pada $-0,39$ V (versus SCE) sedangkan untuk puncak oksidasi berada pada $0,1$ V (versus SCE). Adapun jarak antara puncak kurva redoks tersebut diperhitungkan sebesar $0,49$ V. Kurva hasil uji CV pada Gambar 3 b). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA menunjukkan adanya puncak reduksi dan oksidasi. Untuk puncak reduksi berada pada $-0,42$ V (versus SCE) sedangkan untuk puncak oksidasi berada pada $0,12$ V (versus SCE). Adapun jarak antara puncak kurva redoks tersebut diperhitungkan sebesar

$0,54$ V. Kurva CV $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA ini juga menampilkan terjadinya reaksi reduksi sebanyak dua kali. Hal ini diasumsikan material mengalami kelebihan interkalasi ion pada host, sehingga mekanisme puncak reaksi reduksi terjadi dua kali. Kurva hasil uji CV pada gambar 3 c). $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA memperlihatkan adanya puncak reduksi dan oksidasi. Untuk puncak reduksi berada pada $-0,48$ V (versus SCE) sedangkan untuk puncak oksidasi berada pada $0,16$ V (versus SCE). Adapun jarak antara puncak kurva redoks tersebut diperhitungkan sebesar $0,64$ V.

Ketiga kurva yang dihasilkan pada gambar 3 tersebut sebenarnya menunjukkan kurva CV yang tidak ideal. Hal ini dapat terlihat dari ketiga kurva yang menunjukkan kerapatan garis kurva yang sangat dekat ketika terjadi polarisasi menuju interkalasi dan deinterkalasi ion Li^+ . Fenomena ini sekaligus menunjukkan bahwa pada voltase $-0,3$ hingga $0,09$ V, kapasitas anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tak meningkat. (0 mAh/g). Bila dikaitkan dengan analisa XRD dan SEM, memang anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut memiliki fasa lain meskipun dalam jumlah yang sedikit dan ukuran partikel yang tidak merata serta tidak mencapai nanomaterial. Efeknya anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut tidak memiliki kemampuan difusivitas ion yang baik, sehingga jelas terlihat pada polarisasi saat interkalasi dan deinterkalasi menjadi tak meningkat secara signifikan.

Akan tetapi, dari ketiga kurva hasil uji CV memperlihatkan bahwa terdapat jarak potensial yang sangat berbeda dari masing-masing $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi penambahan wt.% PVA. Terlihat bahwa yang memiliki jarak potensial yang paling kecil adalah $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan penambahan konsentrasi 5 wt.% PVA. Pada kondisi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang semakin banyak konsentrasi PVA (10 dan 15 wt.%) jarak potensial menjadi semakin besar. Padahal besar atau kecil jarak potensial sangat mempengaruhi kecepatan transfer elektron pada material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tersebut. Apabila transfer elektronnya semakin baik, maka hal ini akan berefek pada sifat konduktivitas listriknya. Maka, dari pengujian CV tersebut didapatkan bahwa $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan penambahan konsentrasi 5 wt.% PVA memiliki kemampuan transfer elektron yang lebih baik dibandingkan variasi lainnya. Hal ini juga menunjukkan bahwa sifat konduktivitas listrik $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA pada larutan elektrolit Li_2SO_4 pH 13 lebih baik dibandingkan material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi lainnya. Dari pengamatan SEM memang jelas terlihat bahwa material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memiliki kisaran ukuran partikel yang paling kecil (sebagian $<100\text{nm}$), sehingga memberi efek transfer ion yang lebih baik dibandingkan variasi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan penambahan konsentrasi wt.% PVA lainnya. Maka, dapat disimpulkan bahwa $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ bisa digunakan sebagai material anoda pada baterai ion lithium rechargeable dengan elektrolit aqueous tanpa terjadinya evolusi oksigen dan hydrogen secara serius. Dari kurva yang ditunjukkan pada gambar 3 juga dapat diidentifikasi puncak redoks dari hasil pengujian cyclic voltammetry. Tabel 2 menjelaskan intensitas puncak redoks pada masing-masing anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan berbagai variasi penambahan konsentrasi PVA.

Tabel 2. Intensitas puncak pada variasi material anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

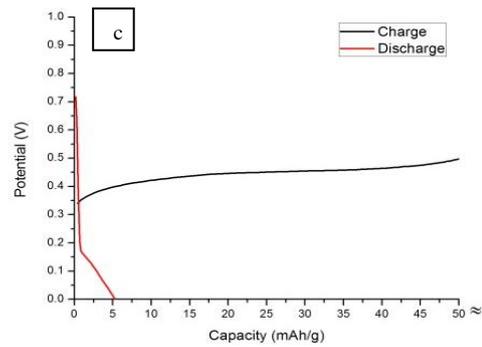
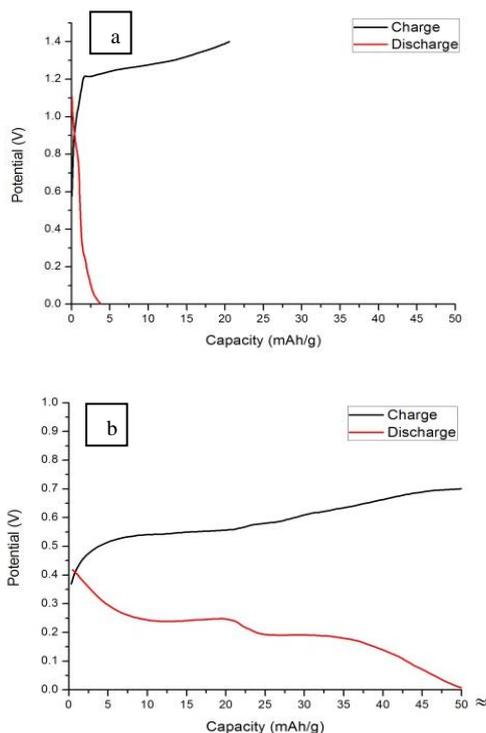
No.	Material Anoda	Intensitas puncak	
		Oksidasi	Reduksi
1	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA	29,3	-82,5
2	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA	25,5	-121,83
3	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA	22,06	-214,85

Pada tabel 2 juga terlihat bahwa puncak untuk reduksi-oksidasi (redoks) tertinggi ditampilkan pada anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA. Dari hasil SEM, memang anoda tersebut memiliki sebaran ukuran partikel yang paling kecil bila dibandingkan anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yang lain (75,7 nm - 330,6 nm). Ukuran partikel yang semakin kecil ini sangat mempengaruhi nilai kinetik ion untuk semakin baik. Sehingga sangat jelas bahwa pada anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memiliki puncak intensitas redoks yang paling besar.

D. Analisa Hasil Uji Galvanostat Charge-Discharge

Pengujian galvanostat charge-discharge bertujuan untuk mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan energi. Kapasitas energi atau muatan yang dihasilkan dari pengujian ini dinyatakan dalam satuan mAh/gram. Adapun data-data yang diperoleh dari pengujian charge-discharge berupa jumlah cycle, voltage, capacity, efficiency yang nantinya akan dikonversikan ke menjadi kurva kapasitas (mAh/g) – potensial (V).

Dalam proses pengujian ini, anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dipasang dengan katoda LiFePO_4 yang berada pada larutan *aqueous* elektrolit 1M Li_2SO_4 pH 13 pada range voltase antara 0,01 - 1.4 V untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA dan range voltase antara 0,01 - 1 V untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 dan 15 wt.% PVA. Kemudian, sel juga menggunakan laju kapabilitas sebesar 1 C. Adapun pengujian galvanostat charge-discharge ini dilakukan sebanyak 50 cycle. Pada cycle pertama dilakukan analisa dari mengenai potensial dan kapasitas yang dialami oleh anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, sehingga terbentuk kurva kapasitas (mAh/g) - potensial (V) pada g

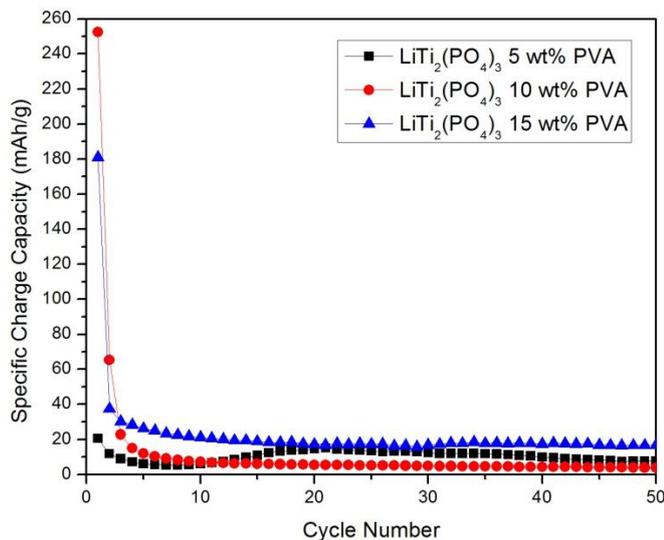


Gambar 4. Kurva charge-discharge sel a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA // LiFePO_4 150 °C b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA // LiFePO_4 200 °C c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA // LiFePO_4 175 °C untuk cycle pertama didalam larutan *aqueous* elektrolit Li_2SO_4 pH 13.

Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa untuk menentukan kapasitas yang dihasilkan dengan memperhatikan kurva berwarna hitam (*charge*), pada kurva (a) Gambar 4 ditampilkan untuk anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memiliki kapasitas sebesar 20,55 mAh/g. Anoda tersebut memiliki kapasitas yang paling kecil diantara yang anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ lainnya. hal ini disebabkan karena pada anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA terjadi aglomerasi dalam partikelnya, sehingga menurunkan konduktivitas ion. Aglomerasi ini sangat menghambat pada saat proses interkalasi/de-inerkalasi ion Li^+ pada host. Selain itu, pada anoda ini juga terdapat fasa lain yang relatif lebih banyak bila dibandingkan dengan anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ lainnya. Efeknya kapasitas anoda menjadi relatif kecil.

Selanjutnya, pada kurva (b) Gambar 4 untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA menampilkan terjadinya peningkatan kapasitas yang paling besar yaitu 252,4 mAh/g. Bila dikaitkan dari analisa XRD, memang pada anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA ini memiliki kemurnian yang paling tinggi. Hal ini tentu menandakan optimasi ion Li^+ dalam material tersebut semakin baik, sehingga sangat jelas anoda tersebut dapat memiliki kapasitas yang paling besar bila dibandingkan dengan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan penambahan konsentrasi PVA lainnya.

Pada kurva (c) Gambar 4 untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA menampilkan kapasitas yang lebih besar daripada $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA, namun lebih kecil daripada $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA yaitu sebesar 181,03 mAh. Fenomena ini disebabkan karena untuk $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA memiliki fasa lain yang relatif sedikit bila dibandingkan dengan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA, namun intensitas fasa lain yang lebih banyak bila dibandingkan dengan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA. Hal inilah yang menyebabkan nilai kapasitasnya menjadi lebih besar dari $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA dan lebih kecil dari $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA.



Gambar 5. Performa *Cycling* dari a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA untuk 50 *cycle* didalam larutan *aqueous* elektrolit Li_2SO_4 pH 1 pada laju kapabilitas 1 C.

Selanjutnya, dari hasil pengujian charge-discharge dalam proses *cycle* 50 kali didapatkanlah kurva hubungan jumlah *cycle* vs *capacity* seperti pada gambar 5 Dalam rentang *cycle* tersebut, dapat dilihat kurva stabilitas anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ selama bekerja. Dari ketiga kurva yang ditunjukkan pada gambar 5 dapat dilihat bahwa pada kurva anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memiliki kapasitas awal *cycle* sebesar 20,55 mAh/g dan kapasitas akhir *cycle* sebesar 7,71 mAh/g. Dengan proses perhitungan dari kedua nilai kapasitas tersebut, maka dapat dihasilkan bahwa penurunan stabilitas anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% sebesar 62,45 %.

Adapun untuk kurva anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% menunjukkan bahwa kapasitas awal *cycle* sebesar 252,4 mAh/g dan kapasitas akhir *cycle* sebesar 3,83 mAh/g, sehingga didapatkan bahwa penurunan stabilitas anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10 wt.% PVA sebesar 98,48 %.

Pada kurva anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% memiliki kapasitas awal *cycle* sebesar 181,03 mAh/g dan kapasitas akhir *cycle* sebesar 16,8 mAh/g. Dengan proses perhitungan dari kedua nilai kapasitas tersebut, maka dapat dihasilkan bahwa penurunan stabilitas anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 15 wt.% PVA sebesar 90,72 %.

Fenomena ini menunjukkan bahwa dalam performa *cycle*, anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memiliki stabilitas yang lebih baik dibandingkan dengan anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi penambahan konsentrasi PVA lainnya. Hal ini terjadi karena anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5 wt.% PVA memiliki ukuran partikel yang paling kecil dibandingkan dengan anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi penambahan konsentrasi PVA lain. Ukuran partikel yang semakin kecil ini sangat memberikan keleluasaan ion-ion Li^+ untuk mengalami interkalasi dan de-interkalasi secara kontinyu, sehingga laju stabilitas anoda menjadi lebih baik.

IV. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Material $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan variasi penambahan konsentrasi polivinil alkohol (PVA) dapat disintesis dengan proses sol-gel.
2. Pengaruh penambahan konsentrasi polivinil alkohol (PVA) mengakibatkan ukuran kristal dan ukuran partikel $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ menjadi lebih besar.
3. Penambahan konsentrasi polivinil alkohol (PVA) berpengaruh pada performa elektrokimia anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 5wt% PVA dengan meningkatnya stabilitas dan nilai kinetik ion, serta anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 10wt% PVA dengan kapasitas yang paling besar.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Fu L.J, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Tahm, R. Holze, H.Q. Wu, "Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods," *Progress in Materials Science* 50 881-928, 2005
- [2] Kosova N.V., D.I. Osintsev, N.F. Uvarov, E.T. Devyatkina, "Lithium Titanium Phosphate as Cathode, Anode, and Electrolyte for Lithium Rechargeable Batteries," *Chemistry for Sustainable Development* 13 253-260, 2005.
- [3] Cui Yongli, Yuwan Hao, Wenjing Bao, Yueli Shi, Quanchao Zhuang, Yinghui Qiang, "Synthesis and Electrochemical Behavior of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as Anode Materials for Aqueous Rechargeable Lithium Batteries," *The Electrochemical Society* 160 (1) A53-A59, 2013.
- [4] Aaatq Abderrahim, Michel Meetrier, Laurence Croguennec, Emmanuelle Suard, "On The Structure of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$," *Materials Chemistry* 12 2971-2978, 2002.
- [5] Shivashankaraiah R.B., H. Manjunatha, K.C. Mahesh, G.S. Suresh, T.V. Venkatesha, "Electrochemical Characterization of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as Anode Material for Aqueous Rechargeable Lithium Batteries," *The Electrochemical Society* 159 (7) A1074-1082, 2012.
- [6] Vijayan L. and G. Govindaraj, "NASICON Materials: Structure and Electrical Properties," Kalapet, India: Department of Physics, Pondichery University, 2012.
- [7] Wang Haibo, Kelong Huang, Yuqun Zeng, Sai Yang, Liquan Chen, "Electrochemical properties of TiP_2O_7 and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte," *Electrochimica Acta* 52 3280-3285, 2007.
- [8] Zhou Meng, Li Liu, Lanhua Yi, Zhenhua Yang, Sha Mao, Yunan Zou, Tingti Hu, Yang Yang, Bowen Shen, Xianyou Wang, "Synthesis of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -acetylene black nanocomposites for lithium-ion batteries by the polyvinyl alcohol assisted sol-gel method and ball-milling," *Power Source* S0378-7753(13)00140-7, 2013.