

# Pengaruh Konsentrasi Karbon Terhadap Performa Elektrokimia Anoda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Untuk Aplikasi Baterai Ion Lithium Tipe *Aqueous* Elektrolit

Zeddy Argasani dan Lukman Noerochim

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111

E-mail: lukmanits@gmail.com

**Abstrak**—Salah satu sistem penyimpanan energi terbarukan yang banyak digunakan dewasa ini adalah *rechargeable lithium-ion battery*. Pada *rechargeable lithium-ion battery* terdapat 4 bagian utama yang salah satunya adalah bagian anoda. Anoda yang dipakai adalah  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dengan tipe NASICON yang dilakukan proses *conductive coating* yang menggunakan sukrosa dengan pemanasan  $600^\circ\text{C}$  selama 3 jam didalam atmosfer argon untuk membentuk coating karbon  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sehingga meningkatkan performa elektrokimia yaitu dalam hal kapasitas material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Hasil persentase berat karbon yang terdapat pada  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  diidentifikasi dengan Carbon Analyzer didapat dengan kadar karbon 8%, 13%, dan 17.2%. Dari hasil CV, penambahan karbon coating dapat meningkatkan stabilitas, konduktifitas elektronik, kapasitas, dan performa siklik material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  di dalam *aqueous* elektrolit. Pada hasil *charge-discharge*, penambahan karbon coating yang tepat dapat membawa ion lithium berinterkalasi secara mudah dan didapatkan kapasitas *charge* tertinggi dari  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , 8% C yaitu sebesar 45.9 mAh/g dengan kapasitas yang hilang sebesar 53.4% setelah 100 siklik.

**Kata Kunci**— $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , NASICON, sukrosa, baterai lithium-ion, karbon coating.

## I. PENDAHULUAN

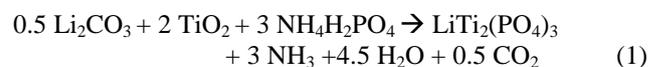
D I era baru ini, sistem penyimpanan energi terbarukan yang bersih difokuskan untuk pengembangan riset dan kebutuhan power bagi industri. Bahan bakar fosil masih mendominasi untuk masalah energi sekarang ini, tetapi saat ini perilaku mobilitas setiap individu di dalam masyarakat telah menciptakan sejumlah besar masalah yang semakin hari semakin besar, seperti intensitas gas karbon, persediaan sumber minyak dari fosil dan emisi polutan seperti nitrogen oksida ( $\text{NO}_x$ ), sulfur dioksida ( $\text{SO}_2$ ), dan partikel pengotor lainnya [1]. Salah satu sistem penyimpanan energi terbarukan tersebut adalah *rechargeable lithium-ion battery*. *Rechargeable lithium-ion battery* melibatkan *insertion/extraction* dari ion-ion lithium secara bolak-balik dari/ke *host matrix* (material elektroda) selama proses *charge-discharge*. Proses *insertion/extraction* lithium terjadi didalam elektrolit yang mengalir secara bolak-balik yang disertai dengan reaksi reduksi-oksidasi (redoks) didalam *host matrix* dibantu dengan aliran dari elektron yang melalui eksternal sirkuit [2]. Anoda yang dipakai adalah  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dengan struktur kristal rhombohedral tipe NASICON dan merupakan salah satu material anoda yang sangat menjanjikan. Memiliki voltage operasi yang baik pada *aqueous* elektrolit ( $2.5\text{ V vs Li/Li}^+$ ,  $-0.5\text{ V vs NHE}$ ) [3],

Kapasitas teoritis ( $\sim 138\text{ mAh/g}$ ), konduktivitas listrik sekitar ( $(2-3)10^{-3}\text{ Scm}^{-1}$ ) [4]. 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. Sederhananya, ion lithium ( $\text{Li}^+$ ) dan elektron bergerak secara *reversible* antara katoda dan anoda pada saat *charging* dan *discharge*. Dalam larutan *aqueous* elektrolit material anoda  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  hal yang harus diperhatikan yaitu terjadinya evolusi hidrogen dibawah  $-0.7\text{ V}$  [5] karena dapat menghalangi proses interkalasi dan keluarnya ion  $\text{Li}^+$  akibat efek kelebihan potensial sehingga terjadi reaksi evolusi hidrogen. Pada penelitian ini  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dilapisi dengan karbon dengan berbagai macam komposisi menggunakan sukrosa yang diharapkan dapat membentuk hasil *coating* karbon  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  yang tepat untuk memperbaiki performa  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  sebagai anoda untuk baterai lithium ion.

## II. METODE PENELITIAN

### A. Sintesis $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Pada proses sintesis bahan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  diperlukan bahan material *precursor* yaitu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Sintesis pada penelitian ini menggunakan metode reaksi konvensional *solid state* dengan mencampurkan ketiga bahan tersebut berdasarkan perhitungan stokiometri. Reaksi tersebut dapat dijelaskan dengan mengikuti:

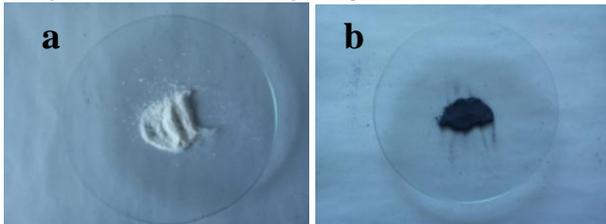


Ketiga bahan tersebut dicampurkan dan dihomogenkan menggunakan *mortar* dan *pestle*. Selanjutnya campuran tersebut dikalsinasi pada temperatur  $900^\circ\text{C}$  dengan *holding time* 12 jam dengan menggunakan *muffle furnace* [6].

### B. Proses Karbon Coating

Pada proses *coating*  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  menggunakan sukrosa sebagai sumber karbon dengan memakai variasi gram sukrosa 5.25 gr, 10.5 gr, dan 15.75 gr pada 12.26 gr  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  untuk setiap variasi sukrosa. Sukrosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) terlebih dahulu dilarutkan didalam air, kemudian serbuk  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dicampur dengan larutan sukrosa menggunakan *hot plate* dan *magnetic stirrer* sampai homogen. Setelah proses homogenisasi antara serbuk  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dan larutan sukrosa, campuran tersebut dipanaskan menggunakan *horizontal furnace* yang dialiri

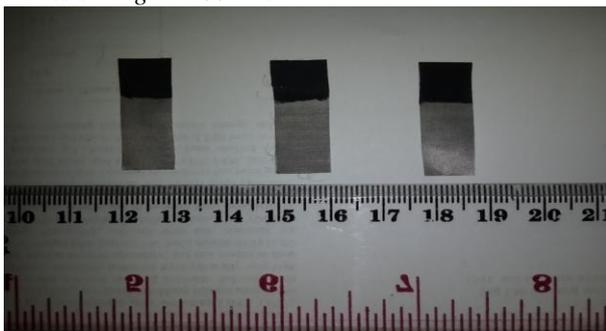
gas argon dengan temperature 600°C dan *holding time* 3 jam. Gambar 1. merupakan perbedaan dari sebelum di *coating* dan setelah di *coating* dengan karbon.



Gambar 1. a)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  sebelum di *coating*, b)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  setelah di *coating*.

C. *Preparasi Sampel Elektroda Anoda*

Pada preparasi sampel, bahan material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dicampur dengan bahan aditif lainnya yaitu *Acetylene black* dan PVDF berdasarkan perbandingan massa masing-masing 85:10:5 didalam larutan N-Methyl-2-Pyrolidone sampai diperoleh larutan yang *slurry*. Setelah pembuatan campuran *slurry*  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , selanjutnya campuran tersebut dioleskan pada *stainless steel grid 400 mesh* berukuran 1x1 cm. Kemudian spesimen dikeringkan dengan menggunakan *muffle furnace* pada temperatur 80°C dengan waktu tahan 12 jam. Setelah kering spesimen/sampel tersebut di *press* dengan menggunakan alat *hydraulic pressure*. Gambar 2 merupakan hasil dari pelapisan material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  pada *stainless steel grid 400 mesh*.

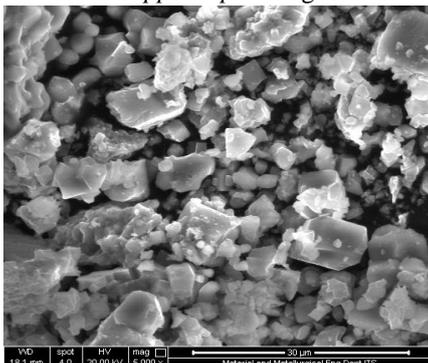


Gambar 2. Hasil pelapisan material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  pada *stainless steel grid 400 mesh*.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

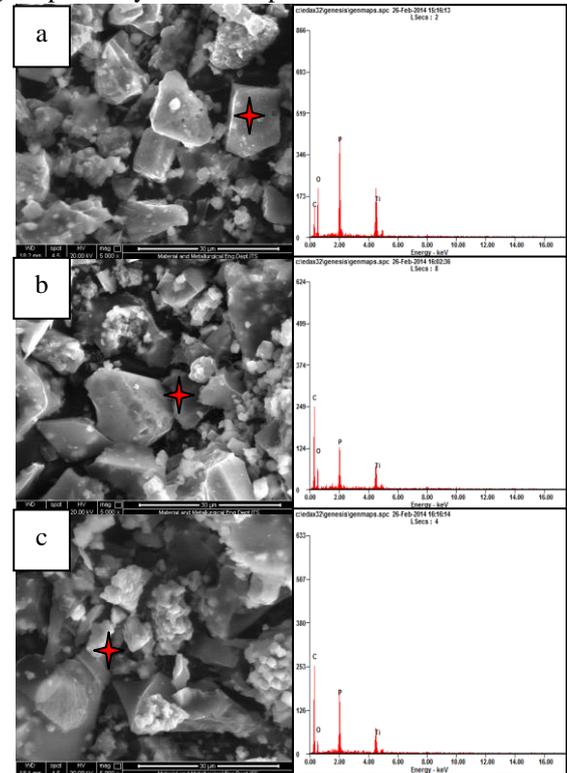
A. *Analisa SEM/EDX*

SEM/EDX digunakan untuk meneliti morfologi suatu material serta mengetahui komposisi unsur kimia serbuk  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Pengamatan dilakukan dengan menggunakan SEM tipe FEI ISNPECT S550 dengan tegangan sebesar 10.000 kv serta memakai *copper tape* sebagai *holder*.



Gambar 3. Hasil gambar SEM material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating* dengan perbesaran 5.000x.

Dari Gambar 3. merupakan hasil material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating* setelah proses sintesis  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dengan metode konvensional *solid state* pada temperatur 900°C dengan waktu tahan selama 12 jam didapatkan ukuran partikel sekitar 3-9  $\mu\text{m}$  dengan bentuk kristal yang berbentuk segi empat (tak sempurna) dan trapesium. Gambar tersebut diidentifikasi terjadinya aglomerasi dikarenakan dikalsinasi pada temperatur 900°C dengan waktu tahan 12 jam. Aglomerasi tersebut dapat menurunkan konduktifitas ionik dari interkalasi/de-interkalasi ion lithium sehingga dapat menyebabkan kapasitas menurun.



Gambar 4. Gambar SEM/EDX dengan perbesaran 5.000x dari: (a)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  8% karbon, (b)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  13% karbon, dan (c)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  17.2% karbon.

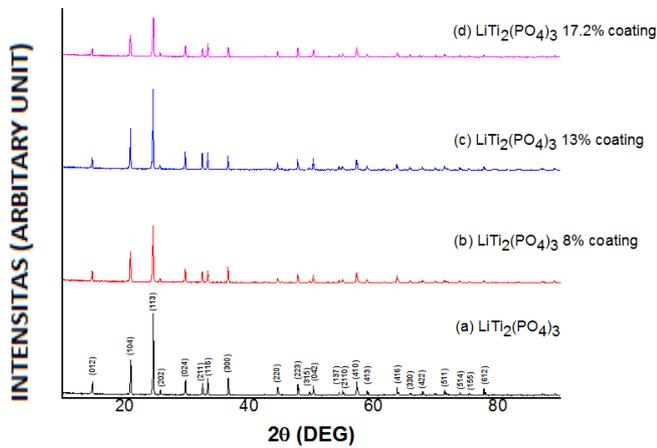
Gambar 4. merupakan morfologi dan komposisi area spot kimia yang ditunjukkan oleh tanda merah dari  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  yang telah di proses kalsinasi menggunakan *coating* dengan karbon dari sukrosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ). Partikel-partikel pada gambar 4. a) merupakan hasil dari  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  8% karbon yang memiliki ukuran 1-15  $\mu\text{m}$ . Pada hasil EDX menunjukkan adanya unsur karbon yang terdapat pada material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  8%. Pada gambar 4.b) material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  13% karbon menunjukkan bahwa ukuran partikel serbuk 1-19  $\mu\text{m}$ . Pada hasil EDX  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  13% menunjukkan adanya unsur karbon yang semakin meningkat dibandingkan dengan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  8%. Sedangkan untuk gambar 4.c) merupakan hasil dari  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  17.2% karbon dengan ukuran partikel sekitar 5-12  $\mu\text{m}$ . Pada hasil EDX  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  17.2% menunjukkan adanya unsur karbon yang semakin meningkat dibandingkan dengan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  13%.

Dari ketiga gambar SEM/EDX material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (Gambar 4.) mempunyai bentuk kristal yang menyerupai seperti segi empat (tak sempurna) dan trapesium. Gambar tersebut juga mengindikasikan bahwa partikel-partikel  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cenderung membentuk aglomerasi dengan

partikel yang lain dikarenakan pengaruh temperatur 600°C dengan waktu tahan 3 jam ketika proses pembuatan *coating* karbon  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Gambar 4 tersebut juga mengindikasikan bahwa terdapat unsur karbon yang terdapat pada material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Meningkatnya besar ukuran partikel dan unsur karbon yang terdapat pada  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  disebabkan oleh penambahan kadar % karbon yang semakin meningkat. Aglomerasi dan meningkatnya ukuran partikel dapat menyebabkan konduktifitas ionik menurun, sama halnya dengan aglomerasi pada  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating*.

**B. Analisa Data X-Ray Diffraction (XRD)**

Hasil *X-Ray Diffraction* (XRD) pada material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating* dengan hasil material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Pengamatan XRD dilakukan dengan menggunakan mesin Philips Analytical dengan range sudut 10°-90° dan panjang gelombang sebesar 1.54056 Å



Gambar 5. Grafik XRD dari: (a)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating*, (b)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  8% karbon, (c)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  13% karbon, dan (d)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  17.2% karbon.

Grafik XRD dari sintesis material elektroda  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  diperoleh dari proses metalurgi serbuk menggunakan metode reaksi konvensional *solid state* ditunjukkan pada Gambar 5. Grafik XRD  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  yang sesuai dengan kartu PDF (72-6140) mempunyai sistem kristal rhombohedral. Puncak-puncak tertinggi terdapat pada sudut  $2\theta = 20.97^\circ, 24.6^\circ, \text{ dan } 29.7^\circ$  yang menunjukkan arah bidang (104), (113), dan (024). Kurva XRD secara umum digunakan untuk menganalisa tahapan perubahan struktur kristal setelah mengalami proses kalsinasi. Pola XRD menunjukkan bahwa struktur kristal  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  tidak berubah setelah dikalsinasi pada temperatur 600°C dengan waktu tahan selama 3 jam dari kadar karbon 8%, 13%, dan 17.2%. Dari hasil analisis XRD dari tiga sampel yang berbeda kadar karbonnya, tidak terjadi perubahan struktur kristal pada material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Karbon yang berasal dari sukrosa tidak dapat teridentifikasi dengan analisa XRD karena struktur kristal yang *amorphous*. Sehingga tidak mempengaruhi struktur kristal dari  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Karbon amorf dari sukrosa memiliki intensitas puncak XRD sekitar  $\sim 23^\circ$  tetapi pada gambar 5 tidak terlihat puncak karbon amorf pada range 20°-30°, diindikasikan bahwa intensitas puncak XRD  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  menutupi intensitas puncak dari karbon amorf.

**C. Analisa Kandungan Karbon Coating  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$**

Pengujian analisis kandungan karbon menggunakan alat uji Carbon Analyzer Leco tipe IR 212 yang digunakan untuk mengukur kandungan karbon dalam logam dan keramik.

Dari hasil analisis kandungan karbon didapat nilai untuk  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dengan 5.25 gr sukrosa adalah 8% C,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dengan 10.5 gr sukrosa adalah 13% C, dan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dengan 15,75 gr sukrosa adalah 17.2% C. Hal tersebut didapat dari total massa karbon dari rumus kimia sukrosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) sebesar 42%.

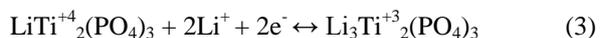
Hal ini terlihat bahwa adanya karbon yang hilang pada proses pembuatan *coating*  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Sejumlah karbon yang menghilang dari proses kalsinasi dikarenakan adanya reaksi kimia antara karbon dan oksigen yang terdapat pada larutan sukrosa. Sukrosa memiliki temperatur dekomposisi sekitar 200°C menyebabkan ikatan rantai sukrosa terlepas sehingga hidrogen terlepas di udara dan sebagian karbon bereaksi dengan oksigen membentuk  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Oleh karena itu, material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dapat di *coating* dengan karbon menggunakan sukrosa berdasarkan kejadian reaksi-reaksi kimia tersebut.

**D. Analisa Data Cyclic Voltammetry (CV)**

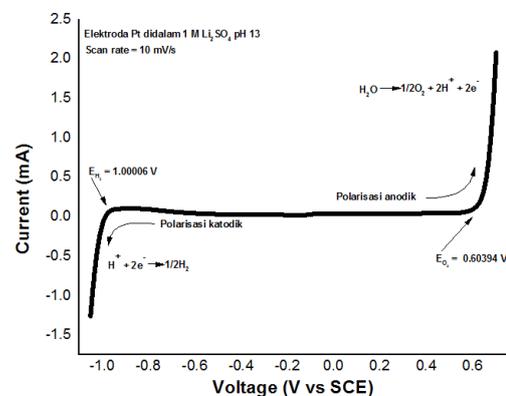
Analisa cyclic voltametri (CV) menggunakan alat AUTOLAB PGSTAT 128 N. Data-data yang diperoleh dari pengujian cyclic voltametri berupa kurva potensial (V) – arus (A) yang kemudian dikonversikan ke kurva potensial (V) – kapasitas ( $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Pada saat proses *discharging* terjadi reaksi oksidasi pada anoda  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  yaitu :



Sedangkan saat *charging* terjadi reaksi reduksi pada anoda yaitu :



Penyimpanan muatan (*charging*) dilakukan dengan reaksi reduksi Ti yang mulai dari nilai +4 sampai menjadi +3, sedangkan pelepasan muatan (*discharging*) dilakukan dengan reaksi oksidasi Ti yang mulai dari nilai +3 sampai menjadi +4 [7].

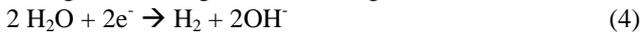


Gambar 6. Kurva polarisasi katodik dan anodik dari elektroda Pt didalam *aqueous* elektrolit 1 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  pH 13 dengan *scan rate* 10 mV/s.

Dalam *aqueous* elektrolit, harus diperhatikan akan terjadinya evolusi hidrogen dan evolusi oksigen pada elektroda negatif setelah proses ion lithium masuk ke host

dan keluar dari host selama proses *charging-discharging* berlangsung dikarenakan *over* potensial yang melebihi batas dari kemampuan *aqueous* elektrolit itu sendiri.

Pada pengujian *aqueous* elektrolit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  dengan pH 13 menggunakan Pt sebagai *counter* elektroda dan elektroda kerja serta *saturated calomel electrode* (SCE) sebagai elektroda reference dengan *scan rate* 10 mV/s untuk memastikan perilaku katodik dan anodik terkait dengan evolusi hidrogen dan evolusi oksigen. Gambar 6. merupakan hasil dari pengujian *aqueous* elektrolit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  dengan pH 13. Dapat terlihat bahwa anodik atau katodik meningkat tajam ketika berada pada voltase 0.6 dan -1 V bersamaan dengan itu, gelembung-gelembung kecil muncul di permukaan elektroda. Hal tersebut berhubungan akan adanya evolusi oksigen dan hidrogen. Persamaan evolusi hidrogen dan oksigen adalah sebagai berikut :

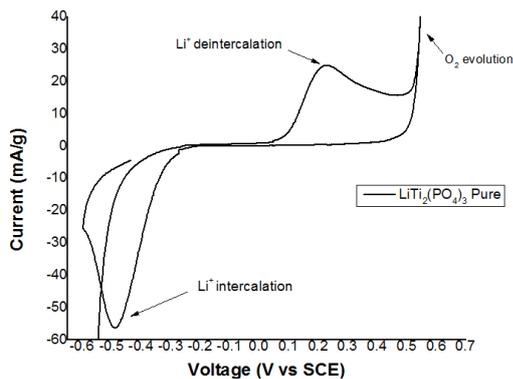


Tabel 1.

Massa material aktif  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating* dan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  untuk pengujian CV.

	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tanpa <i>coating</i> (mg)	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 8% C (mg)	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 13% C (mg)	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 17.2% C (mg)
Massa material aktif	24.9	16.4	6.5	15

Pada pengujian CV  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating* dan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  digunakan Pt foil sebagai elektroda *counter* dan *saturated calomel electrode* (SCE) sebagai elektroda *reference*. Massa material yang digunakan tertera seperti pada tabel 1. Massa material tersebut digunakan untuk mendapatkan hasil kapasitas ( $\text{mA g}^{-1}$ ) pada kurva CV setelah dikonversikan dari arus (A).

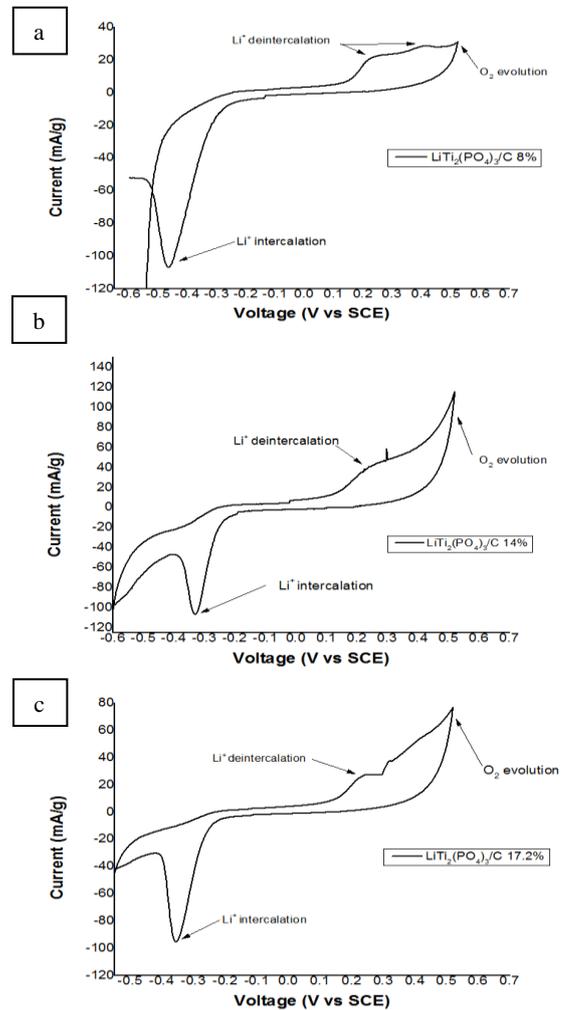


Gambar 7. Tipikal kurva CV dari material anoda  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating* pada *scan rate* 1mV/s dalam larutan elektrolit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  pH 13.

Dari hasil CV  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating* pada Gambar 7 terdapat dua pasang puncak redoks, dilokasi -0.48 dan 0.22 V (versus SCE) yang mengindikasikan bahwa ion lithium berinterkalasi dan de-interkalasi dalam struktur NASICON sebelum terjadinya evolusi oksigen pada lokasi diatas 0.6V dan evolusi hidrogen dibawah -1V dengan jarak antara sepasang puncak redoks sebesar 0.7V yang mengindikasikan bahwa lambatnya proses transfer elektron dalam larutan elektrolit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  pH 13.

Dari hasil CV  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  pada Gambar 8 a) terdapat dua puncak oksidasi, dilokasi 0.23 dan 0.4 V (versus SCE),

sedangkan puncak reduksi berlokasi di -0.46 V (versus SCE). Jarak antara sepasang puncak redoks pada Gambar 8 a) dapat diperhitungkan sebesar 0.69 V. Pada gambar 8 b) terdapat dua pasang puncak reaksi redoks pada lokasi 0.26 dan -0.32 V (versus SCE) dengan jarak antara sepasang puncak redoks sebesar 0.58 V. Pada gambar 8 c) menunjukkan bahwa dua pasang puncak reaksi redoks berlokasi di 0.22 dan -0.35 V dengan jarak antara sepasang puncak redoks sebesar 0.57 V.



Gambar 8. Tipikal kurva CV dari material anoda  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  pada *scan rate* 1mV/s dalam larutan elektrolit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  pH 13 a)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  8%, b)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  13%, dan c)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  17.2%.

Dari hasil CV  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dapat dihubungkan dengan penambahan kadar % karbon, jika penambahan meningkat maka ukuran besar partikel membesar serta terjadi aglomerasi akibat proses kalsinasi pembuatan *coating*  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Hal ini dapat menyebabkan menurunnya konduktivitas ionik seiring bertambahnya kadar % karbon yang dikarenakan aglomerasi dan meningkatnya ukuran besar partikel, sehingga menutupi lapisan permukaan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , tetapi penambahan komposisi kadar % karbon juga dapat meningkatkan intensitas puncak dan pendekatan jarak puncak redoks dari  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dibandingkan dengan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating* dikarenakan karbon *coating* dapat meningkatkan konduktivitas elektronik dan laju stabilitas dari material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  [8].

*E. Analisa Data Galvanostat Charge-Discharge*

Untuk mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan energi. Kapasitas energi atau muatan dinyatakan dalam satuan mAh/gram. Tes *charge-discharge* dilakukan dengan kepadatan arus konstan. Dalam penelitian ini dipakai alat *charge-discharge* tipe Neware.

Di pengujian galvanostat *charge-discharge* terjadi proses mekanisme reaksi baterai ion lithium dimana pada saat *charging* di anoda, ion Li berinterkalasi masuk ke host anoda sedangkan saat proses *discharging* terjadi de-interkalasi ion lithium yang artinya ion Li keluar dari host anoda.

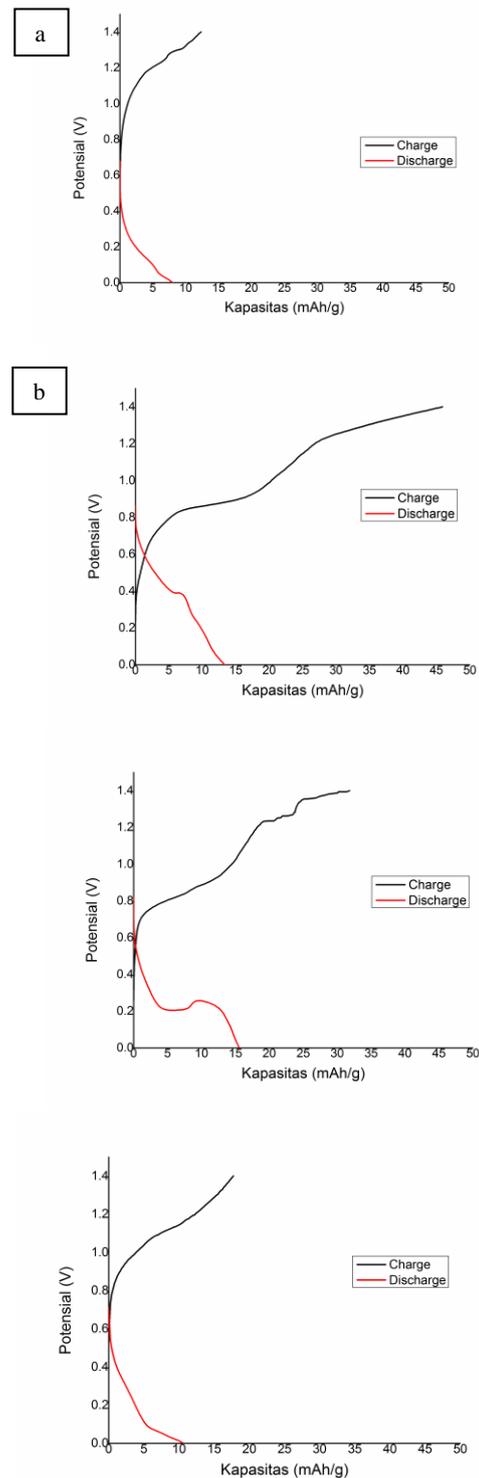
Tabel 2.

Massa material aktif dan *current density* dari sel anoda  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dan katoda  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ .

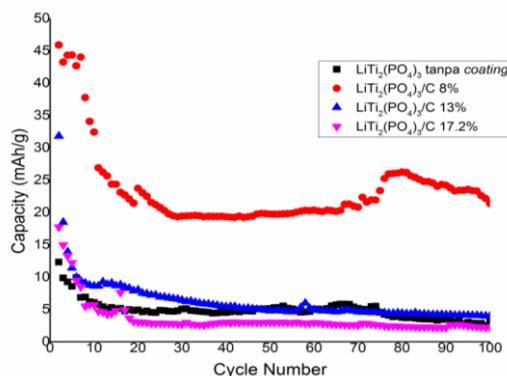
No.	Material anoda dan katoda	Massa material aktif anoda dan katoda (mg)	<i>Current density</i> (0.5 C) anoda dan katoda (mA)
1	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tanpa coating // $\text{LiFePO}_4$ tanpa coating	10.625//11.05	0.733//0.939
2	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 8% C // $\text{LiFePO}_4$ 9% C	5.1//6.8	0.352//0.578
3	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 13% C // $\text{LiFePO}_4$ 14.5% C	6.035//6.63	0.416//0.563
4	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 17.2% C // $\text{LiFePO}_4$ 17.8% C	9.01//7.905	0.621//0.671

Hasil pengujian *charge-discharge* dengan menggunakan anoda  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dan katoda  $\text{LiFePO}_4$  di dalam larutan *aqueous* elektrolit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  pH 13 pada range voltase antara 0-1.4 V yang memakai massa material aktif serta *current density* sesuai pada tabel 2. didapatkan kurva seperti pada gambar 9. Pada hasil pengujian sel Gambar 9 a) diperoleh kapasitas *charge* dan *discharge* sebesar 12.32 mAh/g dan 8 mAh/g. Gambar 9 b) diperoleh kapasitas *charge* dan *discharge* sebesar 45.9 mAh/g dan 13.29 mAh/g. Gambar 9 c) diperoleh diperoleh kapasitas *charge* dan *discharge* sebesar 31.81 mAh/g dan 15.52 mAh/g. Gambar 9 d) diperoleh kapasitas *charge* dan *discharge* sebesar 17.72 mAh/g dan 10.58 mAh/g.

Hasil *charge-discharge* tersebut diindikasikan bahwa kapasitas sangat bergantung pada pengaruh karbon, besar ukuran partikel, dan terjadinya aglomerasi. Semakin banyak kadar % karbon maka konduktifitas ionik menurun dikarenakan ukuran butir partikel membesar dan beraglomerasi akibatnya menutupi jalur interkalasi/de-interkalasi ion Li sehingga kapasitas menurun. Tetapi dengan meningkatnya penambahan kadar % karbon juga dapat meningkatkan konduktifitas elektronik dan menaikkan kapasitas dibandingkan dengan yang tanpa karbon *coating*. Dalam pengujian *galvanostat charge-discharge* hasil kapasitas yang didapatkan berhubungan erat dengan hasil CV, morfologi, struktur, dan komposisi kimia dari material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ .



Gambar 9. Tipikal kurva *charge-discharge* sel a)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa coating //  $\text{LiFePO}_4$  tanpa coating, b)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  8% C //  $\text{LiFePO}_4$  9% C, c)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  13% C //  $\text{LiFePO}_4$  14.5% C, dan d)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  17.2% C //  $\text{LiFePO}_4$  17.8% C untuk siklus pertama didalam larutan *aqueous* elektrolit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  pH 13 pada sel terbuka.



Gambar 10. Performa *cycling* dari a)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating*, b)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  8%, c)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  13%, dan d)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  17.2% di dalam 1M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  pH 13 *aqueous* elektrolit pada 0.5 C dengan range 0-1.4 V.

Dari hasil performa *cycling*  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating* dan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  di dalam 1M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  pH 13 *aqueous* elektrolit pada 0.5 C dengan range 0-1.4 V ditunjukkan pada gambar 10. Pada analisa hasil Gambar 10 a) menunjukkan kapasitas awal sebesar 12.32 mAh/g dan kapasitas ketika *cycle* ke 100 sebesar 3.3 mAh/g, menunjukkan kapasitas yang hilang 73.13%. Gambar 10 b) menunjukkan kapasitas awal sebesar 45.9 mAh/g dan kapasitas ketika *cycle* ke 100 sebesar 21.39 mAh/g, menunjukkan kapasitas yang hilang 53.4%. Gambar 10 c) menunjukkan kapasitas awal sebesar 31.8 mAh/g dan kapasitas ketika *cycle* ke 100 sebesar 3.99 mAh/g, menunjukkan kapasitas yang hilang 87.45%. Gambar 10 d) menunjukkan kapasitas awal sebesar 17.72 mAh/g dan kapasitas ketika *cycle* ke 100 sebesar 2.19 mAh/g, menunjukkan kapasitas yang hilang 87.61%.

Dari tipikal kurva pada gambar 10 terlihat dengan karbon *coating* 8% memiliki kapasitas yang tinggi dibandingkan dengan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating*,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  13%, dan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  17.2% walaupun stabilitasnya kurang baik. Selain itu, karbon *coating* dengan persentase karbon 13% dan 17.2% memiliki stabilitas yang baik dan dapat dilihat pada gambar 10 tetapi memiliki kapasitas yang rendah, dikarenakan sulitnya ion lithium interkalasi/de-interkalasi pada host. Sedangkan  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tanpa *coating* memiliki kapasitas yang rendah diakibatkan sifat konduktifitas yang rendah pula.

Penambahan karbon *coating* meningkatkan stabilitas dan konduktifitas elektronik dari material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  tetapi menurunkan kapasitas pada material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  yang dikarenakan aglomerasi partikel menurunkan konduktifitas ionik setelah proses *coating* karbon yang menggunakan sukrosa sebagai sumber karbon.

#### IV. KESIMPULAN

Serbuk  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dapat disintesa dengan menggunakan metode konvensional *solid-state*.  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dapat di karbon *coating* dengan menggunakan sukrosa sebagai sumber karbon yang dikalsinasi pada temperatur 600°C dengan waktu *holding* 3 jam dalam kondisi argon sehingga di dapat persentase karbon  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sebesar 8%, 13%, dan 17.2%.

Berdasarkan hasil karakterisasi material, hasil dari XRD material anoda  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  tidak mempengaruhi perubahan struktur kristal. Dari hasil SEM penambahan karbon *coating* dapat menyebabkan ukuran butir partikel

meningkat dan beraglomerat sehingga dapat menyebabkan kapasitas menurun. Dari analisa EDX terdapat puncak karbon sehingga diindikasikan bahwa karbon menempel pada material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Dalam hasil uji performa elektrokimia yang dilakukan pada uji CV, penambahan karbon dapat meningkatkan konduktifitas elektronik, laju stabilitas, dan kapasitas spesifik dari material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  di dalam *aqueous* elektrolit  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  pH 13. Sedangkan dalam uji *galvanostatic charge-discharge*  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  dihasilkan nilai kapasitas tertinggi pada material  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  8% saat *charge* sebesar 45.9 mAh/g dengan kapasitas yang hilang 53.4% setelah 100 siklus.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Liu, D., dan Cao, G. 2010. Energy Environ. Sci., 3, 1218 in Rahman, Mokhlesur MD. **Advanced Materials for Lithium-Ion Batteries**. Australia: University of Wollongong.
- [2] Nazri, G.A., and Pisoia, G. 2009. Lithium Batteries: Science and Technology, Springer, Miami, in Rahman, Mokhlesur MD. **Advanced Materials for Lithium-Ion Batteries**. Australia: University of Wollongong.
- [3] Luo, Jia-Yan and Xia, Yong-Yao. 2007. "Aqueous Lithium-Ion Battery  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with High Power and Densities as well as Superior Cycling Stability". **Advanced Functional Materials** 17 (2007) 3877-3884.
- [4] Kosova, N.V., Osintsev, D.I., Uvarov, N.F., and Devyatkina, E.T. 2005. "Lithium Titanium Phosphate as Cathode, Anode
- [5] Shivashankaraiah, R.B., Manjunatha, H., Mahesh, K.C., 2012. "Electrochemical Characterization of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  as Anode Material for Aqueous Rechargeable Lithium Battery". **Journal of The Electrochemical Society** 159 (2012) A1074-A1082.
- [6] Cui, Yongli., Hao, Yuwan., Bao, Wenjing., Shi, Yueli., Zhuang, Quanchao., and Qiang, Yinghui. 2013. "Synthesis and Electrochemical Behavior of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  as Anode Materials for Aqueous Rechargeable Lithium Batteries". **Journal of the Electrochemical Society** 160 (2013) A53-A59.
- [7] Arun, N., Aravindan, V., Ling, W., and Madhavi, S. 2014. "Carbon coated  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  as new insertion anode for aqueous Na-ion batteries". **Journal of Alloys and Compound** 603 (2014) 48-51.
- [8] Liu, Li., Zhou, Meng., Wang, Guo., Guo, Haipeng., Tian, Fanghua., and Wang, X. 2012. "Synthesis and Characterization of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  nanocomposite as lithium intercalation electrode materials ". **Electrochimica Acta** 70 (2012) 136-141.