

KAJIAN TEORITIK SINTESIS $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ DENGAN METODE TEKNIK IRADIASI GELOMBANG MIKRO DAN *SOLID STATE REACTION*

Aji Saputra¹, Handy Riantana¹, Tario Rhino Saragih², dan Hari Sutrisno¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri
Yogyakarta, Indonesia.

²Program Studi Pendidikan Teknik Mekatronika, Fakultas Teknik,
Universitas Negeri Yogyakarta, Indonesia.

¹ajisaputra217@gmail.com, ²handy.riantana@gmail.com, ³tariorhino@gmail.com,
⁴sutrisnohari@uny.ac.id

Abstract

Spinel $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ is an appealing candidate cathode material for Li-ion rechargeable batteries, but it suffers from severe capacity fading, especially at higher temperature (55°C) during discharging/charging. In recent years, many attempts have been made to synthesize modified LiMn_2O_4 . This paper reviews the recent research on the structure of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, preparation and doping modes of doped chromium for modifying LiMn_2O_4 as $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ by solid state reaction and microwave synthetic methods. From this paper, we also can see that spinel $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ as an attractive candidate cathode material for Li-ion batteries can be synthesized by microwave irradiation need optimization.

Keywords: *LiMn_2O_4 , $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, microwave irradiation, solid state reaction, battery cathode*

Pendahuluan

Penggunaan baterai ion Li telah banyak digunakan sebagai penyimpan energi pada peralatan elektronik portabel dan mesin elektronik. Pengembangan material baterai yang lebih aman untuk lingkungan sangat perlu dilakukan, material LiMn_2O_4 dengan struktur spinel dikenal dapat dijadikan alternatif pengganti LiCoO_2 . LiMn_2O_4 memiliki beberapa keunggulan yaitu lebih murah, tidak beracun dan aman digunakan (Liu, Wang, Tan, Yang, & Zeng, 2013).

Struktur spinel pada LiMn_2O_4 merupakan struktur pilihan yang terbaik dalam pengembangan material katoda pada baterai ion litium karena jumlah mangan yang ada dialam tersedia cukup banyak, biaya murah, ramah lingkungan, mudah dalam pembuatan, dan memiliki tegangan yang cukup tinggi. Walaupun demikian, tingginya energi polarisasi saat *high-discharges rates* dan rendahnya kapasitas retensi menghambat aplikasi baterai ini lebih luas. Polarisasi pada LiMn_2O_4 dapat terjadi akibat rendahnya difusi litium pada saat aktif menjadi material, ketika meningkatnya resistensi dari elektrolit maka tingkat pertukaran ion juga ikut meningkat. Retensi kapasitas yang rendah dimungkinkan akibat faktor dari distorsi Jahn-Teller, dan ion elektrolit Mn^{2+} mengalami pemutusan saat terinduksi dan terkena serangan HF (Oxide & Li, 2014).

Kendala penggunaan katoda LiMn_2O_4 adalah terjadinya penurunan kapasitas selama proses penyimpanan dan diisi ulang. Kerugian yang paling sering dijumpai adalah saat penggunaan temperatur tinggi. Alasan hilangnya kapasitas penyimpanan katoda LiMn_2O_4 ini telah diselidiki karena dalam LiMn_2O_4 terdapat adanya pelarutan mangan kedalam elektrolit mengikuti disproporsionasi dari ion Mn^{3+} , dekomposisi elektrolit dan perubahan struktur partikel bubuk setelah terjadinya distorsi John-Teller dalam sel yang kehabisan isi (Gabrisch, 2006).

Manipulasi nanostruktur material elektroda dapat memberikan berbagai kemungkinan untuk pengembangan sifat-sifat material. Penggunaan mangan sebagai bahan baku katoda baterai pada saat ini sudah berkembang sangat pesat. Penelitian mengenai pengembangan teknik sintesis telah banyak dilakukan meliputi metode solid-state reaction (Zhong, Bonakclarpour, Zhang, & Dahn, 1997), co-precipitation (Shen, Huang, Liu, & Jia, 2006), sol-gel process (Zhong et al., 1997).

Pengembangan dengan penggunaan dopan untuk mengurangi adanya distorsi Jahn Teller juga telah dilakukan dengan menambahkan senyawa periode IV berupa nikel (Ni) yang menitikberatkan pada pengembangan *sucrose-aided combustion method* (Aklalouch, Manuel,

Rojas, Saadoune, & María, 2008), kobalt (Co) menitikberatkan pada metode *simple wet chemical process* (Oxide & Li, 2014) dan kromium (Cr) yang menggunakan metode co-presipitasi ultrasonik dalam pembuatannya (Shen et al., 2006).

Berdasarkan temuan-temuan penelitian sebelumnya, jurnal ini mencoba menganalisis lebih lanjut bagaimana karakteristik struktur senyawa $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ dan pertimbangan dalam pengembangan metode penyinaran gelombang mikro pada senyawa $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.

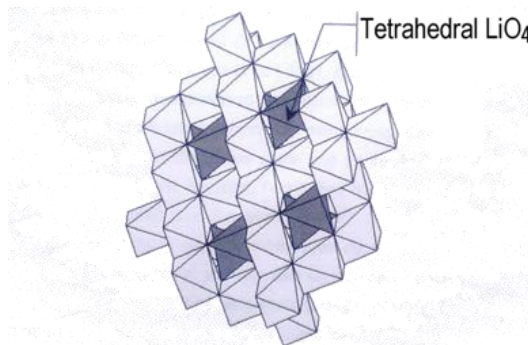
Metode Penulisan

Metode penulisan karya tulis ilmiah ini menggunakan studi literatur atau kajian pustaka. Prosedur penelitian dimulai dengan melakukan identifikasi terhadap permasalahan, mengumpulkan sumber yang relevan dari berbagai daftar pustaka, baik berupa buku-buku yang bersangkutan, artikel maupun jurnal-jurnal yang mempunyai korelasi terhadap pembahasan masalah. Selain itu, beberapa informasi diperoleh dari berbagai sumber media, baik surat kabar maupun media elektronik yang semuanya diterapkan dengan interpretasi dalam metode analisis data. Bahan-bahan tersebut dimaksudkan sebagai pendukung untuk menelaah lebih dalam fokus kajian (hasil) penelitian. Selanjutnya menganalisis dan menelaah informasi yang diperoleh dan dikaitkan dengan kondisi atau permasalahan yang sedang dialami di lapangan, untuk dijadikan dasar dalam penyusunan kerangka tulisan. Jenis penelitian dalam pembuatan suplemen merupakan penelitian kualitatif. Jenis data yang digunakan dalam karya tulis ini menggunakan data sekunder yang bersifat kualitatif maupun kuantitatif. Teknik analisis data yang dipilih adalah analisis deskriptif kualitatif.

Hasil dan Pembahasan

Sistem $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Struktur senyawa lithium mangan oksida umumnya berbentuk spinel seperti pada senyawa LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ dan $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ tetapi dapat juga memiliki bangun *rocksalt* seperti pada senyawa $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ dan Li_2MnO_3 . Kristal dengan struktur spinel kubik lithium mangan oksida LiMn_2O_4 strukturnya berhubungan antara spinel $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ dan struktur litium yang tidak sempurna (Kim, 2005).

Gambar 2.1 Struktur $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$

Karakteristik utama pada spinel yaitu mempunyai grup ruang Fd-3m dan mempunyai struktur $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$. Struktur ini mengikuti (i). MnO_6 oktahedral terhubung dengan yang lainnya pada struktur tiga dimensi dengan cara *edge sharing*; (ii). LiO_4 tetrahedral membagi ke empat sisi pojoknya dengan sebuah unit MnO_6 yang berbeda tetapi pada dasarnya terpisah dari lainnya (iii). Sebuah jaringan tiga dimensi oktahedral (16c) dan tetrahedral (terutama 8a) dimana ion litium dapat melewati terowongan (1x1) pada kisi spinel (Julien & Massot, 2003)

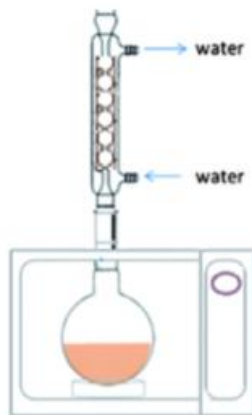
Sistem $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ umumnya mengikuti senyawa lithium mangan oksida umumnya berbentuk spinel seperti pada senyawa LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, dan $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. Sistem spinel pada $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ mempunyai grup ruang Fd3m dan mempunyai struktur umum $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$. Struktur ini mengikuti (i) MnO_6 oktahedral terhubung dengan yang lainnya pada struktur tiga dimensi dengan cara *edge sharing*; (ii). LiO_4 tetrahedral membagi ke empat sisi pojoknya dengan sebuah unit MnO_6 yang berbeda tapi pada dasarnya terpisah dari lainnya; (iii) sebuah jaringan tiga dimensi oktahedral (16c) dan tetrahedral (terutama 8a) dimana ion lithium dapat melewati terowongan (1x1) pada kisi spinel (Julien & Massot, 2003). Pendopingan kromium bertujuan menurunkan komposisi mangan dalam struktur spinel, sehingga efek distorsi Jahn Teller yaitu perubahan konformasi struktur LiMn_2O_4 dari struktur oktahedral menjadi struktur tetrahedral dapat ditekan. Sehingga kinerja katoda baterai dapat meningkat (Yi, Shu, Zhu, & Zhu, 2009).

Penggunaan Gelombang Mikro pada Sintesis $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Masalah yang sering dijumpai pada pengembangan sintesis senyawa $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ yaitu pengembangan metode sintesis yang lebih cepat, murah, mudah, efisien dan ramah lingkungan. Beberapa penelitian yang telah dilakukan oleh Dyah pada tahun 2015-2017 dengan metode teknik refluks sederhana menghasilkan waktu refluks mencapai 10-12 jam serta dilakukan pada suhu tinggi agar senyawa $\beta\text{-MnO}_2$ dapat terbentuk dengan optimal sebelum direaksikan dengan LiOH untuk membentuk senyawa spinel LiMn_2O_4 atau turunannya.

Pemilihan metode iradiasi gelombang mikro bertujuan untuk memangkas waktu refluks yang harus mencapai lebih dari 10 jam pada suhu diatas 320°C . Hal ini dilakukan melihat mekanisme kerja gelombang mikro dimana interaksi komponen medan listrik gelombang elektromagnet

dengan partikel yang memiliki muatan dalam materi sehingga menghasilkan polarisasi dipolar, selain itu juga terjadi faktor konduksi yang berperan dalam pemanasan terutama pada suhu tinggi sehingga pemanasan pada suhu tinggi bisa tercapai dengan waktu yang lebih cepat..



Gambar 2. Skema alat refluks dengan bantuan gelombang mikro

Pada Gambar 2 pemanas labu alas datar sebagai tempat reaktan bereaksi diganti dengan pemanasan gelombang mikro. Hal ini bertujuan agar sumber pemanasan gelombang mikro mampu membuat jalannya reaksi dapat berjalan lebih cepat, efisien, mudah dan ramah lingkungan. Hal ini dikarenakan gelombang mikro dapat berinteraksi langsung dengan seluruh molekul campuran yang aktif menyerap energi gelombang mikro. Maka dari itu larutan, apabila dipanaskan dapat mencapai titik didihnya dengan sangat cepat. Bahkan dapat terjadi fenomena pelarut mendidih diatas titik didihnya. Hal ini dikarenakan gelombang mikro berinteraksi dengan seluruh bagian dari volume pelarut. Fenomena ini dikenal dengan *super boiling* atau *super heating* (Bao, Liang, & Li, 2005).

Rotasi dipol atau polarisasi dipolar merupakan fenomena utama yang diduga menyebabkan terjadinya pemanasan oleh gelombang mikro. Dalam pengaruh medan listrik luar, molekul-molekul yang memiliki dipol permanen akan berotasi untuk menyesuaikan diri dengan medan listrik tersebut. Ketika medan listrik meningkat molekul-molekul akan terpolarisasi. Sedangkan pada medan listrik berkurang, molekul-molekul menjadi tidak teratur. Gelombang mikro sendiri merupakan suatu gelombang transversal yang arah getarannya tegak lurus dengan arah rambatannya. Sehingga saat terjadinya rambatan, gelombang mikro mempunyai puncak dan lembah gelombang. Puncak dan lembah gelombang inilah yang memiliki arah medan listrik yang berlawanan. Saat puncak gelombang tersebut melewati suatu materi, maka molekul akan mengalami polarisasi sehingga kutub negatif mengarah kepada kutub positif dan ketika lembah gelombang serta merta arah polarisasinya akan berubah. Selama proses perubahan orientasi ini, molekul-molekul saling bergesekan dan bertumbukan sehingga menimbulkan energi panas.

Satu panjang gelombang terdiri satu lembah dan satu puncak, maka dari itu untuk frekwensi 2,45 GHz, polarisasi molekul diikuti kembalinya ke keadaan tidak beraturan sebanyak $4,9 \times 10^9$ kali setiap detik, hal inilah yang menyebabkan proses pemanasan dapat berlangsung sangat cepat.

Fenomena kedua yang berperan dalam pemanasan dengan gelombang mikro adalah adanya

konduksi ion, dalam pengaruh suatu medan listrik, ion-ion yang terdapat dalam sampel yang dipanaskan akan bergerak dan saling bergesekan sehingga menimbulkan panas, Migrasi ion dipengaruhi oleh ukuran muatan dan konduktivitas ion terlarut. Faktor-faktor yang mempengaruhi konduksi ion diantaranya konsentrasi, mobilitas ion dan temperatur larutan (Gao *et al.*, 2013).

Penggunaan gelombang mikro dalam sintesis anorganik yaitu efisiensi dalam memanaskan materi (campuran reaksi) dengan menggunakan efek panas dielektrik gelombang mikro. Syarat dalam reaksi ini dapat terjadi adalah beberapa reaktan harus berinteraksi dengan gelombang mikro, selain itu keuntungan utama penggunaan gelombang mikro yang lain adalah waktu reaksi yang jauh lebih cepat untuk menghasilkan produk yang diinginkan dibanding dengan metode konvensional (M. Zhang, Wang, Xia, & Liu, 2012).

Namun yang perlu diperhatikan dalam pengembangan metode penyinaran gelombang mikro adalah optimasi daya keluaran paparan gelombang mikro, lama waktu paparan dan kondisi reaksi berlangsung terhadap kondisi struktur yang dihasilkan dan keamanan proses sintesis material $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. Luaran daya gelombang mikro, serta waktu pemaparan tentu harus disesuaikan dengan kapasitas pendingin yang digunakan pada rangkaian alat agar tidak terjadi ledakan atau proses penguapan bahan kimia volatil yang berbahaya, serta pemanasan yang tinggi dengan waktu yang tidak sesuai mempengaruhi struktur dan jumlah fase yang dihasilkan, karena apabila tidak berada pada kondisi yang optimal maka fase pengotor dapat menjadi lebih banyak dibandingkan fase target spinel $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.

Beberapa penelitian dengan penggunaan gelombang mikro juga dilakukan seperti pada Bao *et al.*, pada tahun 2005 yaitu membandingkan teknik refluks konvensional pada suhu 100°C selama 12 jam dengan teknik penyinaran gelombang mikro pada intensitas keluaran 325 Watt selama 10 menit dan 650 Watt selama 10 menit menunjukkan bahwa metode penyinaran gelombang mikro dengan daya 650 watt selama 10 menit menunjukkan hasil lebih baik dibandingkan teknik konvensional.

Pengembangan dengan metode penyinaran gelombang mikro juga dilakukan dengan daya output yang berbeda. Output daya 400 Watt selama sepuluh menit dilaporkan telah berhasil terbentuk dengan grup ruang $\text{Fd}3\text{m}$. Pada metode ini memperhatikan fase sol-gel terbentuk dahulu sebelum terjadinya endapan LiMn_2O_4 dengan cara dilakukan pemisahan beberapa bahan dan dilakukan dengan modifikasi tekanan yang diubah untuk memisahkan pelarut dan gel yang terbentuk (Liu *et al.*, 2013).

Maka dari itu pengembangan menggunakan metode pemaparan gelombang mikro turut memperhatikan bahan yang digunakan, bahan aditif yang ditambahkan dan langkah yang dilakukan. Walaupun metode penyinaran gelombang mikro dapat memangkas penggunaan energi dan waktu yang jauh lebih efisien, penggunaan gelombang mikro menuntut optimasi metode sintesis yang optimal agar didapat hasil yang diinginkan.

Kesimpulan

Simpulan dari karya tulis ini struktur spinel $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ yaitu Fd-3m dengan struktur kubik. Pengembangan metode sintesis menggunakan penyinaran gelombang mikro mempunyai keunggulan lebih cepat, efisien, mudah dan ramah lingkungan dengan memperhatikan optimasi daya keluaran paparan gelombang mikro, lama waktu paparan, bahan yang digunakan, bahan aditif yang ditambahkan, langkah metode yang dilakukan dan kondisi reaksi berlangsung.

Daftar Pustaka

- Aklalouch, M., Manuel, J., Rojas, R. M., Saadoune, I., & María, J. (2008). Chromium doping as a new approach to improve the cycling performance at high temperature of 5 V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -based positive electrode, *185*, 501–511. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.074>
- Bao, S., Liang, Y., & Li, H. (2005). Synthesis and electrochemical properties of LiMn_2O_4 by microwave-assisted sol – gel method, *59*, 3761–3765. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.012>
- Bao, S., Liang, Y., Zhou, W., He, B., & Li, H. (2006). microwave-assisted sol – gel method, *154*, 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.220>
- Gao, P., Wang, L., Chen, L., Jiang, X., Pinto, J., & Yang, G. (2013). Electrochimica Acta Microwave rapid preparation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and the improved high rate performance for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, *100*, 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.153>
- Liu, Q., Wang, S., Tan, H., Yang, Z., & Zeng, J. (2013). Preparation and Doping Mode of Doped LiMn_2O_4 for Li-Ion Batteries, 1718–1730. <https://doi.org/10.3390/en6031718>
- Oxide, M., & Li, S. (2014). Synthesis and Electrochemical Characterizations of Co-doped Lithium Results and discussion Experimental, *29*(6), 661–666. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2014.14031>
- Purwaningsih, D., Roto, R., Sutrisno, H., Purwanto, A., Purwaningsih, D., Roto, R., ... Purwanto, A. (2017). Structural characterization of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ via a simple reflux technique Structural Characterization of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ via A Simple Reflux Technique, *20100*, 10–16. <https://doi.org/10.1063/1.4978173>
- Shen, P., Huang, A. Y., Liu, A. L., & Jia, A. D. (2006). Synthesis and electrochemical performance of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, *4*, 929–933. <https://doi.org/10.1007/s10008-005-0039-1>

- Wang, J., Zhang, M., Tang, C., Xia, Y., & Liu, Z. (2012). Microwave-irradiation synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2.4}$ cathode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 80, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.081>
- Yi, T., Shu, J., Zhu, Y., & Zhu, R. (2009). Journal of Physics and Chemistry of Solids material by citric-acid-assisted method, 70, 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.09.021>
- Zhang, H., Xu, Y., Liu, D., Zhang, X., & Zhao, C. (2014). Electrochimica Acta Structure and Performance of Dual-doped LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared via Microwave Synthesis Method. *Electrochimica Acta*, 125, 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.102>
- Zhang, M., Wang, J., Xia, Y., & Liu, Z. (2012). Microwave synthesis of spherical spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 518, 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.128>
- Zhong, Q., Bonakclarpour, A., Zhang, M., & Dahn, J. R. (1997). Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNiMn}_2\text{O}_4$. *J.Electrochem*, 144(1).