

# PENGARUH PENAMBAHAN KITOSAN DAN ASAM SITRAT TERHADAP PEMBENTUKAN $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ SPINEL MENGGUNAKAN METODE SOL-GEL

## EFFECT OF CHITOSAN AND CITRIC ACID ADDITION ON THE FORMATION OF SPINEL $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ USING SOL GEL METHOD

Martinus Simatupang<sup>1</sup>, Lia Asri<sup>2</sup>, Bambang Sunendar Purwasasmita<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Teknik Material, Fakultas Teknik Mesin dan Dirgantara, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia

<sup>2</sup>Laboratorium Pemrosesan Material Maju, Program Studi Teknik Fisika, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia

Email: purwa@tf.itb.ac.id

Diterima: 16 September 2015

Direvisi: 18 November 2015

Disetujui: 15 Desember 2015

### ABSTRAK

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel banyak dikembangkan untuk katoda dalam baterai lithium karena memiliki kerapatan energi yang tinggi. Dalam penelitian ini,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel disintesis menggunakan metode sol-gel dengan kitosan dan asam sitrat sebagai senyawa pengkelat. Densifikasi dilakukan pada suhu kalsinasi  $600^\circ\text{C}$ . Penambahan kitosan 1% (w/v) mampu meningkatkan fraksi massa fasa  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel hingga 73,9% (w/w). Penambahan asam sitrat 0,2 M ke dalam prekursor yang mengandung kitosan tidak memberikan hasil yang signifikan terhadap pembentukan fasa  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel, namun berperan dalam mencegah aglomerasi partikel. Kondisi optimum sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel diperoleh dengan penambahan kombinasi kitosan dan asam sitrat sebagai senyawa pengkelat, menghasilkan ukuran kristalit 28 nm dan konduktivitas sebesar  $9,38 \times 10^{-6} \text{ s/cm}^2$ .

**Kata kunci:** kitosan,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel, sol-gel, asam sitrat

### ABSTRACT

*Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is widely developed as cathode in lithium batteries because of its high energy density. In this work, spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  was synthesized using sol gel method with addition of chitosan and citric acid as chellating agent. Densification of powder was done at calcination temperature of  $600^\circ\text{C}$ . The addition of 1% chitosan (w/v) increased mass fraction of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  up to 73.9%, whereas the addition 0.2 M of citric acid showed no significant effect on formation of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , but it could prevent particles agglomeration. Optimum condition for synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  was obtained by combining chitosan and citric acid as chellating agent, resulting in particles with crystallite size of 28 nm and conductivity of  $9.38 \times 10^{-6} \text{ s/cm}^2$ .*

**Keywords:** chitosan,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel, sol-gel, citric acid

### PENDAHULUAN

Baterai lithium-ion, sebagai salah satu jenis baterai sekunder yang paling diandalkan dalam perangkat elektronik ternyata masih memiliki beberapa kekurangan, diantaranya adalah tidak mampu menghasilkan daya listrik yang besar, daya tahan terhadap temperatur tinggi yang rendah, biaya produksi yang relatif tinggi, dan tingkat keamanan yang relatif rendah [1, 2]. Akibatnya, baterai lithium-ion lebih umum digunakan pada perangkat elektronik dengan daya listrik relatif rendah. Material katoda baterai

terdiri dari berbagai jenis, seperti  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , dan  $\text{LiFePO}_4$  [3]. Umumnya  $\text{LiCoO}_2$  banyak digunakan oleh industri baterai karena material katoda ini memiliki energi spesifik yang relatif lebih tinggi jika dibandingkan dengan material katoda lainnya. Kekurangan material katoda ini terdiri atas 60% cobalt yang toksik serta biaya pembuatan yang relatif mahal. Material katoda  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  berpotensi menggantikan  $\text{LiCoO}_2$  karena memiliki struktur spinel dengan resistan internal yang lebih rendah dibanding  $\text{LiCoO}_2$ , sehingga material ini stabil pada beda potensial/ tegangan tinggi meskipun

material  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  memiliki energi spesifik yang lebih rendah sampai sepertiga  $\text{LiCoO}_2$ . Selain itu,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tingkat toksisitasnya lebih rendah dibandingkan  $\text{LiCoO}_2$  [4-6].

Dalam penelitian ini, dilakukan sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel dengan metode sol gel dengan menggunakan dua jenis senyawa pengkelat, yaitu asam sitrat dan kitosan. Asam sitrat merupakan senyawa pengkelat yang umum digunakan dalam sintesis logam oksida dengan metode sol gel [7-9]. Kitosan memiliki gugus fungsi amino dan hidroksil yang dapat mengikat ion-ion logam dalam larutan sehingga dapat mengganti fungsi asam sitrat sebagai senyawa pengkelat dalam proses sol gel [10]. Berdasarkan jumlah gugus fungsi aktif, kitosan dapat menjadi senyawa pengkelat yang lebih baik dibandingkan asam sitrat. Dalam penelitian ini pengaruh kedua jenis senyawa pengkelat, yaitu kitosan dan asam sitrat dalam sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dipelajari dengan menganalisis fasa kristal, sifat konduktivitas dan morfologi partikel yang dihasilkan.

## BAHAN DAN METODE

### Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $\text{LiNO}_3$  (Merck),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck), kitosan *high viscous* (Sigma), larutan amonia (Merck), dan asam asetat (Merck). Semua bahan merupakan *analytical grade*, digunakan tanpa melalui purifikasi terlebih dahulu.

### Sintesis $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Spinel dengan Metode Sol Gel

Serbuk  $\text{LiNO}_3$  dan  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  masing-masing dilarutkan ke dalam aquades sehingga diperoleh larutan prekursor dengan konsentrasi masing-masing 0,4 M. Larutan prekursor disiapkan dengan mencampurkan kedua larutan tersebut secara stoikiometrik dengan perbandingan molar 1:2. Larutan prekursor diaduk selama 15 menit. Sebagai kontrol satu sampel prekursor disiapkan tanpa penambahan senyawa pengkelat. Larutan senyawa pengkelat (asam sitrat 0,2 M atau kitosan 1% atau keduanya) dimasukkan ke dalam larutan prekursor secara perlahan (sampel B, C, dan D). Larutan diaduk dengan *magnetic stirrer*. Amonia kemudian ditambahkan ke dalam larutan prekursor setetes demi setetes sambil diaduk sehingga diperoleh pH larutan 8. Sampel kemudian dihomogenasi dengan *ultrasonic homogenizer* selama 10 menit dan *ultrasonic batch* selama 5 menit. Pemisahan

larutan dilakukan dengan sentrifugasi dan kemudian dikeringkan di dalam oven selama 30 jam. Serbuk gel yang dihasilkan selanjutnya dikalsinasi selama 2 jam pada suhu  $600^\circ\text{C}$ .

### Karakterisasi

Karakterisasi dengan *X-Ray Diffractometry* (XRD) dilakukan menggunakan instrumen Phillips Analytical X-Ray PW1835 dengan anoda Cu sebagai anoda dengan panjang gelombang 1,5406 Å. Karakterisasi dengan XRD dilakukan di lab Karakterisasi dan Mineralogi program studi Teknik Pertambangan, Institut Teknologi Bandung. Pengolahan data hasil XRD dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak Xpoder. Pola difraksi sampel dibandingkan dengan pola difraksi standar *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Ukuran kristalit dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer (11) ( $D = (k\lambda) / (\beta \cos \theta)$ ), D= ukuran kristalin, K= faktor bentuk  $\lambda$ = Panjang gelombang (1.5406 Å),  $\beta$ = nilai dari *full width half maxima*, dan  $\theta$ = sudut Bragg.

Analisis morfologi sampel dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dilakukan menggunakan instrumen JEOL-JSM-6510LV *low vacuum* SEM. Pengukuran SEM dilakukan di Laboratorium Basic Science Center A, Institut Teknologi Bandung.

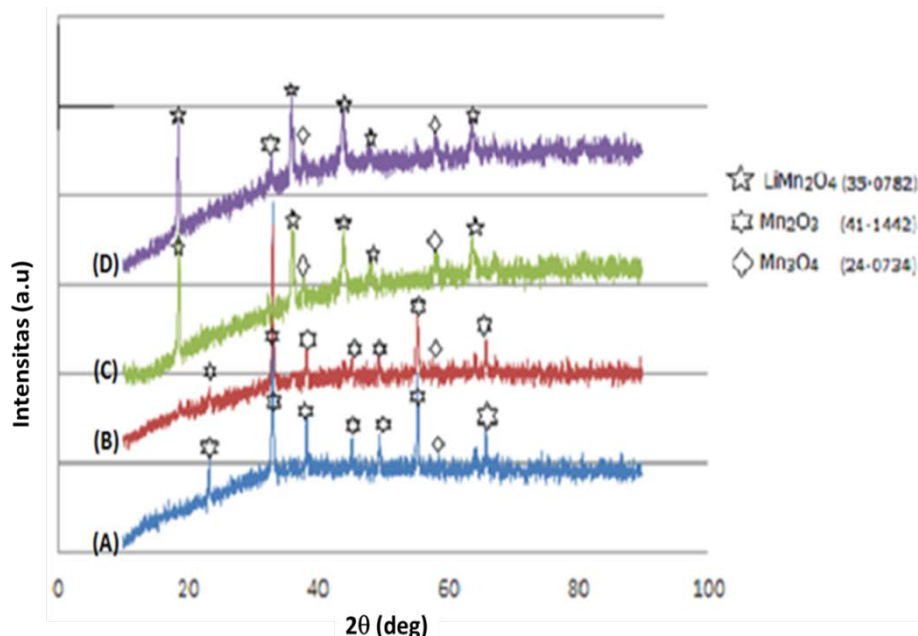
Konduktivitas sampel dianalisis dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Sampel dalam bentuk serbuk dipres membentuk pelet dengan diameter 0,6 cm. Permukaan pelet kemudian dilapisi pasta perak. Pengukuran EIS dilakukan menggunakan instrumen GamryRef 3000, dengan *open-circuit potential* dan frekuensi dari 100 kHz sampai 1 Hz. Pengukuran EIS dilakukan di Laboratorium Kimia Fisik, program studi Kimia, Institut Teknologi Bandung.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel dilakukan dengan metode sol gel dengan memvariasikan senyawa pengkelat yaitu asam sitrat dan kitosan. Asam sitrat merupakan senyawa pengkelat yang banyak digunakan dalam sintesis oksida logam [9], gugus karboksilat dari asam sitrat dapat mengikat ion-ion logam, dalam hal ini adalah mangan sehingga ion tersebut tidak langsung bereaksi dengan oksigen. Selain asam sitrat juga berfungsi

untuk mencegah terjadinya aglomerasi partikel dari  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel. Seperti halnya asam sitrat, kitosan memiliki fungsi yang sama. Akan tetapi,

pada kitosan gugus yang berfungsi sebagai pengkelat adalah gugus amino ( $\text{NH}_2^-$ ) dan hidroksil ( $\text{OH}^-$ ).



Gambar 1. XRD Difraktogram Sampel yang Disintesis dengan Prekursor pada Konsentrasi 0,4 M dengan Variasi Senyawa Pengkelat. (A) Tanpa Penambahan Kitosan dan Asam Sitrat, (B) Asam Sitrat 0,2 M, (C) Kitosan 1% (w/v), (D) Kitosan 1% (w/v) dan Asam Sitrat 0,2 M.

Tabel 1. Komposisi Fasa Sampel Hasil Sintesis Berdasarkan XRD.

Sampel	Senyawa pengkelat	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (% w/w)	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ (% w/w)	$\text{Mn}_3\text{O}_4$ (% w/w)	Ukuran kristalit (nm)*	Konduktivitas ( $\text{s}/\text{cm}^2$ )
A	-	10,8	79,5	9,6	-	$1,30 \times 10^{-6}$
B	Asam sitrat	27,4	59,8	12,8	-	$4,39 \times 10^{-6}$
C	Kitosan	73,9	2,2	23,9	31	$5,57 \times 10^{-6}$
D	Asam sitrat dan kitosan	67,9	2,6	29,5	28	$9,38 \times 10^{-6}$

\* Ukuran kristalit dihitung menggunakan persamaan Scherrer

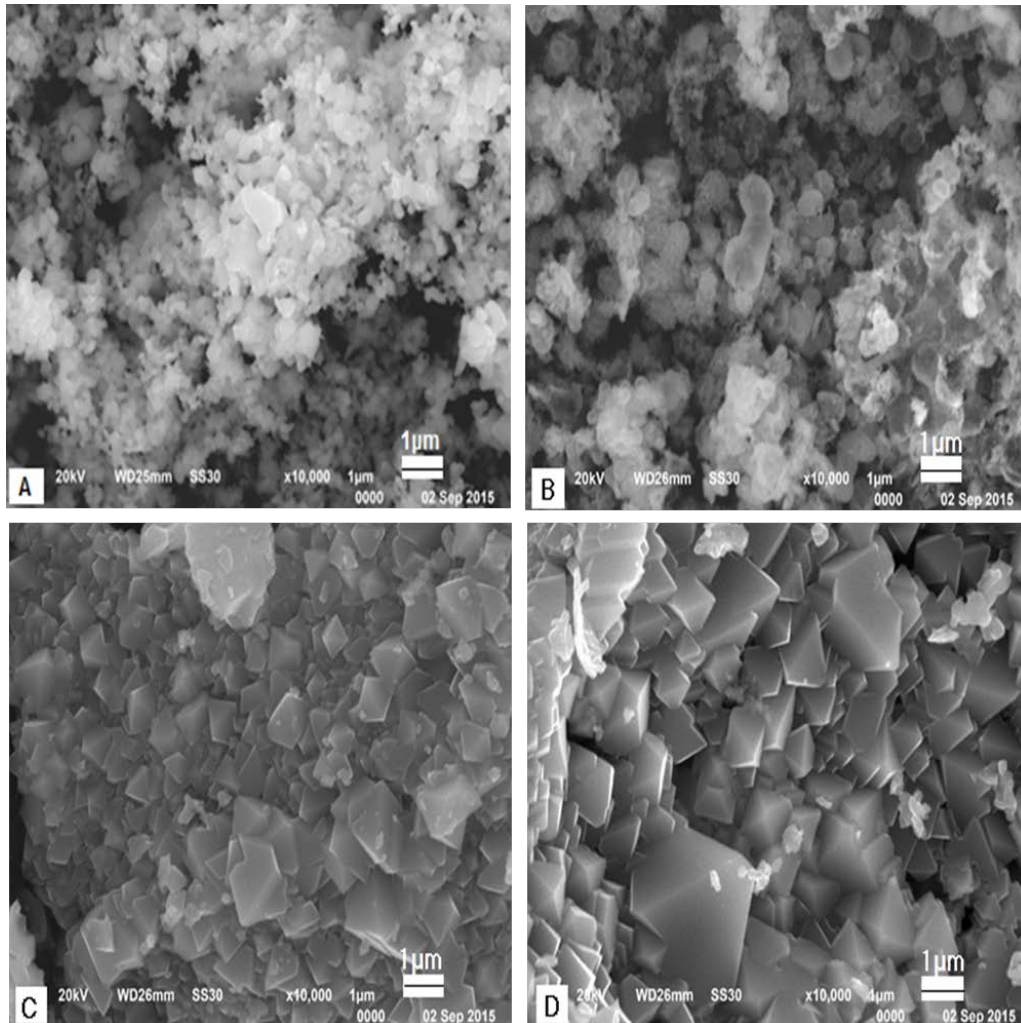
Jenis senyawa pengkelat yang digunakan dalam sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel mempengaruhi komposisi fasa yang dihasilkan, seperti terlihat pada hasil difraktogram XRD (Gambar 1). Dari semua komposisi, dengan dan tanpa penambahan senyawa pengkelat, berhasil diperoleh  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel. Selain  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel, juga dihasilkan produk sampingan berupa  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Penggunaan prekursor tanpa senyawa pengkelat (Sampel A) menghasilkan fraksi masa dari fasa  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel yang paling sedikit (10,8%), hal ini dikarenakan tidak ada zat perantara yang dapat mengikat ion lithium dan ion mangan. Penambahan asam sitrat (Sampel B) dapat meningkatkan jumlah  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel yang dihasilkan, walaupun tidak terlalu signifikan

(27,4%). Produk utamanya masih berupa mangan oksida ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 59,8%). Penambahan kitosan sebagai senyawa pengkelat (Sampel C) berhasil meningkatkan fraksi massa dari  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel hingga diperoleh  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel sebagai produk utama (73,9%). Penambahan asam sitrat dan kitosan (Sampel D) tidak berpengaruh signifikan terhadap pembentukan  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel (67,9%). Hal ini mungkin disebabkan oleh reaktivitas gugus fungsi dalam mengikat ion-ion logam dalam larutan prekursor. Walaupun gugus karboksilat dari asam sitrat cukup kuat mengikat ion logam dibandingkan gugus amino ataupun hidroksi, akan tetapi dalam satu rantai polimer kitosan jumlah gugus reaktif (amino dan hidroksi) jauh lebih banyak dibandingkan asam

sitrat, menjadikan kitosan sebagai senyawa pengkelat yang lebih kuat. Hal ini menyebabkan penambahan kitosan memberikan efek yang lebih besar dalam pembentukan  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel dibandingkan asam sitrat (Tabel 1).

Hasil pengukuran konduktivitas menunjukkan bahwa sampel D memiliki nilai konduktivitas yang paling tinggi ( $9,38 \times 10^{-6}$ ) dibandingkan sampel A, B, dan C. Sampel C memiliki fraksi massa paling tinggi dibandingkan sampel yang

lain, akan tetapi konduktivitas sampel C lebih rendah dibandingkan sampel D. Hal ini kemungkinan dipengaruhi oleh ukuran kristalit dari sampel C (31 nm) yang masih lebih besar dibandingkan sampel D (28 nm). Sampel A, yang disintesis tanpa senyawa pengkelat menghasilkan konduktivitas paling rendah ( $1,3 \times 10^{-6}$ ). Hal ini disebabkan oleh kandungan  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  yang sangat tinggi (Tabel 1).



Gambar 2. Mikrograf SEM Sampel Disintesis dengan Konsentrasi Prekursor 0,4 M dengan Variasi Senyawa Pengkelat. (A) Tanpa Penambahan Kitosan dan Asam Sitrat, (B) Asam Sitrat 0,2 M, (C) Kitosan 1% (w/v), (D) Kitosan 1% (w/v), dan Asam Sitrat 0,2 M.

Mikrograf SEM menunjukkan sampel C dan D memiliki morfologi bersegi dan runcing, seperti piramida,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel umumnya memiliki morfologi ini [12]. Sampel D membentuk spinel yang berukuran lebih besar dibandingkan sampel C, akan tetapi juga tampak partikel kecil yang timbul, kemungkinan berasal

dari partikel yang berinteraksi dengan asam sitrat. Hal ini sesuai dengan hasil XRD yang menunjukkan bahwa  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  merupakan produk dominan dalam sampel C dan D. Walaupun dari hasil SEM spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sampel C lebih kecil dibandingkan sampel D, akan tetapi konduktivitasnya lebih rendah. Hal ini karena

sampel D memiliki ukuran kristalit yang lebih kecil. Sampel A memiliki morfologi yang tidak teratur, sedangkan sampel B membentuk partikel bulat namun masih belum teratur.

Berdasarkan data hasil pengujian XRD, SEM dan EIS, maka diperoleh kondisi optimum sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel dengan konduktivitas paling tinggi adalah menggunakan kitosan dan asam sitrat. Konduktivitas sampel dipengaruhi oleh ion lithium yang berpindah, oleh karena itu oksida mangan sebagai produk samping dianggap sebagai pengotor yang dapat menurunkan konduktivitas.

## KESIMPULAN

Kitosan sebagai agen pengkelat dalam sintesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel memberikan pengaruh yang signifikan. Penambahan kitosan ke dalam prekursor dapat meningkatkan fraksi fasa  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel dari 10,8% hingga mencapai 73,9%. Seiring meningkatnya fasa  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel maka konduktivitas sampel meningkat sampai  $5,57 \times 10^{-6} \text{ s/cm}^2$ . Penambahan asam sitrat sebagai senyawa pengkelat tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap pembentukan  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel, akan tetapi asam sitrat berperan dalam mencegah aglomerasi sehingga diperoleh ukuran kristalit yang lebih kecil dibandingkan dengan penambahan kitosan saja sebagai senyawa pengkelat. Semakin kecil ukuran kristalit, maka konduktivitas semakin tinggi. Ukuran kristalit yang paling kecil, yaitu 28 nm menghasilkan konduktivitas paling besar diantara sampel yang lain, yaitu  $9,38 \times 10^{-6} \text{ s/cm}^2$ .

## DAFTAR PUSTAKA

[1] Whittingham MS, 2008, "Materials Challenges Facing Electrical Energy Storage", **33** (04):411-419.  
[2] Bruce PG, Scrosati B, Tarascon J-M, 2008, "Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries", **47** (16):2930-2946.  
[3] Xu B, Qian D, Wang Z, Meng YS 2012, "Recent Progress in Cathode Materials

Research for Advanced Lithium Ion Batteries", **73** (5-6):51-65.

- [4] Jang S-W, Lee H-Y, Shin K-C, Lee SM, Lee J-K, Lee S-J, Baik H-K, Rhee D-S, 2000, "Synthesis and Characterization of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Lithium Secondary Battery", **88**(2):274-277.  
[5] Arico AS, Bruce P, Scrosati B, Tarascon J-M, van Schalkwijk W, 2005, "Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices", **4**(5):366-377.  
[6] Shaju, KM, Bruce PG, 2008, "A Stoichiometric Nano- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Electrode Exhibiting High Power and Stable Cycling", **20** (17):5557-5562.  
[7] Hsu K-F, Tsay S-Y, Hwang B-J, 2004, "Synthesis and Characterization of Nano-Sized  $\text{LiFePO}_4$  Cathode Materials Prepared By A Citric Acid-Based Sol-Gel Route", **14**(17):2690-2695.  
[8] Hwang BJ, Santhanam R, Liu DG, 2001, "Characterization of Nanoparticles of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Synthesized by Citric Acid Sol-Gel Method", 97-98:443-446.  
[9] Wang X, Chen X, Gao L, Zheng H, Ji M, Shen T, Zhang Z, 2003, "Citric Acid-Assisted Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel as Cathode Material", **256** (1-2):123-127.  
[10] Budnyak TM, Pylypchuk IV, Tertykh VA, Yanovska ES, Kolodynska D, 2015, "Synthesis and Adsorption Properties of Chitosan-silica Nanocomposite Prepared by Sol-gel Method", 10:87.  
[11] Scherrer, P, 1918, "Bestimmung der Gröss Kolloidteilchen Mittels Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften", *Götttingen*, **2**:98-100.  
[12] Moorhead-Rosenberg Z, Allcorn E, Manthiram A, 2014, "In Situ Mitigation of First-Cycle Anode Irreversibility in a New Spinel/Fesb Lithium-ion Cell Enabled via a Microwave", *Assisted Chemical Lithiation Process*, **26** (20):5905-5913.

