

Pengaruh Natrium Terhadap Adsorpsi Lithium Pada Proses Pengendapan Menggunakan Mangan Hidroksida

Fariza Eka Yunita^{1*}, Latifa Hanum Lalasari¹, Bagaskoro Pranata Ardhi², Atmanto Heru Wibowo²

¹Pusat Penelitian Metalurgi dan Material LIPI, Kawasan PUSPIPTEK Gedung 470, Tangerang Selatan

²Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret, Surakarta

*Corresponding Author : fariza.ekayunita@yahoo.co.id

Abstrak

Litium mangan oksida atau LMO (LiMn_2O_4) merupakan salah satu senyawa litium yang digunakan sebagai katoda baterai. Pada penelitian sebelumnya, diketahui bahwa LMO dapat dipreparasi menggunakan metode presipitasi di dalam fasa aqueous menggunakan prekursor anorganik. Serangkaian percobaan dilakukan untuk menyelidiki proses adsorpsi litium dalam campuran LiCl , MnSO_4 , NH_4OH serta pengaruh ion natrium terhadap proses tersebut. Mangan sulfat dengan massa 25 gram dilarutkan dalam 200 ml air distilasi dengan ammonia sesuai perhitungan stoikiometri. Larutan ini kemudian ditambahkan LiCl serta NaCl dengan berbagai variasi perbandingan konsentrasi dan diaduk selama 1 jam. Residu yang dihasilkan kemudian dikeringkan dan dikalsinasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi ion litium pada proses pengendapan mangan hidroksida akan terganggu dengan penambahan natrium. Selektivitas adsorpsi ion litium akan menurun seiring dengan penambahan konsentrasi ion natrium, sehingga diharapkan prekursor yang akan digunakan dalam sintesis katoda LMO harus bebas dari unsur-unsur pengotor lainnya terutama natrium.

Kata kunci: *Litium, LMO, Presipitasi, Natrium, Mangan*

Abstract

LMO (LiMn_2O_4) is one of lithium compound used as battery cathode. In previous studies, it was known that LMO could be prepared by precipitation method carried out in the aqueous phase using inorganic precursors. A series of experiments were carried out to investigate the process of lithium adsorption in a mixture of LiCl , MnSO_4 , NH_4OH and the effect of sodium ions on the process. 25 gram manganese sulfate was dissolved in 200 ml of distilled water and ammonia according to its stoichiometric calculations. This solution was added with LiCl and NaCl with various concentration ratios and stirred for 1 hour. The residue obtained is then dried and calcined. The results showed that the addition of sodium would interfere lithium adsorption in the precipitation process of manganese hydroxide. The selectivity of lithium adsorption will decrease along with the addition of sodium ion, so it is expected that the precursors will be used in LMO cathode synthesis must be free from other impurities, especially sodium.

Keywords : *Lithium, LMO, Precipitation, Sodium, Manganese*

PENDAHULUAN

Litium, baik dalam bentuk logam maupun senyawanya dapat digunakan untuk berbagai aplikasi, antara lain sebagai fluks dalam industri keramik dan kaca, digunakan pada industri penerbangan dalam bentuk paduan litium-aluminium, serta yang sekarang sedang

berkembang pesat adalah kegunaannya sebagai baterai ion litium. Dengan berkembangnya peralatan elektronik seperti telepon genggam, komputer jinjing, kamera, serta kendaraan listrik, konsumsi litium pada tahun 2017 meningkat hampir 2 kali lipat dibandingkan pada tahun 2010. Pada tahun 2017, permintaan

LCE (Lithium Carbonate Equivalent) mencapai 214 KT dimana 41% digunakan pada industri baterai (Azevedo et al., 2018).

Litium merupakan logam yang paling ringan sehingga dibandingkan senyawa penyusun baterai yang lain baterai ion litium memiliki densitas energi yang tinggi. Sumber primer litium antara lain berasal dari bijih, air laut, dan brine, dengan 56% litium yang diproduksi pada tahun 2015 berasal dari brine (Azevedo et al., 2018; Sulistiyono, Lalasari, Mayangsari, & Prasetyo, 2018). Brine dan bijih yang mengandung litium ini akan diproses lebih lanjut dan menghasilkan produk seperti litium hidroksida, litium klorida, dan litium karbonat yang merupakan prekursor dalam pembuatan baterai ion litium (Linneen, Bhave, & Woerner, 2019).

Beberapa senyawa litium yang digunakan sebagai katoda baterai antara lain LiCoO₂ (LCO), LiMn₂O₄ (LMO), LiFePO₄ (LFP). Senyawa litium tersebut memiliki struktur kisi kristal yang berbeda, LCO memiliki struktur berlapis, LFP mempunyai struktur olivine, sedangkan LMO memiliki struktur spinel. Biaya sintesis LMO lebih rendah dibandingkan dengan LCO dan LFP karena harga mangan yang lebih murah dan ketersediaan di alam yang melimpah dibandingkan dengan kobalt. LMO memiliki potensial rata-rata sebesar 4.1 V dan kapasitas spesifik teoritis sebesar 148 mAh/g. Walaupun LMO memiliki kapasitas spesifik teoritis yang lebih rendah dibandingkan dengan LCO dan LFP, namun LMO memiliki kapasitas spesifik praktik sebesar 120 mAh/g atau sekitar 80% dari kapasitas spesifik teoritisnya (Christian Julien, 2014). LMO juga memiliki siklus hidup yang lebih banyak dibandingkan LFP yaitu hampir mencapai 500 siklus (Popp, Attia, Delcorso, & Trifonova, 2014).

Penggunaan prekursor lithium dan mangan seperti LiCl, Li₂CO₃, MnSO₄ dan MnO₂ mempengaruhi komposisi stokiometrik reaktan dalam sintesis litium manganese (Akbar Satriawangsa & Noerochim, 2014; Firdiyono, Sulistiyono, Lalasari, Arwanda, & Wahyuningsih, 2019). Pada penelitian ini akan diselidiki proses adsorpsi litium dalam campuran LiCl, MnSO₄, NH₄OH serta pengaruh ion natrium terhadap proses tersebut untuk kemudian akan dibuktikan dengan identifikasi menggunakan analisis ICP-OES dan XRD.

METODE

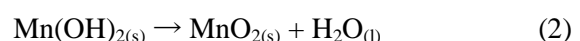
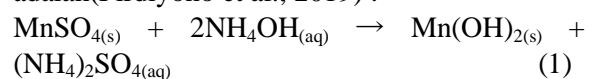
Material yang digunakan dalam penelitian ini adalah litium klorida, natrium klorida, mangan sulfat, dan ammonia. Seluruh material yang digunakan merupakan material PA (pro analysis).

Tahap awal penelitian ini berupa preparasi 25 gram mangan sulfat yang akan digunakan. Jumlah mangan sulfat yang digunakan merupakan hasil dari penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Latifa, et. al. Mangan sulfat ini kemudian dilarutkan dalam 200 ml air distilasi dan ammonia sesuai perhitungan stoikiometri. Larutan ini kemudian ditambahkan LiCl dan NaCl dengan perbandingan 10g/L:0g/L, 8g/L:2g/L, 5g/L:5g/L, 2g/L:8g/L, 0g/L:10g/L dan diaduk selama 1 jam. Tahap selanjutnya berupa filtrasi untuk memisahkan filtrat dengan residu. Residu yang diperoleh kemudian dikeringkan di dalam oven selama 24 jam pada temperatur 80° C. Setelah proses pengeringan, residu ditimbang sebelum menuju proses selanjutnya yaitu kalsinasi. Proses kalsinasi dilakukan selama 8 jam pada temperatur 800° C. Setelah proses kalsinasi, residu kembali ditimbang.

Konsentrasi litium dan natrium yang tersisa di dalam filtrat dianalisis menggunakan ICP – OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrophotometers) sedangkan konsentrasi litium dan natrium yang terdapat di dalam residu dihitung berdasarkan prinsip neraca massa. Karakterisasi sampel menggunakan XRD (X-Ray Diffraction) dilakukan untuk mengetahui komposisi fasa yang terdapat di dalam residu hasil kalsinasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN ADSORPSI ION LITIU

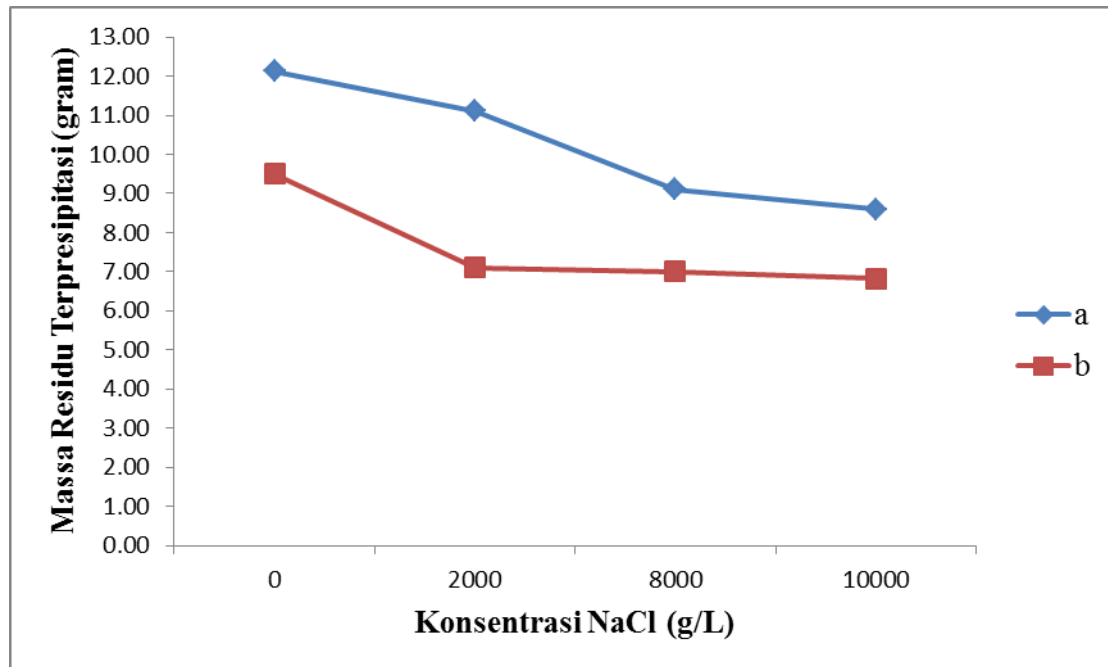
Pada umumnya, spinel LiMnO₄ disintesis pada temperatur tinggi menggunakan metode solid state reaction. Namun LiMnO₄ juga dapat dipreparasi menggunakan metode presipitasi di dalam fasa aqueous menggunakan prekursor anorganik (Naghash & Lee, 2000). Reaksi yang mungkin terjadi pada proses sintesis LiMnO₄ adalah (Firdiyono et al., 2019) :





Hasil pengukuran massa residu setelah proses pengeringan dan setelah proses kalsinasi ditunjukkan pada gambar 1. Gambar 1 menunjukkan bahwa massa residu setelah kalsinasi (Gambar 1b) memiliki massa yang lebih kecil dibandingkan dengan massa residu

setelah pengeringan (Gambar 1a). Hal ini dikarenakan adanya proses dekomposisi yang terjadi pada residu tersebut (Naghash & Lee, 2000). Selain itu, seiring dengan penambahan konsentrasi NaCl terlihat adanya penurunan massa residu. Data ini menunjukkan bahwa adanya ion natrium akan mengganggu proses adsorpsi oleh mangan oksida.



Gambar 1. Perubahan massa residu pada berbagai variasi perbandingan konsentrasi LiCl:NaCl
(a) Setelah proses pengeringan; (b) Setelah proses kalsinasi

KARAKTERISASI FILTRAT MENGUNAKAN ICP-OES

Berdasarkan prinsip neraca massa, dari jumlah litium dan natrium yang terkandung di dalam filtrat dibandingkan dengan litium dan natrium yang terkandung di dalam larutan awal, dapat diketahui jumlah litium dan natrium yang teradsorpsi. Hasil analisis ICP pada filtrat ditunjukkan pada Tabel 1 dan berdasarkan data tersebut, jumlah litium dan natrium yang teradsorpsi dapat ditunjukkan pada Gambar 2. Tabel 1 dan Gambar 2 menunjukkan bahwa seiring dengan penambahan konsentrasi NaCl maka kandungan litium di dalam filtrat semakin besar. Hal ini berarti bahwa semakin besar konsentrasi NaCl yang ditambahkan, maka semakin sedikit ion litium yang akan teradsorpsi. Data ini memperkuat anggapan

bahwa adanya ion natrium akan mengganggu proses adsorpsi litium oleh mangan oksida.

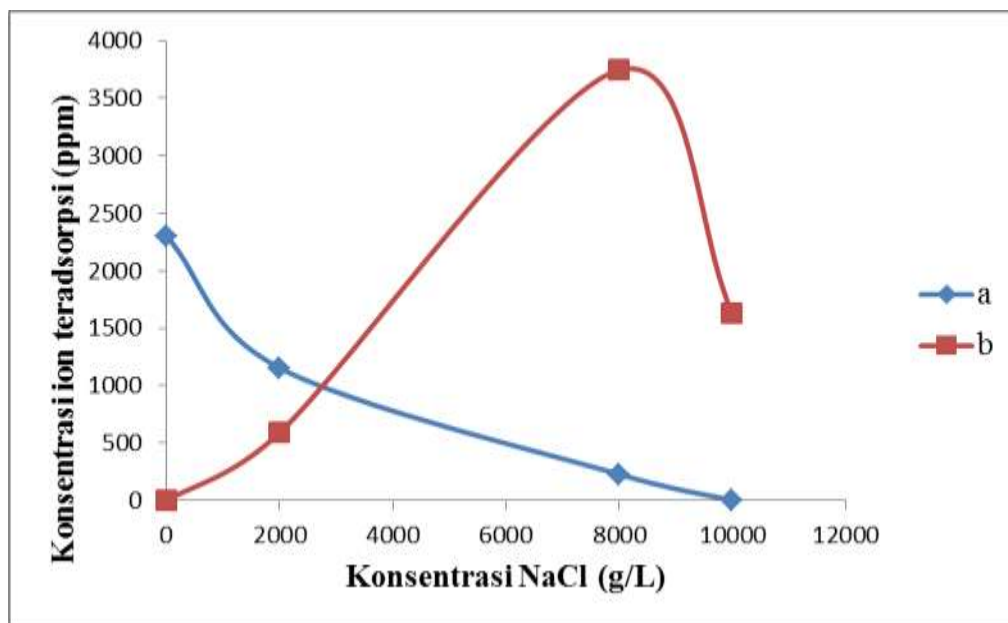
Pada Tabel 2 ditunjukkan persen adsorpsi ion serta selektivitas adsorpsi litium terhadap natrium yang ditentukan melalui persamaan berikut:

$$S_{\text{Li}/\text{Na}} = \frac{\% \text{ Li teradsorpsi}}{\% \text{ Li teradsorpsi} + \% \text{ Na teradsorpsi}} \quad (4)$$

Persamaan di atas menunjukkan bahwa nilai selektivitas berada dalam rentang $0 \leq S \leq 1$ dan akan semakin baik jika nilainya semakin mendekati 1. Dari hasil perhitungan selektivitas tersebut dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi ion natrium dalam larutan maka semakin banyak ion natrium yang teradsorpsi dibandingkan ion litium pada proses pengendapan mangan hidroksida.

Tabel 1. Komposisi kimia filtrat pada berbagai variasi perbandingan konsentrasi LiCl:NaCl

Sampel	Kadar Li (ppm)	Kadar Na (ppm)
10:0	7695	0
8:2	6847	1409
2:8	1773	4252
0:10	0	8370

**Gambar 1.** Konsentrasi ion yang teradsorpsi pada berbagai variasi perbandingan konsentrasi LiCl:NaCl, (a) Litium; (b) Natrium**Tabel 2.** Persentase adsorpsi litium dan natrium serta selektivitas litium terhadap natrium pada berbagai variasi perbandingan konsentrasi LiCl:NaCl

Sampel	Persentase adsorpsi Li	Persentase adsorpsi Na	Selektivitas
10:0	23%		
8:2	14%	30%	33%
2:8	11%	47%	20%
0:10		16%	

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil dan pembahasan hasil percobaan yang telah dilakukan dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut : Litium dapat teradsorpsi bersama dengan proses

presipitasi mangan hidroksida membentuk senyawa litium mangan oksida. Kehadiran pengotor sangat berpengaruh terhadap proses adsorpsi litium. Seiring dengan penambahan konsentrasi ion natrium maka proses adsorpsi litium oleh mangan oksida akan terganggu yang ditunjukkan dengan semakin sedikit ion litium yang akan teradsorpsi serta selektivitas

adsorpsi litium terhadap natrium yang semakin rendah.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.020>

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Hidrometalurgi dan Laboratorium Pirometalurgi, Pusat Penelitian Metalurgi dan Material, LIPI. Penulis mengucapkan terimakasih atas hibah dari INSINAS tahun 2019.

Naghash, A. R., & Lee, J. Y. (2000). Preparation of spinel lithium manganese oxide by aqueous co-precipitation. *Journal of Power Sources*, 85(2), 284–293. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00347-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00347-X)

Popp, H., Attia, J., Delcorso, F., & Trifonova, A. (2014). Lifetime analysis of four different lithium ion batteries for (plug – in) electric vehicle. *Transport Research Arena*, (May), 9p. Retrieved from http://tra2014.traconference.eu/papers/pdfs/TRA2014_Fpaper_17951.pdf%0Ahttps://trid.trb.org/view/1327725

DAFTAR PUSTAKA

Akbar Satriawangsa, G., & Noerochim, L. (2014). Pengaruh Rasio Mol Li/Mn Pada Proses Preparasi Lithium Mangan Oksida Terhadap Kemampuan Adsorpsi Lithium Dari Lumpur. *Jurnal Teknik Pomits*, 3(2), 6–11.

Sulistiyono, E., Lalasari, L. H., Mayangsari, W., & Prasetyo, A. B. (2018). Study of lithium extraction from brine water, Bledug Kuwu, Indonesia by the precipitation series of oxalic acid and carbonate sodium. *AIP Conference Proceedings*, 1964(May). <https://doi.org/10.1063/1.5038289>

Azevedo, M., Campagnol, N., Hagenbruch, T., Hoffman, K., Lala, A., & Ramsbottom, O. (2018). Lithium and cobalt - a tale of two commodities. *McKinsey&Company Metals and Mining*, (June). Retrieved from [https://www.mckinsey.com/~media/mckinsey/industries/metals and mining/our insights/lithium and cobalt a tale of two commodities/lithium-and-cobalt-a-tale-of-two-commodities.ashx](https://www.mckinsey.com/~media/mckinsey/industries/metals_and_mining/our_insights/lithium_and_cobalt_a_tale_of_two_commodities/lithium-and-cobalt-a-tale-of-two-commodities.ashx)

Christian Julien. (2014). Wie finde ich die richtige Weiterbildung? Qualitätskriterien, Tipps und Adressen. *Inorganics*, 2, 132–154. <https://doi.org/10.3390/inorganics2020132>

Firdiyono, F., Sulistiyono, E., Lalasari, L. H., Arwanda, M. R., & Wahyuningsih, S. (2019). Adsorption of lithium in the manganese hydroxide precipitation processes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 478(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/478/1/012011>

Linneen, N., Bhave, R., & Woerner, D. (2019). Purification of industrial grade lithium chloride for the recovery of high purity battery grade lithium carbonate. *Separation and Purification Technology*, (April), 168–173.