

ANALISA KOEFISIEN DIFUSI ANODA LTO YANG DIDOPING CA DARI LIMBAH KULIT TELUR UNTUK APLIKASI BATERAI LITHIUM-ION BERDAYA TINGGI

ACHMAD SUBHAN^{1†}, DEDY SETIAWAN², SITTI AHMIATRI SAPTARI², BAMBANG PRIHANDOKO¹

¹Pusat Penelitian Fisika, LIPI, Serpong
Kawasan Puspitek Serpong, Banten

²Prodi Fisika, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta
Jl. Ir. Juanda 95 Ciputat, Jakarta

Abstrak. Telah dilakukan sintesis anoda LTO doping Ca dalam bentuk $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0\%$; 5% ; $7,5\%$, dan 10%) menggunakan metode solid-state reaction. Limbah kulit telur dalam bentuk CaCO_3 dipilih sebagai sumber Ca dalam proses sintesis. Karakterisasi struktur dan impedansi elektrokimia sampel dilakukan dengan XRD dan EIS. Karakterisasi serbuk $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan XRD menunjukkan bahwa tidak ditemukannya kandungan CaCO_3 dalam serbuk $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yang menandakan atom Ca telah berhasil masuk dalam struktur LTO. Karakterisasi EIS menunjukkan bahwa perhitungan menggunakan metode Faraday, sampel $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan nilai $x = 10\%$ mempunyai koefisien difusi paling tinggi di antara semua sampel yaitu $1,469 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Kata kunci: baterai lithium-ion, anoda LTO, limbah kulit telur, metode Faraday, koefisien difusi

Abstract. Ca-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) in the form of $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0\%$; 5% ; $7,5\%$, and 10%) was synthesized using simple route solid state reaction. The materials preparation involved waste eggshells in the form of CaCO_3 as Ca source. The structural and electrochemical of as-prepared samples were characterized by using XRD and EIS, respectively. XRD characterization reveals that CaCO_3 phase were not found in the LTO structures, indicates that all amount of dopant infiltrated successfully into lattice structure of LTO. EIS characterization shows that $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 10\%$) has highest diffusion coefficient of $1,469 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Keywords: Lithium-ion battery, LTO anode, waste eggshell, Faraday's method, diffusion coefficient

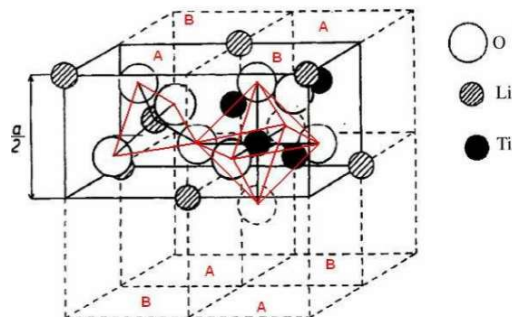
1. Pendahuluan

Baterai lithium-ion ialah salah satu baterai sekunder yang banyak diaplikasikan pada *Electric Vehicle* (EV) dan *Hybrid Electric Vehicle* (HEV). Dilihat dari siklus hidup dan potensial redoksnya, baterai lithium-ion memiliki keuntungan pada keduanya dibandingkan dengan jenis baterai lain. Karakteristik dari baterai lithium-ion itu sendiri dipengaruhi oleh material dari komponennya [1-3].

Salah satu kandidat yang baik untuk dijadikan anoda dari baterai lithium-ion ialah $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). LTO dikenal sebagai *zero-strain material* karena kemampuan strukturnya, dimana perubahan parameter kisi sangat kecil ketika terjadi proses *charge/discharge*. Stabilitas struktur Kristal LTO ini menjadikannya mampu bekerja pada daya tinggi. Kelemahan utama grafit adalah tidak mampu bekerja dalam kondisi daya tinggi, arus listrik yang bisa diambil terbatas hingga 2C (30 menit), sedangkan LTO mampu hingga 20C (3 menit). LTO mempunyai struktur spinel kubik, dengan *space group* $\text{Fd-}3\text{m}$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1 yang memungkinkan terjadinya insersi ion Li^+ [2]. Pada potensial 1,55 V, 3 ion Li^+ berinterkalasi menuju spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ untuk membentuk struktur *rock salt* $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [4].

[†] email: achm037@lipi.go.id

Penelitian tentang $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) sebagai material anoda telah banyak dilakukan untuk meningkatkan performa dari anoda LTO terutama pada koefisien difusi ioniknya. Konduktivitas ionik anoda LTO dinilai masih perlu ditingkatkan. Beberapa penelitian tersebut di antaranya ialah mendoping LTO dengan Mg, Al, Gd, Nd, Dy, atau melakukan coating dengan karbon[3,5-15]. Atom-atom dopant akan mensubstitusi atom Li ataupun Ti untuk mempermudah interkalasi ion Li^+ saat proses charging.



Gambar 1. Struktur kubik spinel anoda LTO terdiri dari subgroup octahedral dan tetrahedral

2. Metode Penelitian

2.1 Persiapan Material

LTO dalam bentuk $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0\% ; 5\% ; 7,5\% ; 10\%$) disintesis dengan metode sederhana *solid state reaction* secara hitungan stoikiometris. $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dan TiO_2 dipilih sebagai sumber Li dan Ti. Pada penelitian ini, serbuk kulit telur dalam bentuk CaCO_3 dipilih sebagai sumber Ca. Limbah kulit telur ialah salah satu limbah dapur yang sangat jarang dimanfaatkan. Lapisan terluarnya mengandung CaCO_3 . CaCO_3 berbasis alam dipercaya mempunyai struktur yang lebih halus dibandingkan CaCO_3 batuan [16]. Hal ini akan membuat atom Ca lebih mudah terdoping pada struktur LTO. Pada eksperimen ini, limbah kulit telur (CaCO_3) dicuci dengan asam sitrat, digerus hingga halus dengan ukuran serbuk 200 mesh, dan dikeringkan pada suhu 100°C selama 24 jam

Ketiga material dicampur dan digerus untuk menghasilkan serbuk prekursor yang homogen. Serbuk, kemudian dikalsinasi pada suhu 350°C selama 1 jam dan 700°C selama 2 jam, kemudian disintering pada suhu 800°C selama 4 jam, dengan kenaikan suhu 5°C per menit. Proses pemanasan dilakukan pada *muffle furnace* KSL-1700X.

2.2. Karakterisasi Struktur

X-ray Diffraktometer, Rigaku Xsmart, dengan radiasi $\text{CuK}\alpha$ digunakan untuk mengkarakterisasi fasa kristalin dari LTO. Parameter kecepatan scan $8,00 \text{ deg/min}$ dalam rentang sudut 2θ 10– 80° .

2.3. Pembuatan Cell Baterai

Sampel baterai diuji dalam bentuk setengah sel coin. Lembaran anoda disiapkan dengan mencampurkan material aktif dengan *Acetylene Black* (AB) sebagai material aditif, dan *Polyvinylidene Flouride* (PVDF) sebagai binder dengan rasio 80 : 10 : 10 di dalam larutan DMAC.

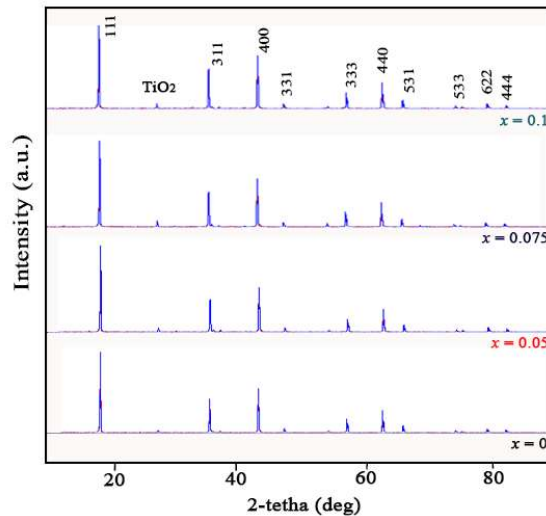
Campuran kemudian diletakkan pada Cu-foil dan diratakan menggunakan *Automatic Thick Film Coating*. Sampel kemudian dikeringkan dengan suhu 81°C dan disimpan dalam lemari pengering. *Cell* baterai dibuat dengan cara memotong sampel yang telah dikeringkan dengan bentuk koin ($d = 16$ mm) sebagai elektroda kerja, dan Li-metal ($d = 12$ mm) sebagai elektroda acuan. Larutan 1M LiPF₆ digunakan sebagai elektrolit standar. Adapun polimer Celgard digunakan sebagai separator. Pembuatan *cell* baterai isi ulang dilakukan dalam *glove box* dimana gas Argon digunakan sebagai gas pelindung.

2.4. Karakterisasi Impedansi Elektrokimia

Impedansi elektrokimia dari sampel dikarakterisasi menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) dengan alat Autolab versi 10.2.

3. Hasil dan Pembahasan

Pola XRD dari hasil karakterisasi serbuk LTO ditunjukkan pada Gambar 2, yang sesuai dengan standard LTO. Struktur yang terbentuk adalah struktur kubik spinel dengan *space group* Fd-3m. Dari pola XRD dapat diketahui bahwa fasa CaCO₃ tidak ditemukan dalam struktur LTO, yang mengindikasikan kemungkinan atom Ca telah berhasil bergabung dengan struktur kristal LTO. Hal ini menunjukkan CaCO₃ berbasis alam sangat baik untuk dijadikan sumber Ca sebagai dopant untuk anoda LTO. Adapun komposisi dari serbuk LTO ditunjukkan pada Tabel 1.



Gambar 2. Material benda uji: (a) pelat tembaga; (b) pelat aluminium; (c) pelat stainless steel

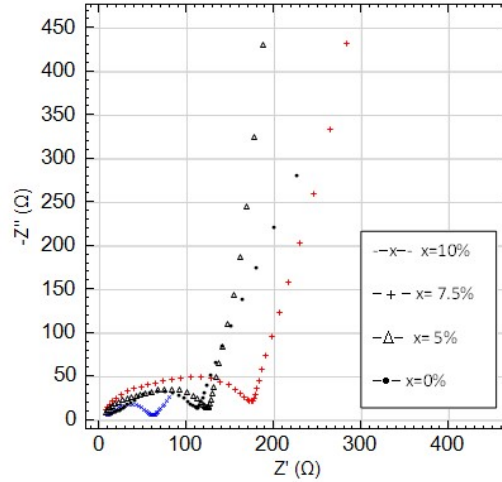
Tabel 1. Parameter kisi dan komposisi dari serbuk Li_{4-x}Ca_xTi₅O₁₂ ($x = 0\%$; 5% ; $7,5\%$; 10%)

x(%)	a (Å)	%LTO	%TiO ₂ rutil	Rwp
0	8,3596(8)	97,2(16)	2,8(4)	36,12
5	8,3579(9)	95,3(16)	4,7(4)	37,68
7,5	8,3560(9)	93,8(17)	6,2(5)	37,79
1	8,3573(9)	95,1(16)	4,9(6)	37,60

Ukuran Kristal dari sampel, d , dapat dihitung dengan metode *Scherrer* menggunakan persamaan :

$$d = \frac{k\lambda}{B\cos\Theta} \quad (1)$$

dengan k adalah konstanta Bragg, λ adalah panjang gelombang X-ray, B adalah *Full Width at Half Maximum* (FWHM), dan Θ adalah sudut Bragg [2]. Hasil perhitungan ditunjukkan pada Tabel 2. Hasil analisa menunjukkan bahwa tidak ada perbedaan signifikan antara kisi parameter, komposisi, dan ukuran kristalin antara sampel yang didoping dan yang tidak didoping. Hal ini dikarenakan pemilihan nilai x yang tidak terlalu besar. Nilai x menyatakan presentase dari atom Ca yang mensubstitusi atom Li pada struktur LTO. Nilai x yang terlalu besar, diyakini dapat membuat material membentuk fasa baru. Meskipun dengan nilai x yang telah dipilih, substitusi atom Ca tidak banyak mengubah struktur LTO, namun diharapkan dengan doping ini dapat memengaruhi performa dari anoda LTO.



Gambar 3. Karakterisasi EIS $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0\%, 5\%, 7.5\%, 10\%$)

Hasil karakterisasi EIS untuk masing-masing sampel ditunjukkan pada Gambar 3. Berdasarkan hasil karakterisasi dapat dilihat bahwa sampel $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 10\%$) mempunyai impedansi elektrokimia paling rendah di antara semua sampel. Hal ini menunjukkan bahwa konduktivitas ionik anoda $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 10\%$) mempunyai nilai paling besar di antara semua sampel. Koefisien difusi dari sampel dihitung dengan cara mengetahui koefisien Warburg terlebih dahulu. Garis-garis inklinasi pada Gambar 3, pada frekuensi rendah diatributkan pada nilai difusi ion ke dalam *bulk* material elektroda, difusi warburg. Koefisien Warburg dapat diperoleh dari persamaan berikut [13]:

$$Z_{re} = R_e + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (2)$$

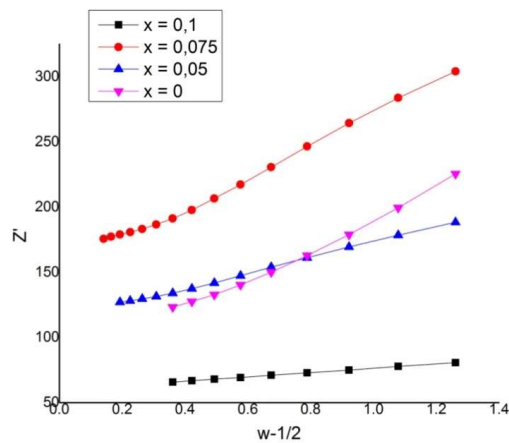
Koefisien Warburg dapat diketahui melalui gradien dari plot grafik antara pangkat minus setengah dari frekuensi angular, $\omega^{-1/2}$, dan impedansi real, Z' . Plot grafik antara $\omega^{-1/2}$ dan Z' ditunjukkan pada Gambar 4. Hubungan antara koefisien Warburg dan koefisien difusi dari anoda LTO dapat ditentukan dengan metode Faraday menggunakan persamaan :

$$D = \frac{R^2 T^2}{2n^4 A^2 F^2 \sigma^2 C^2} \quad (3)$$

dengan, R adalah konstanta gas (8,314 J/mol.K), T adalah suhu mutlak (298,15 K), F adalah konstanta Faraday (96500 C/mol), A adalah luas penampang sampel (0,000201 m²), C adalah konsentrasi ion lithium (4370 mol/m³), n adalah jumlah elektron yang ditransfer setiap interkalasi (n=3) untuk Li₄Ti₅O₁₂, dan σ adalah konstanta Warburg ($\Omega \cdot m^2 \cdot s^{-1/2}$). Hasil perhitungan koefisien Warburg dan koefisien difusi dari sampel ditunjukkan pada Tabel 3.

Table 2. Perhitungan ukuran kristalin sampel

x (%)	hkl	2 Θ (deg)	FWHM (deg)	d (nm)
0	111	18,350	0,091	98,215
5		18,355	0,085	105,481
7,5		18,358	0,091	98,215
10		18,361	0,092	97,148



Gambar 4. Kurva $\omega^{-1/2}$ dan Z'

Dari perhitungan koefisien difusi dapat dinyatakan bahwa anoda LTO yang didoping Ca mempunyai koefisien difusi yang lebih tinggi dibandingkan tanpa doping, dengan sampel Li_{4-x}Ca_xTi₅O₁₂ (x=10%) mempunyai koefisien difusi paling tinggi di antara semua sampel. Hal ini dikarenakan dengan nilai x = 10%, prosentase substitusi atom Li oleh Ca sangat optimum. Pada sampel ini, struktur menjadi sangat baik untuk Li berinterkalasi. Semakin cepat ion Li⁺ berinterkalasi, maka semakin besar nilai koefisien difusi dan akan mampu diaplikasikan dalam baterai berdaya tinggi.

Tabel 3. Hasil perhitungan konstanta warburg dan koefisien difusi

x (%)	σ ($\Omega \cdot m^2 \cdot s^{-1/2}$)	D (cm ² /s)
0	113,300	4,40995 x 10 ⁻¹⁶
5	59,506	1,59872 x 10 ⁻¹⁵
7,5	118,590	4,02530 x 10 ⁻¹⁶
10	16,529	2,07205 x 10⁻¹⁴

5. Kesimpulan

Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) yang didoping Ca dalam bentuk $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0\%$, 5% , $7,5\%$, 10%) telah berhasil disintesis menggunakan metode sederhana *solid state reaction*, dari limbah kulit telur. Karakterisasi XRD menunjukkan bahwa fasa CaCO_3 tidak ditemukan di dalam struktur LTO yang mengindikasikan atom Ca telah berhasil bergabung dengan struktur LTO. Karakterisasi EIS menunjukkan bahwa anoda LTO yang didoping Ca mempunyai koefisien difusi yang lebih besar dibandingkan anoda LTO tanpa doping, dengan sampel sampel $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=10\%$) mempunyai koefisien difusi paling tinggi di antara semua sampel yaitu $2,07205 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Ucapan terima kasih

Penelitian ini sepenuhnya didukung oleh Pusat Penelitian Fisika LIPI, Serpong, Indonesia.

Daftar Pustaka

1. M. Oswal, *A comparative Study of Li-ion Batteries*. University of Southern California, 2010
2. A. Subhan, Thesis, *Fabrikasi dan Karakterisasi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ untuk Bahan Anoda Baterai Lithium Keramik* FTUI, 2011
3. Q. Zhang, et al., *Structural and electrochemical properties of Gd-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material with improved rate capability for lithium-ion batteries*, Journal of Power Source 280, 355-362, 2015
4. A. Laumann, *Nouvel Routes to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: Characterization and Phase Relation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2010
5. X. Li, et al., *In-situ carbon coating to enhance the rate capability of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material and suppress the electrolyte reduction decomposition on the electrode*, Electrochimica Acta 190, 69-75, 2016
6. H-P Liu, et al., *High rate cycling performance of nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene composites for lithium ion batteries*, Electrochimica Acta 192, 38-44, 2016
7. Peng-Fei Wang, et al., *Improved lithium storage performance of lithium sodium titanate anode by titanium site substitution with aluminum*, Journal of Power Source 293, 33-41, 2015
8. F. Li, et al., *Preparation and Electrochemical Performance of Mg-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanoparticles as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*, Int. J. Electrochem. Sci., 10 10445-10453, 2015.
9. W. Wang, et al., *A nanoparticle Mg-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high rate lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta 114, 2013, 198-204.
10. Q. Zhang, et al., *Preparation and electrochemical properties of Ca-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode materials in lithium-ion battery*, Electrochimica Acta 98, 146-152, 2013
11. K. Ding, et al., *Preparation and Characterization of Dy-doped Lithium Titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)*, Int. J. Electrochem. Sci., 11, 446 – 458, 2016
12. Q. Zhang, et al., *High Rate Capability of Nd-Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an Effective Anode Material for Lithium-Ion Battery*, Int. J. Electrochem. Sci., 8, 7816 – 7824, 2013
13. Yan-Bing He, et al., *Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for Li ion batteries*, Journal of Power Source 239, 269-276, 2013
14. B. Zhao, et al. *A Comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives*, Materials Science and Engineering R 98, 1–71, 2015
15. Li, Yueming, et al., *Gd doped single-crystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ nanosheets composites assuperior anode material in lithium ion batteries*, Electrochimica Acta 182, 368-375, 2015

16. V. L. Lechtanski, *Inquiry-Based Experiments in Chemistry*, Oxford: New York; pp159-165, 2000