



Sintesis dan Karakteristik CaCO_3 dari Cangkang Kerang Kepah (*Polymesoda erosa*) sebagai Doping Anoda Baterai Lithium-Ion

Yunior Trisakti*), Lizia Miratsi, Widodo Budi Kurniawan

Jurusan Fisika, Universitas Bangka Belitung

Kampus terpadu UBB, Balunijuk, Kab. Bangka 33172, Prov. Kepulauan Bangka Belitung, Indonesia

*E-mail korespondensi: jovisakti@gmail.com

Info Artikel:

Dikirim:
20 November 2022

Revisi:
18 Desember 2022

Diterima:
19 Desember 2022

Kata Kunci:

Cangkang kerang
kepah; doping
 CaCO_3 ; $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$;
XRF

Abstract

LTO (Lithium Titanate Oxide) or $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is one of the candidates for graphite replacement anode material in the production of Lithium-ion batteries. However, LTO materials have the disadvantage of low electrical conductivity, which limits the working level of the battery. Kepah clam shells are one of the wastes that have not been widely used even though the amount is still very abundant, and is expected to have the potential to be in the source of CaCO_3 because it contains high amounts of calcium. Therefore, this study aims to determine the content of CaCO_3 in the shell of the kepah clam (*Polymesoda erosa*) and determine the conductivity value of the LTO anode doped with CaCO_3 of the kepah clam shell. The synthesis method used is the solid state reaction method with variations in doping concentrations of 0.00 mol, 0.10 mol, 0.15 mol, and 0.20 mol. The results of XRF analysis on the shell powder showed that the most dominant element content was Ca which was 97.63%. So it shows that calcium carbonate (CaCO_3) from the shells of kepah mussels was successfully prepared. Furthermore, the anode active material was obtained, which if obtained XRD results and analyzed would show the absence of the CaCO_3 phase, and there was no doping influence, then the active material powder was synthesized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode sheet doped CaCO_3 shell. As for knowing the conductivity value of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode sheet doped by CaCO_3 clam shells, it is further characterized using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

PENDAHULUAN

Baterai Lithium-ion merupakan jenis baterai yang dapat diisi ulang, sehingga menjadi solusi terbaik untuk sumber energi alternatif karena memiliki nilai kapasitansi spesifik yang tinggi (150-275 mAh/g), siklus hidup yang panjang (500-1000 siklus), dan ramah lingkungan [1]. Komponen yang digunakan pada baterai lithium ion ialah katoda, anoda, elektrolit dan separator. Anoda baterai lithium ion umumnya terbuat dari material grafit (C), namun material ini memiliki kelemahan utama seperti tidak mampu bekerja dalam kondisi daya tinggi, dan dapat menghambat lajur difusi ion lithium [2], sehingga diperlukan kandidat pengganti dari anoda grafit, seperti LTO atau lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).

LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) atau dikenal sebagai *zero-strain material* memiliki kemampuan struktur berupa perubahan parameter kisi yang sangat kecil ketika terjadi proses charge/discharge, sehingga memiliki stabilitas struktur Kristal dan dapat bekerja pada daya tinggi [3]. Para peneliti

melakukan penelitian sebagai upaya peningkatan performa anoda LTO, salah satunya adalah penelitian Subhan et al (2018), yang menunjukkan bahwa penambahan doping cangkang telur ayam sebagai CaCO_3 pada anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dapat meningkatkan konduktivitas ionik, kapasitas dan stabilitas charge/discharge [1] [3]. Cangkang kerang merupakan salah satu limbah yang dapat digunakan sebagai bahan baku kalsium oksida, karena memiliki kandungan kalsium dalam jumlah yang tinggi (dalam bentuk CaCO_3) [4]. Cangkang kerang kepah (*Polymesoda erosa*) juga ketersediaannya sangat melimpah di wilayah Kepulauan Bangka Belitung. Penggunaan kerang kepah sebagai bahan baku CaCO_3 juga dapat menjadi salah satu solusi untuk menyelesaikan permasalahan limbah kulit kerang kepah yang ada. Penampakan kulit kerang kepah disajikan pada Gambar 1 berikut.



Gambar 1. Kerang kepah (*Polymesoda erosa*)

Menurut Lechtanski (2000), CaCO_3 berbasis bahan alam memiliki struktur yang lebih halus dibandingkan dengan CaCO_3 komersial, hal ini akan memudahkan atom Ca terdoping pada struktur LTO [5]. Penelitian ini menggunakan metode *solid state reaction* yakni proses yang digunakan sederhana dan cepat, tidak memerlukan banyak prekursor, dan biaya produksi yang relatif murah serta ramah lingkungan [1]. Pada penelitian ini, dilakukan pemanfaatan CaCO_3 dari cangkang kerang kepah di Bangka Belitung sebagai doping sintesis anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) dengan menggunakan metode *solid state reaction* pada baterai lithium-ion, sehingga dapat mengembangkan anoda LTO pada baterai lithium-ion serta dapat memanfaatkan limbah cangkang kerang kepah.

METODE PENELITIAN

Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan selama 4 bulan pada bulan Agustus 2022 hingga November 2022 di laboratorium Fisika, Universitas Bangka Belitung.

Alat dan Bahan Penelitian

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu cawan petri, neraca digital, blender, spatula, mortar, penggerus, plastik sampel, wadah penyimpanan, ayakan 200 mesh, oven, furnace, gelas ukur, cetakan, pengaduk magnetic (*magnetic stirrer*), krusibel, tisu, masker, sarung tangan dan aluminum foil. Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu cangkang kerang kepah (*Polymesoda erosa*), TiO_2 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, NMP (*N-Merthyl-2-Pyrrolidone*), PVDF (*polyvinylidene fluoride*), dan AB (*Acetylene Black*).

Tahapan Penelitian

Pada penelitian ini terdapat 2 tahapan penelitian yaitu tahap preparasi CaCO_3 dari cangkang kerang kepah, sintesis bahan aktif anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ terdoping CaCO_3 , dan sintesis lembaran anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ terdoping CaCO_3 .

1. Preparasi CaCO_3 Dari Cangkang Kerang Kepah (*Polymesoda erosa*)

Cangkang kerang yang digunakan pada penelitian ini merupakan limbah yang diperoleh dari pedagang kerang di Bangka dengan jenis cangkang kerang kepah (*Polymesoda erosa*). Sebelumnya, cangkang kerang dicuci dan dikeringkan di bawah sinar matahari selama dua hari lalu dihaluskan hingga diperoleh serbuk cangkang kerang. Dengan mengacu pada metode yang dikembangkan oleh [1], cangkang kerang yang sudah kering kemudian digerus dan dihaluskan menggunakan blender, setelah itu diayak dengan ayakan ukuran 200 mesh. Serbuk cangkang kerang selanjutnya dikeringkan pada suhu 100°C selama 12 jam [1] dan didapatkan hasil berupa serbuk cangkang kerang kepah. Kemudian serbuk dianalisis menggunakan XRF (*x-ray fluorescence*) [4] untuk mengetahui karakterisasinya berupa komposisi unsur dari serbuk cangkang kerang kepah (*Polymesoda erosa*).

2. Sintesis Bahan Aktif Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Terdoping CaCO_3

Pada tahapan ini, sintesisnya merujuk pada metode yang dilakukan [1]. Bahan – bahan aktif anoda yang akan digunakan dalam penelitian ini ialah CaCO_3 , LiOH , dan TiO_2 . Reaksi awal pembuatan bahan aktif anoda LTO dengan doping CaCO_3 yaitu $\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dengan variasi konsentrasi CaCO_3 atau nilai dari $x = 0 \text{ mol}$; $0,10 \text{ mol}$; $0,15 \text{ mol}$ dan $0,20 \text{ mol}$. Bahan $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ dan TiO_2 masing-masing digerus dan diayak dengan ukuran 200 mesh. Kemudian bahan LiOH , TiO_2 , dan CaCO_3 sebagai pembentuk anoda dicampurkan dan dihaluskan dengan mortar hingga homogen. Adapun formulasi dan kode sampel bahan aktif anoda LTO dimuat pada Tabel 1.

Tabel 1 Formulasi dan kode sampel bahan aktif anoda LTO

Formulasi	Ca (mol)	Li (mol)	Material	Kode Sampel
$\text{Li}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0	4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	S-0,00
	0,10	3,90	$\text{Li}_{3,9}\text{Ca}_{0,10}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	S-0,10
	0,15	3,85	$\text{Li}_{3,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	S-0,15
	0,20	3,8	$\text{Li}_{3,8}\text{Ca}_{0,20}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	S-0,20

Selanjutnya dilakukan proses pemanasan dengan menggunakan furnace. Adapun proses pemanasan secara kalsinasi dilakukan dengan menggunakan suhu 700°C selama 2 jam dan untuk pemanasan secara sintering dilakukan pada suhu 800°C selama 4 jam. Selanjutnya dikarakterisasi dengan analisis XRD untuk mengetahui struktur kristal dari sampel bahan aktif.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Preparasi CaCO_3 Dari Cangkang Kerang Kepah (*Polymesoda erosa*)

Proses preparasi dimulai dengan pencucian cangkang kerang untuk menghilangkan kotoran yang melekat pada cangkang kerang, selanjutnya dilakukan pengeringan dibawah sinar matahari untuk mengurangi kadar air dan kemudian dihaluskan dengan digerus untuk mereduksi ukuran partikel [1] dan diayak dengan ayakan 200 mesh lalu hasil ayakan dikeringkan dengan oven agar didapatkan CaCO_3 [3] dan didapatkanlah serbuk halus cangkang kerang kepah berwarna putih seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2b.



(a)



(b)

Gambar 2. Tahapan preparasi CaCO_3 : (a) cangkang kerang kepah (b) serbuk cangkang kerang kepah

Serbuk halus cangkang kerang yang didapatkan dari preparasi kemudian disiapkan sebanyak 5 gram untuk dilakukan analisis menggunakan XRF untuk mengetahui komposisi unsur yang terkandung didalamnya [5]. Berikut merupakan hasil analisis komposisi unsur yang terkandung dalam serbuk cangkang kerang kepah, yang ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2 Hasil analisis XRF cangkang kerang kepah

Unsur	Persen Konsentrasi (%)
Ca	97,635
Ag	0,811
Sr	0,701
P	0,439
Al	0,289
Unsur lainnya	0,125

Hasil analisis menggunakan XRF pada Tabel 2 menunjukkan bahwa kandungan unsur yang paling dominan dalam serbuk cangkang kerang yaitu Ca sebesar 97,63%, sementara persentase lainnya yaitu kandungan unsur pengotor yang relatif kecil seperti Ag, Sr, P, Al, dan unsur lainnya. Dengan jumlah unsur pengotor yang relatif kecil dibandingkan dengan kandungan Ca menunjukkan bahwa serbuk cangkang kerang kepah mengandung kadar Ca dengan kemurnian yang tinggi. Sehingga dari hasil XRF dapat diketahui bahwa limbah cangkang kerang kepah berpotensi sebagai pengasil Ca berkemurnian tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa kalsium karbonat (CaCO_3) dari cangkang kerang kepah berhasil dipreparasi.

Hal tersebut sesuai dengan beberapa peneliti sebelumnya, bahwa pada cangkang kerang mengandung unsur Ca lebih besar dari 90% [5], [6]. Kandungan Ca dari beberapa jenis cangkang kerang pada hasil peneliti terdahulu ditunjukkan pada Tabel 3, sebagai berikut.

Tabel 3. Kandungan Ca cangkang kerang dari beberapa hasil penelitian

Jenis Penelitian	Jenis kerang	Konsentrasi Ca (%)	Referensi
Penelitian ini	Kerang kepah	97,63	Penelitian ini
	Kerang darah	97,67	
Penelitian sebelumnya	Kerang mutiara	98,68	[1]
	Kerang mutiara	95,29	[7]
	Kerang ale-ale	89,88	[6]
	Kerang ale-ale	87	[8]
			[9]

Cangkang kerang dengan kadar CaCO_3 -nya yang tinggi dapat dilihat pada tingkat kekerasan cangkang kerangnya, semakin tinggi kadar CaCO_3 , maka semakin keras cangkangnya [5]. Perbedaan bisa disebabkan oleh keadaan sampel baik usia ataupun iklim, ataupun disebabkan tempat pengambilan sampel yang berbeda [8].

Hasil Sintesis Bahan Aktif Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Terdoping CaCO_3

Sintesis bahan aktif anoda ini dengan merujuk pada penelitian Saputra (2021), menggunakan metode solid state reaction [10] dengan variasi konsentrasi doping CaCO_3 , yaitu 0 mol, 0.10 mol, 0.15 mol, dan 0.20 mol. Adapun bahan-bahan pembentuk LTO yang digunakan yaitu CaCO_3 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, dan TiO_2 . $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, dan TiO_2 pada penelitian ini berfungsi sebagai material bahan aktif (anoda) [11]. Komposisi massa masing-masing bahan pembentuk LTO dihitung secara stoikiometri. Serbuk bahan aktif anoda LTO yang telah didoping CaCO_3 dengan tiap konsentrasi selanjutnya disiapkan sebanyak 1 gram tiap sampel untuk dikarakterisasi dengan analisis XRD untuk mengetahui struktur kristal dari sampel bahan aktif. Berikut ditampilkan serbuk bahan aktif anoda LTO pada Gambar 3.



Gambar 3. Serbuk bahan aktif anoda LTO yang didoping CaCO_3

Setelah didapatkan hasil XRD dan dianalisis serta menunjukkan tidak terdapatnya fasa CaCO_3 yang terbentuk pada pola difraksi bahan aktif anoda LTO dan tidak adanya pengaruh doping terhadap struktur host dari LTO, maka dengan metode *solid state reaction* sintesis bahan aktif anoda LTO yang telah didoping CaCO_3 cangkang kerang kepah telah berhasil [1] [3]. Selanjutnya $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ terdoping CaCO_3 cangkang kerang kepah dibuat dalam lembaran anoda untuk selanjutnya dilakukan pengukuran nilai konduktivitasnya menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini, kandungan unsur yang paling dominan pada serbuk cangkang kerang kepah adalah Ca dengan persentase sebesar 97,63%. Nilai persentase ini sesuai dengan literatur penelitian terdahulu, sehingga dapat disimpulkan bahwa kalsium karbonat (CaCO_3) dari cangkang kerang kepah berhasil dipreparasi dan berpotensi untuk dijadikan sebagai doping anoda baterai Litium-Ion.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] M. E. Saputra, "Pengaruh Doping CaCO_3 Dari Cangkang Kerang Darah (*Anadara granosa*) Terhadap Struktur Kristal dan Nilai Konduktivitas Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$," Universitas Bangka Belitung, Bangka, 2021.
- [2] A. I. Najihah and Z. A. I. Supardi, "Pengaruh Waktu Tahan Kalsinasi Terhadap Performa Elektrokimia Anoda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$," *Jurnal Inovasi Fisika Indonesia (IFI)*, vol. 8, no. 03, pp. 62-65, 2019.
- [3] A. Subhan, D. Setiawan and S. Saptari, "Preparation And Ionic Conductivity Of $\text{Li}_{3,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Using Waste Chicken Eggshells As Ca Source For Anode Material of Lithium-Ion Batteries," *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2018.
- [4] F. Afriani, Mustari and Y. Tiandho, "Pengaruh Lama Pemanasan Terhadap Karakteristik Kristal Kalsium dari Limbah Cangkang Kerang," *Jurnal EduMatSains*, vol. 2, no. 2, pp. 189-200, 2018.
- [5] F. Akbar, R. Kusumaningrum, M. S. Jamit, A. Noviyanto, W. B. Widayatno, A. S. Wismogroho and N. T. Rochman, "Sintesis $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dari Limbah Kerang dengan Metode Solvothermal," *Jurnal Fisika Dan Aplikasinya*, vol. 15, no. 3, pp. 111-113, 2019.
- [6] I. Sumarlan and R. B. Mentari, "Esterification of Waste Cooking Oil using Heterogeneous Catalyst from Pearl Shell," *Jurnal Akademika Kimia*, vol. 9, no. 3, pp. 183-190, 2020.
- [7] P. M. Insani S and Rahmatsyah, "Analisis Pola Struktur Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Cangkang Kerang Darah (*Anadara granosa*) di Bukit Kerang Kabupaten Aceh Tamiang," *Jurnal Teori dan Aplikasi Fisika*, vol. 09, no. 01, pp. 23-32, 2021.
- [8] A. O. Maisyarah, A. Shofiyani and Rudiyanasyah, "Sintesis CaO Dari Cangkang Kerang Ale-Ale (*Meretrix meretrix*) Pada Suhu Kalsinasi 900°C ," *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, vol. 8, no. 1, pp. 37-40, 2019.
- [9] Hariyati, A. Shofiyani and M. A. Wibowo, "Ekstraksi Kalsium Karbonat (CaCO_3) DARI Bahan Dasar Cangkang Kerang Ale-Ale (*Meretrix meretrix*) Pada Temperatur Kalsinasi 500°C ," *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, vol. 8, no. 1, pp. 54-58, 2019.
- [10] Ipi, "Sintesis Elektroda Anoda Baterai Ion Litium Berbasis Karbon Aktif Kulit Lada," Universitas Bangka Belitung, Bangka, 2021.
- [11] D. Fatahilah, "Pengaruh Variasi Doping Zirkonium Pada Lithium Sodium Titanium Oxide ($\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{Zr}_x\text{O}_{14}$) Terhadap Kinerjanya Sebagai Bahan Aktif Anoda Baterai Lithium-Ion," UNY, Yogyakarta, 2018.
- [12] Y. Tiandho, W. Sunanda, F. Afriani, A. Indriawati and T. Handayani, "Accurate model for temperature dependence of solar cell performance according to phonon energy," *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, vol. 55, no. 5, pp. 15-25, 2018.
- [13] D. & R. T. B. Linden, "Handbook Of Batteries E Ed. 3 Penyunt," The Mcgraw-Hills Companies, Inc, Amerika Serikat, 2002.
- [14] J. A. Khalil, "Sintesis Dan Karakterisasi Nanokomposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Go}/\text{Cnts}$ Sebagai Bahan Anoda Baterai Lithium," UNIMED, Medan, 2019.
- [15] A. Subhan, D. Setiawan, S. A. Saptari and B. Prihandoko, "Analisa Koefisien Difusi Anoda Lto Yang Didoping Ca Dari Limbah Kulit Telur Untuk Aplikasi Baterai Lithium-Ion Berdaya Tinggi," *Jurnal Material dan Energi Indonesia*, vol. 07, no. 02, pp. 6-11, 2017.