

## SINTESIS $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ SEBAGAI BAHAN ANODA BATERAI LI-ION DENGAN METODE REAKSI PADATAN

Jadigia Ginting, Evi Yulianti dan Sudaryanto

Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju-Badan Tenaga Nuklir Nasional  
Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, Banten, 15313  
e-mail : [jadigia.ginting@yahoo.com](mailto:jadigia.ginting@yahoo.com)

Diterima: 11 Nopember 2013      Diperbaiki: 26 Maret 2014      Disetujui: 21 Mei 2014

### ABSTRAK

**SINTESIS  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  SEBAGAI BAHAN ANODA UNTUK BATERAI LI-ION DENGAN METODE REAKSI PADATAN.** Telah dilakukan sintesis lithium titanat ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) dengan metode reaksi padatan. Perbandingan komposisi  $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  dipilih 0,80 dengan harapan membentuk senyawa  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  yang memiliki konduktivitas elektrik yang tinggi dan bahan prekursor yang digunakan adalah  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Hasil pengamatan dengan *X-Ray Diffractometer (XRD)* mengindikasikan terbentuknya senyawa  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  yang dicirikan oleh kemunculan puncak pada sudut  $18^\circ$  dan  $43^\circ$  dengan intensitas puncak yang relatif sama dan mengindikasikan gabungan struktur monoklinik dan kubik. Hasil akhir proses sintesis masih menunjukkan adanya sisa  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  yang dapat dikonfirmasi dari data termograf *DTA* dan profil *XRD*. Adanya sisa bahan baku ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) tersebut menunjukkan reaksi belum berjalan sempurna dan proses pemanasan lanjut hingga  $1.100^\circ\text{C}$  belum dapat menyempurnakan proses reaksi tersebut. Hasil akhir sintesis menunjukkan terbentuknya kristal  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  dengan fasa gabungan antara monoklinik ( $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ) dan kubik ( $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ).

**Kata Kunci:** Baterai lithium, Bahan anoda,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , LTO

### ABSTRACT

**SYNTHESIS OF  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  AS AN ANODE MATERIAL FOR LI-ION BATTERY WITH SOLID STATE REACTION.** The synthesis of lithium titanate ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) with solid state reaction method has been done. The composition of  $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  was 0.80 which is expected to form  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  phase which has a high electrical conductivity. Precursor materials used are  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . The observation by *X-Ray Diffractometer (XRD)* indicates the formation of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  compounds which are indicated by the peak appearance at angle of  $18^\circ$  and  $43^\circ$  with relatively same high, show the existence of both monoclinic and cubic structure. The end result of the synthesis showed  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  residue which can be confirmed from the *DTA* thermograph and *XRD* profile. The existence of raw material ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) shows that the reaction was not completely, and the heating up to  $1,100^\circ\text{C}$  could not also be able to complete the reaction process. The final results showed the formation of crystals  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  synthesis with a combination of monoclinic phase ( $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ) and cubic ( $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ).

**Keywords:** Lithium battery, Anode material,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , LTO

### PENDAHULUAN

Akhir-akhir ini, mobil listrik banyak menarik perhatian, terutama dikaitkan dengan isu energi dan lingkungan [1]. Mobil listrik memanfaatkan energi listrik yang disimpan dalam sistem baterai. Selain itu, seiring dengan perkembangan perangkat elektronik penggunaan baterai juga tidak dapat dihindarkan, karena baterai

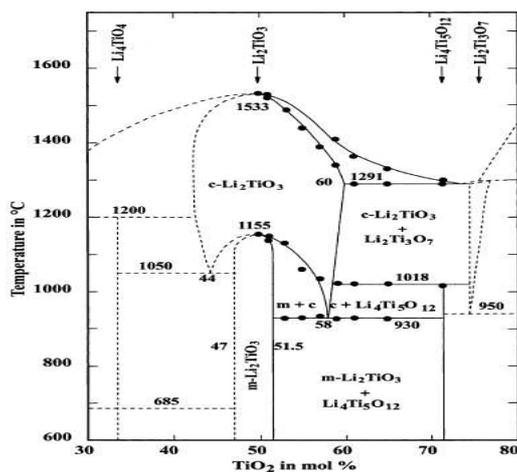
merupakan sumber energi yang paling efektif, sederhana, dapat dipindah tempatkan (*mobile*) dan murah [2].

Baterai lithium sekunder yang beredar di pasar saat ini disebut sebagai baterai Li-ion (*LIB/lithium ion battery*) yang terdiri dari karbon/grafit sebagai anoda, katoda dari *lithium-cobalt oxide*

( $\text{LiCoO}_2$ ), dan elektrolit garam organik *lithium hexafluorophosphate* ( $\text{LiPF}_6$ ) yang larutkan pada campuran *ethylene carbonate* [3].

Kapasitas energi yang tersimpan dalam sebuah sistem baterai *lithium* tergantung pada banyak ion *lithium* yang dapat disimpan dalam struktur bahan elektrodanya yang dapat digerakan dalam proses *charging* (pengisian) dan *discharging* (pemakaian), karena jumlah arus elektron yang tersimpan dan tersalurkan sebanding dengan jumlah ion *lithium* yang bergerak[4]. Pada proses *charging*, bahan katoda akan terionisasi, menghasilkan ion *lithium* bermuatan positif dan bermigrasi ke dalam elektrolit menuju komponen anoda, sementara elektron yang diberikan akan bergerak melalui rangkaian luar menuju anoda. Ion *lithium* ini akan masuk ke dalam anoda melalui mekanisme interkalasi. Saat *discharging* akan terjadi aliran ion dan elektron dengan arah kebalikan dari proses *charging*.

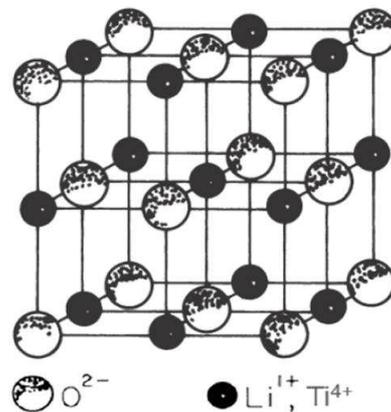
Bahan anoda yang digunakan dalam baterai *lithium* adalah grafit, karena memiliki kapasitas tinggi, namun juga memiliki keterbatasan yakni ketidakmampuan untuk *high rates discharge* dikarenakan grafit hanya memiliki ruang interkalasi satu dimensi. Kondisi *high rate* menimbulkan efek lithiasi yang akan menumbuhkan dendritik pada lapisan anoda sehingga rentan terjadinya hubungan pendek dalam baterai, yang berakibat eksplosif dari segi faktor keamanan. Untuk itu dikembangkan material lain yang memiliki beda tegangan yang cukup tinggi terhadap  $\text{Li}/\text{Li}^+$  sehingga menjamin tidak terbentuknya fenomena lithiasi dalam permukaan elektroda. Salah satu kandidat yang diteliti adalah material LTO yang merupakan material keramik *lithium titanate* [5-8].



Gambar 1. Diagram fasa  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ [9-11].

Telah dipelajari diagram fasa sistem biner  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  dan pergeseran stokiometri *lithium titanate* ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) selama transmudasi Li [9]. Sistem biner  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  telah dikarakterisasi berdasarkan empat struktur oksida  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dan  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  seperti ditunjukkan pada Gambar 1.

$\text{Li}_2\text{TiO}_3$  memiliki tiga fasa yakni  $\alpha$ ,  $\beta$  dan  $\gamma$  [10]. Fasa  $\alpha$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  adalah metastabil dan mengalami transformasi menjadi fasa  $\beta$  bila dipanaskan diatas  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Pada suhu rendah fasa  $\beta$  adalah monoklinik dengan tipe struktur menyerupai  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ . Fasa  $\beta$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  dapat diperoleh melalui reaksi dengan komposisi antar 47 hingga 52 %mol  $\text{TiO}_2$  (Gambar 1). Fasa  $\beta$  juga dapat bertransformasi menjadi fasa  $\gamma$  (dari monoklinik ke kubik) pada suhu  $1.155\text{ }^\circ\text{C}$ . Struktur kristal fasa  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  terbentuk pada suhu tinggi dan menyerupai tipe NaCl [9,11]. Struktur kristal  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  dapat diilustrasikan seperti pada Gambar 2. Struktur dan fasa kristal  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  bergantung pada teknis sintesis dan perlakuannya.



Gambar 2. Struktur Kristal  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  [9,11].

Sintesis  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  dapat dilakukan dengan berbagai teknik [12]. Namun demikian secara umum  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  dibuat dengan dua teknik yakni (1) berbasis reaksi padatan (*solid state reaction*) dan (2) berbasis reaksi kimia basah. Teknik berbasis reaksi padatan dilakukan dengan pencampuran oksida atau karbonat, baik secara manual atau dengan *high energy ball milling*. Sedangkan teknik kimia basah dilakukan dengan proses *sol-gel*, *hydrothermal*, ko-presipitasi dan *combustion*. Pemilihan teknis sintesis bergantung pada biaya dan jenis aplikasinya. Adapun kualitas hasil akhir tidak hanya bergantung pada teknik sintesis tetapi jenis prekursor awal yang digunakan. Di sisi lain ukuran partikel berpengaruh pada sifat bahan yang dihasilkan.

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  yang dipelajari dengan proses sintesis non-stokiometri  $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2 < 1$  (0,80) dengan metode reaksi padatan menggunakan prekursor  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Perbandingan komposisi  $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  dipilih 0,80 dengan harapan membentuk fasa  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  yang memiliki konduktivitas elektrik yang tinggi [13].

## METODE PERCOBAAN

### Bahan dan Peralatan

Serbuk  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , serbuk  $\text{TiO}_2$ , dan etanol dari diperoleh dari Merck dengan grade A.R (*Analytical Reagent*). Peralatan yang digunakan terdiri atas alat

kompaksi, *High Energy Ball Milling (HEM)*, *Simultaneous Thermal analysis (STA)*, *X-ray diffraction (XRD)* dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*

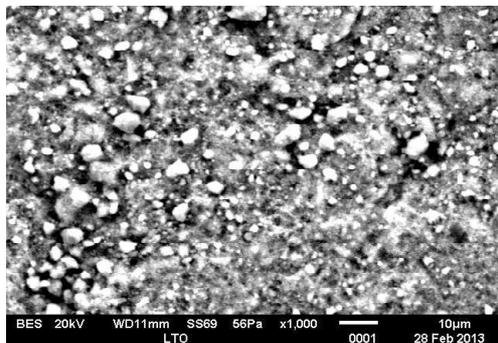
### Cara Kerja

Serbuk  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  dengan perbandingan (0,8: 1) mol atau komposisi  $\text{TiO}_2$  55 %mol dimasukkan ke dalam *vial HEM* dengan penambahan etanol, dimiling selama 4 jam, dengan kecepatan putaran 1000 rpm. Sampel kemudian di pra-kalsinasi dalam *furnace* selama 2 jam pada suhu 70 °C hingga 80 °C untuk menghilangkan sisa etanol. Sampel selanjutnya dikalsinasi pada suhu 700 °C selama 4 jam dalam *furnace* dengan atmosfer udara. Morfologi dan struktur serbuk dikarakterisasi dengan *SEM* dan *STA*.

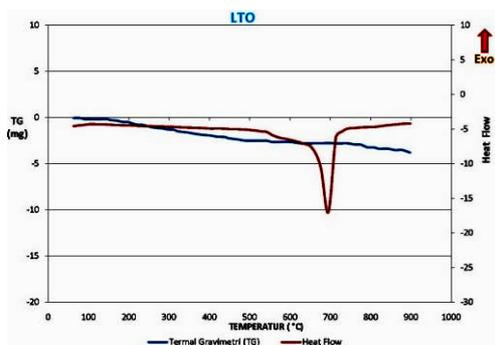
Serbuk yang telah dikalsinasi, segera dibuat pelet dengan tebal 2 mm dan diameter 10 mm dengan tekanan isotaktik sekitar 200 MPa. Sampel pelet berwarna putih selanjutnya *disintering* selama 6 jam pada suhu 1.100 °C. Hasil akhir diperoleh sampel pelet berwarna kehijauan. Struktur kristal pelet selanjutnya diidentifikasi dengan *XRD*.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses *milling* bertujuan memperkecil ukuran serbuk dan menghomogenkan campuran bahan dasar yang direaksikan. Gambar 3 menunjukkan mikrogram *SEM* sampel hasil sintesis yang menunjukkan gambar ukuran butir serbuk  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$  dengan ukuran butir



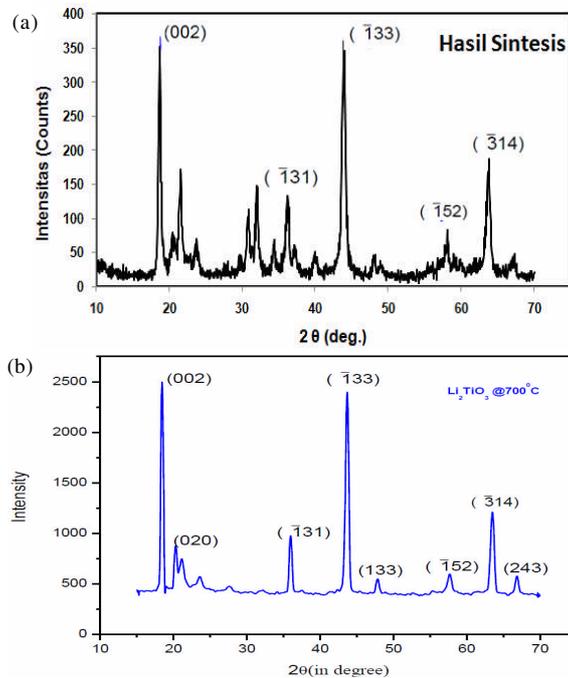
Gambar 3. Mikrogram SEM serbuk  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$  dengan perbesaran 1.000X.



Gambar 4. Diffractogram/Termograf dari serbuk  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$  setelah proses kalsinasi.

kurang dari 5µm. Dalam aplikasinya sebagai bahan aktif anoda, ukuran serbuk yang semakin kecil akan meningkatkan densitas material dan pada akhirnya dapat meningkatkan kapasitas penyimpanan daya (*power capacity*) [14], tetapi dalam proses sintesis homogenitas campuran bahan dasar menjadi penting. Dari Gambar 3 dapat diketahui bahwa antara  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  telah tercampur dan memiliki ukuran yang kecil untuk dapat dibuat pelet.

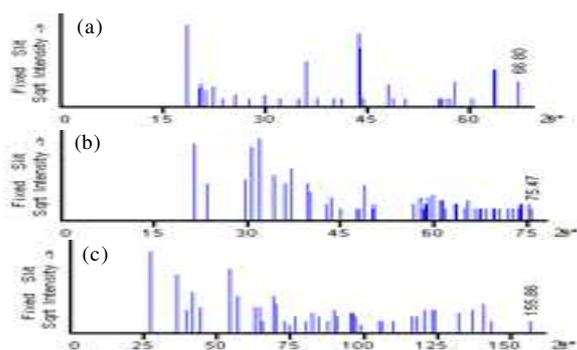
Termograf pada Gambar 4 menunjukkan puncak endotermis pada suhu 700 °C tanpa disertai dengan penurunan berat yang menunjukkan fenomena peleburan (*melting*). Titik lebur (*melting point*)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  adalah 725 °C (998K) [15] maka puncak endotermis pada suhu sekitar 700 °C tersebut dapat diindikasikan sebagai peleburan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Hal ini mengindikasikan bahwa masih terdapat sisa  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  pada sampel



Gambar 5. Pola puncak difraksi sinar-X dari  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  hasil reaksi padatan pada penelitian ini (a) dan (b) oleh peneliti lainnya [12].

hasil reaksi. Untuk lebih menyempurnakan reaksi  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  perlu pemanasan di atas suhu peleburan tersebut. Maka pada penelitian ini dilakukan pemanasan lanjut (*sintering*) pada suhu 1.100 °C. Berdasarkan diagram fasa  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pada Gambar 1, pemanasan hingga 1.100 °C terhadap bahan ( $\text{Li}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ ) dengan komposisi  $\text{TiO}_2$  sebesar 55%mol dapat diharapkan membentuk senyawa  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  atau  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  berstruktur kubik.

Gambar 5(a) menunjukkan pola difraksi sinar-X dari sampel pelet  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  hasil sintesis dengan reaksi padatan pada penelitian ini dan hasil sintesis oleh peneliti sebelumnya seperti ditunjukkan pada Gambar 5(b) [14]. Dari kedua gambar tersebut terlihat munculnya puncak difraksi dari sampel hasil sintesis



Gambar 6. Data JCPDS untuk (a).  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (b).  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan (c).  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  berfase *rutile*.

(Gambar 5(a)) yang selaras dengan profile puncak  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  hasil sintesis oleh peneliti sebelumnya (Gambar (b)) dan ada kesesuaian dengan data JCPDS file no 33-0831. Profil XRD hasil sintesis pada penelitian ini, menunjukkan puncak utama pada sudut  $2\theta$  sekitar  $18^\circ$ , dan  $43^\circ$ , yang mengindikasikan keberadaan kristal  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  berstruktur monoklinik ( $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ) dimana sudut  $18^\circ$ , dan  $43^\circ$ , masing-masing untuk nilai hkl (002), dan (133). Namun demikian, puncak-puncak tersebut juga dapat mengindikasikan keberadaan kristal  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  berstruktur kubik ( $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ), karena profile XRD untuk  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  berstruktur monoklinik dan kubik dibedakan oleh perbandingan tinggi puncak utama kesatu dan kedua. Fasa monoklinik menunjukkan puncak utama dengan intensitas tertinggi pada sudut  $18^\circ$ , kemudian pada  $43^\circ$ . Sedangkan fasa kubik puncak tertinggi muncul pada sudut  $43^\circ$ , kemudian  $18^\circ$  [13]. Profil XRD dari hasil sintesis pada penelitian ini menunjukkan intensitas puncak yang relatif sama pada sudut  $18^\circ$  dan  $43^\circ$ . Dari fenomena ini dapat diinterpretasikan bahwa sampel hasil sintesis tersebut memiliki fasa gabungan antara monoklinik dan kubik. Dengan kata lain fasa kubik yang diharapkan dari penelitian ini telah terbentuk tetapi masih tercampur dengan fasa monoklinik. Gambar 5(a) juga mengindikasikan adanya impuritas yang ditunjukkan pada kemunculan puncak asing, utamanya pada sudut  $21^\circ$ ,  $32^\circ$  dan  $34^\circ$ .

Gambar 6 menunjukkan data JSPDS untuk  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (file no 00-033-0831),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (file no 00-022-1141) dan  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  berfase *rutile* (file no 00-021-1276). Dari Gambar 5(a) dan Gambar 6 dapat diketahui bahwa impuritas yang ada pada sampel hasil sintesis adalah  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , hal ini sesuai dengan hasil pengukuran dengan DTA yang mengindikasikan adanya bahan prekursor  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  yang tersisa. Proses pemanasan lanjut hingga  $1.100^\circ\text{C}$  ternyata tidak dapat menyempurnakan proses reaksi. Hal ini menjadi tidak terbentuknya kristal  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  berstruktur kubik atau  $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  sebagaimana yang diharapkan. Homogenitas pencampuran  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  pada proses *milling* dan ukuran serbuk sebelum proses kalsinasi menjadi penting untuk dikaji lebih lanjut.

## KESIMPULAN

Telah dapat disintesis  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  dengan metode reaksi padatan menggunakan prekursor  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{TiO}_2$ . Hasil akhir proses sintesis masih menunjukkan adanya sisa  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  yang dapat dikonfirmasi dari data difraktogram *Differential Thermal Analysis (DTA)* dan profil *X-Ray Diffractometer (XRD)*. Adanya sisa bahan baku ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) tersebut menunjukkan reaksi belum berjalan sempurna dan proses pemanasan lanjut hingga  $1.100^\circ\text{C}$  belum dapat menyempurnakan proses reaksi tersebut. Hasil akhir sintesis menunjukkan terbentuknya kristal  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  dengan fasa gabungan antara monoklinik ( $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ) dan kubik ( $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ). Homogenitas pencampuran  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{TiO}_2$  pada proses *milling* dan ukuran serbuk sebelum proses kalsinasi menjadi penting untuk dikaji pada penelitian selanjutnya.

## DAFTAR ACUAN

- [1] A. Perujo and B. Ciuffo, "The introduction of electric vehicles in the private fleet: Potential impact on the electric supply system and on the environment. A case study for the Province of Milan, Italy," *Energy Policy*, vol. 38, no. 8, pp. 4549-4561, Aug. 2010.
- [2] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, and M. Ouyang, "A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles," *J. Power Sources*, vol. 226, pp. 272-288, Mar. 2013.
- [3] C. A. C. Sequeira and D. M. F. Santos, "1 - Introduction to polymer electrolyte materials," in *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*, C. Sequeira and D. B. T.-P. E. Santos, Eds. Woodhead Publishing, 2010, pp. 3-61.
- [4] D. Berndt, "Electrochemical Energy Storage," in *Battery Technology Handbook*, 2nd ed., H. A. Kiehne, Ed. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc., 2003, p. 542.
- [5] A. Subhan, "Fabrikasi dan Karakterisasi  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  untuk Bahan Anoda Baterai Lithium," Tesis University of Indonesia, 2011.
- [6] H.-G. Jung, M. W. Jang, J. Hassoun, Y.-K. Sun, and B. Scrosati, "A high-rate long-life  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}]\text{O}_4$  lithium-ion battery," *Nat Commun*, vol. 2, p. 516, Nov. 2011.
- [7] K. Zaghbi, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, and C. M. Julien, "Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 8, pp. 3949-3954, Apr. 2011.
- [8] S.-H. Yu, A. Pucci, T. Hertrich, M.-G. Willinger, S.-H. Baek, Y.-E. Sung, and N. Pinna, "Surfactant-free nonaqueous synthesis of lithium titanium oxide (LTO) nanostructures for lithium ion battery

- applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 3, pp. 806-810, 2011.
- [9] H. Kleykamp, “Phase equilibria in the Li–Ti–O system and physical properties of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 61-62, pp. 361-366, Nov. 2002.
- [10] J. C. Mikkelsen, “Pseudobinary Phase Relations of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 63, no. 5-6, pp. 331–335, 1980.
- [11] B. S. Sahu, “Development of Lithium Titanate Ceramic for the Test Blanket Module (TBM) in Fusion Reactor,” National Institute of Technology Rourkela, 2010.
- [12] B. K. Gupta, “Fabrication of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pebble by studying the effect of binder content and sintering temperature on pellets,” National Institute of Technology Rourkela, 2011.
- [13] R. Padhy, N. Rao A., S.K.S. Parashar, K. Parashar, P. Chaudhuri, *Solid State Ionics*, vol. 256, pp. 29-37, 2014.
- [14] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 421-443, Jul. 2014.
- [15] V. Kaplan, E. Wachtel, and I. Lubomirsky, “Conditions of stability for  $(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O})$  melts in air,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 11, pp. 1623-1627, Nov. 2011.