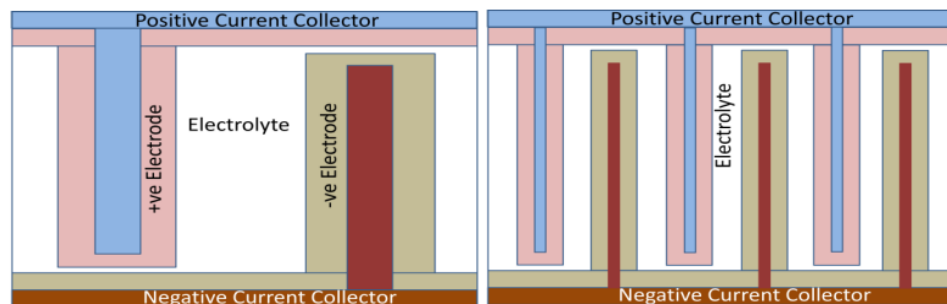


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 State of the Art

Reaksi elektrokimia dan proses pertukaran ion dalam baterai Li-ion tidak hanya bergantung pada sifat material elektroda dan elektrolit, tetapi juga sangat tergantung pada struktur geometris dan ukuran elektroda (Salvatore, Bruce, Scrosati, Tarascon, & Schalkwijk, 2005). Hasilnya menunjukkan bahwa mengurangi ketebalan elektroda membantu meningkatkan energi kapasitas baterai dengan jumlah yang sama bahan elektroda karena peningkatan rasio permukaan/volume elektroda (ESVR). Dengan meningkatkan jumlah elektroda sambil menjaga tetap volume, luas permukaan elektroda bertambah, yang membantu meningkatkan efisiensi reaksi elektrokimia dan memfasilitasi pertukaran ion antara elektroda dan elektrolit (Salvatore, Bruce, Scrosati, Tarascon, & Schalkwijk, 2005). Salvatore juga menunjukkan bahwa dengan menambah jumlah elektroda dari 1 pasang menjadi 10 pasang, diperoleh ketebalan masing-masing elektroda berkurang dari 300 μm menjadi 30 μm , ketebalan pengumpul arus di tengah setiap elektroda juga berkurang dari 100 μm menjadi 10 μm .



Gambar 2.1 Ilustrasi baterai dengan 1 pasang elektroda (kiri) dan 3 pasang elektroda (kanan)

(Sumber: (Salvatore, Bruce, Scrosati, Tarascon, & Schalkwijk, 2005))

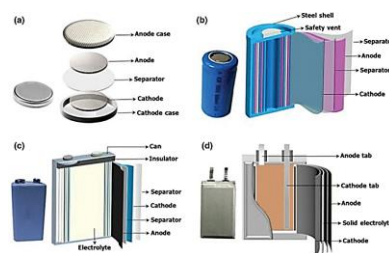
Material yang dipilih sebagai katoda baterai adalah NMC541. Hal ini tentunya tidak terlepas dari hasil hasil penelitian yang telah dilakukan sebelumnya. NMC541 dapat disintesis dengan metode kopresipitasi.

Baterai dengan material katoda NMC532 memiliki kapasitas *discharge* awal sebesar 162,4 mAh.g⁻¹. Pada siklus ke-50 baterai ini memiliki kapasitas discharge sebesar 156,3 mAh.g⁻¹ atau *capacity retention* 96,2% (Guo, 2016) (Yi, 2017).

Pada penelitian ini menggunakan jumlah material yang sama yaitu 50 cm anoda dan 45 cm katoda, akan divariasikan dimensi baterai sehingga berpengaruh pada jarak antara *current collector* positif dan negatif. Saat *charge* maupun *discharge* ion lithium akan berinterkalasi dari anoda ke katoda dan sebaliknya. Semakin jauh jarak antara *current collector* maka akan semakin besar hambatan yang dirasakan sehingga dapat mempengaruhi performa baterai. Sebaliknya jika jarak keduanya dekat maka hambatan yang dilalui lebih kecil. Hal ini akan meningkatkan performa dan efisiensi dari baterai.

2.2 Baterai dan Prinsip Kerjanya

Baterai adalah sebuah sel listrik dimana di dalamnya berlangsung proses elektrokimia yang reversibel (dapat berbalikan) dengan efisiensinya yang tinggi (Asmae Berrada, 2019) (Purwamargapratala, et al., 2023). Setiap sel baterai terdiri dari elektroda positif (katoda), elektroda negatif (anoda), separator dan elektrolit. Ada 4 buah bentuk baterai yang umum digunakan, yaitu baterai koin, baterai silinder, baterai *pouch stacking*, dan baterai *pouch* prismatik.

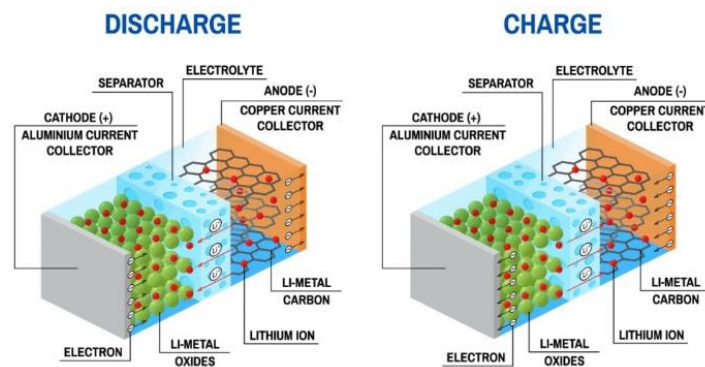


Gambar 2.2 Bentuk dan Komponen Baterai

(Sumber: gesaintech.com)

Pada dasarnya semua memiliki komponen penyusun yang sama, hanya saja beda cara merakit baterainya, sehingga bentuknya berbeda. Komponen utama penyusun baterai adalah *Slurry*. *Slurry* adalah ,bahan aktif

yang dicampur dalam *mixer* raksasa dengan bahan pengikat dan pelarut untuk membentuk cairan yang akan disebut bubur (*Slurry*) (Warner, 2019).



Gambar 2.3 Prinsip kerja baterai lithium ion

(Sumber: electricbee.co)

Selama pelepasan atau ketika digunakan (*Discharge*) ion lithium bergerak dari elektroda negatif (anoda) melalui elektrolit ke elektroda positif (katoda), elektron mengalir dari anoda melalui beban ke katoda dan akan kembali pada saat pengisian (*charge*). Arus pada baterai tercipta dari reaksi kimia antara bahan aktif dan cairan elektrolit (Purwamargapratala, Hardian, Pinem, Kartini, & Zulfa, 2023).

2.3 Baterai Lithium-Ion Sekunder

Baterai lithium-ion sekunder adalah jenis baterai isi ulang yang menggunakan ion lithium sebagai komponen utama elektrokimianya (Purwamargapratala, Sudaryanto, & Akbar., 2020). Ion lithium memiliki ukuran yang cukup kecil sehingga dapat bergerak melalui pemisah (separator) mikro-permeabel antara anoda dan katoda. Ada dua jenis baterai berdasarkan kemampuannya diisi ulang yaitu baterai primer dan sekunder. Baterai lithium dapat dibuat sebagai baterai primer ataupun sekunder. Keduanya memiliki fungsi dan karakter yang berbeda. Sebuah baterai primer memiliki kemampuan pakai satu kali saja, satu kali *discharge*, sementara baterai sekunder memiliki kemampuan *charge/discharge* berulang-ulang. Reaksi kimia dalam baterai sekunder bersifat *reversible* sedangkan pada baterai primer *irreversible*. Meski demikian keunggulan

utama dari baterai primer adalah kapasitasnya yang jauh lebih tinggi dikarenakan bagian anodanya memakai material lithium metal, dibandingkan baterai lithium sekunder yang 'lithium'-nya terkandung dalam senyawa insersi (*insertion compound*). Namun keunggulan baterai sekunder yang mampu diisi ulang ini lebih banyak aplikasinya dalam pemakaian hampir semua perangkat elektronik portabel. Sedangkan baterai lithium primer spesial yang memiliki densitas energi tinggi lebih banyak diaplikasikan untuk tujuan khusus, seperti dalam militer yang digunakan sebagai sumber energi dala berbagai teknologi balistik.

Baterai Lithium-ion dengan ukuran paket yang relatif kecil, mereka mengemas energi yang besar. Baterai ini termasuk jenis baterai sekunder, yaitu baterai sekunder adalah baterai yang dapat diisi ulang sehingga dapat digunakan kembali dan memiliki siklus hidup yang panjang (Asmae Berrada, 2019) (Purwamargapratala, et al., 2023). Baterai lithium ini sedang dikembangkan secara luas untuk perangkat elektronik dan kendaraan listrik (Benjamin Schumma, 2023) (Lvwei Huang, 2019). Kelebihan yang dimiliki baterai li-ion adalah dimensi yang kecil, kemampuan penyimpanan daya yang lebih baik. (Tianmei Chen, 2020). Baterai jenis ini juga memiliki kekurangan, yaitu temperatur yang tinggi mempercepat baterai lithium ion untuk terdegradasi (Yongquan Sun, 2021).

2.4 Manufaktur Baterai

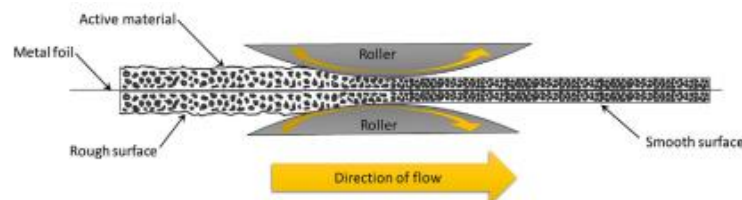
Tahap pertama dalam pembuatan baterai adalah dengan mencampur (*mixing*) material aktif yang di perlukan dalam suatu mesin pencampur dengan menambahkan cairan untuk membentuk sesuatu yang disebut "*Liquid-slurry*". Komposisinya terdiri dari material aktif anoda/katoda, cairan yang berdasarkan *N-Methyl Pyrrolidone* (NMP), satu atau lebih karbon konduktif seperti karbon hitam, bahan perekat berdasarkan *polyvinylidene flouride* (PVDF) yang berguna untuk menggabungkan semuanya menjadi satu (Warner, 2019).



Gambar 2.4 Mesin *mixing*

(Sumber: Alibaba.com)

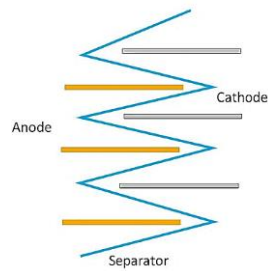
Langkah berikutnya pelapisan, Proses ini membuat *slurry* melapisi aluminium *foil* dengan ketebalan yang terkontrol, setelah itu aluminium yang sudah dilapisi akan dikeringkan. Setelah kering lembaran yang terlalu lebar akan di potong dengan mesin *slitting* dengan lebar yang kita inginkan, setelah itu masuk ketahap penekanan (*pressing/calendering*). Proses kalendering bertujuan meningkatkan kepadatan energi elektroda dan meningkatkan konduktivitas elektrik dengan parameter tekanan dan temperatur kalendering (Emiliano N. Primo, 2021) .



Gambar 2.5 Proses Kalendering

(Sumber: (Warner, 2019)

Setelah itu lembaran bisa digulung untuk membentuk baterai silinder ataupun baterai *pouch* prismatic. Baterai *pouch stacking* memerlukan proses pemotongan lebih dulu sesuai cetakan. Kemudian baterai bisa di rakit dan dimasukkan kedalam *glove box* untuk dilakukan pengisian elektrolit. Setelah itu baterai harus didiamkan selama satu hari agar cairan elektrolit yang dimasukkan dapat membasahi seluruh komponen baterai, proses tersebut disebut proses *aging*.



Gambar 2.6 Menyusun baterai *pouch stacking* dengan *Z-Fold Separator*

(Sumber: (Warner, 2019))

Berikutnya gulungan akan di masukan ke dalam bungkusnya (*case*), bisa berbentuk silinder, kantong maupun prismatic. Wadah sel kantong selanjutnya di *vacuum* untuk memaksa elektrolit meresap melalui lapisan senyawa yang ditumpuk atau dilipat dengan keempat tepi ditutup rapat. *Formation* merupakan proses pengisian dan pengosongan awal untuk sel baterai dan sangat mirip untuk sel silinder, *hard-case*, dan kantong. Selama proses *formation*, gas terbentuk dan menumpuk di dalam wadah. Sel kantong bergantung pada ukuran kantong tambahan yang terpasang, yang dirancang untuk menyerap pembentukan gas. Kantong tambahan berisi gas selanjutnya dipotong dan sel kantong disegel kembali (Schröder, Aydemir, & Seliger, 2017).

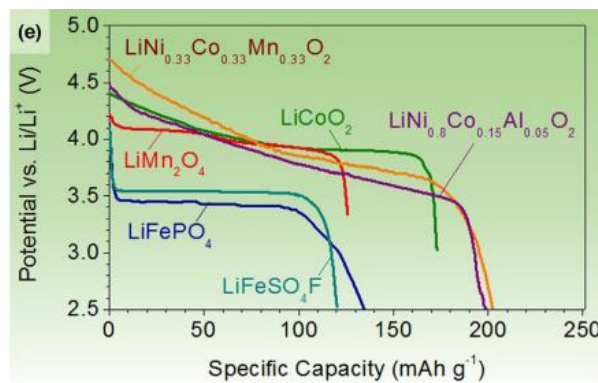
Proses penuaan berlangsung pada suhu berbeda hingga 30 hari dan merupakan langkah proses terakhir dalam pembuatan sel. Selama proses *aging* akan terbentuk lapisan *solid electrolyte interphase (SEI)* dibagian material anoda. Ketika lapisan SEI itu terbentuk akan muncul juga gas yang berasal dari reaksi pembentukan ini. Gas tersebut harus di keluarkan agar tidak menyebabkan masalah keamanan, dan tidak mengurangi umur pakai dari selnya (Warner, 2019). kemudian sel baterai lanjut ke tahap pengujian tegangan untuk memastikan baterai tidak mengalami *short circuit*.

2.5 Material Katoda

Katoda interkalasi adalah jaringan host yang solid, yang dapat menyimpan ion tamu. Ion tamu dapat dimasukkan dan dikeluarkan dari jaringan host secara terbalik. Dalam baterai Li-ion, Li^+ adalah ion tamu dan

senyawa jaringan inangnya adalah logam kalkogenida, oksida logam transisi, dan senyawa polianion. (Naoki Nitta, 2015). LiTiS_2 (LTS) dipelajari secara luas karena kepadatan energi gravimetrinya yang tinggi dikombinasikan dengan siklus hidup yang panjang (1000+ siklus) dan akhirnya dikomersialkan oleh Exxon (Whittingham, 2004).

Namun, sebagian besar penelitian katoda interkalasi saat ini difokuskan pada senyawa oksida logam transisi dan polianion karena tegangan operasinya yang lebih tinggi dan kemampuan penyimpanan energi yang lebih tinggi. Biasanya, katoda interkalasi memiliki kapasitas spesifik 100–200 mAh/g dan tegangan rata-rata 3–5 V.



Gambar 2.7 profil pelepasan katoda-katoda interkalasi (Fisher, 2014) (Adam Sobkowiak, 2013) (Surendra K. Martha, 2011).

2.5.1 LiCoO_2 (LCO)

Pertama kali diperkenalkan oleh Mizushima (K. Mizushima, 1980) adalah bentuk katoda oksida logam transisi berlapis yang pertama dan paling sukses secara komersial. Awalnya dikomersialkan oleh SONY, dan bahan ini masih digunakan di sebagian besar baterai Li-ion komersial. LCO adalah bahan katoda yang sangat menarik karena kapasitas spesifik teoretisnya yang relatif tinggi yaitu 274 mAh.g^{-1} , kapasitas volumetrik teoretis yang tinggi sebesar 1363 mAh.cm^{-3} , *self-discharge* rendah, tegangan debit tinggi, dan performa siklus yang baik (Aurelien Du Pasquier, 2003). Keterbatasan utamanya adalah biaya tinggi, stabilitas termal rendah, dan kapasitas cepat memudar pada laju arus tinggi atau selama siklus dalam. Katoda LCO mahal

karena tingginya biaya Co dan stabilitas termal yang rendah. LCO memiliki stabilitas termal terendah dari semua bahan katoda komersial (Roth, 2012).

2.5.2 LiNiO₂ (LNO)

LNO memiliki struktur kristal yang sama dengan LiCoO₂ dan kapasitas spesifik teori berkisar 275 mAh.g⁻¹. LNO juga lebih tidak stabil secara termal dibandingkan LCO karena Ni³⁺ lebih mudah tereduksi dibandingkan Co³⁺ (Hajime Arai, 1998).

2.5.3 LiMnO₂ (LMO)

Material ini menjanjikan karena Mn jauh lebih murah dan kurang beracun dibandingkan Co atau Ni. LMO berlapis anhidrat dan stoikiometri disiapkan hampir dua dekade lalu. Namun demikian, stabilitas siklus LMO yang buruk (terutama pada suhu tinggi) telah menghambat komersialisasi secara luas.

2.5.4 LiFePO₄ (LFP)

LFP adalah material yang mewakili struktur olivin, yang terkenal dengan stabilitas termal dan kemampuan daya tinggi (Roth, 2012). Namun secara umum, kepadatan rendah elektroda LFP berstruktur nano dan potensial rata-rata yang rendah membatasi kepadatan energi sel LFP.

2.5.5 LiFeSO₄F (LFSF)

LFSF menjadi salah satu bahan katoda yang menarik karena tegangan selnya yang tinggi dan kapasitas spesifik yang berkisar 151 mAh.g⁻¹ (N. Recham, 2009). Untungnya LiFeSO₄F memiliki konduktivitas ionik/elektronik yang lebih baik sehingga tidak terlalu membutuhkan lapisan karbon dan/atau nanopartikel. LiFeSO₄F juga dapat ekonomis karena dapat dipersiapkan dengan sumber daya yang melimpah.

2.5.6 LiNi_xCo_yMn_zO₂ (NCM, aka NMC)

NMC memiliki kapasitas spesifik yang dapat dicapai serupa atau lebih tinggi dibandingkan LCO dan tegangan operasi serupa namun memiliki biaya lebih rendah karena kandungan Co berkurang. LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O₂ adalah bentuk umum NMC dan banyak

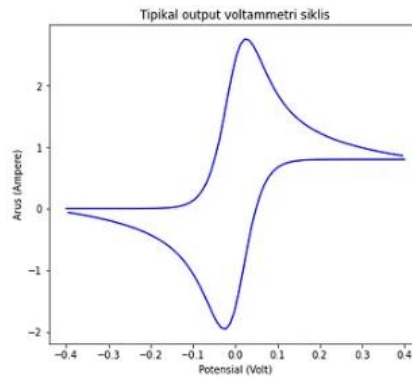
digunakan di pasar baterai. Beberapa upaya baru-baru ini, seperti pembentukan NMC berpori makro, menunjukkan kapasitas spesifik reversibel setinggi 234 mAh g⁻¹ dan kemampuan siklus yang baik bahkan pada temperatur 50°C (K. M. Shaju, 2006).

2.6 Performa Baterai

Performa baterai yang diukur bisa terdiri dari kapasitas hingga kepadatan energi. Kepadatan energi adalah jumlah energi yang tersimpan dalam suatu sistem per liter atau per kilogram. Dibandingkan dengan sel kantong, *case* sel silinder dan sel *hard case* lebih berat. Hal ini menyebabkan berkurangnya kepadatan energi. Selain itu, desain gabungan yang ditumpuk atau dilipat, seperti yang digunakan untuk sel kantong, menunjukkan kepadatan energi volumetrik dan gravimetri yang lebih tinggi, yang mewakili atribut menarik untuk aplikasi otomotif. Karena bentuknya yang bulat, kerapatan pengepakan LIB silinder yang disambung secara elektrik lebih rendah dibandingkan kerapatan pengepakan LIB prismatic (Schröder, Aydemir, & Seliger, 2017). Ada beberapa pengujian yang bisa dilakukan untuk mengetahui performa baterai. Baterai yang dihasilkan dengan material katoda NMC541 diuji menggunakan beberapa alat uji yang ada di Pusat Riset Fisika (PRF-BRIN) sebagai berikut:

2.6.1 *Cyclic Voltammetry* (CV)

Pengujian CV dilakukan untuk mengonfirmasi puncak reduksi atau oksidasi. Voltmeter siklik adalah teknik elektrokimia untuk mengukur respons arus larutan redoks dengan memindai bolak-balik dengan potensial linier. Metode ini dapat diterapkan untuk memperoleh informasi tentang termodinamika proses redoks, tingkat energi analit, dan kinetika reaksi transfer elektron.

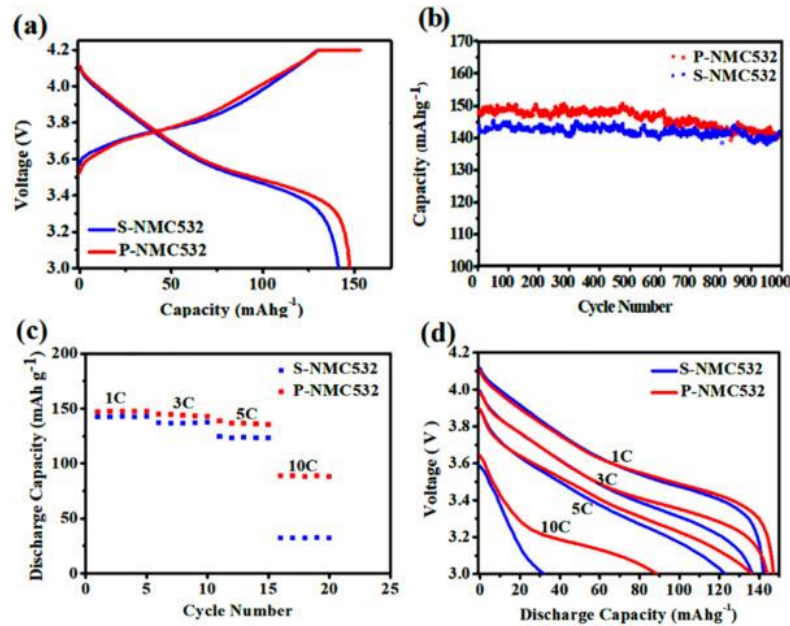


Gambar 2.8 Contoh Grafik Hasil CV
(Sumber: van-plaosan.medium.com)

Potensiometer digunakan untuk menyapu potensial linier antara elektroda kerja dan elektroda referensi hingga tercapai batas yang telah ditentukan. Pada titik balik, energi potensial disapu ke arah yang berlawanan. Proses ini diulangi beberapa kali selama pemindaian dan pengukuran perubahan arus antara elektroda kerja dan elektroda referensi. Seseorang memperoleh grafik karakteristik berbentuk bebek yang dikenal sebagai voltmeter siklik.

2.6.2 Charge-Discharge (CD)

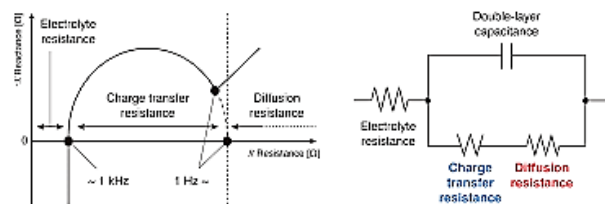
Pengujian CD dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui kapasitas spesifik baterai pada saat proses *charge* maupun *discharge*. Selain itu juga bisa untuk mengetahui kemampuan siklus baterai dan variasi arus *charge-discharge* (*C-Rate*).



Gambar 2.9 Contoh hasil CD (a) Kurva CD muatan awal dalam sel penuh pada 1C; (b) siklus hidup kapasitas CD dalam sel penuh pada 25 °C; (c) kapasitas pelepasan laju dan (d) kurva pelepasan muatan (Xiaopei Zhu, 2022).

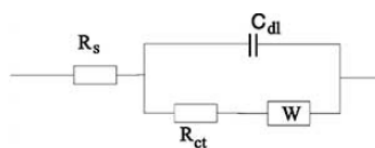
2.6.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Pengujian EIS dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui nilai R_s dan R_{ct} dari baterai yang ada. Impedansi elektrokimia biasanya diukur dengan menerapkan potensial AC ke sel elektrokimia dan kemudian mengukur arus yang melalui sel.



Gambar 2.10 Contoh Plot Nyquist (EIS)

(Sumber:gamry.com)

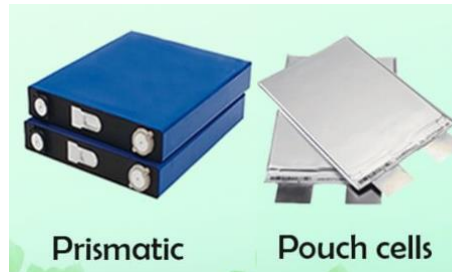


Gambar 2.11 Equivalent Circuit and Charge-Transfer Control

(Sumber:gamry.com)

2.7 Baterai Kantung (*Pouch Stacking* dan *Prismatic*)

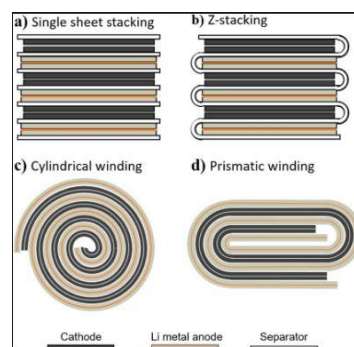
Baterai kantung atau *pouch* dibagi menjadi 2 berdasarkan susunannya, yaitu baterai *pouch stacking* dan baterai *pouch prismatic*.



Gambar 2.12 Baterai *pouch stacking* dan *prismatic*
(Sumber:takomabattery.com)

Meskipun kedua jenis sel ini memiliki banyak kesamaan, keduanya juga memiliki ciri-ciri berbeda yang membedakannya. Setiap bentuk memiliki kekurangan dan kelebihan masing-masing.

Baterai lithium-ion prismatic adalah baterai dengan sel prismatic atau tumpukan sel prismatic. Sel prismatic adalah sel yang selnya dibungkus dalam selubung yang terbuat dari baja atau aluminium. Baterai lithium-ion prismatic menawarkan stabilitas lebih dibandingkan jenis baterai lainnya. Baterai lithium-ion kantong memiliki plastik aluminium yang menutupi lithium-ion cair atau agak padat. Baterai litium kantong menggunakan sel kantong yang menggunakan tab foil konduktif, bukan silinder logam sebagai pemegang elektroda. Sel kantong tidak memiliki bentuk atau ukuran standar. Oleh karena itu, setiap produsen sel kantong dapat mendesainnya sendiri sesuai kebutuhan.



Gambar 2.13 Jenis-Jenis Gulungan Elektroda baterai
(Sumber:researchgate.com)

2.7.1 Perbedaan Sel Prismatik vs sel *pouch stacking*

Secara bentuk sel prismatik dan kantong berbentuk persegi panjang. Namun bentuk pouchnya lebih fleksibel dan dapat disesuaikan dengan kebutuhan pengaplikasiannya. Sel prismatik menggunakan penutup aluminium atau baja yang dikeraskan, sedangkan sel kantong menggunakan tab foil konduktif (penutup aluminium foil berlapis polimer). Penutup sel kantong membuatnya fleksibel. Secara ukuran Sel prismatik mungkin berukuran sedikit lebih besar. Namun, karena desainnya tunduk pada persyaratan pabrikan, keduanya dapat dibuat lebih besar atau lebih kecil tergantung kebutuhan. Secara kapasitas sel Karena fleksibilitas desainnya, kapasitas sel kantong dapat ditingkatkan. Namun, sel prismatik memiliki kapasitas lebih besar karena dapat ditumpuk dalam wadah kaku lebih baik daripada sel dalam kantong. Dari segi ketahanan, sel kantong lebih rentan rusak akibat suhu dan kelembapan yang tinggi. Hal ini dapat berdampak negatif terhadap *life time* dari baterai. Dalam hal ini, sel prismatik lebih baik daripada sel kantong. Namun, jika kondisi baterai juga buruk, kemungkinan baterai kantong meledak dan terbakar akan jauh lebih kecil dibandingkan baterai persegi, dan hanya akan tampak menggelembung. Harga baterai sampai batas tertentu bergantung pada standarisasi produksi dan pengaruh faktor-faktor seperti bahan baku baterai. Namun produksi sel kantong lebih mahal dibandingkan sel prismatik karena volume dan biaya bahannya. Selain itu, proses produksi sel kantong lebih rumit dibandingkan dengan sel prismatik. Secara umum, sel kantong lebih mahal.

2.7.2 Penerapan sel prismatik vs sel *pouch stacking*

Sel kantong, karena ringan, andal, fleksibel, dan ukurannya yang kecil, lebih disukai untuk perangkat seperti ponsel pintar, drone, dan laptop ultra tipis. Sel ini juga lebih aman dibandingkan sel prismatik karena kecil kemungkinannya untuk meledak. Sebaliknya, sel prismatik lebih baik untuk ESS (*energy storage system*) dan mobil listrik. Meskipun kinerja sel-sel ini bergantung pada tempat

penggunaannya, sel kantong memiliki kinerja lebih baik per area aplikasi. Sel prismatic lebih rentan terhadap masalah pengelolaan panas. Sel prismatic yang lebih kecil yang digunakan pada ponsel, tablet, dan laptop memiliki kapasitas mulai dari 800 mAh hingga 4000 mAh. Desain sel prismatic yang lebih besar digunakan dalam sistem penyimpanan energi seperti pasokan daya baterai dan *powertrain* listrik untuk kendaraan listrik dan hibrida.

2.7.3 Kelebihan dan kekurangan sel prismatic vs sel *pouch stacking*

Kelebihan sel kantong yaitu: siklus hidupnya panjang. Serangkaian pengujian pada sel-sel ini menemukan bahwa setelah 4000 siklus pengisian daya. Sel kantong lebih aman dibandingkan jenis sel lainnya. Bahkan ketika mereka mempunyai masalah internal dan membengkak, sel-sel kantong dapat mengatasi tekanan tersebut. Kekurangan sel kantong yaitu sel kantong menawarkan ketahanan beban mekanis yang relatif lebih buruk dibandingkan dengan sel silinder. Sel kantong lebih mahal untuk diproduksi dibandingkan sel baterai tradisional. Kelebihan sel prismatic yaitu: Sel prismatic memiliki lebih banyak energi per sel dibandingkan dengan sel silinder. Sel prismatic lebih murah untuk diproduksi dibandingkan dengan sel silinder. Kekurangan sel prismatic yaitu: *packaging* yang berat (baja atau aluminium) dari baterai sel prismatic memiliki efek membatasi kepadatan energi paket baterai.