

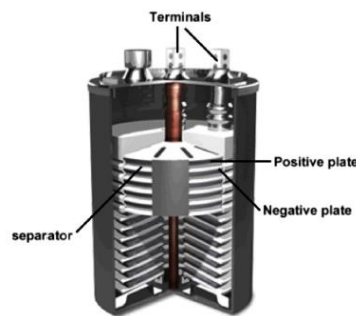
BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Jenis – Jenis Baterai

Baterai dengan sistem penyimpanan energi skala besar memiliki sel elektrokimia. Menurut Poullikas [15], terdapat beberapa jenis baterai dengan karakteristik tertentu yang digunakan untuk penyimpanan energi dengan skala besar yaitu:

2.1.1 Baterai Timbal-Asam (*Lead-acid batteries*)

Baterai timbal-asam pertama kali ditemukan pada tahun 1859 dan merupakan jenis tertua dari baterai yang *rechargeable*. Baterai ini menggunakan larutan elektrolit. Keunggulan dari baterai jenis ini adalah teknologi yang digunakan tidak terlalu rumit dan biaya produksinya cukup rendah. Namun, baterai jenis ini sangat lambat dalam proses pengisian ulangannya, tidak dapat dilakukan isi ulang sepenuhnya dan memiliki siklus *charge/discharge* yang terbatas karena rasio energi/berat dan energi/volume yang dimilikinya rendah [16]. Penggunaan timbal dan asam sulfat juga sangat beracun dan membahayakan lingkungan. Gambar 2.1 menunjukkan struktur baterai timbal-asam.

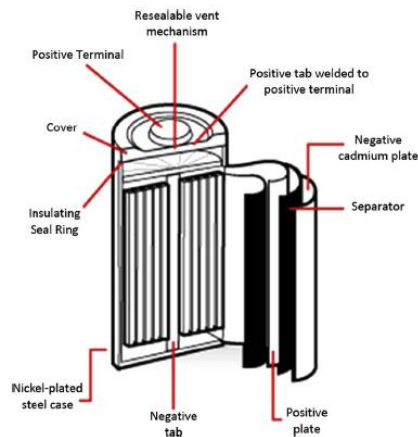


Gambar 2.1 Struktur baterai timbal-asam [15]

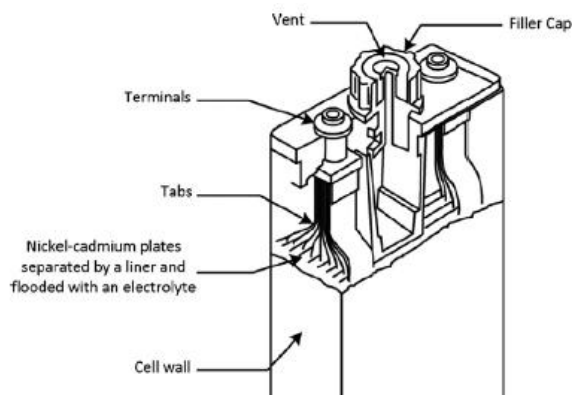
Sifat kimia dari baterai timbal-asam dapat dimodifikasi untuk aplikasi jaringan penyimpanan yang lebih stabil dengan melakukan modifikasi struktur elektroda. Elektroda timbal-karbon dirancang untuk kombinasi densitas energi dengan daya spesifik yang dihasilkan melalui proses *charging* dan *discharging* lapisan ganda elektrokimia. Penelitian elektroda timbal-karbon difokuskan untuk memperpanjang siklus penggunaan dan daya spesifiknya [17]. Karbon ditambahkan pada elektroda negatif karena dapat meningkatkan daya spesifik dan mengurangi adanya sulfasi selama siklus pengisian ulang tanpa mengubah reaksi transfer muatan alami yang dimiliki baterai [16].

2.1.2 Baterai Nikel-Kadmium (*Ni-Cd Batteries*)

Baterai nikel-cadmium dibuat dengan menggunakan material aktif berupa nikel hidroksida pada elektroda positif dan komposit logam cadmium pada elektroda negatif [18]. Kedua elektroda ini dipisahkan oleh sebuah devider nilon. Kalium hidroksida digunakan sebagai elektrolit sehingga tidak ada perubahan yang signifikan selama penggunaan. Selama proses *discharge* nikel hidroksida dikombinasikan dengan air dan menghasilkan nikel hidroksida dan ion hidroksida, sedangkan kadmium hidroksida dihasilkan pada bagian elektroda negative [19]. Proses pengisian daya dapat dibalik. Namun, selama pengisian dapat dihasilkan oksigen pada elektroda positif dan hidrogen pada elektroda negatif sehingga diperlukan ventilasi dan tambahan air meskipun tidak sebanyak baterai timbal-asam.



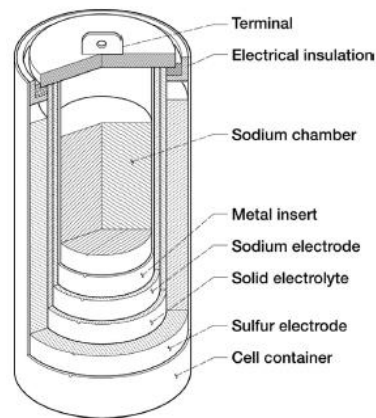
Gambar 2.2 Struktur baterai nikel-kadmium jenis tertutup [15]



Gambar 2.3 Struktur baterai nikel-kadmium dengan ventilasi [15]

Terdapat dua jenis baterai nikel-cadmium yaitu jenis tertutup (Gambar 2.2) dan dengan ventilasi (Gambar 2.3). Baterai nikel-kadmium jenis tertutup merupakan jenis yang paling umum digunakan sebagai baterai *rechargeable*. Tidak ada gas yang keluar dari baterai jenis ini, sedangkan pada baterai nikel-kadmium dengan ventilasi terdapat gas yang keluar jika terjadi *overcharging* atau *discharging* cepat. Oksigen dan hidrogen dilepaskan melalui katup bertekanan rendah sehingga baterai jenis ini lebih aman, ringan dan ekonomis daripada jenis baterai nikel-kadmium terbuka [20].

2.1.3 Baterai Natrium-Sulfur (*Sodium-sulfur batteries*)



Gambar 2.4 Struktur baterai natrium-sulfur [15]

Baterai natrium-sulfur adalah teknologi baterai *rechargeable* suhu tinggi yang menggunakan logam natrium dan menawarkan solusi untuk banyak aplikasi utilitas penyimpanan energi listrik skala besar. Aplikasinya termasuk *levelling* muatan, kualitas daya dan pemangkas *peak* serta manajemen energi terbarukan yang terintegrasi. Baterai natrium-sulfur merupakan jenis baterai logam cair yang dibuat dari natrium dan sulfur. Baterai jenis ini memiliki densitas energi yang tinggi, efisiensi *charge/discharge* yang tinggi (57-86%), waktu siklus yang panjang dan dibuat dari material yang tidak terlalu mahal [21]. Namun, suhu operasinya berada pada kisaran 300-350 °C dan memiliki produk *discharge* berupa natrium polisulfida yang secara alami bersifat korosif. Sel baterai lebih cocok digunakan untuk penyimpanan energi skala besar dan aplikasi *non-mobile* [22]. Struktur baterai natrium-sulfur ditunjukkan pada Gambar 2.4.

2.2 Baterai Lithium Ion (*Li-Ion Batteries*)

Dasar dari material katoda aktif adalah masuknya ion lithium pada struktur. Katoda seperti NMC merupakan jaringan penyedia yang dapat memasukkan ion Li. Ion Li ini dapat menyediakan perpindahan *reversible* dari muatan elektrik dengan cara keluar-masuk jaringan [23].

Salah satu tantangan dari struktur katoda sebagai akseptor ion Li adalah kondisi sisi akseptor dari material. Jika jumlah sisi akseptor yang dapat menerima lithium rendah maka jumlah ion yang dapat masuk-keluar jaringan sesuai fungsinya tidak akan lengkap. Selain itu, jika katoda tidak memiliki area permukaan spesifik yang tinggi atau tidak memiliki morfologi yang baik untuk menerima ion Li maka *recovery* Li tidak akan selesai. Kondisi lain yang diperlukan oleh katoda adalah susunan antara katoda dan ion Li, jika katoda dan ion Li tidak homogen saat berikatan pada struktur katoda maka ikatan yang cocok tidak akan terbentuk dan mengakibatkan performa elektrokimia dari baterai akan menurun [24].

Sehingga untuk mengatasi hal ini digunakan penambahan lithium yang dapat meningkatkan kondisi ini dengan cara menciptakan jaringan yang homogen dengan ion lithium. Pada metode ini ion Li yang ada dalam struktur katoda aktif digunakan untuk meningkatkan jumlah ion aktif karena pada proses produksi Li digunakan dalam jumlah yang lebih banyak daripada yang diperlukan dalam stoikiometri demi menjaga adanya ion Li pada semua sisi aktif [25]. Jumlah lithium yang tersedia dapat ditingkatkan selama proses redoks dengan memodifikasi komposisi kimia katoda. Penggunaan *excess lithium* (*Li-excess*) dalam formulasi katoda dapat memastikan bahwa terdapat cukup lithium dalam katoda untuk digunakan selama proses *discharge*. Metode ini dapat membuka jaringan yang tidak teratur dalam Li-

logam transisi sehingga memungkinkan difusi Li yang mudah dalam bahan-bahan ini [26].

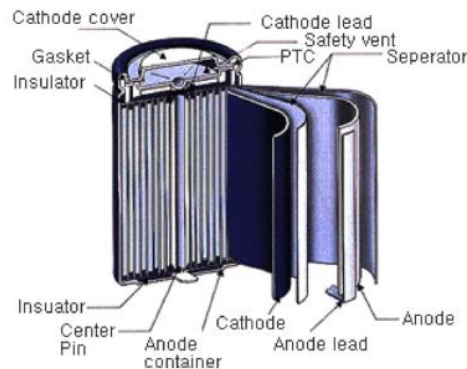
Li adalah logam pertama pada tabel periodik (Li) yang memiliki nomor atom paling rendah sehingga memiliki berat atom yang kecil juga (6,95 g/mol) dan densitas rendah (0,534 g/cm³). Berada pada golongan alkali dan termasuk dalam logam yang paling reaktif [27].

Dari sekian banyak logam yang tersedia untuk bahan kimia baterai, Li dipertimbangkan sebagai bahan yang cukup menjanjikan karena ketersediaannya yang besar, tidak beracun, sangat ringan dan elektropositif. Keuntungan mendasar ini membuat baterai berbasis Li memiliki potensi yang tinggi sebagai penyimpanan energi. Namun, Li sangat reaktif sehingga diperlukan teknologi yang menantang untuk membuat sebuah sel baterai mengandung lithium yang aman. Saat ini, teknologi yang tengah dikembangkan adalah penggunaan material lain yang dapat mendonorkan kandungan ion Li⁺ yang dapat bergerak diantara dua elektroda dalam sebuah reaksi kimia yang *reversible* [28].

Kombinasi antara berat atom yang kecil, potensial reduksi yang rendah dan muatan monovalent yang unik membuat Li sulit ditandingi oleh elemen maupun senyawa lain. Oksidasi dari sebuah satuan berat Li harus diimbangi dengan angka coulomb yang besar sehingga dapat bertranslasi hingga kapasitas gravimetri yang tinggi (3860 mAh/g) dalam terminologi baterai. Namun, kapasitas volumetrinya yang hanya 2061 mAh/L dan terjadi karena densitas rendah kurang disukai. Kapasitas gravimetri Li adalah yang terbesar kedua setelah Be sedangkan kapasitas volumetrinya lebih rendah dari Be, Al, Zn, dan Mg. Li mungkin masih kurang dari Be dalam hal densitas gravimetri dan volumetri namun Be lebih beracun,

kelimpahan rendah dan berpotensi radioaktif sehingga tidak mungkin untuk diaplikasikan pada peralatan yang digunakan sehari-hari [27].

Baterai *lithium-ion* telah memasuki pasar pengguna elektronik *portable* dan telah membuat transisi dalam aplikasi kendaraan elektrik dan *hybrid*. Baterai ini juga memiliki jaringan penyimpanan yang besar. Terdapat tiga jenis baterai *lithium-ion* dalam penggunaan komersial yaitu Co, Mn, dan PO₄. Aplikasinya pada skala utilitas menunjukkan regulasi dan layanan manajemen daya, serta dapat digunakan beberapa menit selama *runtime* [29]. Gambar 2.5 menunjukkan struktur baterai *lithium-ion*



Gambar 2.5 Struktur baterai *lithium-ion* [15]

2.3 Baterai Nikel-Mangan-Kobalt (*Nickel-manganese-cobalt batteries*)

Baterai nikel-mangan-kobalt (NMC) merupakan jenis baterai yang menggunakan logam transisi nikel, mangan, dan kobalt yang saling bersusun sebagai katoda. NMC menunjukkan sebuah siklus penggunaan yang lebih baik, memiliki stabilitas termal yang baik dan energi densitas yang lebih baik pula jika dibandingkan dengan katoda jenis LFP (*lithium-iron-phosphate battery*). Struktur katoda yang berlapis pada NMC menunjukkan sebuah proses interkalasi fasa tunggal. Katoda NMC terdiri atas $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{CO}_z)\text{O}_2$ dimana fraksi molar (x, y, z) merupakan ekuivalen dari stoikiometri material prekursor. Reaksi kimia NMC sama

dengan jenis baterai dengan ion lithium lain dimana prosesnya adalah oksidasi lithium pada anoda dan reduksi pada katoda [30].

2.4 Komponen Baterai *Lithium Ion*

Komponen penyusun sel baterai Li-ion ada empat yang utama yaitu katoda (elektroda positif), anoda (elektroda negatif), elektrolit dan separator. Masing-masing komponen dapat dikembangkan melalui riset material khusus.

2.3.1 Elektroda Positif (Katoda)

Elektroda positif atau katoda merupakan lokasi dimana reaksi setengah sel yaitu reaksi reduksi terjadi selama proses *charge*. Potensi kerja dari sebuah baterai lithium biasanya ditentukan oleh material katoda yang digunakan. Pemilihan material katoda menjadi ‘jantung’ dari sel baterai dan menjadi penelitian terkini untuk menemukan material katoda dengan densitas energi gravimetri dan volumetri yang tinggi dengan biaya yang rendah. Saat mempertimbangkan tentang biaya untuk tiap sel, elektroda positif mengambil peran yang cukup besar dengan oksida lithium-nikel-mangan-kobalt (NMC) yang saat ini banyak digunakan.

Menurut Piatek [31] sejak baterai lithium-ion (LIB) dikomersilkan terdapat beberapa pilihan material untuk elektroda positif sebagai berikut:

a. Oksida Li_xCoO_2

Material ini memiliki struktur ion oksida *cubic closed packed* dan memiliki struktur garam defektif yang disusun berlapis-lapis. Ion Li^+ dan Co^{3+} ada pada sisi octahedral dan membentuk lapisan antara ion oksida. Ion Li^+ dapat keluar atau masuk ke dalam struktur dengan

kapasitas spesifik 140 mAh/g dan beda potensial 4,2 V. Namun biaya untuk kobalt yang tinggi dan masalah keamanan dari penggunaannya membuat material ini tidak banyak digunakan lagi.

b. Oksida logam (Li_xMO_2 , $M = \text{Co, Mn, dan Ni}$)

Diantara keluarga material berlapis ini, oksida berlapis yang kaya akan nikel ($\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$ dan bentuk NMC (contoh: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) (NMC333) menunjukkan kapasitas spesifik yang tinggi yaitu 200mAh/g dengan beda potensial 1,4-2,5 V.

c. Katoda berbasis polianion

Katoda berbasis polianion seperti LiFePO_4 memberikan keuntungan lain melalui voltasi operasi yang lebih tinggi karena adanya peningkatan potensial kisi dan memperbaiki atom oksigen di dalam struktur sehingga stabilitas kimianya lebih baik dari pada katoda NMC dan dapat bertindak sebagai agen pengoksidasi untuk elektrolit organik. Namun, PO_4^{3-} tidak elektroaktif dan mengurangi densitas energi jika dibandingkan dengan jenis oksida. LiFePO_4 memiliki kapasitas spesifik 170 mAh/g dan beda potensial 3,5 V. Jenis polianion lain seperti $\text{Li}_7\text{Mn}(\text{BO}_3)_3$ menunjukkan kapasitas muatan 280 mAh/g dan beda potensial 4,7-1,7 V. LiFeSO_4F menghasilkan 130-150 mAh/g dan 3,9 V.

d. Material dengan struktur spinel

Material dengan struktur spinel seperti $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ memiliki keunggulan ramah lingkungan, kelimpahan elemen dan sebagai

stabilitas termal pada keadaan *charge* yang tinggi. LiMn_2O_4 memiliki kapasitas praktis 120 mAh/g dan tegangan 4,0-4,1 V.

2.3.2 Elektroda Negatif (Anoda)

Elektroda negatif atau anoda merupakan merupakan lokasi dimana reaksi setengah sel yaitu reaksi oksidasi terjadi selama proses *charge*. Penelitian mengenai material anoda difokuskan pada pencarian material dengan kapasitas spesifik yang tinggi dan karakteristik siklus pemakaian yang baik. Parameter lainnya yaitu biaya yang rendah, ramah lingkungan dan densitas energi yang tinggi. Potensial kerja dari material anoda harus mendekati potensial elektroda referensi (Li^+/Li). Tabel 2.1 berikut menunjukkan data material katoda dan anoda yang saat ini telah diteliti dan digunakan dalam beberapa aplikasi [31].

Tabel 2. 1 Data material katoda dan anoda yang saat ini telah diteliti dan digunakan dalam beberapa aplikasi [31]

Katoda			Anoda		
Material	Kapasitas Spesifik (mAh/g)	Beda Potensial (V)	Material	Kapasitas Spesifik (mAh/g)	Beda Potensial (V)
LiCoO_2	140	3,8-3,9	LiC_6	375	0,05-0,5
$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$	160-210	3,8-3,9	$\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$	175	1,55
LiM_2O_4 (spinel)	120-148	4,1-4,8	LiAl	790	0,3
LiFePO_4	160-170	3,4-3,5	$\text{Li}_{21}\text{Si}_5$	4008	0,05-0,5

2.3.3 Elektrolit

Ion Li^+ mengalir bolak-balik antara elektroda positif dan negatif melalui media untuk transfer ion selama baterai beroperasi. Media ini disebut elektrolit dan elektrolit konvensional untuk LIB mengandung garam Li, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , dan LiCF_3SO_3 yang terlarut dalam pelarut organik non-akuos seperti EC, DMC, propilen karbonat dan 1,3-dioksolen. Baterai berdasarkan jenis elektrolit yang digunakan dapat dibedakan menjadi sel basah (baterai basah) dan sel kering (baterai kering). Sel basah memiliki ciri-ciri yaitu elektrolitnya berbentuk cair, kapasitas besar dan bentuk fisik yang besar. Sedangkan, sel kering memiliki ciri-ciri elektrolit yang digunakan berbentuk pasta dan fisiknya yang lebih kecil dibanding sel basah [32].

Penelitian untuk elektrolit berfokus pada pengembangan elektrolit yang lebih aman, murah dan ramah lingkungan. Beberapa parameter lain untuk elektrolit adalah dapat beroperasi di bawah kondisi konduktivitas elektronik 10^{-10} S/cm, tinggi konduktivitas ionik (dalam rentang 10^{-3} S/cm), stabilitas termal yang baik, dan biaya sintesis yang rendah.

2.3.4 Separator

Separator merupakan material yang diletakkan antara anoda dan katoda dengan tujuan mencegah terjadinya gesekan antara dua elektroda tersebut yang jika terjadi akan menimbulkan arus pendek. Material yang dijadikan sebagai separator harus bisa dilalui oleh ion Li. Separator juga penting dalam proses penghasil energi listrik, proses *charge* dan keamanan baterai Li-ion. Karakteristik lain untuk material separator adalah bersifat

insulasi, hambatan listrik kecil, memiliki stabilitas mekanik yang baik, tidak mudah terdegradasi oleh elektrolit, dan ketebalan yang sama pada permukaan [32].

2.5 Prinsip Kerja Baterai Lithium

Baterai Lithium-ion (LIB) memiliki dua material elektroda dimana ion Li^+ dapat dimasukkan atau mengalir bolak-balik di dalam lapisan-lapisannya. Reaksi elektrokimia terjadi dengan cara material elektroda positif mengalami oksidasi (contoh: Li_xMO_2) dan litiasi terjadi pada material elektroda negatif (contoh: grafit) selama proses *charge*. Proses *discharge* terjadi saat ion Li^+ diekstrak dari elektroda negatif dan dimasukkan kembali ke elektroda positif.

Pelarut untuk garam Li (contoh: LiPF_6) adalah pelarut organik seperti etilen karbonat atau campuran dimetil karbonat [31]. Prinsip kerja baterai lithium-ion secara umum ditunjukkan pada Gambar 2.6. Reaksi redoks yang terjadi pada baterai lithium-ion yang disintesis sebagai berikut.

- Reaksi setengah sel pada katoda [32]

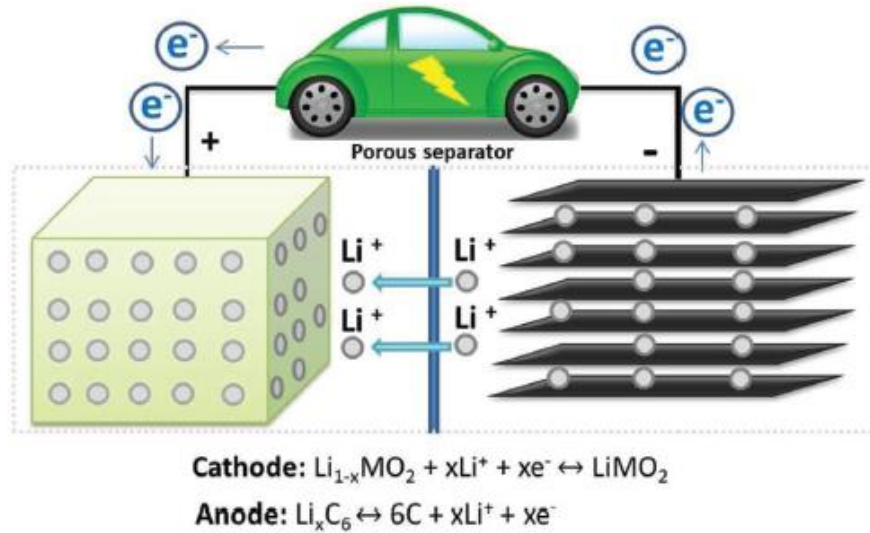


- Reaksi setengah sel pada anoda [32]



Secara umum penggunaan LIB memiliki keuntungan densitas energi yang tinggi, siklus hidup yang panjang, tidak ada pengaruh memori, dan laju *self-discharge* yang rendah jika dibandingkan dengan baterai sekunder konvensional. Penggunaan elektrolit juga dapat diminimalisasi karena organis elektrolit yang

digunakan tidak secara langsung dikonsumsi selama reaksi elektrokimia. Hal ini memungkinkan desain baterai yang lebih kompak untuk penggunaan praktis.



Gambar 2.6 Skema kerja dan prinsip operasi baterai -ion (Afyon, 2020)

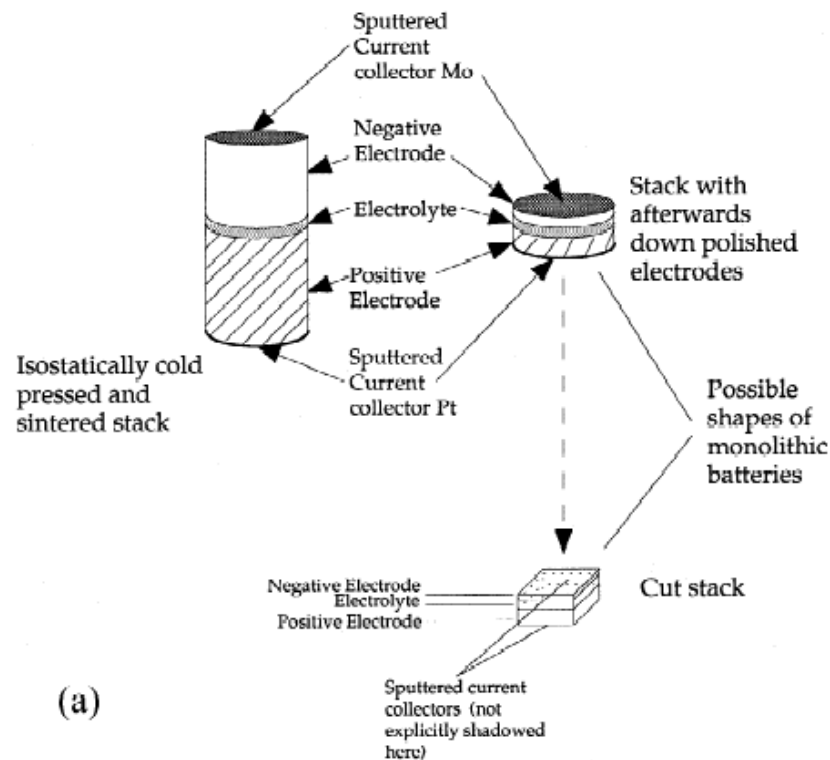


Gambar 2.7 Proses manufaktur LIB (Liu, et al., 2021)

Gambar 2.7 menunjukkan proses manufaktur dari LIB yang terdiri atas tiga bagian yang utama yaitu preparasi elektroda, penggabungan sel dan aktivasi elektrokimia baterai. Pertama, material aktif, aditif konduktif, dan *binder* dicampur untuk membentuk sebuah *slurry* yang seragam dengan pelarut. Pada katoda, N-

metilpirolidon (NMP) digunakan untuk melarutkan binder polivinilidin fluoride (PVDF), dan pada anoda binder karet stiren-butadiena (SBR) dilarutkan dalam air dengan selulosa karboksimetil (CMC). *Slurry* kemudian dipompakan dalam sebuah slot pewarna dan dilakukan *coating* pada kedua bagian pengumpul arus (*Al foil* pada katoda dan *Cu foil* pada anoda) kemudian dikirim menuju peralatan pengering untuk menguapkan pelarut. Pelarut organik yang umum seperti NMP untuk *slurry* katoda merupakan bahan yang beracun dan memiliki peraturan emisi yang ketat sehingga proses *recovery* pelarut sangat penting untuk produksi katoda selama pengeringan dan proses *recovery* NMP ini dapat digunakan lagi untuk manufaktur dengan 20%-30% *loss* [35]. Pada *slurry* anoda yang berbasis air, uap yang tidak berbahaya dapat langsung dilepas ke lingkungan. Proses *calendering* yang dilakukan dapat membantu untuk penambahan properti fisikal pada elektroda seperti ikatan, konduktivitas, densitas, porositas, dll. Setelah semua proses ini, elektroda yang sudah jadi dicetak sesuai dimensi yang cocok dengan *design* sel. Elektroda kemudian dikirim menuju oven vakum untuk menghilangkan air yang tersisa. Tingkat kelembaban elektroda akan diperiksa setelah pengeringan untuk memastikan bahwa sisi reaksi dan korosi dalam sel berada pada kondisi yang minimal. Elektroda yang sudah siap kemudian dikirim pada ruang pengering dengan separator kering untuk produksi sel. Elektroda dan separator disusun lapisan demi lapisan untuk membentuk struktur internal dari sel. Tab aluminium dan tembaga dilas masing-masing pada katoda dan kolektor arus anoda. Metode pengelasan yang paling umum adalah pengelasan ultrasonik, dan beberapa produsen dapat memilih resistensi pengelasan untuk desain sel mereka [4].

Baterai biasanya disusun menggunakan konsep monolitik (Gambar 2.8) yaitu sebuah model yang disusun secara kompak dan dapat terintegrasi melalui integrasi hibrid [36]. Susunan sel kemudian ditransfer ke selungkup yang dirancang, yang tidak memiliki standar yang konsisten saat ini. Setiap produsen memiliki preferensi mereka tergantung pada tujuan sel-sel. Penutup diisi dengan elektrolit sebelum penyegelan akhir dan menyelesaikan produksi sel [4].



Gambar 2.8 Skema susunan sel monolitik [36]

2.6 Metode Sintesis Katoda

Oksida lithium nikel-mangan-kobalt (NMC) merupakan salah satu katoda yang digunakan dalam baterai yang saat ini masih mendominasi pasar baterai untuk kendaraan elektrik dengan peningkatan permintaan pasar hingga 96% pada tahun 2019. Ada beberapa jenis katoda NMC yang saat ini telah dikomersilkan salah satunya adalah $\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,1}$ (NMC-721) [37]. Sintesis katoda NMC juga dapat

dilakukan melalui beberapa metode seperti *Self-ignition Combustion* (SIC), sol-gel, *solid-state*, hidrotermal dan ko-presipitasi.

2.5.1 *Self-ignition Combustion* (SIC)

Pada metode *self-ignition combustion* prekursor LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, dan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ berperan sebagai oksidan dan sukrosa sebagai bahan bakar. Dalam sintesis jenis ini, prekursor dilarutkan dalam air distilat dan diikuti dengan penambahan sukrosa dan diaduk secara kontinyu selama 6 jam. Kemudian air yang ada dalam campuran diuapkan dengan memanaskan campuran sehingga diperoleh material berbentuk *slurry*. Pemanasan dilanjutkan pada suhu $320\text{ }^\circ\text{C}$ yang akan memberikan sebuah *self-ignition* pada reaktan sehingga dapat menghasilkan material komposit amorf. Material ini kemudian ditumbuk halus dan dipanaskan pada suhu $500\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam dengan atmosfer udara. Kemudian, ditumbuk lagi untuk menghasilkan bubuk halus dan dipanaskan sekali lagi pada suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ hingga menghasilkan material terkristalisasi mikrometris [38].

2.5.2 Metode Sol-Gel

Dalam metode sol-gel *raw material* dengan fasa liquid didispersikan dalam sebuah pelarut untuk membentuk sol dengan viskositas yang rendah, sehingga prekursor dapat terdistribusi secara searagam dalam tingkat molekuler dengan waktu yang cukup singkat. Metode sol-gel hanya memerlukan suhu yang rendah dan lebih mudah untuk melakukan control jika dibandingkan dengan metode *solid-phase*. Selain itu partikel reaksi secara umum memiliki keseragaman dan kemurnian yang cukup tinggi [39].

2.5.3 Solid-state

Reaksi *solid-state* adalah metode sintesis yang umum untuk mendapatkan material polikristalin dari *reagent* padat. Dalam reaksi ini biasanya digunakan suhu yang sangat tinggi. Faktor yang dapat mempengaruhi reaksi *solid-state* adalah karakteristik morfologi dan kimia dari reagen termasuk reaktivitas, area permukaan dan muatan energi bebas. Faktor kondisi reaksi seperti suhu tekanan dan reaksi lingkungan juga dapat menjadi sebuah pengaruh. Keuntungan dari reaksi *solid-state* adalah sederhana dan dapat diaplikasikan pada produksi skala besar.

Metode reaksi *solid-state* ini dapat digunakan secara luas untuk menghasilkan material katoda polikristalin dengan *throughput* yang tinggi dan secara terus menerus. Lubang dan pori katoda dapat dengan mudah disintesis dengan jalur difusi Li yang pendek sehingga lajunya lebih cepat dan stabilitas siklus yang lebih tahan lama. Namun, metode ini tidak bisa mengontrol ukuran dan bentuk material produk akhir dan juga sulit untuk memperoleh material dengan morfologi terkontrol karena material reagen awal berwujud padatan dan tidak selalu tercampur dengan sempurna.

2.5.4 Metode Hidrotermal

Metode hidrotermal adalah sebuah metode yang dilakukan dengan menggunakan kelarutan prekursor dalam sebuah pelarut berupa air pada suhu dan tekanan yang tinggi sesuai dengan kristalisasi struktu nano dari pelarut. Pada suhu yang ditingkatkan, kelarutan dan reaktivitas dari prekursor dalam

pelarut dan transformasinya menjadi struktur nano bergantung pada parameter sintesis seperti suhu, tekanan, waktu, dan kondisi alami pelarut. Sehingga dengan menggunakan metode ini dapat dilakukan pengaturan parameter agar laju nukleasi tinggi dan distribusi ukuran baik. Selain itu, metode ini memungkinkan dalam pengaturan ukuran, kristalinitas dan distribusi bentuk katoda oksida logam [40].

Metode sintesis hidrotermal ini cukup sederhana dan murah untuk dilakukan dan dapat menghasilkan *yield* yang tinggi dan ukuran partikel yang lebih kecil dari 20 nm. Peningkatan performa material katoda juga dapat terjadi karena adanya pengurangan jalur difusi Li dan transfer electron yang lebih baik dalam struktur material. Metode sintesis hidrotermal dengan etanol atau etilen glikol juga dapat membantu mengurangi ukuran partikel. Namun, metode ini juga memiliki kekurangan yaitu control ukuran dan bentuk struktur final sulit untuk dilakukan karena banyaknya variable yang terlibat dalam prosesnya seperti jenis rasio volume dan konsentrasi, sumber prekursor dan sekuen campuran, waktu prosesm tekanan, dan suhu pengeringan.

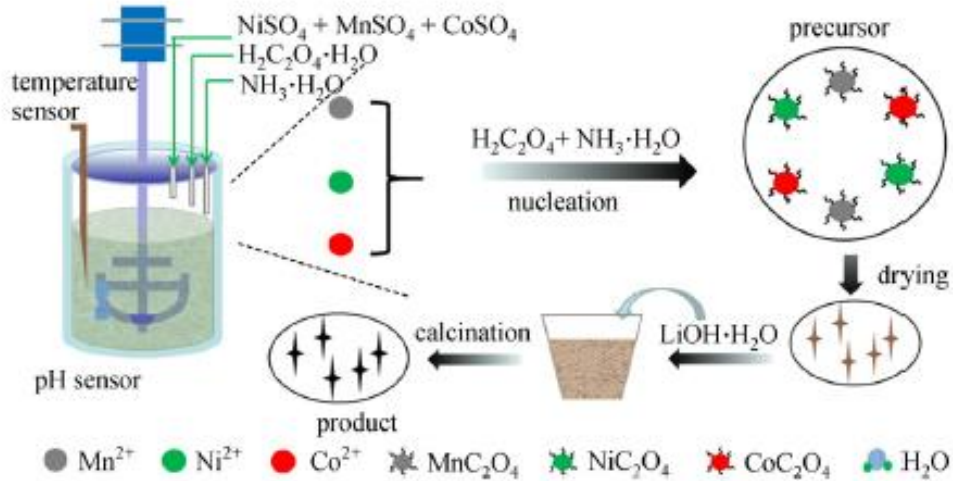
2.5.5 Metode Ko-Presipitasi

Metode ko-presipitasi dapat dibagi menjadi tiga kategori yaitu ko-presipitasi hidroksida, ko-presipitasi karbonat, dan ko-presipitasi oksalat. Ko-presipitasi hidroksida merupakan metode yang paling ekonomis untuk menghasilkan partikel dengan densitas yang tinggi namun membutuhkan kondisi atmosfer inert dan dapat membentuk struktur yang tidak seragam dan

pengotor dalam kristal yang dihasilkan [41]. Sedangkan, ko-presipitasi karbonat dapat dilakukan pada atmosfer terbuka karena sebagian besar kation logam transisi termasuk Mn berada pada keadaan oksidasi divalen karena adanya fiksasi dari gugus anion CO_3^{2-} . Kekurangan dari metode ko-presipitasi karbonat ini adalah peningkatan porositas partikel sekunder yang menjadikan lebih rentan terhadap fraktur selama proses kalendering dan adanya perbedaan komposisi antara rasio logam transisi yang diinginkan dan material umpan karena adanya perbedaan kelarutan [11][42].

Metode ko-presipitasi oksalat pada dasarnya memiliki kelebihan yang sama dengan dua metode ko-presipitasi sebelumnya. Namun, ko-presipitasi oksalat lebih murah secara signifikan dan lebih ramah lingkungan sehingga efektif untuk aplikasi industri. Metode ko-presipitasi oksalat menggunakan prekursor berupa asam oksalat yang dapat menghasilkan radikal $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ yang dapat mendekomposisi radikal karbonat. Selain itu metode ini dapat dilakukan dan dikalsinasi pada suhu yang relatif rendah dibandingkan metode sintesis konvensional lain untuk memperoleh material yang diinginkan. Metode ko-presipitasi oksalat ini dapat menghasilkan efisiensi sintesis yang tinggi (efisiensi untuk membentuk material katoda dari prekursor), rasio atom yang dapat dengan mudah dikontrol dan menghasilkan gas yang tidak beracun selama proses sintesis. Hal yang paling penting dari metode ko-presipitasi oksalat ini adalah dapat menghasilkan material NMC dengan performa elektrokimia yang sangat baik yaitu dengan kapasitas spesifik maksimal 206,9 mAh/g pada laju 0,05 C dan retensi dengan kapasitas

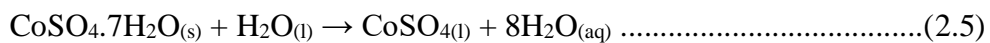
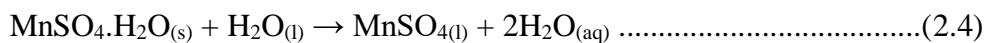
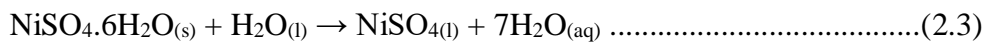
83,22% setelah 100 siklus [9]. Skema rute sintesis material katoda NMC melalui metode ko-presipitasi oksalat ditunjukkan dalam Gambar 2.8 berikut.



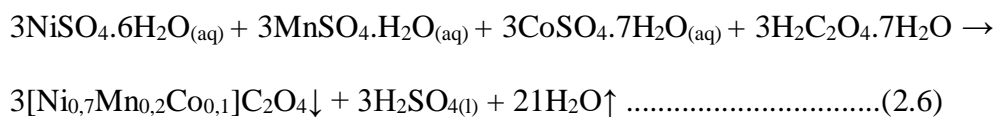
Gambar 2.9 Rute reaksi ko-presipitasi oksalat

Reaksi yang terjadi dalam metode ko-presipitasi oksalat adalah sebagai berikut:

- A. Reaksi pada tahap preparasi larutan prekursor Ni/Mn/Co dengan rasio stoikiometri 0,7:0,2:0,1 [43]



- B. Reaksi pembentukan kompleks dan dehidrasi dengan asam oksalat [45]



- C. Reaksi dekomposisi $[\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,1}]\text{C}_2\text{O}_4$ anhidrat [45]



Metode ko-presipitasi kimia dapat dilakukan dengan kinetika nukleasi dan pertumbuhan dalam larutan homogen. Pemahaman akan

supersaturasi, nukleasi, dan pertumbuhan-pasca-pertumbuhan (*Oswald ripening*) sangat penting untuk melakukan sintesis dengan menggunakan metode ini. Beberapa faktor yang harus diperhatikan adalah suhu, tekanan, konsentrasi pH, kecepatan pengadukan, waktu reaksi, sifat alami prekursor, adanya surfaktan atau adanya inhibitor lain yang juga tumbuh memainkan peranan penting dalam hal kontrol ukuran, bentuk, dan distribusi ukuran pada produk akhir, metode ko-presipitasi ini adalah salah satu metode kimia basah yang umum untuk mensintesis material katoda [40]. Perubahan pH memberikan pengaruh yang cukup signifikan dalam hal kimiawi dan kompleks dari spesi yang berbeda yang terbentuk dalam larutan. Kenaikan pH dapat menyebabkan penurunan ukuran partikel sekunder dari material NMC karena adanya supersaturasi yang tinggi dan kecepatan presipitasi yang tinggi [44]. Agen pengkhat juga berpengaruh karena agen pengkhat seperti NH_4OH selama presipitasi dapat meningkatkan kepadatan densitas material tanpa menurunkan kapasitas spesifik. Kecepatan pengadukan juga merupakan faktor penting dalam penentuan morfologi partikel sekunder. Peningkatan kecepatan pengadukan partikel sekunder semakin membentuk *spherical* sedangkan partikel primer yang berbentuk kubus semakin memadat dan densitas juga meningkat [46]. Waktu pengadukan juga berpengaruh terhadap morfologi dan ukuran kristal yang dihasilkan. Partikel sferikal terbentuk selama waktu pengadukan 4 jam hingga 12 jam sedangkan partikel sferikal yang lebih besar dan dengan distribusi ukuran partikel yang lebih luas ditemukan pada waktu pengadukan 24 jam. Beberapa partikel yang retak juga ditemukan pada variasi waktu pengadukan yang lebih lama ini. Hal ini

mengindikasikan bahwa semakin lama waktu pengadukan dapat menyebabkan beberapa partikel menjadi rusak yang akan bertumpuk pada partikel sferikal yang lain dan membentuk partikel sekunder yang tidak sferis. Berdasarkan teori pematangan dan agregasi kristal *Oswald* partikel sekunder terbentuk dari aglomerasi partikel primer yang difasilitasi oleh agitasi selama proses ko-presipitasi [48][11].