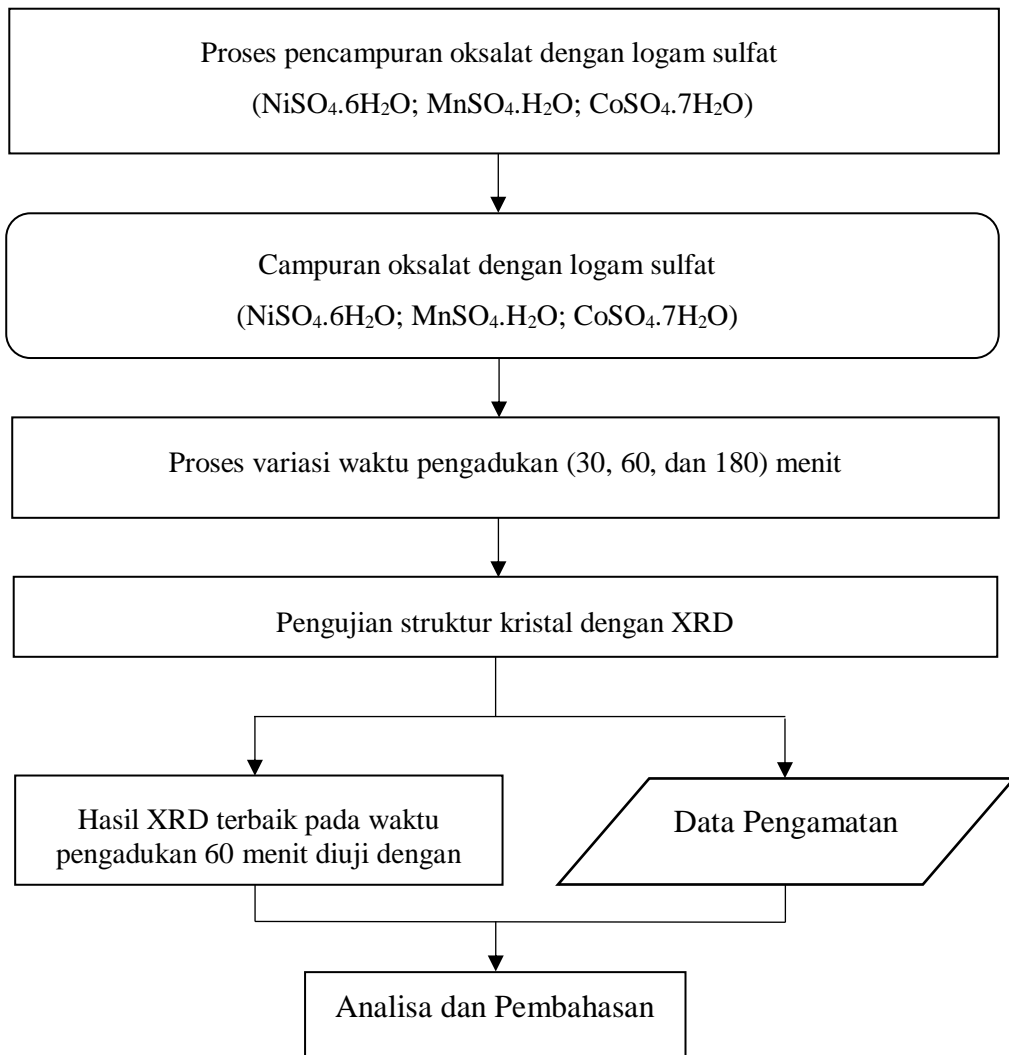


BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

3.1.1 Material Aktif Katoda NMC-721 untuk Karakterisasi XRF dan PSA

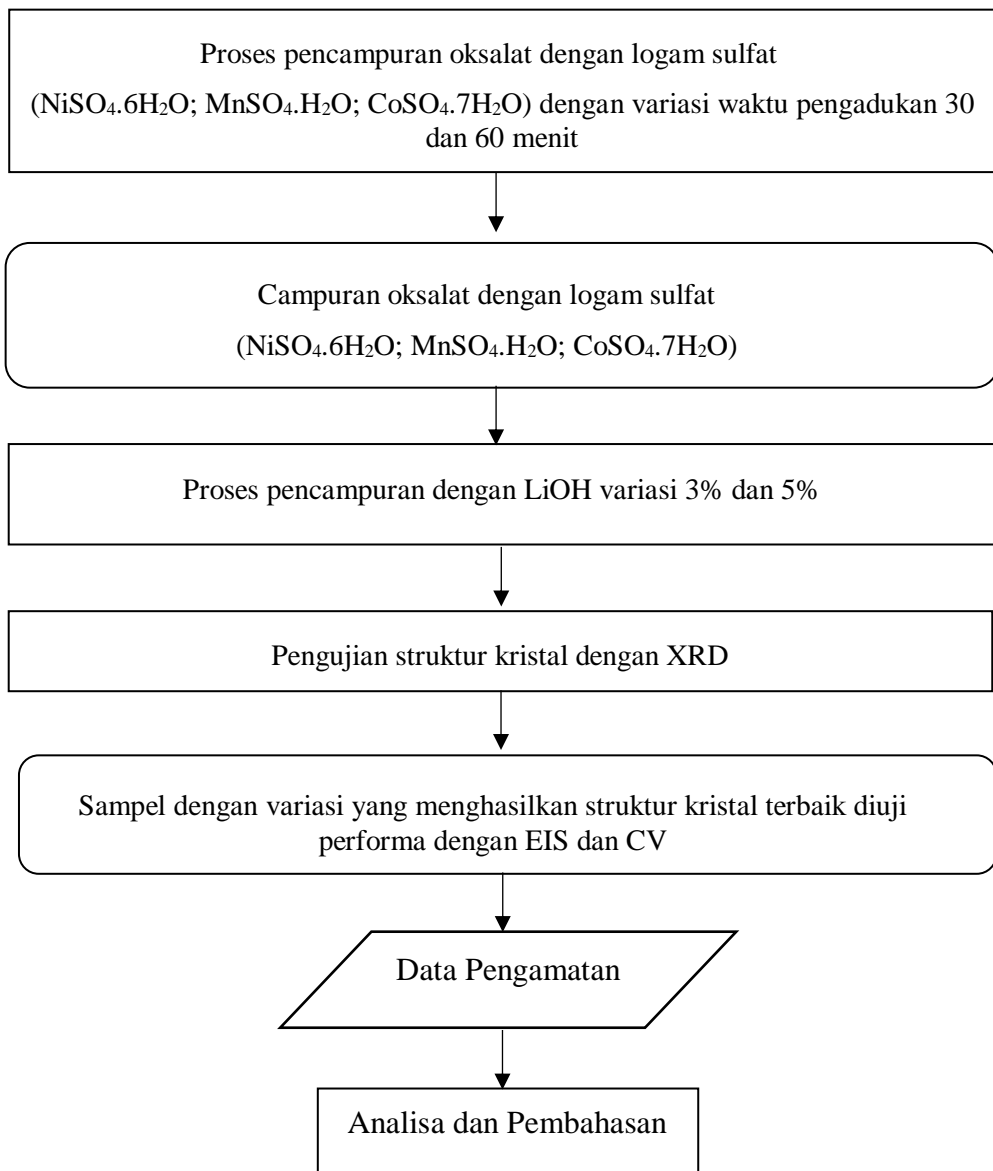
Berikut merupakan prosedur pembuatan material aktif katoda NMC-721 untuk karakterisasi XRF dan PSA pada penelitian ini yang dijelaskan melalui diagram alir penelitian pada Gambar 3.1



Gambar 3.1 Diagram alir pembuatan material katoda NMC-721 untuk Uji XRF dan PSA

3.1.2 Baterai Koin Sel Untuk Uji EIS dan CV

Berikut merupakan prosedur pembuatan baterai koin sel untuk uji EIS dan CV pada penelitian ini yang dijelaskan melalui diagram alir penelitian pada Gambar 3.2



Gambar 3.2 Diagram alir pembuatan koin sel untuk uji EIS dan CV

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat-alat yang Digunakan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya adalah:

1. *Magnetic stirrer*
2. *Beaker glass*
3. Spatula
4. Gelas ukur
5. Neraca Digital
6. Pipet tetes
7. Oven
8. *Mortal dan Pestle*
9. Ayakan 400 mesh
10. Cawan patri
11. pH meter
12. Plastik sampel
13. *Crucible*
14. *Furnace*
15. *Glove box*
16. *Crimper*

3.2.2 Bahan-bahan yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya adalah:

1. *Nickel sulfate heptahydrate* ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
2. *Manganese sulfate monohydrate* ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

3. *Cobalt sulfate heptahydrate* ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
4. *Oxalic acid dihydrate* ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
5. *Ammonia Solution* (25%)
6. *Distilled water*
7. *Polyvinylidene fluoride* (PVDF)
8. Super P
9. *N-methyl-2-pyrrolidone* (NMP)
10. *Lithium hexafluorophosphate*
11. *Lithium Hydroxide* ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)

3.3 Prosedur Penelitian

Adapun prosedur dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Pembuatan larutan oksalat

Memanaskan *distilled water* hingga 60°C di *hotplate*, memasukkan *Oxalic acid dihydrate* ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kedalam aii distilasi yang telah dipanaskan.

Kemudian mengatur laju pengadukan/*stirring rate* hinga oksalat terlarut

2. Pembuatan NiMnCo

Menyiapkan 94,934 g nikel, 17,441 g mangan, 13,574 g kobalt.

Mencampurkan semua bahan ke dalam gelas kimia 2 kemudian menuangkan larutan oksalat (gelas kimia 1) ke gelas kimia 2 yang berisi metal sulfat. Atur suhu hingga 60°C , pengadukan 250 rpm. Kemudian menuangkan larutan amonia (NH_3) ke dalam gelas kimia 2 ssampai dengan pH 6. Larutan diaduk dengan variasi waktu pengadukan 30 menit, 60 menit, dan 180 menit.

Kemudian, larutan disaring dan dicuci dan dikeringkan dalam oven selama 6 jam.

3. Pencampuran Lithium dan serbuk NMC kering
 - a. *Excess 3%*: menambahkan 6,3060 gram lithium ke dalam serbuk NMC kering kemudian dicampur menggunakan mortar, setelah tercampur dan halus kemudian dikalsinasi dalam *furnace* pada suhu 800°C. *Excess 5%* menambahkan 6,4285gram lithium dan mengulang langkah seperti pada *excess 3%*
 - b. Preparasi sel koin
 - Untuk 30 menit

Asitilen black (AB): 0,0621 g

PVDF: 0,1270 g

LiNMC-721: 1,2281 g

NMP: 1.6 + 10 tetes
 - Untuk 60 menit

Asitilen black (AB): 0,1294 g

PVDF: 0,2588 g

LiNMC-721: 2,5882 g

NMP: 3,8823 + 9 tetes
4. Menyiapkan gelas kimia untuk membuat *slurry* katoda. Memanaskan NMP pada suhu 60°C di *magnetic stirrer* dengan kecepatan 200 rpm selama 3 menit kemudian menambahkan PVDF dan *stirring* selama 15 menit. Menambahkan ½ super p dan distirring selama 15 menit.
5. Mencampurkan ½ super p dengan LiNMC dengan menggunakan mortar, kemudian campuran yang telah dibuat dimasukkan ke dalam gelas kimia slury katoda selama 60 menit.

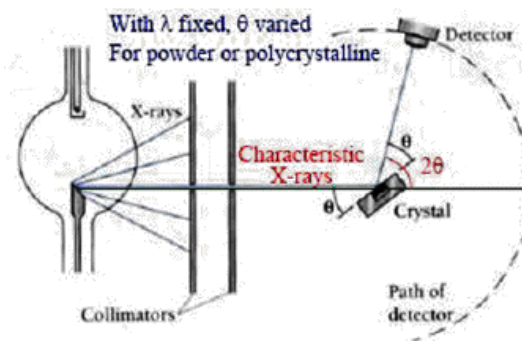
- Menyiapkan lembar aluminium dan dilakukan *coating* dengan ketebalan 200 μm selama 60menit. Lalu, meletakkan separator yang terbuat dari *Polypropylene* (PP) yang ditetesi elektrolit sebanyak 3-4 tetes dan elektrolit yang digunakan adalah *Lithium Hexafluorophosphat* (LiPF_6). Kemudian, melakukan perangkaian *coin cell* dilakukan di dalam *glove box* yang dialirkan gas argon yang terdiri atas *casing* positif (+), lembaran katoda (sampel), separator, anoda (Li-Metal), *spacer*, *spring*, dan *casing* negatif (-).

3.4 Karakterisasi Material

Karakterisasi material merupakan hal yang penting dan berguna untuk mengetahui hasil analisa kualitas sampel yang telah disintesis. Metode karakterisasi disesuaikan dengan kebutuhan penelitian. Sampel katoda NMC-721 akan dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer berikut:

3.4.1 *X-Ray Diffraction* (XRD)

Metode karakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) merupakan metode yang umum digunakan dalam penentuan struktur atom dan molekul dari sebuah material kristal. Hasil karakterisasi XRD berupa pola puncak khas yang dapat dicocokkan dengan pola puncak pada XRD *database* yang disebut JCPDS/ICDD.



Gambar 3.3 Skema kerja XRD

Posisi dari masing-masing puncak pada pola difraktogram menjadi karakteristik dari spesi tertentu dan bergantung pada panjang gelombang cahaya. Panjang gelombang sinar-x yang digunakan dalam XRD memiliki orde yang sama dengan panjang jarak ikatan pada kristal sehingga metode XRD cocok diterapkan dalam penentuan bentuk kristal. Keuntungan dari penggunaan XRD dalam karakterisasi material elektroda adalah kemampuannya dalam melihat perubahan struktur material elektroda saat sebelum dan sesudah ion Li dimasukkan.

Penentuan ukuran kristal dapat dilakukan dengan menggunakan Persamaan *Scherrer*, yaitu [47] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(3.1)$$

Ket :

D = ukuran kristal (nm)

K = konstanta *Scherrer* (0.9)

λ = panjang gelombang sinar-X (0.15046 nm)

β = FWHM (radians)

θ = sudut difraksi (radians)

Sinar datang (1,2,3,..) dengan panjang gelombang λ mengenai rangkaian atom yang membentuk pola teratur pada bidang hkl dengan jarak antar bidang d_{hkl} akan menghasilkan sinar pantul (1', 2', 3',...) dengan intensitas yang diukur sebagai fungsi sudut pantul terhadap sudut datang (2q). Interferensi konstruktif hanya dapat terjadi jika Hukum Bragg dipenuhi. Penentuan d_{hkl} dapat dilakukan dengan menggunakan Persamaan 3.2 hukum

Bragg, yaitu :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \dots\dots\dots(3.2)$$

Ket :

n = Orde difraksi (1,2,3,.....)

λ = Panjang gelombang sinar-X

d = jarak antar kisi kristal

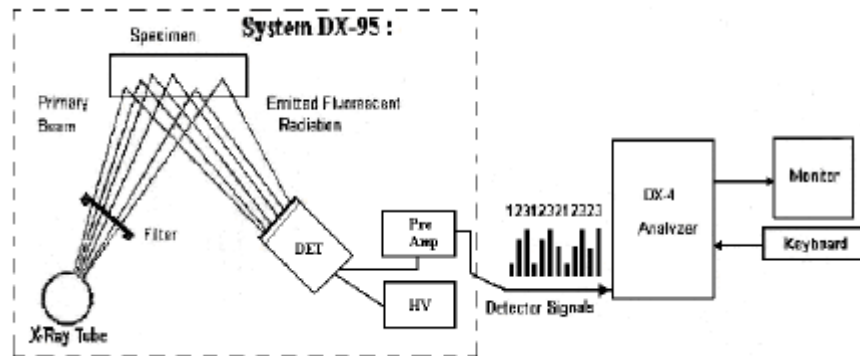
θ = sudut difraksi

Dengan transformasi *fourier*, informasi intensitas fungsi $2q$ dapat diubah kembali menjadi gambaran 3D kerapatan elektron dalam kristal yang merupakan informasi tentang grup ruang (*space group*), ukuran kristal (*lattice parameters*), posisi atom, serta ukuran kristal dan *strain* [49].

3.4.1 X-Ray Fluorescence (XRF)

XRF adalah metode analisa untuk menentukan komposisi kimia dari segala jenis material. Material yang dapat dijadikan sampel dapat berupa padatan, cairan, bubuk, dan lain-lain. XRF kadang juga dapat digunakan untuk menentukan ketebalan dan komposisi lapisan dan *coating*. Metode ini dinilai cepat, akurat dan tidak merusak sampel, serta biasanya hanya diperlukan sedikit sampel untuk preparasi. Aplikasinya cukup luas termasuk aplikasi pada logam, semen, minyak, polimer, plastik dan industri makanan disamping dari pertambangan, mineralogy dan geologi serta analisa air dan material limbah lingkungan. Tingkat presisi dan reproduksibilitas dari XRF sangat tinggi. Hasil yang sangat akurat dapat diperoleh jika terdapat standard specimen yang baik. Waktu pengukuran bergantung pada jumlah elemen

yang ingin ditentukan dan yang membutuhkan akurasi. Biasanya beragam antara beberapa detik hingga paling lama 30 menit [50].



Gambar 3.4 Skema kerja XRF

3.4.2 Particle Size Analyzer (PSA)

PSA merupakan peralatan yang dapat digunakan untuk menentukan ukuran dan distribusi partikel dari sampel. Distribusi dan ukuran partikel dapat diketahui melalui gambar yang dihasilkan. Ukuran tersebut dinyatakan dalam jari-jari untuk partikel yang membentuk bola. Metode yang digunakan adalah difraksi laser, penghamburan cahaya, dan sedimentasi [51]. Keunggulan dari penggunaan PSA adalah akurasi dan reproduksibilitas yang berada dalam $\pm 12\%$ sehingga dapat mengukur partikel dengan range ukuran 0,02 nm hingga 2000 nm dan dapat juga digunakan sebagai metode untuk pengukuran distribusi ukuran partikel emulsi, suspensi, dan bubuk kering [52].

3.4.3 Electrochemical Impedance Spectrometry (EIS)

EIS (Electrochemical Impedance Spectrometry) adalah teknik analisis yang digunakan untuk mempelajari sifat kelistrikan sistem elektrolit. EIS banyak digunakan dalam bidang elektrokimia seperti bahan pelapis (*coatings*), baterai, dan sel bahan bakar (*fuel cell*). Pengujian ini

menggunakan electrochemical impedance spectroscopy (EIS) dengan merk HIOKI LCR meter 3532050. Teknologi EIS dengan LCR meter sangat membantu dalam menentukan nilai konduktivitas, resistansi dan induktansi untuk baterai lithium. Nilai-nilai ini ditampilkan pada Nyquist plot dan Bode plot, dan plot tersebut memiliki dua nilai impedansi didalam grafiknya. Impedansi merupakan gabungan dari hasil reaksi hambatan (R, resistensi) dan kapasitas elektron (C, kapasitansi). Efek impedansi berhubungan dengan arus yakni jika semakin besar impedansinya maka akan semakin kecil arus yang dilewatinya, begitu pula sebaliknya. Seberapa besar arus yang bisa mengalir ternyata dapat memengaruhi daya maksimal yang dikeluarkan oleh suatu rangkaian. Jika hasil hambatan yang dihasilkan semakin kecil, maka dapat disimpulkan bahwa tingkat konduktivitas yang dihasilkan semakin baik. Impedansi terbagi menjadi dua yaitu impedansi riil (Z'_{riil}) dan impedansi imajiner (Z'_{imj}) Adapun Impedansi riil menggambarkan resistansi, sedangkan Impedansi imajiner menggambarkan kapasitansi dan induktansi. Impedansi pada rangkaian AC sama dengan rangkaian DC dimana impedansi diatur dalam Hukum Ohm, namun pada rangkaian AC impedansi dipengaruhi oleh frekuensi masukan dari sinyal, nilai impedansi (Z) dari rangkaian AC dituliskan dalam persamaan berikut [47].

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_m \exp(j\omega t)}{I_m \exp[j(\omega t - \phi)]} = \frac{V_m}{I_m} \exp(j\phi) \dots\dots\dots(3.3)$$

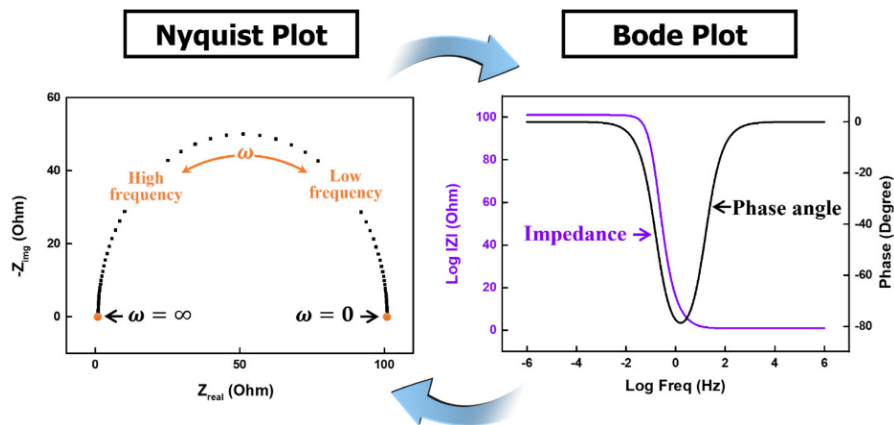
Dengan nilai frekuensi sudut (ω) sebesar $\omega = 2\pi f$ dan j adalah fungsi kompleks $j = \sqrt{-1} = \exp\left(\frac{j\pi}{2}\right)$. Persamaan 2.3 dapat disederhanakan menggunakan *Euler formula* $\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j \sin(\phi)$ sehingga persamaannya menjadi: [47]

$$Z(\omega) = Z_0[\cos(\phi) + j \sin(\phi)] \dots\dots\dots(3.4)$$

Untuk menentukan resistansi, kapasitansi, dan induktansi maka persamaan impedansi dapat dipisahkan menjadi bagian riil dan bagian imajiner, yaitu: [47]

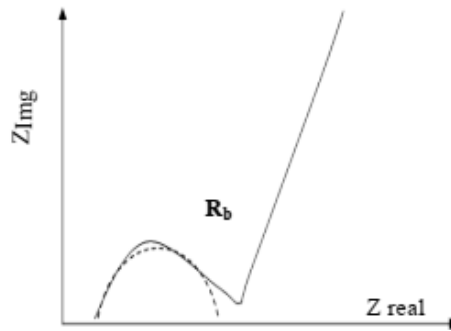
$$Z'_{riil} = Z_0 \cos(\phi) : R \text{ (resistansi)} \dots\dots\dots(3.5)$$

$$Z'_{imj} = Z_0 \sin(\phi) : C \text{ (kapasitansi)} + L \text{ (induktansi)} \dots\dots\dots(3.6)$$



Gambar 3.5 Nyquist Plot dan Bode Plot (Choi, et al., 2020)

Dari persamaan diatas dapat diambil kesimpulan bahwa bagian riil menunjukkan resistansi, sedangkan bagian imajiner menunjukkan kapasitansi dan induktansi. Persamaan tersebut nilai impedansi dapat disajikan, bentuk penyajian dari impedansi EIS dapat menggunakan *Nyquist plot* dan *Bode plot*.



Gambar 3. 6 Nyquist Plot (Pengukuran Impedansi Komponen Sel)
(Lestariningsih, et al., 2017)

Nyquist plot lebih banyak digunakan dalam analisis karena kemudahan dalam menganalisis mekanisme reaksi aktif dan memberikan gambaran tentang mekanisme yang mungkin dari model rangkaian ekuivalen. *Bode plot* memiliki kelebihan dalam menentukan perbedaan dalam system yang tidak stabil (fase kekerasan atau perubahan besaran). Pemodelan sirkuit pada analisis EIS dilakukan untuk memahami seluruh sistem elektrokimia [53]. Interpretasi EIS disajikan dalam Nyquist plot, diagram ini biasanya berbentuk setengah lingkaran yang menggambarkan resistansi bulk (R_b) dan satu garis lurus yang menggambarkan induktansi Warburg yang menandakan proses transportasi difusi ditunjukkan pada Gambar 3.6.

Perhitungan konduktifitas dilakukan dengan melakukan interpretasi dari ukuran busur. Dimana akan didapatkan nilai impedansi R_{bahan} dan R_{ion} . Nilai R_{bahan} menunjukkan karakteristik dari bahan material yang bersifat ohmik, sementara R_{ion} menunjukkan karakteristik kualitatif dari transfer ion antar elektroda. Karakteristik R_{bahan} selalu nampak pada data berfrekuensi tinggi, sementara R_{ion} teramati pada frekuensi rendah. Untuk mendapatkan nilai R_{tot} , maka kita harus mendapatkan $Z''=0$ dengan cara melakukan ekstrapolasi membentuk setengah lingkaran. R_{tot} merupakan penjumlahan

dari R_{bahan} dan R_{ion} . Dari nilai $Z = R_{tot}$ ini, kita dapat menentukan konduktifitas bahan dengan menggunakan Persamaan :

$$\sigma = \frac{t}{R_{tot} \times A} \dots\dots\dots(3.7)$$

dengan :

$$R_{tot} = R_{bahan} + R_{ion} \dots\dots\dots(3.8)$$

Keterangan :

t = Tebal sampel (cm)

A = Luas permukaan sampel (cm²)

R_{bahan} = Resistansi bahan (Ω)

R_{ion} = Resistansi ion (Ω)

R_{tot} = Resistansi bahan dan ion (Ω)

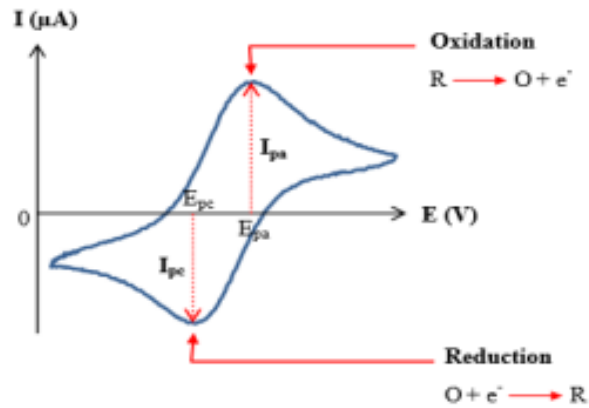
σ = Konduktivitas (S/cm)

Konduktivitas menggambarkan kemampuan ion Li untuk berpindah dari anoda ke katoda sebagai penghantar arus di dalam baterai Li-ion.

3.4.4 *Cyclic Voltammetry (CV)*

Voltametri siklik (*Cyclic Voltammetry*) adalah metode yang biasa digunakan dalam elektrokimia untuk mempelajari proses reduksi dan oksidasi (redoks). CV digunakan untuk melihat performa baterai yang meliputi nilai potensial dan arus yang dimiliki oleh baterai setelah dilakukan uji siklus elektrokimia. Ketika baterai memiliki kestabilan CV yang baik setelah beberapa kali siklus percobaan dapat dikatakan bahwa baterai tersebut memiliki performa yang bagus [54]. Hal ini dapat dicapai dengan mempertimbangkan korelasi antara potensial yang diterapkan dan arus yang diukur. Karena sistem ini melibatkan reaksi redoks pada anoda dan katoda,

jumlah arus yang dihasilkan oleh peristiwa reaksi pada dua elektroda dipantau. Pengukuran arus dilakukan dalam rentang potensial awal dan akhir yang sama. Mengingat potensi awal, awalnya tidak ada reaksi elektrokimia pada permukaan elektroda. Selanjutnya, ketika senyawa aktif mengalami reaksi reduksi, ia mengalir secara linier menuju nilai potensial secara konstan. Voltamogram siklik diperoleh dengan cara mengukur arus pada elektroda kerja selama scan potensial. Voltamogram yang dihasilkan merupakan kurva antara arus (pada sumbu vertikal) versus potensial (sumbu horizontal). Kurva Voltamogram siklik dapat dilihat pada Gambar 3.7.



Gambar 3. 7 Kurva Hasil siklik voltammogram (Brownson, 2013)

Hasil siklik voltametri adalah plot E vs I dimana puncak yang muncul pada potensial tertentu menunjukkan adanya proses reaksi redoks aktif. Pada Gambar 2.10 menunjukkan Potensial memanjang dari E_1 ke E_2 dan ini tingkat yang dicapai adalah *voltammetry scan rate* (atau gradien garis) biasanya diukur dalam V/s . Plot arus terhadap potensial (tegangan) disebut sebagai siklik voltamogram (CV). Siklik Voltamogram digunakan untuk reaksi elektrokimia reversibel menggunakan makroelektoda. Pada gambar diatas E_{pc} dan E_{pa} adalah potensi puncak di katoda dan pada anoda.

Sedangkan I_{pc} dan I_{pa} adalah puncak arus di katoda dan puncak arus pada anoda [55].