

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pengaruh Penggunaan Metode Ko-Presipitasi Oksalat dan Variasi Waktu Pengadukan

Metode ko-presipitasi oksalat digunakan dalam penelitian ini karena metode ini dinilai rendah dalam biaya, menghasilkan material dengan *purity* tinggi dan performa baterai yang baik [56]. Metode ko-presipitasi menggunakan oksalat untuk menghasilkan material NMC yang seragam [44]. Waktu pengadukan merupakan salah satu faktor yang perlu diperhatikan dalam metode ko-presipitasi oksalat sehingga pada penelitian ini juga dilakukan analisa pengaruh variasi waktu pengadukan yaitu 30 menit, 60 menit dan 180 menit pada struktur kristal material NMC-721 yang dihasilkan. Struktur kristal dari material NMC-721 dengan variasi waktu pengadukan 30 menit, 60 menit dan 180 menit dilakukan dengan menggunakan XRD (*X-ray Diffraction*), identifikasi rasio komposisi prekursor dilakukan dengan menggunakan XRF (*X-ray Fluoresence*), dan distribusi partikel untuk prekursor NMC-721 yang disintesis melalui metode ko-presipitasi oksalat dianalisa menggunakan PSA (*Particle Size Analyzer*).

4.1.1 Struktur Kristal Hasil Sintesis NMC-721 dengan Variasi Waktu pengadukan

Tabel 4.1 Hasil indeks persetujuan dan properti umum sampel S30, S60 dan S180 dari NMC-721

Indeks Persetujuan	S30	S60	S180
Rex	2,55421	2,60278	2,60831

Tabel 4.1 (Lanjutan)

Indeks Persetujuan	S30	S60	S180
Rwp	3,57914	4,74157	3,19365
Goodness of Fit	1,96356	3,3187	1,49919
Properti Umum Unit Sel			
a (Å)	2,88076	2,8893	2,87839
b (Å)	2,88076	2,8893	2,87839
c (Å)	14,2253	14,29367	14,21899
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	90
γ (°)	120	120	120
Volume (Å ³)	102,2369	103,383	102,0233
Assumed crystal system	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
	Trigonal	Trigonal	
Crystal system	(Hexagonal axes)	(Hexagonal axes)	Trigonal (hexagonal axes)

Tabel 4.1 adalah data hasil indeks persetujuan dan properti umum dari sampel dengan waktu pengadukan 30 menit (S30), waktu pengadukan 60 menit (S60) dan waktu pengadukan 180 menit (S180). Dalam Tabel 4.1 juga menunjukkan bahwa R_{ex} tertinggi diperoleh pada S180 yaitu sebesar 2,60831 dan R_{ex} terendah diperoleh pada S30 yaitu sebesar 2,55421. S60 memiliki volume tertinggi yaitu 103,383 Å³. Selanjutnya S60 memiliki nilai R_{wp} tertinggi yakni sebesar 4,74157 dan R_{wp} terendah diperoleh pada

S180 yaitu 3,19365. Sudut alfa, beta dan gamma untuk ketiga sampel memiliki nilai yang identik. Nilai R_{wp} merupakan indikator statistik yang menunjukkan kualitas dari kristal yang terbentuk. Parameter komparatif antara teoritis dan eksperimental dapat digunakan untuk memantau konvergensi model. R_{wp} harus mencapai nilai R_{ex} untuk mempertimbangkan model struktur yang dapat diterima. Nilai R_{wp} untuk hasil yang baik adalah 2% hingga 10%. Evaluasi *goodness of fit* digunakan perbandingan nilai dari R_{wp} dengan R_{ex} . R_{ex} berhubungan dengan kualitas difraktogram eksperimental dimana semakin kecil nilainya maka semakin baik. Tiap langkah dalam proses termasuk perubahan morfologi selama proses sintering harus sempurna sehingga dapat dihasilkan struktur oksida nikel-mangan-kobalt yang ideal [57]. Chunlei [11] melakukan penelitian terhadap pengaruh waktu pengadukan pada rentang 12-24 jam pada material katoda $[\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,52}\text{Co}_{0,08}]\text{O}_2$ hasilnya diperoleh parameter *lattice* $a(\text{\AA})$ 2,85 dan $c(\text{\AA})$ 14,2 untuk semua variasi waktu pengadukan dengan tidak adanya perbedaan yang signifikan di antara variasi tersebut sehingga diperoleh rasio c/a 4,9 yang mengindikasikan bahwa material ini memiliki struktur hexagonal yang tidak hanya merepresentasikan susunan kation tapi juga mengukur bagaimana lapisan material tersebut. Hal ini menunjukkan kesamaan dengan hasil yang diperoleh dalam penelitian ini dimana variasi pengadukan 30, 60 dan 180 (menit) juga menunjukkan hasil parameter *lattice* $a(\text{\AA})$ 2,85 dan $c(\text{\AA})$ 14,2 untuk semua variasi. Sehingga hasil dari penelitian ini dapat menjadi data tambahan bahwa dengan waktu yang lebih singkat dari penelitian sebelumnya dapat diperoleh hasil yang sama.

4.1.2 Rasio Komposisi NMC-721

Tabel 4.2 Analisa XRF dari prekursor NMC-721

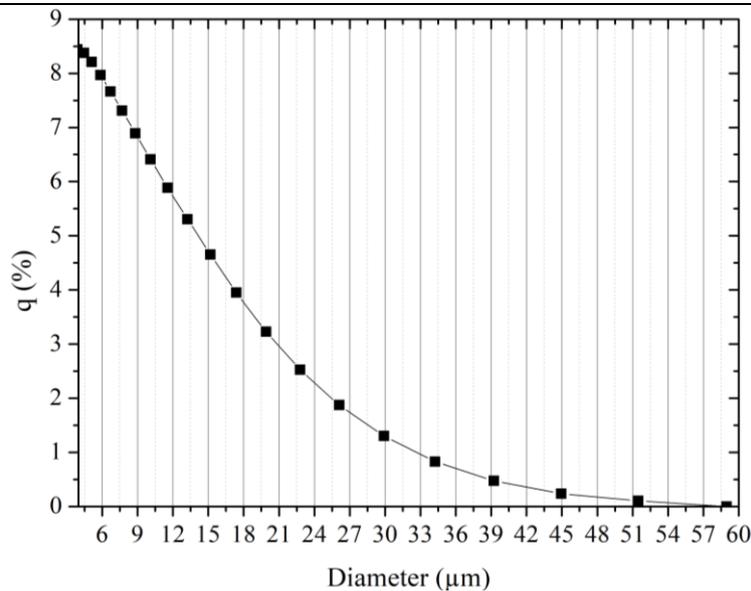
Unsur	Normalisasi
Ni	0,753
Mn	0,151
Co	0,097

Tabel 4.2 menunjukkan masing-masing rasio dari logam transisi yang terkandung dalam prekursor NMC-721 dengan waktu pengadukan 60 menit yaitu logam nikel (Ni), mangan (Mn), dan kobalt (Co) yaitu 7,5:1,5:1. Rasio ini mendekati rasio ideal untuk NMC-721 yaitu 7:2:1. Hal ini dapat terjadi karena adanya perbedaan kelarutan antara nikel oksalat dan mangan oksalat seperti yang terjadi pada NMC-811 yang menghasilkan sedikit perbedaan pada rasio stokiometri hasil sintesis menggunakan metode ko-presipitasi. Pada kondisi pH yang sama mangan oksalat memiliki kelarutan empat kali lebih tinggi dibandingkan dengan nikel oksalat [29]. Kelarutan ini mempengaruhi hasil dari ko-presipitasi karena nikel oksalat akan mengendap lebih dahulu dibanding dengan mangan oksalat yang masih terlarut. Hasil XRF juga dapat menunjukkan bahwa material katoda yang disintesis melalui metode ko-presipitasi memiliki presentase unsur yang mendekati rasio ideal yang diinginkan untuk jenis NMC-721 seperti pada penelitian yang dilakukan oleh Kartini [58] yang menggunakan XRF sebagai metode untuk mendeteksi komponen elementer dari (Ni, Mn, Co)SO₄ sebagai *raw material* untuk prekursor NMC pada baterai Li-ion.

4.1.3 Distribusi Ukuran Partikel

Tabel 4.3 Ukuran partikel dari prekursor NMC-721

Test	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Mean size
1	3,447	6,6224	18,0216	9,016
2	3,9638	7,345	18,0444	9,5098
3	3,4993	6,8414	17,7918	9,0719
Avg.	3,6367	6,9363	17,9526	9,1992



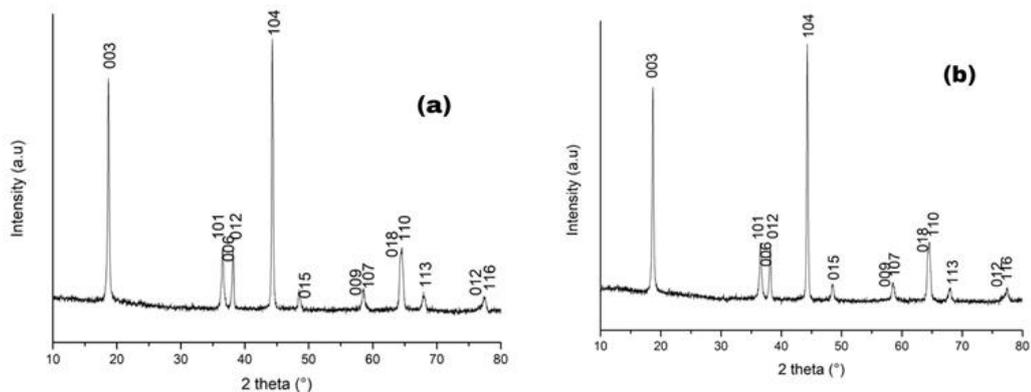
Gambar 4.1 Grafik PSA dari prekursor NMC-721

Distribusi ukuran partikel pada sampel NMC-721 dengan waktu pengadukan 60 menit ditunjukkan pada Tabel 4.3 dan Gambar 4.1 dimana desil data yaitu D₁₀, D₅₀, dan D₉₀ memiliki rata-rata ukuran 9,19923 µm. D-value dianggap sebagai diameter pembagian massa, dimana semua partikel dalam sampel diatur dari yang memiliki massa terkecil hingga terbesar dan dibagi dalam presentase tertentu. Presentase massa di bawah diameter yang diinginkan dinyatakan dengan angka setelah 'D'. Sehingga D₁₀ menunjukkan diameter dimana 10% dari massa sampel terdiri atas partikel

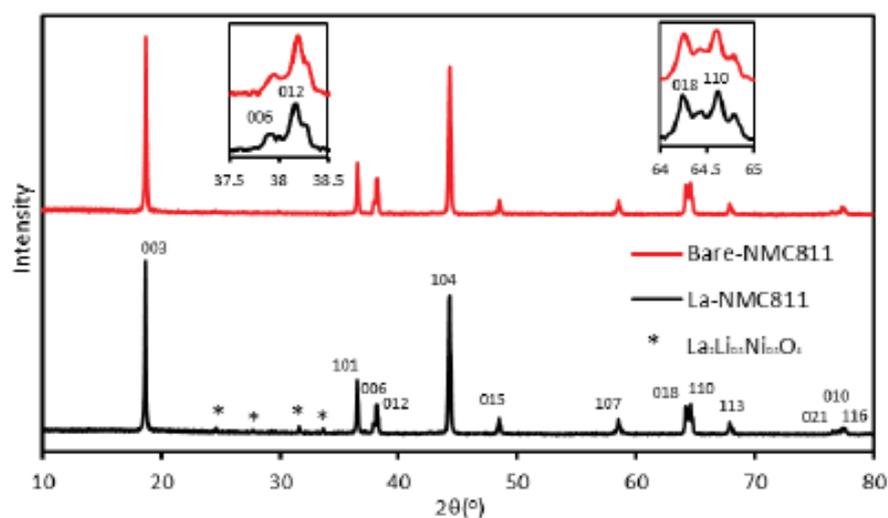
yang lebih kecil, D_{50} adalah diameter dimana 50% dari massa sampel terdiri atas partikel yang lebih kecil, dan D_{90} adalah diameter dimana 90% dari massa sampel terdiri atas partikel yang lebih kecil. Distribusi ukuran partikel ini penting untuk diketahui karena ukuran partikel dari katoda ini mempengaruhi proses interkalasi dan deinterkalasi selama *charge-discharge* yang juga berpengaruh pada performa baterai [59]. Sesuai juga dengan tujuan penggunaan metode ko-presipitasi yang diharapkan dapat diperoleh kristal dengan ukuran partikel yang lebih kecil dan lebih homogen (Sajidah, 2017).

4.2 Pengaruh Penambahan Lithium Konsentrasi 3% dan 5% Pada Struktur Kristal Hasil Sintesis NMC-721

Lithium dengan konsentrasi sebesar 3% dan 5% ditambahkan pada prekursor NMC-721 yang disintesis melalui metode ko-presipitasi oksalat karena metode ini dinilai rendah dalam biaya, menghasilkan material dengan *purity* tinggi dan performa baterai yang baik [56].



Gambar 4.2 Pola difraksi untuk sampel NMC-721 dengan 3% Li (a) dan 5% Li (b)



Gambar 4.3 Pola difraksi XRD pada sampel NMC-811 [58]

Tabel 4.4 Properti umum untuk satuan sel

Indeks Persetujuan	S30	S60
a. (Å)	2,88158	2,88214
b. (Å)	2,88158	2,88214
c. (Å)	14,21451	14,2154
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	120	120
Volume (Å ³)	102,2173	102,2631
Assumed crystal system	Hexagonal	Hexagonal
Crystal system	Trigonal (hexagonal axes)	Trigonal (hexagonal axes)

Gambar 4.2 menunjukkan keseluruhan pola difraksi dari sampel NMC-721 dengan penambahan Li sebesar 3% (Gambar 4.2a) dan dengan penambahan Li sebesar 5% (Gambar 4.2b). Pola XRD dari kedua sampel menunjukkan pola yang

sama dengan pola XRD pada sampel NMC-811 yang dikerjakan pada penelitian sebelumnya oleh Fakhrudin dan Kartini [58] pada Gambar 4.3 yang muncul puncak-puncak khas pada 2θ 37,5-38,5° dan 64-65°. Variasi 5% Li memiliki volume terbaik yaitu 102,2631 Å³ dibanding variasi 3% Li yang hanya 102,2173 Å³. *Noise* yang ditunjukkan pada pola difraksi mengindikasikan bahwa ada fasa minor yang terdapat pada sampel NMC-721[59]. Hasil analisa mengidentifikasi bahwa terdapat separasi yang jelas dari (101)/(012) dan *doublet* (018)/(110). Struktur heksagonal dari kedua sampel menunjukkan struktur lapisan α -NaFeO yang terdefinisi dengan baik yang memiliki kelompok ruang R-3m (ICSD No. 291468) tanpa puncak pengotor [24]. Hal ini sama dengan NMC-721 komersil, dimana saat kandungan Li meningkat puncak difraksi bergeser pada sudut 2θ yang lebih tinggi sesuai dengan konstanta *lattice* (kisi) sumbu *a*- dan *c*- yang lebih rendah karena adanya penurunan volume kisi [48].

Tabel 4.4 menunjukkan properti umum dari satuan sel untuk sampel dengan Li 3% dan Li 5%. Kedua sampel NMC-721 dengan Li 3% dan 5% menunjukkan struktur heksagonal. Perbedaan intensitas terjadi karena adanya perbedaan jumlah konsentrasi Li yang ditambahkan sehingga mempengaruhi proses pembentukan struktur prekursor [57]. Konsentrasi Li yang lebih sedikit menghasilkan susunan *layer* yang lebih baik dan campuran kation Li⁺/Ni²⁺ dengan konsentrasi yang lebih kecil [60].

Tabel 4.5 Parameter material katoda NMC-721 dengan Li 3% dan Li 5%

Parameter	NMC-721 + 3% <i>Li-excess</i>	NMC-721 + 5% Li- <i>excess</i>	<i>Ideal Value</i>
$I_{(003)}/I_{(104)}$	0,9577	0,9570	>1,2 (<i>desirable cation mixing</i>)
c/a	4,9329	4,9323	<4,96 : <i>partial cation mixing</i> >4,899 : <i>ideal</i>

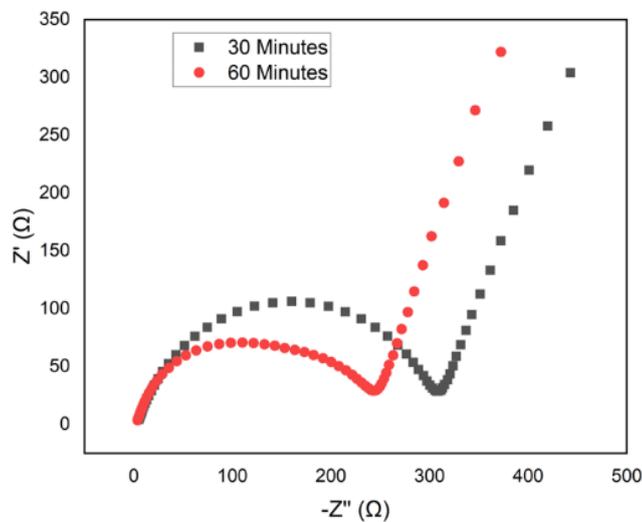
Tabel 4.5 menunjukkan parameter untuk material katoda NMC-721 dengan Li 3% dan Li 5%. Rasio $I_{(003)}/I_{(104)}$ dipertimbangkan sebagai evaluasi dari derajat pencampuran kation dan berdasarkan data terdapat perbedaan sebesar 0,0007 antara Li 3% dan Li 5% hal ini karena adanya perbedaan konsentrasi. Kedua sampel dengan konsentrasi 3% dan 5% memiliki hasil rasio $I_{(003)}/I_{(104)}$ dibawah nilai ideal ($> 1,2$) yang mengindikasikan bahwa kedua sampel tidak memiliki campuran kation yang diinginkan [48], [61]. Kondisi ini disebabkan oleh peningkatan kapasitas pelepasan ion Ni^{2+} pada lapisan Li, faktor ini tentu merugikan kinerja elektrokimia dari baterai [61]. Nilai c/a sesuai dengan stabilitas struktur berlapis seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.5, tidak ada perbedaan besar antara kedua bubuk. Nilai pada sampel dengan konsentrasi Li 3% sedikit lebih tinggi dari Li 5%, menunjukkan struktur berlapis yang lebih baik setelah penambahan 3% Li. Faktor ini bermanfaat untuk meningkatkan kinerja elektrokimia bahan katoda [61]. Nilai c/a dari kedua bubuk lebih tinggi dari yang ideal, tetapi kurang dari 4,96, itu berarti bubuk memiliki pencampuran kation parsial [62]. Hasil yang sama juga diperoleh pada

penelitian oleh Mubarak [63] yang melakukan penambahan lithium sebesar 3% dan 5% pada katoda NMC-811 dan memperoleh rasio c/a masing-masing sebesar 4,9387 dan 4,9284 semakin banyak penambahan lithium yang dilakukan menyebabkan rasio c/a menurun yang berarti kedua sampel memiliki campuran kation parsial yang ideal namun peningkatan konsentrasi penambahan lithium mereduksi nilai rasio c/a .

4.3 Analisa EIS dan CV Pada Sampel NMC-721 Dengan Variasi Waktu pengadukan

Katoda NMC-721 yang disintesis melalui metode ko-presipitasi dilakukan evaluasi terhadap performa elektroniknya dengan menggunakan *Electrochemical Impedance Spectrometry* (EIS) dan *Cyclic Voltametry* (CV).

4.3.1 Analisa *Electrochemical Impedance Spectrometry* (EIS)



Gambar 4. 4 Kurva Nyquist untuk sampel dengan waktu pengadukan 30 menit dan 60 menit

Gambar 4.4 menunjukkan kurva *Nyquist* sebagai hasil dari analisa dengan menggunakan EIS. Sampel Li-NMC-721 yang disintesis menggunakan metode ko-presipitasi dengan menggunakan variasi waktu

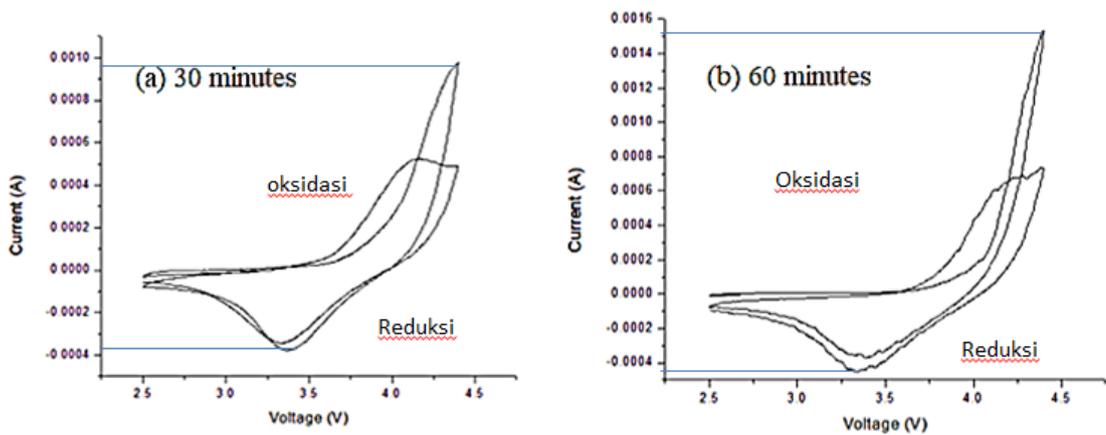
pengadukan 30 menit (S30) dan 60 menit (S60) memiliki bentuk semi *circle*, kedua semi *circle* berada pada pita frekuensi tinggi dan garis linier juga terbentuk pada rentang frekuensi yang lebih rendah. Resistansi imajiner (Z') terletak pada sumbu-x dan resistansi riil (Z'') terletak pada sumbu-y. Analisa kualitatif dilakukan berdasarkan hasil observasi dari diameter semi *circle* yang terbentuk. Pada Gambar 4.3 dapat terlihat bahwa diameter semi *circle* dari sampel dengan variasi waktu pengadukan 30 menit lebih besar daripada diameter semi *circle* pada sampel waktu pengadukan 60 menit. Hal ini dapat mengindikasikan bahwa resistansi perpindahan muatan pada S30 lebih besar dari S60 karena semakin besar diameter semi *circle* maka semakin besar juga resistansi perpindahan muatan (R_p). Dalam Gambar 4.3 juga ditunjukkan tinggi kurva atau puncak kurva semi *circle*, dimana S30 memiliki puncak kurva yang lebih tinggi dari S60, puncak kurva ini berpengaruh pada sifat kapasitif. sifat kapasitif merupakan sifat yg dapat menyerap dan menyimoan listrik dalam waktu tertentu. Semakin tinggi puncak kurva, maka semakin rendah sifat kapasitifnya. Pada ujung semi *circle* terdapat kurva linier yang terbentuk pada daerah frekuensi rendah. Kurva linier ini berkaitan dengan difusi ion selama interkalasi dan de-interkalasi [64]. Kemiringan kurva linier yang lebih tinggi menunjukkan adanya proses difusi ion lithium yang lebih cepat. Dalam hal ini kedua sampel memiliki kemiringan kurva linier yang hampir sama.

Tabel 4. 6 Parameter impedansi untuk sampel dengan waktu pengadukan 30 menit dan 60 menit

Waktu pengadukan (min)	Parameter Impedansi		
	$R_p.R (\Omega)$	$CPE.N$	σ_i (S/cm)
30	317,58	0,99571	2,00379E-05
60	262,68	0,99395	2,42258E-05

Tabel 4.6 menunjukkan hasil pengukuran karakteristik impedansi termasuk nilai resistansi transfer muatan (R_p) dan konduktivitas ionik (σ_i). berdasarkan hasil penelitian ini, semakin lama waktu pengadukan yang dilakukan maka nilai resistansi transfer muatan (R_p) semakin rendah terlihat dari nilai R_p pada S60 (262,68 Ω) lebih rendah dari nilai R_p pada S30 (317,58 Ω). Nilai R_p yang tinggi menunjukkan bahwa elektron pada material katoda berjalan dengan lebih lambat. Pada sampel dengan waktu pengadukan 30 menit (S30) juga ditunjukkan nilai konduktivitas ionik (σ_i) yang lebih rendah dari sampel dengan waktu pengadukan (S60). Hal ini mengindikasikan bahwa S60 memiliki konduktivitas ionik yang lebih baik, konduktivitas ionik yang tinggi ini menandakan bahwa ion Li^+ berdifusi dengan baik melalui lapisan material katoda NMC [65].

4.3.2 Analisa *Cyclic Voltametry* (CV)



Gambar 4. 5 Kurva cyclic voltametry (CV) untuk sampel dengan waktu pengadukan 30 menit (a) dan waktu pengadukan 60 menit (b)

Gambar 4.5 (a) dan (b) menunjukkan kurva CV dari kedua sampel dengan variasi waktu pengadukan 30 menit (S30) dan waktu pengadukan 60 menit (S60). Kurva CV berada pada range voltase 2,5 hingga 4,5 volt. Kurva CV menunjukkan bahwa kedua sampel memiliki puncak reduksi dan puncak oksidasi yang menandakan bahwa kedua sampel bersifat konduktif. Sampel dengan waktu pengadukan 30 menit (S30) memiliki intensitas puncak oksidasi pada $1,0 \times 10^{-3}$ A dan puncak reduksi pada $0,4 \times 10^{-3}$ A. Sementara, sampel dengan waktu pengadukan 60 menit (S60) memiliki puncak oksidasi pada $1,6 \times 10^{-3}$ A dan puncak reduksi juga pada $0,4 \times 10^{-3}$ A, hal ini relative tinggi. Kedua sampel memiliki siklus yang jelas. Hasil puncak yang jelas ini menunjukkan bahwa terjadi stabilitas proses interkalasi dan de-interkalasi pada baterai. Puncak oksidasi mengindikasikan proses de-interkalasi sedangkan puncak reduksi mengindikasikan proses interkalasi. Dari kedua sampel, sampel dengan waktu pengadukan 60 menit (S60) memiliki proses interkalasi dan de-interkalasi yang lebih baik. Resistansi transfer muatan

yang rendah pada S60 juga menunjukkan bahwa ada transportasi yang cepat selama reaksi redoks berlangsung [66].