TUGAS AKHIR – TL184834

REVIEW: PERFORMA ELEKTROKIMIA KATODA Li-NCA DENGAN TEKNOLOGI DAUR ULANG DAN SINTESIS

ALFA DEVANDA CAHYA RAMADHAN
NRP. 02511640000037

Dosen Pembimbing
Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D.
Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

TUGAS AKHIR − TL 184834

REVIEW: PERFORMA ELEKTROKIMIA KATODA Li-NCA DENGAN TEKNOLOGI DAUR ULANG DAN SINTESIS

ALFA DEVANDA CAHYA RAMADHAN
NRP. 02511640000037

Dosen Pembimbing
Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D.
Vania Mitha Pra, S.T., M.T.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

FINAL PROJECT – TL 184834

REVIEW: ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE Li-NCA CATHODE WITH RECYCLING AND SYNTHESIS TECHNOLOGY

ALFA DEVANDA CAHYA RAMADHAN
NRP. 02511640000037

Supervisor
Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D.
Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

MATERIALS AND METALLURGICAL ENGINEERING DEPARTMENT
Faculty of Industrial Technology and System Engineering
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

(*This page is intentionally left blank*)

REVIEW: PERFORMA ELEKTROKIMIA KATODA Li-NCA DENGAN TEKNOLOGI DAUR ULANG DAN SINTESIS

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada
Program Studi S-1 Departemen Teknik Material dan Metalurgi
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:
ALFA DEVANDA CAHYA RAMADHAN
NRP 02511640000037

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Lukman Noerochim, S.T., M.Sc., Ph.D. .....(Pembimbing I)
2. Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T. .....(Pembimbing II)

KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM
DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI

SURABAYA
AGUSTUS 2020

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

REVIEW: PERFORMA ELEKTROKIMIA KATODA Li-NCA DENGAN TEKNOLOGI DAUR ULANG DAN SINTESIS

Nama : **Alfa Devanda Cahya Ramadhan**
NRP : **02511640000037**
Departemen : **Teknik Material dan Metalurgi**
Pembimbing I : **Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D.**
Pembimbing II : **Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.**

Abstrak

Baterai saat ini memiliki performa yang tinggi, kapasitas tinggi, dan stabil saat pemakaian adalah Li-NCA. Beberapa metode sintesis katoda NCA antara lain: metode sol-gel, metode co-precipitation dan metode solid state. Penggunaan baterai lithium yang secara masif, memberikan dampak pada banyaknya limbah baterai lithium bekas yang bertambah dan berkurangnya ketersediaan logam lithium di alam. Daur ulang baterai ion lithium bekas menjadi sumber alternatif utama. Tujuan dilakukan review paper ini yaitu menganalisis hasil morfologi dan performa elektrokimia pada katoda Li-NCA dari sintesis dan daur ulang, serta pengaruh hasil morfologi terhadap performa elektrokimia pada katoda Li-NCA. Metodologi pada penelitian ini yaitu mengulas beberapa metode sintesis dan daur ulang secara umum. Dari review paper ini didapatkan bahwa bentuk morfologi yang stabil, homogen dan tidak ada porous menghasilkan performa elektrokimia yang tinggi. Sintesis NCA dengan tambahan doping atau coating senyawa memiliki performa elektrokimia tertinggi. NCA berasal dari daur ulang baterai bekas memiliki performa elektrokimia cukup tinggi dan masih layak untuk dipakai pada aplikasi tertentu.

Kata Kunci: ***katoda NCA, sol-gel, co-precipitation , solid state, daur ulang***

(*Halaman ini sengaja dikosongkan)*

REVIEW: ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE Li-NCA CATHODE WITH RECYCLING AND SYNTHESIS TECHNOLOGY

Student Name : Alfa Devanda Cahya Ramadhan
NRP : 02511640000037
Department : Material and Metallurgical Engineering
Supervisor : Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D.
Co-Supervisor : Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

Abstract

This time, the battery has a high performance, capacity, and stable during use is Li-NCA. Some of the synthesis methods NCA cathode are the sol-gel method, the co-precipitation method, and the solid state method. Use a massive lithium battery has an impact on the increasing amount of lithium battery waste and reducing the availability of lithium metal in nature. Recycling of lithium ion batteries waste is an alternative source to substitute lithium metals in nature. The purpose of this paper review is to analyze the morphological and electrochemical performance of cathode Li-NCA from synthesis and recycling, also the effect of morphological results on the electrochemical performance on the cathode Li-NCA. The methodology of this research is to review several methods of synthesis and recycling in general. From this review paper, the morphological which is stable, homogeneous and no porous produces high electrochemical performance. NCA synthesized with the addition of compound doping or coating has the highest electrochemical performance. NCA from waste batteries have high enough electrochemical performance and are still suitable for certain applications.

Keywords: ***NCA cathode, sol-gel, co-precipitation, solid state, recycle***

(*This page is intentionally left blank)*

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis sampaikan kepada Allah SWT atas rahmat dan Hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan tugas akhir yang berjudul "Review: Performa Elektrokimia Katoda Li-NCA dengan Teknologi Daur Ulang dan Sintesis". Laporan ini disusun dan diajukan untuk dapat memenuhi sebagian persyaratan studi di Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Penulis juga menyampaikan banyak terima kasih kepada seluruh pihak yang telah membantu penulis dari awal pelaksanaan tugas akhir, penentuan topik laporan hingga selesai dan memberi motivasi untuk menyelesaikan laporan tugas akhir ini, diantaranya:

1. Allah SWT yang telah memberi kelancaran dan kemudahan dalam proses mengerjakan Tugas Akhir hingga penyusunan laporan.
2. Bapak Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D. dan Ibu Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T., selaku pembimbing I dan 2 tugas akhir yang telah membimbing, memberi saran dan arahan dalam pelaksanaan tugas akhir dan penyusunan laporan tugas akhir ini.

Dalam penyusunan laporan tugas akhir ini, penulis menyadari masih banyak kekurangan dalam laporan. Demikian semoga laporan ini dapat memberikan informasi dan bermanfaat bagi pembaca.

Surabaya, 20 Juli 2020
Penulis

Alfa Devanda Cahya Ramadhan
02511640000037

(*Halaman ini sengaja dikosongkan)*

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL ..... **i**
LEMBAR PENGESAHAN ..... **v**
Abstrak ..... **vii**
Abstract ..... **ix**
KATA PENGANTAR ..... **xi**
DAFTAR ISI ..... **xiii**
DAFTAR GAMBAR ..... **xvii**
DAFTAR TABEL ..... **xxi**
BAB I PENDAHULUAN
1.1 Latar Belakang 1
1.2 Perumusan Masalah 3
1.3 Batasan Masalah 3
1.4 Tujuan *Review* 3
1.5 Manfaat *Review* 4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA
2.1 Baterai Secara Umum 5
2.1.1 Jenis-Jenis Baterai 6
2.2 Baterai Ion Lithium 9
2.2.1 Prinsip Kerja 10
2.3 Katoda Baterai 11
2.3.1 Katoda Baterai Lithium 11
2.4 Katoda NCA 13
2.5 Sintesis Katoda Li-NCA 14
2.5.1 Metode *Solid state* 15
2.5.2 Metode *Sol-gel* 15
2.5.3 Metode *Co-precipitation* 15
2.6 Modifikasi Katoda NCA Murni 16
2.7 Daur Ulang Baterai Lithium 16
2.7.1 Metode Pirometalurgi 16
2.7.2 Metode Hidrometalurgi 17
2.7.3 Metode *Direct Physical* 17
2.8 *Pengujian Cyclic Voltametry* 17

2.9 Pengujian *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) 18
BAB III METODOLOGI REVIEW
3.1 Diagram Alir 21
3.1.1 Diagram Alir *Pretreatment* 21
3.1.2 Diagram Alir Metode *Solid state* 22
3.1.3 Diagram Alir Metode *Sol-gel* 23
3.1.4 Diagram Alir Metode *Co-precipitation* 24
3.1.5 Diagram Alir Modifikasi NCA Murni 25
3.1.6 Diagram Alir Daur Ulang 26
3.2 Metode *Solid state* 27
3.3 Metode *Sol-gel* 27
3.4 Metode *Co-precipitation* 28
3.5 Modifikasi NCA Murni 29
3.6 Daur Ulang 30
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN
4.1 Pemilihan Baterai 31
4.2 Hasil Pengujian XRD 32
4.3 *Review* jurnal 34
4.4 Metode *Solid state* 34
4.4.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM) 34
4.4.2 Pengujian Cyclic Voltammetry 36
4.4.3 Pengujian *Charge/Discharge* 37
4.4.4 Pengujian EIS 39
4.4.5 Analisis Jurnal 39
4.5 Metode *Sol-gel* 41
4.5.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM) 41
4.5.2 Pengujian *Cyclic Voltammetry* 42
4.5.3 Pengujian *Charge/Discharge* 44
4.5.4 Pengujian EIS 45
4.5.5 Analisis Jurnal 46
4.6 Metode *Co-precipitation* 47

4.6.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM) 47
4.6.2 Pengujian *Cyclic Voltammetry* 49
4.6.3 Pengujian *Charge/Discharge* 50
4.6.4 Pengujian EIS 52
4.6.5 Analisis Jurnal 53
4.7 Modifikasi NCA Murni 55
4.7.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM) 55
4.7.2 Pengujian *Cyclic Voltammetry* 57
4.7.3 Pengujian *Charge/Discharge* 60
4.7.4 Pengujian EIS 63
4.7.5 Analisis Jurnal 65
4.8 Daur Ulang 66
4.8.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM) 66
4.8.2 Pengujian *Cyclic Voltammetry* 67
4.8.3 Pengujian *Charge/Discharge* 68
4.8.4 Analisis Jurnal 68
4.9 Perbandingan Performa Elektrokimia Tiap Metode 69
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN
5.1 Kesimpulan 71
5.2 Saran 72
DAFTAR PUSTAKA 73
UCAPAN TERIMA KASIH 81
BIODATA PENULIS 83

(*Halaman ini sengaja dikosongkan)*

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Komponen baterai 6
Gambar 2.2 Mekanisme *discharge* 8
Gambar 2.3 Mekanisme *charge* 9
Gambar 2.4 Proses *charge/discharge* baterai ion lithium 10
Gambar 2.5 Jenis struktur katoda ion lithium 12
Gambar 2.6 Struktur kristal katoda NCA 14
Gambar 2.7 Grafik *cyclic voltammograph*. 18
Gambar 2.8 Nyquist plot baterai 19
Gambar 3.1 Diagram alir *pretreatment* 21
Gambar 3.2 Diagram alir metode *solid state* 22
Gambar 3.3 Diagram alir metode *sol-gel* 23
Gambar 3.4 Diagram alir metode *co-precipitation* 24
Gambar 3.5 Diagram alir modifikasi NCA murni.....25
Gambar 3.6 Diagram alir daur ulang.....26
Gambar 4.1 Pemilihan baterai bekas lithium NCA 31
Gambar 4.2 Pola difraksi senyawa katoda lithium NCA bekas 32
Gambar 4.3 Bentuk morfologi NCA menggunakan: (A) metode *solid-state reaction*, (B) dengan *under oxygen stream*, (C) dengan *two-step solid-state* 35
Gambar 4.4 Grafik *cyclic voltammetry* NCA menggunakan metode *solid-state reaction*: (A) dengan *under oxygen stream*, (B) dengan *two-step solid-state*. 36
Gambar 4.5 Grafik kapasitas *charge discharge* NCA : (A) metode *solid-state reaction*, (B) dengan *under oxygen stream*, (C) dengan *two-step solid-state* 38
Gambar 4.6 Grafik *nyquist plot* NCA *two-step solid-state method* 39

Gambar 4.7 Bentuk morfologi NCA menggunakan: (A) metode *sol-gel*, (B) dengan tambahan EDTA, (C) dengan tambahan boracic polyanion. 41
Gambar 4.8 Grafik *cyclic voltammetry* NCA: (A) metode *sol-gel*, (B) dengan EDTA, (C) dengan boracic polyanion..... 43
Gambar 4.9 Grafik kapasitas *charge discharge* NCA metode *sol-gel* (A) dengan tambahan EDTA, (B) dengan tambahan boracic polyanion 44
Gambar 4.10 Grafik *nyquist plot* NCA *sol-gel method* dengan boracic polyanion 45
Gambar 4.11 Bentuk morfologi NCA menggunakan: (A) metode *direct co-precipitation*, (B). dengan tambahan SSA, (C). dengan tambahan $NaAlO_2$, (D). dengan tambahan EDTA. 47
Gambar 4.12 Grafik *cyclic voltammetry* NCA *Co-precipitation*: (A) dengan $NaAlO_2$, (B) dengan SSA, (C) dengan EDTA 49
Gambar 4.13 Grafik kapasitas *charge discharge* NCA metode *co-precipitation*: (A) dengan $NaAlO_2$, (B) dengan SSA, (C) dengan EDTA..... 51
Gambar 4.14 Grafik *nyquist plot* NCA metode *co-precipitation* dengan $NaAlO_2$ 52
Gambar 4.15 Bentuk morfologi NCA: (A) *coating* NH_4F, (B) *coating* $NH_4H_2PO_4$, (C) *coating* Li_4SiO_4, (D) *coating* Li_2MnO_3, (E) *doping* CNT, (F) *doping graphene nano composite* 55
Gambar 4.16 Grafik *cyclic voltammetry* NCA modifikasi: (A) *coating* NH_4F, (B) *coating* Li_4SiO_4, (C) *coating* Li_2MnO_3, (D) *doping* CNT, (E) *doping graphene nano composite* 58
Gambar 4.17 Grafik kapasitas *charge discharge* NCA modifikasi: (A) *coating* NH_4F, (B) *coating* $NH_4H_2PO_4$, (C) *coating* Li_4SiO_4, (D) *coating*

Li_2MnO_3, (E) *doping* CNT, (F) *doping graphene nano composite* 60
Gambar 4.18 Grafik *nyquist plot* NCA modifikasi: (A) *coating* NH_4F, (B) *coating* $NH_4H_2PO_4$, (C) *coating* Li_4SiO_4, (D) *doping* CNT, (E) *doping graphene nano composite* 63
Gambar 4.19 Bentuk morfologi daur ulang NCA: (A) dikalsinasi 800 ºC, (B) dikalsinasi 850 ºC. 66
Gambar 4.20 Grafik *cyclic voltammetry* NCA dari daur ulang 67
Gambar 4.21 Grafik kapasitas *charge discharge* NCA daur ulang 68

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Jenis dan *Properties* Baterai Sekunder 7
Tabel 4.1 Hasil perhitungan *crystallite size* menggunakan formula *scherer* berbasis *software* High Score Plus. 33
Tabel 4.2 Ringkasan hasil SEM NCA *solid state*.....36
Tabel 4.3 Ringkasan hasil *cyclic voltametry* NCA *solid state* 37
Tabel 4.4 Hasil ringkasan *discharge capacity* NCA *solid state*.....39
Tabel 4.5 Ringkasan hasil SEM NCA *sol-gel* 42
Tabel 4.6 Ringkasan hasil *cyclic voltametry* NCA *sol-gel* 44
Tabel 4.7 Hasil ringkasan *discharge capacity* NCA *sol-gel* 45
Tabel 4.8 Ringkasan hasil SEM NCA *co-precipitation* 48
Tabel 4.9 Ringkasan hasil *cyclic voltametry* NCA *co-precipitation* 50
Tabel 4.10 Hasil ringkasan *discharge capacity* NCA *co-precipitation* 52
Tabel 4.11 Ringkasan hasil SEM NCA modifikasi 57
Tabel 4.12 Ringkasan hasil *cyclic voltametry* NCA modifikasi 59
Tabel 4.13 Hasil ringkasan *discharge capacity* modifikasi NCA.....62
Tabel 4.14 Ringkasan hasil *nyquist plot* NCA modifikasi 65
Tabel 4.15 Ringkasan hasil SEM NCA daur ulang 67
Tabel 4.16 Perbandingan kapasitas *discharge*.....70

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

BAB I
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sektor transportasi merupakan sektor yang memiliki peranan penting dalam menentukan permintaan kestabilan energi dalam suatu negara. Sebagian besar sektor transportasi di seluruh dunia masih menggunakan energi dari bahan bakar fosil yang memiliki pertumbuhan rata-rata 2.5% pertahun dan semakin meningkat setiap tahun. Peningkatan jumlah permintaan energi dari bahan bakar fosil dipengaruhi meningkatnya jumlah kendaraan. Dengan meningkatnya jumlah kendaraan berbahan bakar fosil memiliki kecenderungan terjadinya kelangkaan energi dalam suatu negara. Untuk mengatasi kelangkaan sumber energi fosil, beberapa negara telah beralih menggunakan kendaraan listrik. Dalam sepuluh tahun terakhir, pengembangan kendaraan listrik telah berkembang pesat, ditandai dengan lebih dari 5 juta kendaraan listrik yang telah digunakan pada tahun 2018 meningkat 63% dari tahun sebelumnya. Di Indonesia, peralihan kendaraan konvensional ke kendaraan listrik mulai masif diberlakukan dalam 2 tahun terakhir dan didukung oleh Peraturan Presiden (Perpres) No. 55 Tahun 2019 tentang Percepatan Pogram Kendaraan Bermotor Listrik Berbasis Baterai untuk Transportasi Jalan. Semakin tingginya perkembangan dan penggunaan kendaraan listrik tentunya disertai dengan tingginya penggunaan baterai berbasis logam lithium. (Wirabrata, 2019).

Pengembangan baterai lithium dengan kapasitas yang tinggi, stabilitas *cycle* yang bagus, dan biaya rendah serta lebih ramah lingkungan menjadi tantangan pada dekade ini. Berbagai jenis baterai lithium ion yang telah dikembangkan tetapi masih terdapat masalah saat penerapan. Contohnya pada baterai $LiCoO_2$ memiliki kelebihan performa elektrokimia yang tinggi tetapi memiliki kekurangan biaya yang tinggi dan tidak ramah lingkungan. Baterai dengan *Ni-rich* mulai dikembangkan seperti $LiNiO_2$ dengan kelebihan biaya lebih murah, lebih ramah lingkungan, dan

kapasitas terbilang besar tetapi masih terdapat kekurangan pada stabilitas *cycle* dan temperatur saat pemakaian. Oleh karena itu banyak pengembangan dengan menambahkan unsur tertentu, seperti menambahkan unsur aluminium yang berfungsi sebagai penstabil struktur pada katoda sehingga lebih aman dan stabil saat pemakaian. (Xie, H. dkk, 2015)

Baterai lithium dengan performa yang tinggi saat ini tengah dikembangkan dengan masif. Baterai yang saat ini memiliki performa yang tinggi, kapasitas tinggi, dan lebih stabil saat pemakaian adalah Li-NCA (NCA). NCA saat ini menjadi perhatian dikarenakan kelebihannya tersebut, penggunaan baterai NCA diharapkan dapat dipakai pada semua sektor khususnya sektor transportasi. Sektor transportasi yang sedang intens memakai jenis baterai ini adalah mobil listrik. Saat ini metode sintesis katoda NCA tengah dikembangkan dengan tujuan mendapatkan baterai NCA dengan performa yang tinggi serta biaya pembuatan yang rendah. Beberapa metode sintesis katoda NCA tersebut antara lain: metode *sol-gel*, metode *solid state* dan yang saat ini dikembangkan metode *co-precipitation* (Qiu, Z. dkk, 2017). Menurut Zhu, L. dkk (2015), walaupun baterai NCA memiliki performa yang tinggi, tetapi saat pemakaian masih terdapat beberapa masalah seperti penurunan kapasitas dan penurunan stabilitas *cycle* sehingga perlu ditambahkan senyawa tertentu agar pemakain baterai NCA lebih optimal. Penambahan senyawa tertentu dapat berupa senyawa sebagai agen *coating* atau *doping.*

Penggunaan baterai lithium yang secara masif, memberikan dampak pada banyaknya limbah baterai lithium bekas yang terus bertambah dan berkurangnya ketersediaan logam lithium di alam. Diperkirakan pada tahun 2020 jumlah baterai bekas di China mencapai 25 miliyar unit dan beratnya sekitar 500 ribu ton (Zeng, X. dkk 2015). Menurut Melin (2019), limbah baterai lithium bekas yang semakin banyak memberikan dampak pada masalah lingkungan yang cukup serius jika tidak ditangani dengan benar. Baterai lithium mengandung beberapa senyawa berbahaya yang tidak boleh tersebar di lingkungan seperti kobalt dan flourin karena

menyebabkan polusi lingkungan. Selain itu, baterai lithium juga mengandung beberapa senyawa berharga yang dapat digunakan lagi seperti Li, Co, Ni, Cu dan Al. Daur ulang baterai ion lithium bekas menjadi sumber alternatif utama pengganti bahan baku logam lithium di alam. Secara umum metode mendaur ulang baterai lithium yang sering digunakan adalah metode proses *hydrometallurgical,* proses *pyrometallurgical* dan proses *physical direct.* Baterai hasil daur ulang juga memiliki performa elektrokimia yang cukup memuaskan walau tidak sebagus baterai hasil dari sintesis.

Pada *literature review* ini, performa elektrokimia baterai Li-NCA akan diulas oleh penulis. Performa elektrokimia didapat dari beberapa metode sintesis dan daur ulang baterai bekas yang berasal dari beberapa jurnal yang relevan. Diharapkan dalam tugas akhir ini penulis dan pembaca dapat mengetahui berbagai metode sintesis dan daur ulang beserta hasil elektrokimia yang telah diulas.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dibahas, perumusan masalah yang akan diidentifikasi sebagai berikut:

1. Bagaimana hasil morfologi dan performa elektrokimia pada katoda Li-NCA dari sintesis dan daur ulang?
2. Bagaimana pengaruh hasil morfologi terhadap performa elektrokimia pada katoda Li-NCA?

1.3 Batasan Masalah

Adapun batasan masalah yang dimaksud adalah pembahasan hanya dibatasi pada hasil morfologi dan performa elektrokimia.

1.4 Tujuan *Review*

Tujuan dari *review literature* ini diantaranya ialah:

1. Menganalisis hasil morfologi dan performa elektrokimia pada katoda Li-NCA dari sintesis dan daur ulang.
2. Menganalisis pengaruh hasil morfologi terhadap performa elektrokimia pada katoda Li-NCA.

1.5 Manfaat *Review*

Review literature yang dilakukan penulis diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut:

1. Diperolehnya kumpulan tinjauan informasi mengenai performa elektrokimia pada katoda Li-NCA hasil dari sintesis dan daur ulang.
2. Hasil *review literature* ini dapat digunakan sebagai tinjauan informasi untuk penelitian selanjutnya terkait dengan topik bentuk morfologi dan performa elektrokimia pada katoda Li-NCA hasil dari sintesis dan daur ulang.

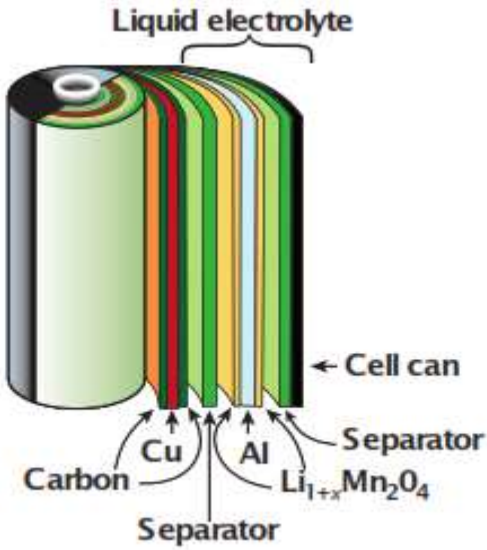
BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Baterai Secara Umum

Baterai adalah perangkat yang mengubah energi kimia yang terkandung dalam material aktif menjadi energi listrik secara langsung melalui proses reaksi elektrokimia reduksi-oksidasi. Reaksi elektrokimia ini melibatkan transfer elektron dari satu elektroda ke elektroda lainnya melalui media elektrolit. Baterai terdiri dari beberapa komponen yaitu: elektroda, elektrolit, separator, dan *current collector* yang ditunjukan pada Gambar 2.1 (Spitzer & Ferrel, 2014)

Menurut Linden (2002), prinsip kerja baterai yang mengubah energi kimia menjadi energi listrik secara elektrokimia membuat baterai tidak dibatasi siklus Carnot yang ditentukan oleh hukum kedua termodinamika, seperti halnya mesin pembakaran. Oleh karena itu, baterai mampu memiliki efisiensi konversi energi yang lebih tinggi. Terdapat komponen terpenting dari baterai yaitu:

1. Elektroda negatif atau anoda adalah elektroda yang mengalami oksidasi saat terjadi reaksi elektrokimia dan berfungsi melepaskan elektron ke sirkuit luar.
2. Elektroda positif atau katoda adalah elektroda yang mengalami reduksi saat terjadi reaksi elektrokimia dan berfungsi menerima elektron dari sirkuit luar.
3. Elektrolit adalah media transfer untuk berpindahnya ion antar anoda dan katoda saat baterai digunakan.



Gambar 2.1 Komponen baterai (Tarascon & Armand, 2001).

2.1.1 Jenis-Jenis Baterai

Saat ini terdapat dua jenis baterai yang digunakan yaitu baterai primer dan baterai sekunder. Baterai primer adalah jenis baterai yang tidak bisa diisi ulang tetapi memiliki tegangan yang lebih tinggi dibandingkan baterai sekunder. Baterai primer umumnya berupa sel kering dimana elektrolitnya berupa pasta bukan cairan. Reaksi elektrokimia yang terjadi pada baterai primer tidak bersifat bolak-balik. Pada pemakaiannya, komponen aktif pada baterai terus bereaksi hingga salah satu atau kedua elektroda tersebut tidak dapat bereaksi lagi (rusak). Pengisian ulang baterai primer tidaklah aman dikarenakan proses tersebut menyebabkan terjadinya ledakan. Baterai primer didesain memiliki arus yang rendah dan *lifetime* yang relatif panjang untuk penggunaannya. Dalam penggunaannya, baterai primer digunakan untuk mainan, piranti kesehatan dan jam tangan.

Baterai sekunder secara efektif dapat digunakan lebih dari sekali (dapat diisi ulang) karena reaksi elektrokimianya bersifat bolak-balik dengan bantuan energi listrik dari luar. Menurut Linden (2002), baterai sekunder memiliki beberapa karakteristik yaitu: densitas daya yang tinggi, laju pelepasan ion yang tinggi, dan kinerja pada temperatur rendah yang baik. Karakteristik tersebut berpengaruh pada mekanisme *charging* dan *discharging* pada baterai sekunder. Baterai sekunder mulai banyak dikembangkan karena kemampuannya untuk diisi ulang. Saat ini baterai sekunder telah memiliki beberapa tipe dan *properties* berdasarkan elektroda yang ditunjukan pada tabel 2.1 (Aifantis & Kumar, 2010).

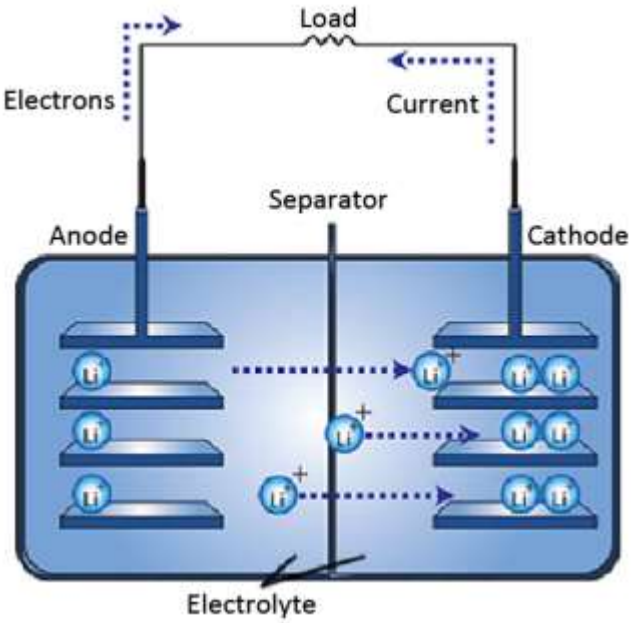
Tabel 2.1 Jenis dan *Properties* Baterai Sekunder (Aifantis & Kumar, 2010).

Jenis Baterai	Voltase(V)	Energi (Wh/kg)	*Cycle* Life	*Charge* Time (h)
Lead-Acid	2	30-50	200-350	8-16
Ni-Cd	1.25	45-80	1500	1
Ni-MH	1.25	60-120	300-500	2-4
Lithium Ion	3.6	110-180	500-1000	2-4
Lithium Polymer	3.6	100-130	300-500	2-4

Secara umum mekanisme kerja baterai sekunder adalah *discharge* dan *charge*

1. *Discharge*

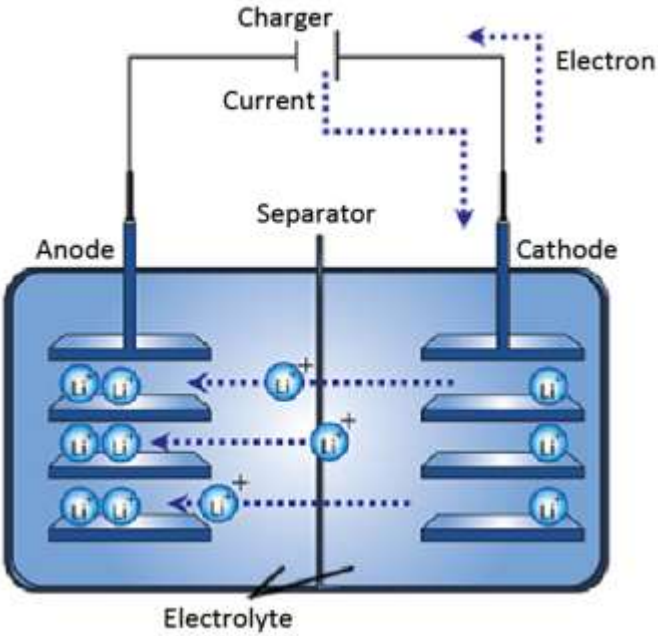
Ketika sel terhubung ke beban eksternal, elektron akan mengalir dari elektroda negatif (anoda) yang teroksidasi melalui beban eksternal, ke katoda dimana elektron diterima katoda seperti ditunjukan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Mekanisme *discharge* (Omar, N. dkk., 2012)

2. *Charge*

Selama pengisian ulang (*charging*) pada sel sekunder, arah aliran arus berlawanan dengan proses *discharging* dan oksidasi terjadi pada elektroda positif (katoda) sedangkan reduksi pada elektroda negatif (anoda), seperti ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Mekanisme *charge* (Omar, N. dkk., 2012).

2.2 Baterai Ion Lithium

Baterai ion lithium adalah baterai yang menggunakan logam lithium sebagai penyusun utama untuk bagian katoda. Logam lithium dipilih sebagai katoda dikarenakan memiliki beberapa kelebihan yaitu: kepadatan yang relatif tinggi, bobot yang relatif ringan, konduktivitas tinggi, tegangan relatif tinggi, dan reaksi elektrokimia relatif tinggi. Baterai ini secara bertahap menggantikan baterai konvensional. Baterai ion lithium saat ini telah banyak digunakan pada bidang militer, industri, dan elektronik (Linden, 2002).

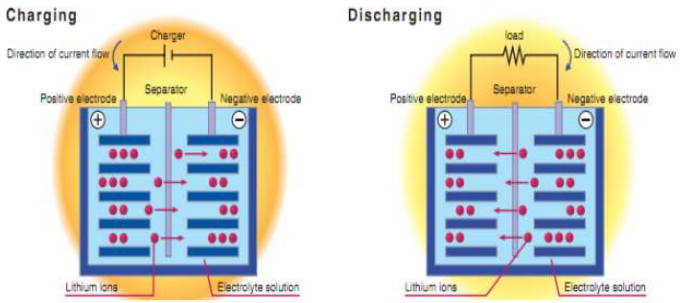
Menurut Deng (2015), baterai ion lithium adalah baterai yang terdiri dari katoda (elektroda positif) yang menggunakan bahan utama logam lithium, anoda (elektroda negatif) yang menggunakan grafit dan elektrolit yang berupa cairan. Elektroda

positif dan negatif, dilapisi oleh separator dengan sifat *microporous membrane* sehingga ion lithium dapat berpindah. Baterai ion lithium untuk komersial dirakit dalam keadaan kosong sehingga lebih stabil dalam pemakaian dan mudah ditangani dalam praktek industrial.

2.2.1 Prinsip Kerja

Prinsip kerja baterai ion lithium pada dasarnya mengubah reaksi kimia menjadi energi lisrik saat proses reaksi oksidasi dan reduksi. Menurut Munshi (1995), cara kerja baterai ion lithium meliputi *charge* dan *discharge* yang dapat dilihat pada Gambar 2.1. Selama proses *charging,* material katoda melepaskan ion lithium bermuatan positif kemudian ion lithium berpindah ke anoda melalui larutan elektrolit. Bersamaan dengan lepasnya ion lithium, elektron dari sirkuit eksternal juga menuju anoda. Sebaliknya pada proses *discharging,* ion lithium berpindah dari anoda menuju katoda bersamaan dengan elektron yang berpindah dari anoda ke katoda melalui sirkuit eksternal dan menghasilkan listrik.

Menurut Paravastu (2012), terdapat reaksi kimia yang terjadi pada proses *charging* dan *discharging* pada baterai lithium yang dijelaskan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Proses *charge/discharge* baterai ion lithium (Paravastu, 2012).

Pada katoda:

$$LiMO_2 \leftrightarrow Li_{1-x}MO_2 + x\ Li^+ + x\ e^- \quad (2.1)$$

Pada anoda:

$$C + x\ Li^+ + x\ e^- \leftrightarrow Li_xC \quad (2.2)$$

Reaksi keseluruhan:

$$LiMO_2 + C \leftrightarrow Li_{1-x}MO_2 + Li_xC \quad (2.3)$$

2.3 Katoda Baterai

Katoda pada baterai merupakan material aktif (elektroda positif) dimana elektroda menerima elektron dari sirkuit luar sehingga reaksi reduksi dapat terjadi. Nilai tegangan kerja pada katoda dipengaruhi oleh karakteristik dari material yang dipilih (*material selection*). Beda potensial tegangan yang terjadi pada baterai dipengaruhi oleh reaksi reduksi-oksidasi antara katoda dan anoda. Pemilihan material katoda dan anoda berpengaruh pada yang reaksi elektrokimia yang terjadi (Subhan, 2011).

Pada saat ini, katoda terdiri dari tiga bagian yaitu: *conductivity binder*, pengumpul arus dan material aktif. Material katoda harus memiliki sifat konduktor listrik yang bagus dan tidak bereaksi dengan elektrolit. Material katoda juga harus memiliki harga yang rendah agar harga baterai juga rendah (Warner, 2019). Menurut Satriady, A. dkk. (2016), kapasitas penyimpanan baterai juga dipengaruhi oleh luas dari katoda dan anoda. Semakin luas elektroda maka semakin banyak bahan aktif yang dapat menghasilkan elektron yang bergerak antara katoda dengan anoda pada saat reaksi reduksi-oksidasi, sehingga kapasitas baterai bertambah.

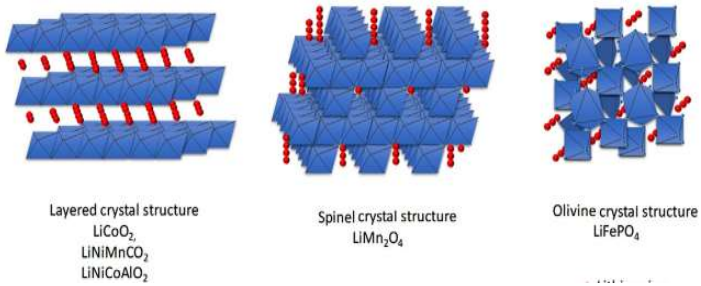
2.3.1 Katoda Baterai Lithium

Katoda pada baterai ion lithium berfungsi melepaskan dan menangkap ion lithium secara *reversible* selama proses interkalasi pengisian dan pemakaian baterai. Katoda yang bagus memiliki reaksi interkalasi ion lithium yang berlangsung dengan cepat dan

memiliki tingkat difusi yang tinggi yang menyebabkan baterai memiliki kemampuan daya yang tinggi (Warner, 2019)

Menurut Triwibowo (2011), material untuk penyusun katoda baterai lithium sangat berpengaruh pada tegangan kerja sel dan kapasitas penyimpanan baterai. Densitas energi sel baterai merupakan jumlah banyaknya ion lithium yang bergerak antara katoda dengan anoda. Densitas energi yang tinggi berpengaruh pada banyaknya kapasitas penyimpanan baterai. Pada saat terjadi reaksi elektrokimia, elektroda baterai melepaskan elektron sehingga material katoda dan anoda yang dipilih harus bersifat elektron konduktif.

Katoda baterai ion lithium dibedakan oleh struktur kristal material penyusunnya. Struktur kristal terdiri dari tiga jenis struktur yaitu: struktur *layered* untuk katoda $LiCoO_2$, NMC dan NCA struktur *spinel* untuk katoda $LiMn_2O_4$, dan struktur *olivine* untuk katoda $LiFePO_4$, ditunjukan pada Gambar 2.5. Setiap jenis struktur kristal memiliki kapasitas dan tegangan kerja yang berbeda-beda, ditunjukan pada tabel 2.2 (Warner, 2019).



Gambar 2.5 Jenis struktur katoda ion lithium (Warner, 2019)

Tabel 2.2 Jenis Struktur dan *Properties Theoritical* Katoda Ion Lithium (Warner, 2019)

Kristal	Katoda	Kapasitas(mAh/g)	Tegangan(V)
Layered	$LiCoO_2$	272	4.2
	$LiNiMnCoO_2$	272	4.0
Spinel	$LiMn_2O_4$	148	4.1
	$LiMnNiO_4$	148	4.7
Olivene	$LiFePO_4$	170	3.45
	$LiFeMnPO_4$	170	3.4

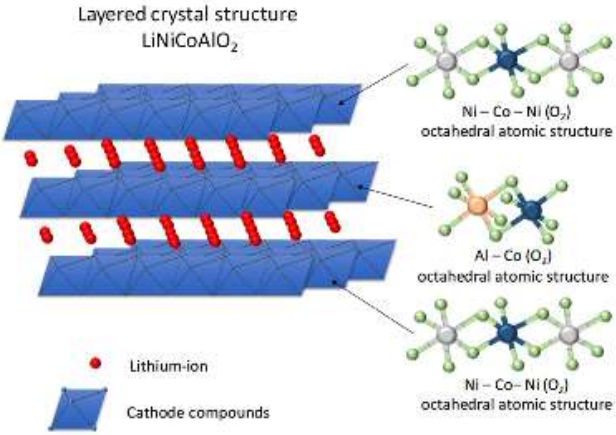
2.4 Katoda NCA

Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide (NCA) telah ditemukan sejak 1999 untuk penggunaan tertentu. Baterai ini memiliki beberapa kesamaan dengan baterai NMC karena bahan baku pembuatan yang hampir sama yaitu nikel dan kobalt. Baterai NCA memiliki beberapa kelebihan yaitu: energi yang lebih spesifik, daya yang lebih spesifik, dan rentang hidup yang panjang. Baterai NCA memerlukan beberapa langkah-langkah dalam penggunaan untuk menjamin keselamatan pengguna. Baterai NCA juga dikenal lebih mahal untuk lini produksi. Baterai NCA dibatasi dalam penggunaannya kecuali untuk kendaraan listrik. Sejauh ini, Tesla dikenal sebagai satu-satunya produsen kendaraan listrik yang menggunakan kimia NCA secara *massive* dan menyatakan bahwa baterai NCA produksi mereka memiliki Cobalt lebih sedikit daripada NMC811. Baterai NCA yang digunakan dalam Tesla model 3 dan model S pada 2012 hanya memiliki kandungan Cobalt 15% (Miao, Y. dkk., 2019).

Katoda $LiNiCoAlO_2$ atau lebih dikenal dengan NCA adalah salah satu bahan katoda yang paling umum digunakan untuk produksi baterai ion lithium. Kelebihan baterai NCA yaitu kapasitas praktis yang tinggi (~200 mAh/g) dan tegangan (~3.8v), biaya produksi yang lebih rendah dibandingkan $LiCoO_2$, struktur yang lebih stabil selama siklus elektrokimia dan penurunan kapasitas yang relatif rendah selama siklus pemakaian. Struktur

Kristal dari katoda NCA sama dengan katoda $LiNiO_2$ dengan tipe struktur α-$NaFeO_2$ (Bobrikov, I. A. dkk., 2017).

Baterai NCA memiliki struktur kristal berbentuk *layered* yang sama dengan NMC dan LiCo yang ditunjukan Gambar 2.6. Menurut Warner (2019), umumnya baterai NCA terbentuk dari komposisi 80% nikel, 15% cobalt dan 5 % aluminium, tetapi baterai NCA dapat ditemukan dengan berbagai konfigurasi komposisi. Penambahan aluminium pada baterai ion lithium memberikan dampak baterai ion lithium yang lebih stabil terhadap temperatur dan saat pengisian daya. Baterai NCA memiliki nilai voltase 3.65v-3.7.



Gambar 2.6 Struktur kristal katoda NCA (Warner, 2019).

2.5 Sintesis Katoda Li-NCA

Katoda NCA dari tahun ke tahun mengalami permintaan semakin meningkat dikarenakan performa elektrokimia yang tinggi dan biaya produksi yang rendah. Berdasarkan *tren* tersebut, sintesis katoda Li-NCA mengalami pengembangan cukup pesat ditandai dengan dikembangkannya beberapa metode sintesis. Menurut Qiu, Z. dkk. (2017), terdapat beberapa metode yang umum untuk meyintesis katoda Li-NCA yaitu metode *solid state*,

metode *sol-gel*, dan metode *co-precipitation.* Metode-metode tersebut dikembangkan didasari oleh tingkat kesulitan pengerjaan, hasil morfologi butir, biaya pengerjaan dan pastinya hasil performa elektrokimia.

2.5.1 Metode *Solid state*

Metode *solid state* merupakan salah satu metode sintesis katoda NCA yang telah lama dikembangkan. Metode ini memiliki beberapa tahap yaitu *raw* material dengan ideal rasio dicampur pada mortar kemudian di pre-kalsinasi pada temperatur 400-500 ºC setelah itu dikalsinasi pada temperatur 700-850 ºC (Xia, S. dkk., 2014).

Metode ini memiliki kelebihan yaitu biaya produksi lebih murah dan tahapan sintesis lebih sedikit sehingga cocok untuk produksi dalam skala besar. Metode ini juga memiliki beberapa kekurangan yaitu hasil morfologi butir tidak terlalu homogen dan sering mengalami *microcrack* saat proses kalsinasi (Qiu, Z. dkk., 2017).

2.5.2 Metode *Sol-gel*

Metode *Sol-gel* dalam pengerjaannya memerlukan tahapan yang lebih kompleks dibandingkan dengan metode *solid state*. Metode ini memiliki kelebihan menghasilkan ukuran butir yang lebih kecil dan homogen (Qiu, Z. dkk. 2017).

Metode ini memiliki tahapan yaitu *raw* material dengan ideal rasio dicampur dengan air *deionized* pada *stirrer* hingga terbentuk gel kemudian di pre-kalsinasi pada temperatur 500-600 ºC setelah itu dikalsinasi pada temperatur 700-850 ºC (PengDong, P. dkk., 2017)

2.5.3 Metode *Co-precipitation*

Metode *co-precipitation* saat ini tengah dikembangkan untuk meyintesis katoda NCA dikarenakan metode ini dapat lebih mengontrol pembentukan butir dan lebih mudah memodifikasi katoda murni dengan senyawa tertentu agar menghasilkan performa elektrokimia yang tinggi (Qiu, Z. dkk., 2017).

Metode ini lebih memiliki beberapa tahapan yaitu: *raw* material dicampurkan dengan air *deionized* pada reaktor, setelah tercampur kemudian dikeringkan. Hasil tersebut kemudian dipre-kalsinasi 500-600 ºC, setelah itu dikalsinasi 700-800ºC (Wu, N. dkk., 2015).

2.6 Modifikasi Katoda NCA Murni

Saat ini struktur katoda NCA murni dan performa elektrokimia masih terdapat beberapa kekurangan. Beberapa kekurangan tersebut antara lain bentuk morfologi antar butir berbeda, penurunan ketahanan katoda saat *cycle* berulang-ulang dan penurunan kapasitas *discharge*. Untuk mengurangi kekurangan tersebut, beberapa penelitian mengembangkan metode modifikasi katoda NCA murni dengan senyawa tertentu. Metode tersebut antara lain *coating* senyawa pada batas butir dan *doping* senyawa pada struktur butir. Senyawa yang umum digunakan untuk *coating* katoda yaitu *oxides, metal phosphate, metal silicat*e dan *fluorides*. Beberapa senyawa untuk *doping* katoda antara lain Na^{+}, Mg^{2+}, Mn^{4+} dan CNT (Bai, X. dkk., 2020).

2.7 Daur Ulang Baterai Lithium

Penggunaan baterai lithium yang secara masif, memberikan dampak pada banyaknya limbah baterai lithium bekas yang terus bertambah dan berkurangnya ketersediaan logam lithium di alam. Daur ulang baterai ion lithium bekas menjadi sumber alternatif utama pengganti bahan baku logam lithium di alam.

2.7.1 Metode Pirometalurgi

Metode pirometalurgi memiliki tipikal menggunakan temperatur tinggi untuk melelehkan baterai lithium bekas, kemudian logam berharga diekstrak untuk didaur ulang. Baterai lithium bekas langsung dimasukan ke *furnace* tanpa tahap *pretreatment*. Bagian-bagian baterai seperti plastik, larutan elektrolit, dan grafit pada baterai akan terbakar selama pembakaran. Logam berharga pada baterai akan bertransformasi menjadi logam paduan. Logam paduan akan di murnikan memakai

proses *leaching* dan s*olvent reaction* untuk mendapatkan kobalt oksida dan nikel hidroksida. Pada proses pembakaran lithium akan ikut menjadi *slag* sehingga tidak bisa diekstrak (Zheng, X. dkk., 2018).

2.7.2 Metode Hidrometalurgi

Metode hidrometalurgi beberapa dekade ini tengah berkembang dibandingkan metode pirometalurgi dikarenakan lebih efisein dalam mengekstrak logam berharga pada baterai bekas. Hampir 99% lithium dan kobalt dapat diekstrak memakai metode ini. Metode ini menggunakan agen *inorganic leaching* untuk mengekstrak logam berharga. Beberapa agen tersebut meliputi HCl, H_2SO_4, dan H_3PO_4 (Huang, B., dkk., 2018).

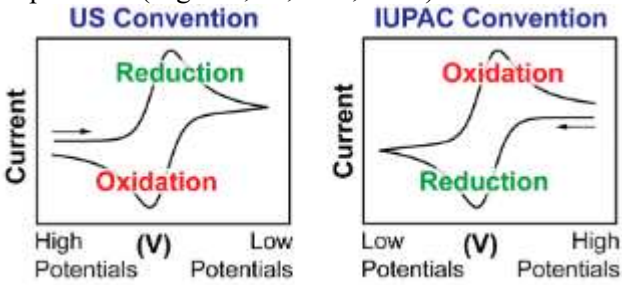
2.7.3 Metode *Direct Physical*

Metode daur ulang ini tidak memakai bahan kimia yang komplek. Baterai bekas dibongkar kemudian dilakukan *pretreatment* untuk mendapatkan material aktif katoda. Material aktif katoda kemudian dikalsinasi untuk mengaktifkan katoda (Huang, B., dkk., 2018).

2.8 *Pengujian Cyclic Voltametry*

Cyclic voltammetry (CV) adalah teknik menganalisis elektrokimia yang populer biasa digunakan untuk menganalisis proses reduksi dan oksidasi pada elektroda. *Cyclic voltammetry* juga digunakan untuk mempelajari reaksi kimia yang terjadi karena transfer elektron. Data hasil dari pegujian *cyclic voltammetry* berupa grafik *cyclic voltammograph* yang di tunjukan pada Gambar 2.7. Terdapat dua penyajian data dalam grafik *cyclic voltammograph* yaitu US *Convention* dan IUPAC *Convention.* Sumbu X pada grafik mewakili parameter yaitu potensial yang diterapkan (V), sedangkan sumbu Y adalah respons, yaitu arus yang dihasilkan (i). Pada parameter potensial sering ditemukan keterangan *scan rate* yaitu 100 mV/s. Nilai ini disebut tingkat pemindaian yang menunjukkan bahwa selama percobaan potensial

bervariasi secara linier pada kecepatan (kecepatan pemindaian) 100 mV per detik (Elgrishi, N., dkk., 2017).



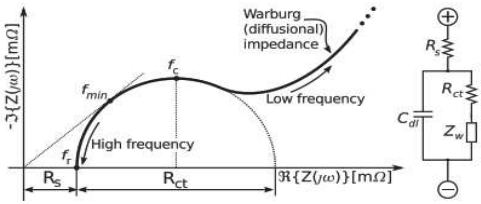
Gambar 2.7 Grafik *cyclic voltammograph* (Elgrishi, N., dkk., 2017).

2.9 Pengujian *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) merupakan salah satu alat elektroanalisis yang telah banyak digunakan untuk mempelajari kinetika dalam berbagai sistem elektrokimia. Biasanya, model rangkaian diperlukan untuk menganalisis data EIS, seperti menetapkan segmen yang berbeda dari spektrum EIS yang akan diukur pada proses fisik/kimia yang berbeda dan menetapkan parameter kinetik. Saat ini EIS sering digunakan untuk mempelajari performa elektrokimia pada baterai baterai lithium. Spektrum EIS baterai biasanya terdiri dari setengah lingkaran (semi *circle*) dan garis miring yang ditunjukan pada Gambar 2.8. Rs adalah nilai hambatan elektrolit, bentuk semi *circle* merupakan Rct atau hambatan *charge transfer,* dan Cdl merupakan nilai *double layer capacitance,* sedangkan garis miris (Zw) pada grafik nyquist plot merupakan difusi dari ion lithium dalam material katoda atau biasa disebut difusi Warburg (Deng, Z., dkk., 2013).

Nilai untuk impedansi total pada Gambar 2.8 yaitu:

$$Ztotal=Rs+Rct+Cdl+Zw \quad (2.4)$$



Gambar 2.8 Nyquist plot baterai (Tairov & Stevanatto, 2011).

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

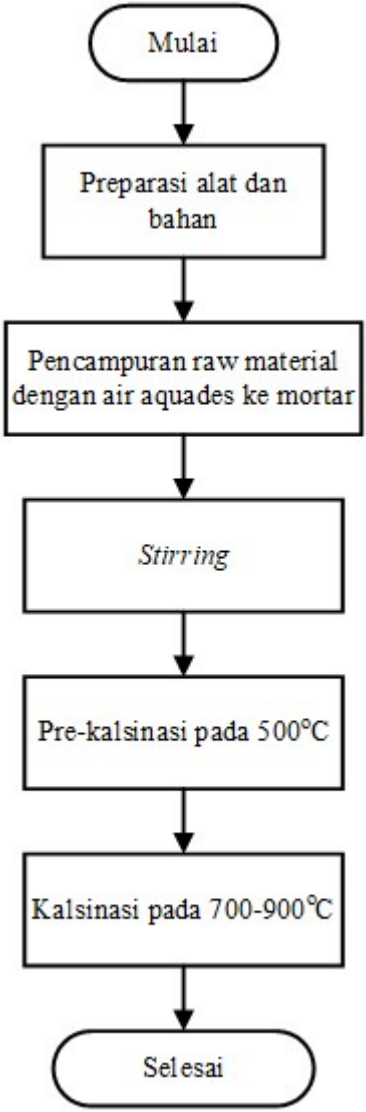
BAB III
METODOLOGI REVIEW

3.1 Diagram Alir

3.1.1 Diagram Alir *Pretreatment*

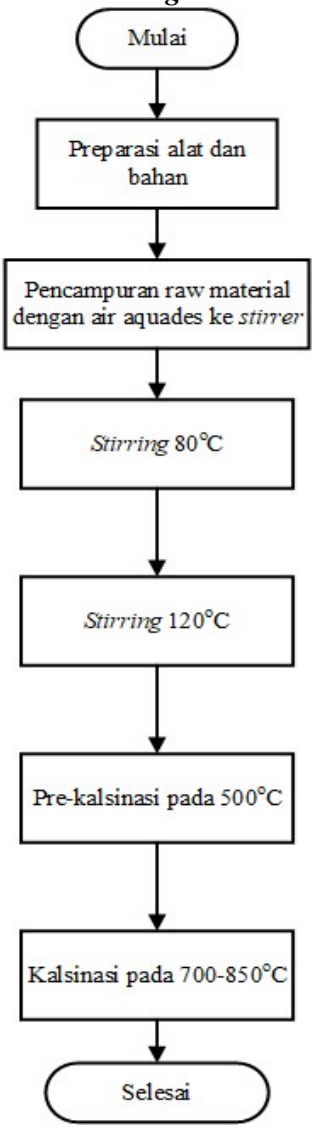
Gambar 3.1 Diagram alir *pretreatment*

3.1.2 Diagram Alir Metode *Solid state*



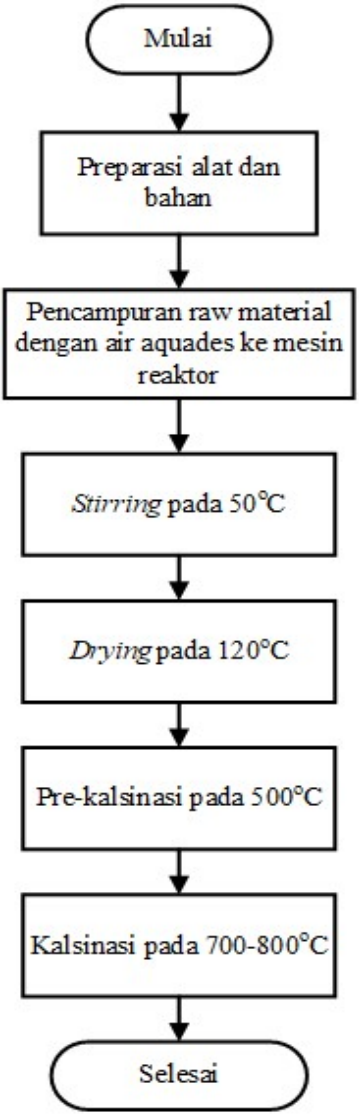
Gambar 3.2 Diagram alir metode *solid state*

3.1.3 Diagram Alir Metode *Sol-gel*



Gambar 3.3 Diagram alir metode *sol-gel*

3.1.4 Diagram Alir Metode *Co-precipitation*

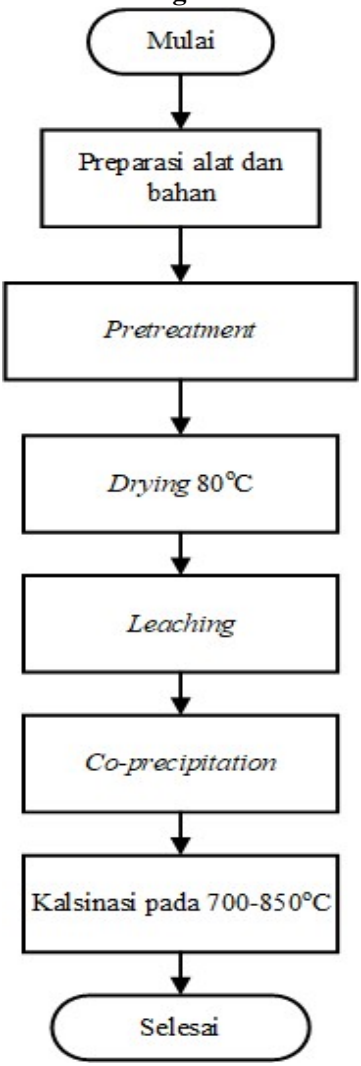


Gambar 3.4 Diagram alir metode *co-precipitation*

3.1.5 Diagram Alir Modifikasi NCA Murni

Gambar 3.5 Diagram alir modifikasi NCA murni

3.1.6 Diagram Alir Daur Ulang



Gambar 3.6 Diagram alir daur ulang

3.2 Metode *Solid state*

Pada penelitian yang dilakukan Zhu, X. J. dkk. (2006), mereka berhasil mensintesis NCA memakai metode *solid state*. *Raw* material yang digunakan yaitu $LiOH.H_2O$, Ni_2O_3, Co_2O_3 dan $Al(OH)_3$ yang dicampur dengan air *deionized* pada mortar, setelah tercampur dipre-kalsinasi pada temperatur 600 ^oC kemudian dikalsinasi pada temperatur 725^oC selama 24 jam.

Metode *solid state* kemudian dimodifikasi oleh Xia, S. dkk. (2014), pada penelitian tersebut menambahkan variasi *solid-state reaction under oxygen stream*. *Raw* material yang digunakan: $Ni(OH)_2$, Co_3O_4, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ dan $LiOH.H_2O$ yang dicampur dengan air *deionized* kedalam *stirrer*. Hasil tersebut kemudian dipre-kalsinasi pada temperatur 540 selama 12 jam selanjutnya dikalsinasi selama 28 jam pada temperatur 720^oC.

Penelitian lainnya yang dilakukan Qiu, Z. dkk. (2017), sintesis NCA ditambahkan senyawa oksalat. Material yang digunakan $(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ dan $Al(OH).(CH_3COO)_2$ dengan air *deionized* kedalam *stirrer* kemudian ditambahkan senyawa oksalar. *Raw* material setelah tercampur kemudian dipre-kalsinasi pada temperatur 550 selama 8 jam selanjutnya dikalsinasi selama 24 jam pada temperatur 750^oC.

3.3 Metode *Sol-gel*

Pada penelitian yang dilakukan Han, C. J. dkk. (2004), berhasil menyintesis NCA menggunakan metode *sol-gel*. Material yang digunakan yaitu: $Li(CH_3COO).2H_2O$, $(CH_3CO_2)2Ni.4H_2O$, $(CH_3CO_2)2Co.4H_2O$, dan $A1(NO_3)_3.9H_2O$ dicampur dengan air *deionized* ke dalam *stirrer* pada temperatur 140^oC, hingga terbentuk gel, setelah itu dikalsinasi selama 24 jam pada temperatur 800^oC.

Metode *sol-gel* kemudian dimodifikasi oleh PengDong, P. dkk. (2017) dengan menambahkan *complexing agent* yaitu EDTA. *Raw* material yang digunakan yaitu $Li_2(CH_3COO).2H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$, $Co(CH_3COO)_24H_2O$, $Ni(CH_3COO)_24H_2O$ yang dicampur dengan etanol dan air *deionized* ke dalam mesin *stirrer*

pada temperatur 80-120ºC hinggal terbentuk gel, setelah itu dipre-kalsinasi selama 6 jam pada temperatur 550ºC, kemudian dikalsinasi pada temperatur 800ºC selama 24 jam.

Chen, T. dkk. pada tahun 2018 juga melakukan sintesis NCA dengan metode *sol-gel* dengan menambahkan boracic polyanion. *Raw* material dicampur dengan etanol dan boracic polyanion ke dalam mesin *stirrer* pada temperatur 80ºC hingga terbentuk gel, setelah itu dipre-kalsinasi selama 5 jam pada temperatur 480 ºC, kemudian dikalsinasi pada temperatur 750ºC selama 15 jam.

3.4 Metode *Co-precipitation*

Pada penelitian yang dilakukan Ekawati (2018), berhasil menyintesis NCA dengan metode direct *co-precipitation.* Material yang digunakan yaitu $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, LiOH, $Co(NO_3)_2.6H_2O$, dan $Al(NO_3)_3.9H_2O$ yang dicampur dengan air *deionized* kedalam reaktor, setelah tercampur menjadi *precipitate* kemudian dikeringkan pada temperatur 110 ºC, setelah itu dikalsinasi pada temperatur 700ºC selama 10 jam.

Penelitian lainnya yang dilakukan Xie, H. dkk. (2015), memodifikasi metode *co-precipitation* dengan tambahan *cleating agent* 5-sulfosalicylic acid (SSA). Material yang digunakan yaitu: $NiSO_4.6H_2O$, $CoSO_4.7H_2O$, dan $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ yang dicampur dengan air *deionized* dan *cleathing agent* SSA ke dalam reaktor, setelah itu dikeringkan pada temperatur 120 ºC kemudian dicampur dengan $LiOH.H_2O$. Campuran tersebut dipre-kalsinasi pada temperatur 550ºC selama 4 jam kemudian dikalsinasi selama 15 jam pada temperatur 800ºC.

Pada tahun 2017 Liang, M. dkk. (2017), melakukan sintesis katoda NCA menggunakan metode *co-precipitation* yang ditambah dengan $NaAlO_2$. *Raw* material yang digunakan yaitu $NiSO_4.6H_2O$, $CoSO_4.7H_2O$, $Al(NO_3)_3$ yang dicampur dengan air *deionized*, NaOH dan $NaAlO_2$ kedalam reaktor. Campuran tersebut kemudian dikeringkan dan dicampur Li_2CO_3 setelah itu dikalsinasi selama 12 jam pada temperatur 750ºC.

Zhang, X. dkk. pada tahun 2018 berhasil mensintesis katoda menggunakan metode *co-precipitation* yang ditambah dengan *cleating agent* EDTA. *Raw* material yang digunakan yaitu $Ni(SO_4)_2.6H_2O$, $Co(SO_4)_2.7H_2O$, $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, dan NaOH yang dicampur dengan air *deionized* dan EDTA ke dalam reaktor. Setelah itu dikeringkan dan dicampurkan dengan LiOH, kemudian dipre-kalsinasi selama 5 jam pada temperatur 550ºC dilanjutkan dengan kalsinasi dengan temperatur 750ºC selama 15 jam.

3.5 Modifikasi NCA Murni

Penelitian yang dilakukan Zhu, L. dkk (2015), NCA murni berasal dari Toda Co., Japan. NCA tersebut dicampur dengan NH_4F di mortar, kemudian dikalsinasi selama 2 jam pada temperatur 400ºC.

Tang, T. F dkk melakukan penelitian pada tahun 2016 dengan memakai NCA murni komersial kemudian dicampur $NH_4H_2PO_4$. Setelah itu campuran tersebut dikalsinasi pada temperatur 750ºC selama 16 jam.

Tahun 2018, Zheng, J. C, dkk melakukan sintesis NCA dengan mencampurkan NCA murni komersial dan Li_4SiO_4. Campuran tersebut kemudian dipre-kalsinasi pada temperatur 480ºC selama 5 jam, setelah itu dikalsinasi selama 15 jam pada temperatur 750ºC.

Pada tahun 2019, Cao, C. dkk melakukan modifikasi NCA dengan mencampurkan NCA murni berasal dari Henan Kelong New Energy Co., Ltd, Xinxiang dengan senyawa $MnCO_3$. Hasil campuran kemudian dikalsinasi selama 12 jam pada temperatur 300ºC.

Zhang, H. Z. dkk pada tahun 2017, melakukan penelitian memodifikasi NCA murni dengan CNT di mortar. Campuran tersebut kemudian *ball milling* dengan kecepatan 100 rpm selama 1 jam. Setelah itu dikeringkan di oven.

Pada penelitian yang dilakukan Luo, W. dkk (2019), NCA murni komersial dicampur dengan *graphene nano composite* dan

etanol menggunakan ultrasonic *stirrer* selama 1 jam. Setelah itu dikeringkan menggunakan oven.

3.6 Daur Ulang

Pada tahun 2019, Muzayanha, S. U. dkk melakukan daur ulang baterai NCA bekas. Proses daur ulang meliputi: proses *dismantle* baterai, proses *pretreatment*, kemudian katoda di-*leaching* memakai asam kuat. Hasil *leaching* dicampur dengan LiOH kedalam reaktor kemudian disintesis menggunakan metode *co-precipitation,* setelah itu dikalsinasi pada temperatur 800ºC selama 12 jam.

Penelitian lainnya Wang, Y. dkk (2019), berhasil mendaur ulang baterai bekas NCA. Proses daur ulang meliputi: proses *dismantle* baterai, proses *pretreatment*, kemudian katoda di-*leaching* memakai asam kuat. Hasil *leaching* dicampur dengan $Al_2(SO_4)_3$ kedalam reaktor kemudian disintesis menggunakan metode *co-precipitation,* setelah itu dikalsinasi selama 15 jam pada temperatur 850ºC.

BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pemilihan Baterai

Baterai bekas yang akan dipakai pada penelitian ini berjenis baterai 1860 dengan katoda lithium NCA. Baterai bekas lithium NCA untuk penelitian ini diperoleh dari PUI-SKO Molina yang berada di Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Dari sepuluh baterai yang didapat, dilakukan pemilihan baterai yang berfungsi memisahkan baterai yang layak untuk penelitian. Untuk mengetahui kelayakan baterai bekas lithium NCA yang akan digunakan pada penelitian, maka dilakukan beberapa pengecekan yaitu pengecekan visual dan sisa tegangan. Setelah baterai lulus pengecekan, baterai tersebut dipisah dengan yang lain yang ditunjukan pada Gambar 4.1.

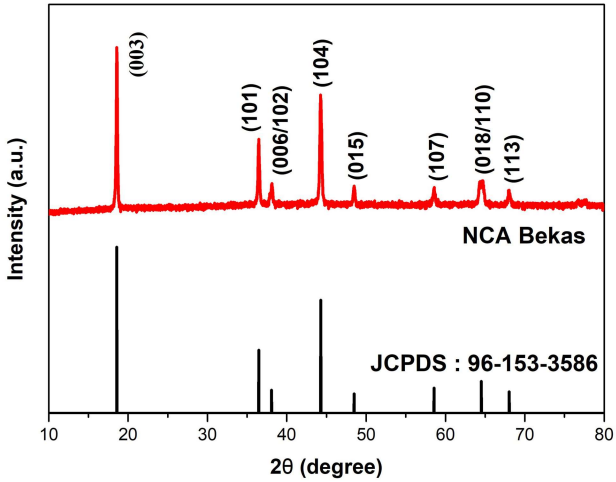
Gambar 4.1 Pemilihan baterai bekas lithium NCA

Pada pengecekan visual baterai bekas lithium NCA terdapat beberapa kriteria yang diterapkan yaitu: tidak ada *defect* pada *body* baterai, tidak ada elektrolit yang bocor, dan baterai tidak *overcharging* (terbakar). Berdasarkan kriteria tersebut diharapkan baterai bekas lithium NCA layak untuk didaur ulang dan dapat menambah kemampuan daur ulang terhadap baterai tersebut. Hal ini diperkuat dengan Yu, H. J., dkk (2012), pemilihan baterai bekas lithium yang memiliki kriteria *casing* tidak rusak, baterai tidak *overcharge*, tidak ada cairan elektrolit yang bocor, dan tidak ada

elektroda yang keluar memiliki kemampuan daur ulang yang baik serta tidak berbahaya bagi manusia dikarenakan tidak terdapat bahan berbahaya yang bocor. Baterai yang lolos pengecekan visual kemudian dilakukan pengecekan terhadap sisa tegangan sisa. Pengecekan tegangan sisa ini berfungsi untuk mengetahui kondisi bagian dalam baterai tersebut untuk kelayakan penelitian. Rentang *standard voltase* yang ditetapkan untuk pengecekan baterai adalah 0.003-0.001 V. Rentang *standard voltase* tidak sampai 0 V dikarenakan baterai yang telah mencapai 0 V diindikasikan bahwa elektroda baterai telah rusak, sehingga tidak cocok untuk daur ulang.

4.2 Hasil Pengujian XRD

Karakterisasi struktur kristal dan komposisi baterai bekas litihium NCA dilakukan dengan pengujian XRD. Pengujian XRD ini menggunakan sinar Cu Kα (0.541862 Å) dengan sudut 2θ dalam rentang sudut 10°-90°. Hasil yang didapatkan dari pengujian XRD berupa pola difraksi dari baterai bekas litihium NCA yang ditunjukan pada Gambar 4.2



Gambar 4.2 Pola difraksi senyawa katoda lithium NCA bekas

Hasil pola difraksi yang didapat kemudian dianalisis dengan *software* High Score Plus. Analisis pola difraksi mencakup *peak impurities* dan *peak* utama yang kemudian dicocokan dengan *peak database* dari *software* High Score Plus. Pola *peak* difraksi senyawa katoda Lithium NCA bekas yang didapat memiliki kecocokan yang baik dengan *database* JCPDS: 96-153-3586. Berdasarkan difraksi *peak* yang terbentuk pada senyawa katoda Lithium NCA dapat dikonfirmasi bahwa struktur tersebut yaitu *layered*, hexagonal α-$NaFeO_2$ dengan R-3m *space group*. Struktur *layered* diidentifikasi dengan tampak jelasnya *double splitting* dari *peak* yang kembar yaitu (006)/(102) dan (108)/(110). Hasil XRD ini diperkuat dengan penelitian sebelumnya oleh Zhang, Z., dkk (2020), munculnya *double splitting* dari *peak* yang terbentuk (006)/(102) dan (108)/(110) menandakan bahwa material tersebut memiliki struktur *layered* yang tinggi, struktur ini dimiliki katoda LiNCM, LiNCA dan $LiCoO_2$. Menurut Muzayanha, S. U. dkk (2019), senyawa katoda Lithium NCA memiliki struktur tersebut yaitu *layered*, hexagonal α-$NaFeO_2$ dengan R-3m *space group*. Analisis selanjutnya terhadap *peak impurities*, dalam sampel katoda lithium NCA bekas tidak ditemukan *peak impurities* yang menandakan bahwa katoda tidak tercemari oleh senyawa-senyawa lain.

Nilai *crystallite size* katoda lithium NCA bekas didapatkan dari tiga *peak* tertinggi dalam grafik hasil XRD, kemudian dihitung menggunakan formula Scherer berbasis *software* High Score Plus sebagaimana ditampilkan pada Tabel 4.1

Tabel 4.1 Hasil perhitungan *crystallite size* menggunakan formula *scherer* berbasis *software* High Score Plus.

Fasa	FWHM *left* (°)	2θ (°)	*Crystallite size* [μm]
LiNiCoAlO2	0.134	18,568	6.39
	0.134	36,419	6.64
	0.184	44,189	4.87
Rata-Rata			5.97

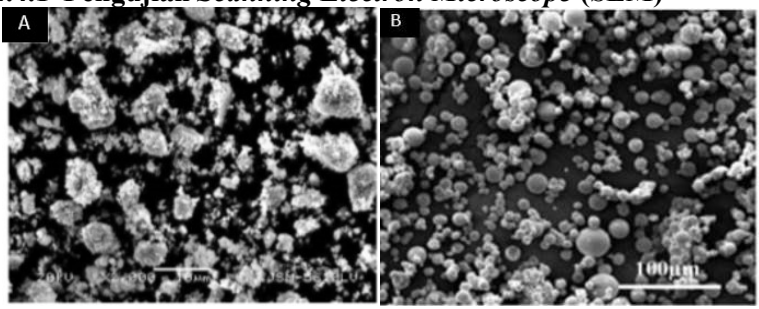
Hasil *crystallite size* dari ketiga *peak* kemudian dirata-rata, sehingga didapatkan nilai 5.97 µm. Nilai *crystallite size* NCA bekas lebih besar jika dibandingkan dengan *crystallite size* NCA ketika disintesis oleh Qiu, L. dkk (2019) yang memiliki nilai 0.5 µm. Hal ini dikarenakan saat baterai dipakai secara terus menerus butir-butir katoda mengalami: kerusakan struktur butir akibat temperatur yang naik sehingga butir mengalami aglomerasi dan volume kristal mengalami perbesaran karena terdekomposisi elektrolit (Huang, B. dkk., 2018).

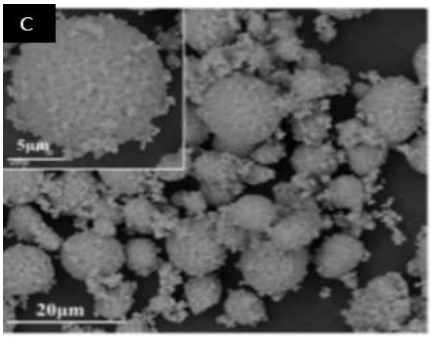
4.3 *Review* jurnal

Pada review jurnal ini dilakukan analisis hasil morfologi dan performa elektrokimia katoda Li-NCA berdasarkan metode sintesis dan daur ulang. Dalam tiap jurnal akan diambil hasil terbaik kemudian dianalisis dengan jurnal lain berdasarkan hasil morfologi dan performa elektrokimia katoda NCA.

4.4 Metode *Solid state*

4.4.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM)





Gambar 4.3 Bentuk morfologi NCA menggunakan: (A) metode *solid-state reaction*, (B) dengan *under oxygen stream*, (C) dengan *two-step solid-state*

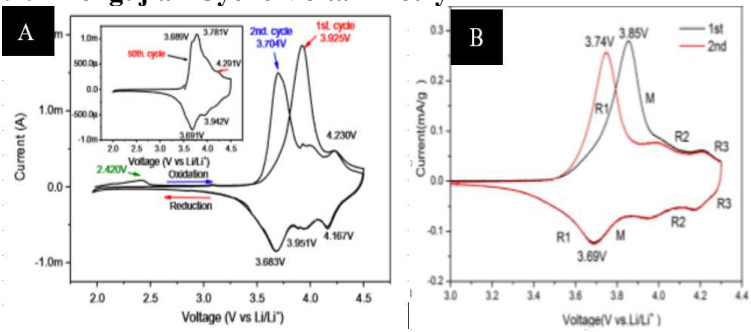
Pada penelitian yang dilakukan Zhu, X. J. dkk (2006), didapatkan hasil bentuk morfologi butir NCA yang masih banyak butir heterogen dan tersebar secara acak. Butir tersebut memiliki ukuran 1 μm yang ditunjukan pada Gambar 4.3(A). Sedangkan pada Gambar 4.3(B), penelitian yang dilakukan Xia, S. dkk (2014), dapat dilihat masih butir yang terbentuk lebih homogen walau masih terdapat butir yang heterogen. Ukuran butir yang didapat rata-rata berukuran 10 μm.

Pada penelitian yang dilakukan Qiu, Z. dkk (2017), didapatkan hasil bentuk morfologi NCA yang dapat dilihat pada Gambar 4.3(C). Bentuk morfologi yang didapat butir lebih homogen dan terjadi aglomerasi. Ukuran butir yang didapat rata-rata berukuran 8 μm. Adapun untuk ringkasan ukuran morfologi hasil pengujian SEM NCA *solid state* dirangkum dalam Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Ringkasan hasil SEM NCA *solid state*

Sampel	Temperatur (°C)	Waktu *holding* (jam)	Ukuran butir (µm)
Solid-state reaction	725	24	1
Under oxygen stream	720	28	10
Two-step solid-state	750	24	8

4.4.2 Pengujian Cyclic Voltammetry



Gambar 4.4 Grafik *cyclic voltammetry* NCA menggunakan metode *solid-state reaction*: (A) dengan *under oxygen stream*, (B) dengan *two-step solid-state*.

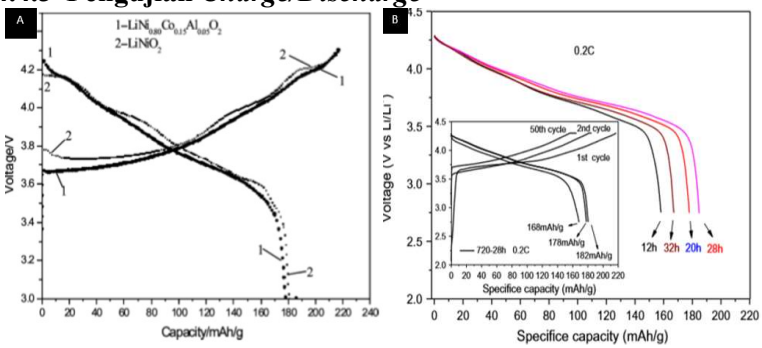
Pada penelitian yang dilakukan Xia, S. dkk (2014), didapatkan hasil *cyclic voltammetry* NCA memiliki nilai oksidasi *peak* 3.92 V dan pada reaksi reduksi didapatkan nilai *peak* sebesar 3.68 V yang ditunjukan pada Gambar 4.4(A) Terdapat penurunan *peak* pada *cycle* pertama ke *cycle* kedua dikarenakan pembentukan lapisan dekomposisi elektrolit pada butir sehingga menurunkan reaksi oksidasi. Bentuk *peak* yang didapatkan juga berbentuk menyerupai kerucut dan tinggi, hal tersebut memberikan penafsiran bahwa rekasi redoks yang terjadi sangat cepat.

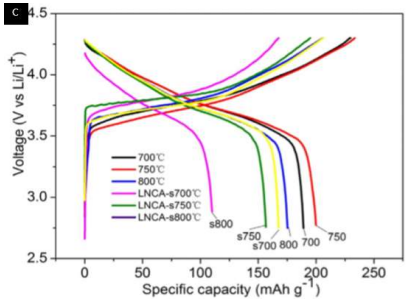
Sama halnya dengan penelitian yang dilakukan Qiu, Z. dkk (2017), didapatkan penurunan *peak* pada *cycle* pertama ke kedua yang dikarenakan terbentuknya lapisan dekomposisi elektrolit dengan butir. Grafik tersebut memiliki *peak* nilai oksidasi 3.85 V dan pada *peak* reduksi 3.69 V yang ditunjukan pada Gambar 4.4(B). Adapun ringaksan nilai *peak* oksidasi dan reduksi hasil pengujian *cyclic voltametry* NCA *solid state* dirangkum dalam Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Ringkasan hasil *cyclic voltametry* NCA *solid state*

Sampel	*Peak* Oksidasi(V)	*Peak* Reduksi (V)	ΔV
Under oxygen stream	3.92	3.68	0.24
Two-step solid-state	3.85	3.69	0.16

4.4.3 Pengujian *Charge/Discharge*





Gambar 4.5 Grafik kapasitas *charge discharge* NCA : (A) metode *solid-state reaction*, (B) dengan *under oxygen stream*, (C) dengan *two-step solid-state*

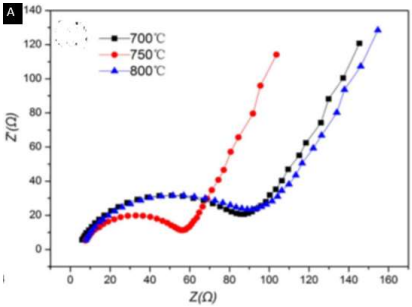
Pada penelitian yang dilakukan Zhu, X. J. dkk (2006), didapatkan nilai *discharge* katoda NCA yaitu 180.7 mAh/g pada 0.2 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.5(A). Sedangkan pada penelitian yang dilakukan Xia, S. dkk (2014), didapatkan nilai *discharge* katoda NCA yaitu 186.5 mAh/g pada 0.2 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.5(B).

Pada penelitian yang dilakukan Qiu, Z. dkk (2017), didapatkan nilai *discharge* katoda NCA yaitu 199.0 mAh/g pada 0.2 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.5(C). Adapun untuk ringkasan nilai *discharge capacity* hasil pengujian *charge/discharge* NCA *solid state* dirangkum dalam Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Hasil ringkasan *discharge capacity* NCA *solid state*

Sampel	Temperatur (°C)	*Discharge* (mAh)	*C-rate* (C)
Solid-state reaction	725	180.7	0.2
Under oxygen stream	720	186.5	0.2
Two-step solid-state	750	199.0	0.2

4.4.4 Pengujian EIS



Gambar 4.6 Grafik *nyquist plot* NCA *two-step solid-state method*

Pada penelitian yang dilakukan Qiu, Z. dkk (2017), didapatkan hasil pengujian EIS katoda NCA. Nilai hambatan yang didapat pada katoda NCA meliputi: nilai hambatan elektrolit (Rs) sebesar 5Ω dan hambatan *charge transfer* sebesar 56.5Ω. Nilai hambatan tersebut dapat dilihat pada grafik *nyquist plot* yang ditunjukan pada Gambar 4.6(A).

4.4.5 Analisis Jurnal

Berdasarkan beberapa jurnal sintesis NCA dengan *solid state* yang telah diulas. Penelitian yang dilakukan Zhu, X. J. dkk (2006) memiliki bentuk morfologi yang cenderung heterogen dan tersebar

acak dan memiliki ukuran butir yaitu 1 µm. Hal tersebut dikarenakan temperatur saat kalsinasi lebih rendah dan waktu *holding* lebih cepat serta tidak adanya senyawa tambahan saat sintesis. Ukuran butir pada penelitian Xia, S. dkk (2014) dan Qiu, Z. dkk (2017) cenderung lebih besar dan homogen dikarenakan saat kalsinasi menggunakan temperatur lebih tinggi dan waktu *holding* yang lebih lama sehingga butir dapat tumbuh lebih besar. Penambahan variasi *under stream* dan senyawa oksalat juga berpengaruh pada pertumbuhan butir dan aglomerasi partikel-partikel.

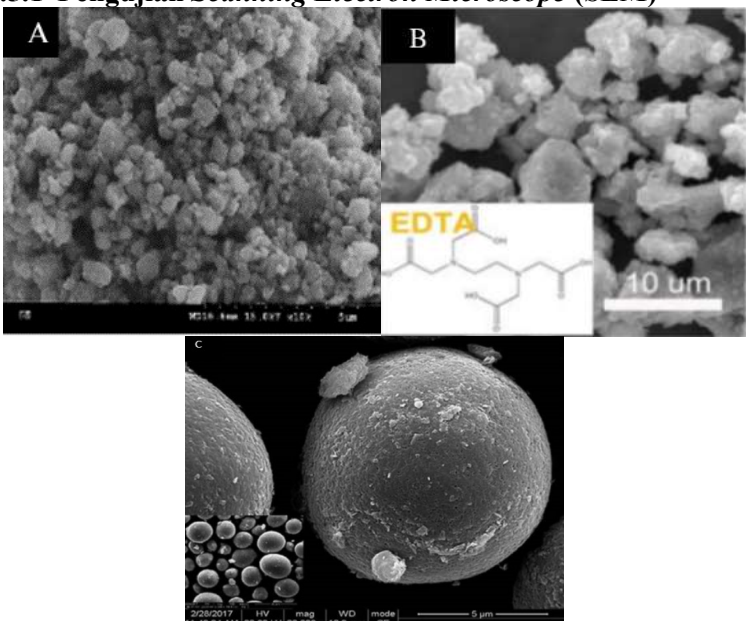
Pada penelitian yang dilakukan Xia, S. dkk (2014), grafik *cyclic voltammetry* memiliki *peak* yang cukup mengerucut tetapi tidak terlampau tinggi yang menandakan bahwa reaksi redoks yang terjadi lebih lambat. Hal tersebut dikarenakan masih banyak terdapat butir yang heterogen dan terdapat banyak *porous* pada butir sehingga kontak dengan elektrolit semakin banyak. Kapasitas *discharge* yang didapat juga terbilang cukup besar yaitu 186.5 mAh/g pada 0.2 C. Pada grafik *cyclic voltammetry* penelitian yang dilakukan Qiu, Z. dkk (2017), didapatkan *peak* yang tinggi dan mengerucut jarak serta jarak *peak* oksidasi dengan reduksi lebih pendek. Hal tersebut menandakan bahwa reaksi redoks yang terjadi pada NCA yang disintesis dengan *two-step solid-state* kemudian ditambahkan senyawa oksalat lebih cepat sehingga memiliki performa elektrokimia yang lebih bagus. Hal tersebut selaras dengan hasil EIS yang memiliki hambatan yang terbilang kecil. Hasil kapasitas *discharge* yang didapat juga cukup besar yaitu 199.0 mAh/g pada 0.2 C. Pernyataan tersebut dikaitkan dengan morfologi bentuk butir yang ditambahkan oksalat memiliki bentuk yang lebih homogen, stabil dan sedikit *porous* yang terbentuk sehingga degradasi butir karena kontak dengan elektrolit semakin sedikit.

Ulasan tersebut menunjukan bahwa bentuk morfologi dan performa elektrokimia katoda NCA dengan metode *solid state* sangat dipengaruhi temperatur kalsinasi dan waktu holding, serta senyawa tambahan. Pada metode *solid state* penelitian yang

dilakukan Qiu, Z. dkk (2017) memiliki performa yang paling tinggi dengan kapasitas *discharge* mencapai 199.0 mAh/g pada 0.2 C dan rentang *peak* oksidasi dan reduksi sekitar 0.16V.

4.5 Metode *Sol-gel*

4.5.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM)



Gambar 4.7 Bentuk morfologi NCA menggunakan: (A) metode *sol-gel*, (B) dengan tambahan EDTA, (C) dengan tambahan boracic polyanion.

Pada penelitian yang dilakukan Han, C. J. dkk (2004), didapatkan hasil bentuk morfologi butir NCA yang berbentuk tidak teratur dan heterogen sehingga banyak *porous* pada butir. Butir tersebut memiliki ukuran kurang dari 1 µm yang ditunjukan pada Gambar 4.7(A). Metode *sol-gel* kemudian dimodifikasi oleh PengDong, P. dkk (2017) dengan menambahkan *complexing agent*

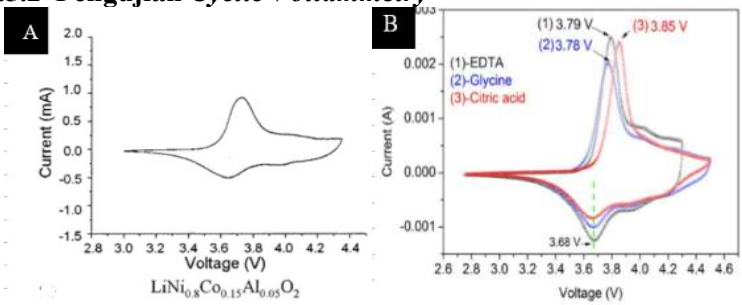
yaitu EDTA. Bentuk morfologi butir yang didapatkan lebih homogen walau terdapat ukurannya yang heterogen. Butir tersebut memiliki ukuran <10 µm yang ditunjukan pada Gambar 4.7(B). Penambahan EDTA berpengaruh pada laju reaksi yang lebih lambat sehingga butir dapat tumbuh lebih besar dan homogen.

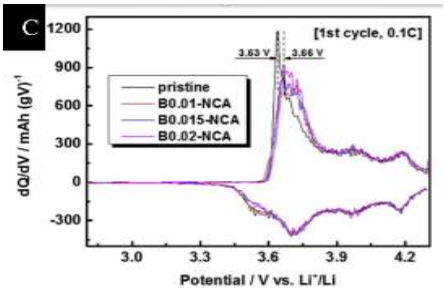
Pada penelitian yang dilakukan Chen, T. dkk (2018), didapatkan hasil bentuk morfologi butir katoda NCA yang ditambahkan boracic polyanion memiliki bentuk yang homogen dan stabil. Butir tersebut memiliki ukuran yaitu 12.145 µm. Penambahan boracic polyanion berpengaruh pada bertambahnya ukuran butir yang ditunjukan pada Gambar 4.7(C). Adapun ringkasan hasil ukuran butir morfologi pengujian SEM pada NCA *sol-gel* dirangkum dalam Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Ringkasan hasil SEM NCA *sol-gel*

Sampel	Temperatur (°C)	Waktu *holding* (jam)	Ukuran butir (µm)
Sol-gel	800	24	<1
Tambahan EDTA	800	24	<10
Tambahan boracic polyanion	750	15	12.145

4.5.2 Pengujian *Cyclic Voltammetry*





Gambar 4.8 Grafik *cyclic voltammetry* NCA: (A) metode *sol-gel*, (B) dengan EDTA, (C) dengan boracic polyanion

Pada penelitian yang dilakukan Han, C. J. dkk (2004), didapatkan hasil *cyclic voltammetry* (CV) NCA yang disintesis menggunakan *sol-gel method* didapatkan nilai *peak* oksidasi sebesar 3.75 V dan nilai *peak* reduksi 3.65 V. Bentuk *peak* yang cenderung landai terlihat pada grafik *cyclic voltammetry* yang ditunjukan pada Gambar 4.8(A)

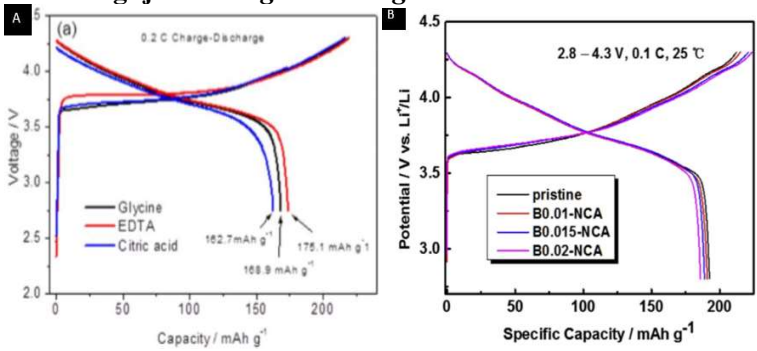
Metode *sol-gel* kemudian dimodifikasi oleh PengDong, P. dkk (2017) dengan menambahkan *complexing agent* yaitu EDTA memiliki hasil nilai oksidasi *peak* 3.79 V dan nilai *peak* reduksi 3.68 V. Bentuk *peak* yang terbentuk juga cenderung mengerucut dan tinggi yang ditunjukan pada Gambar 4.8(B).

Pada penelitian yang dilakukan Chen, T. dkk (2018), didapatkan hasil *cyclic voltammetry* NCA ditambahkan boracic polyanion kemudian memiliki nilai oksidasi 3.66 V dan nilai *peak* reduksi yaitu 3.64 V. Bentuk *peak* yang terbentuk juga cendrung mengerucut dan tinggi yang ditunjukan pada Gambar 4.8(C). Adapun ringkasan nilai *peak* oksidasi dan reduksi hasil pengujian *cyclic voltametry* NCA *sol-gel* dirangkum dalam Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Ringkasan hasil *cyclic voltametry* NCA *sol-gel*

Sampel	*Peak* Oksidasi(V)	*Peak* Reduksi (V)	ΔV (V)
Sol-gel	3.78	3.6	0.18
Dengan EDTA	3.79	3.68	0.11
Dengan boracic polyanion	3.66	3.64	0.02

4.5.3 Pengujian *Charge/Discharge*



Gambar 4.9 Grafik kapasitas *charge discharge* NCA metode *sol-gel* (A) dengan tambahan EDTA, (B) dengan tambahan boracic polyanion

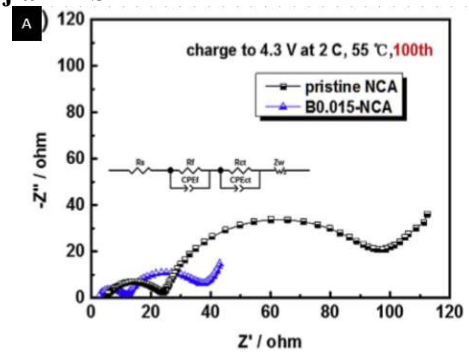
Pada penelitian yang dilakukan PengDong, P. dkk (2017), didapatkan hasil *charge/discharge* katoda NCA yang ditambahkan *complexing agent* yaitu EDTA memiliki nilai *discharge* 175.1 mAh/g pada 0.2 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.9(A). Sedangkan pada penelitian yang dilakukan Chen, T. dkk (2018), didapatkan hasil *charge/discharge* katoda NCA yang ditambahkan boracic polyanion memiliki nilai *discharge* 190.8 mAh/g pada 0.1 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.9(B). Adapaun terdapat

ringkasan nilai *discharge capacity*, pengujian *charge/discharge* NCA *sol-gel* yang dirangkum dalam Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Hasil ringkasan *discharge capacity* NCA *sol-gel*

Sampel	Temperatur (°C)	*Discharge* (mAh)	*C-rate* (C)
Tambahan EDTA	800	175.1	0.2
Tambahan boracic polyanion	750	190.8	0.1

4.5.4 Pengujian EIS



Gambar 4.10 Grafik *nyquist plot* NCA *sol-gel method* dengan boracic polyanion

Pada penelitian yang dilakukan Chen, T. dkk (2018), didapatkan hasil EIS katoda Li-NCA yang disintesis menggunakan *sol-gel method* ditambahkan boracic polyanion kemudian dikalsinasi selama 15 jam pada temperatur 750°C. Nilai hambatan yang didapat pada katoda NCA meliputi: nilai hambatan elektrolit (Rs) sebesar 6Ω dan hambatan *charge transfer* sebesar 32Ω. Nilai hambatan tersebut dapat dilihat pada grafik *nyquist plot* yang ditunjukan pada Gambar 4.10.

4.5.5 Analisis Jurnal

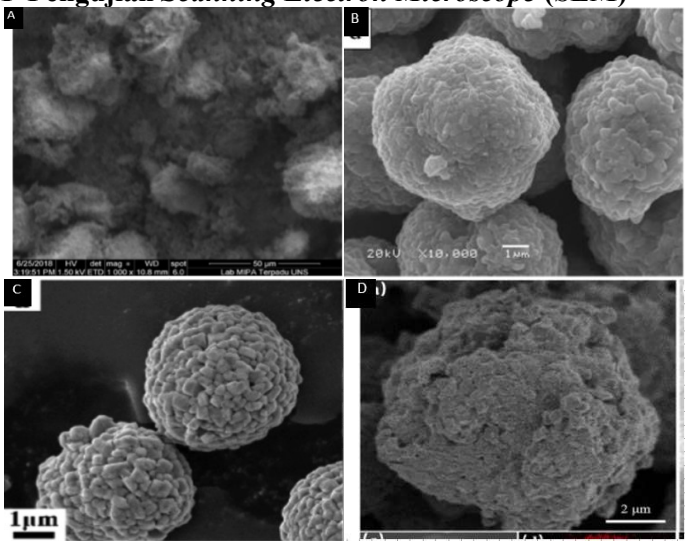
Berdasarkan beberapa jurnal sintesis NCA dengan *sol-gel* yang telah diulas. Penelitian yang dilakukan Han, C. J. dkk (2004) memiliki bentuk yang heterogen dan tidak stabil dikarenakan saat sintesis tidak ditambah campuran senyawa apapun. Ukuran butir yang didapat yaitu <1 µm Pada penelitian yang dilakukan PengDong, P. dkk (2017) dan Chen, T. dkk (2018), didapatkan butir yang lebih besar dikarenakan saat kalsinasi menggunakan temperatur yang lebih tinggi, waktu *holding* yang lebih lama, sehingga butir dapat tumbuh lebih besar. Penambahan EDTA mempengaruhi laju pertumbuhan butir semakin optimal sehingga butir yang terbentuk lebih homogen. Penambahan senyawa boracic polyanion memengaruhi aglomerasi partikel-partikel sehingga membentuk butir yang lebih besar dan stabil.

Hasil *cyclic voltammetry* pada penelitian Han, C. J. dkk (2004), memiliki *peak* yang cenderung rendah dan landai yang menandakan bahwa reaksi redoks yang terjadi lambat. Hal tersebut dikaitkan dengan bentuk morfologi yang tidak stabil dan heterogen yang menyebabkan banyak *porous* pada butir sehingga kontak dengan elektrolit semakin tinggi. Penelitian yang PengDong, P. dkk (2017) memiliki *peak* yang cenderung tinggi dan mengerucut yang menandakan reaksi redoks berlangsung cepat. Kapasitas *discharge* yang dihasilkan juga cukup tinggi yaitu 175.1 mAh/g pada 0.2 C. Hal tersebut dikaitkan dengan bentuk morfologi butir yang lebih homogen dikarenakan penambahan senyawa EDTA. Penelitian Chen, T. dkk (2018) memiliki rentang redoks yang paling kecil yang menandakan reaksi redoks berlangsung sangat cepat. Hal tersebut didukung oleh nilai hambatan yang sangat kecil. Kapasitas *discharge* yang dihasilkan juga cukup tinggi yaitu 190.8 mAh/g pada 0.1 C. Pernyataan tersebut dikaitkan dengan bentuk morfologi dari butir yang ditambahkan boracic polyanion menjadi sangat stabil dan homogen yang menyebabkan *porous* pada butir sedikit terbentuk sehingga degradasi karena kontak dengan elektrolit semakin kecil.

Ulasan tersebut menunjukan bahwa bentuk morfologi dan performa elektrokimia katoda NCA dengan metode *sol-gel* sangat dipengaruhi temperatur kalsinasi dan waktu holding, serta senyawa tambahan. Pada metode *sol-gel* penelitian yang dilakukan Chen, T. dkk (2018) memiliki performa yang paling tinggi dengan kapasitas *discharge* mencapai 190.8 mAh/g pada 0.1 C dan rentang *peak* oksidasi dan reduksi sekitar 0.02V.

4.6 Metode *Co-precipitation*

4.6.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM)



Gambar 4.11 Bentuk morfologi NCA menggunakan: (A) metode *direct co-precipitation*, (B). dengan tambahan SSA, (C). dengan tambahan $NaAlO_2$, (D). dengan tambahan EDTA.

Pada penelitian yang dilakukan Ekawati (2018), didapatkan hasil bentuk morfologi NCA yang disintesis menggunakan metode *direct co-precipitation* memiliki ukuran butir 0.439 µm. Bentuk morfologi butir yang didapat butir terlihat heterogen, struktur kurang stabil dan banyak *porous* pada butir yang ditunjukan pada

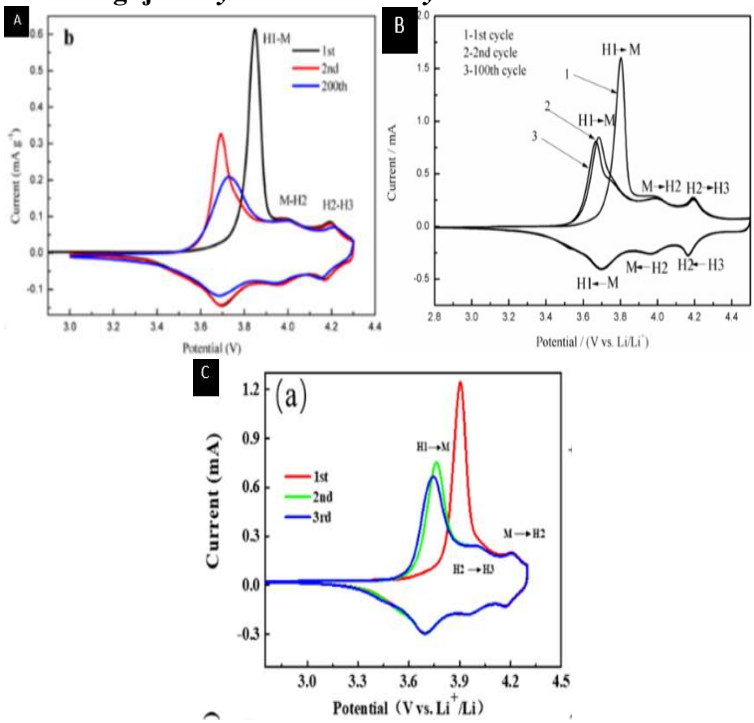
Gambar 4.11(A). Penelitian lainnya yang dilakukan Xie, H. dkk (2015), memodifikasi metode *co-precipitation* dengan tambahan *cleating agent* 5-sulfosalicylic acid (SSA). Terlihat di Gambar 4.11(B) bentuk morfologi butir yang lebih stabil, homogen dan tidak terlihat *porous* pada butir. Ukuran butir yang didapat yaitu 8 µm.

Pada tahun 2017 Liang, M. dkk, melakukan sintesis katoda NCA menggunakan metode *co-precipitation* yang ditambah dengan $NaAlO_2$. Dalam Gambar 4.11(C) terlihat bentuk morfologi butir yang homogen, stabil dan sedikit *porous* yang terbentuk. Ukuran butir yang terbentuk yaitu 8.45 µm. Sedangkan Zhang, X. dkk pada tahun 2018 berhasil mensintesis katoda menggunakan metode *co-precipitation* yang ditambah dengan *cleating agent* EDTA. Bentuk morfologi butir yang didapatkan terdapat bentuk yang heterogen dan terdapat *porous* pada butir yang ditunjukan Gambar 4.11(D). Ukuran butir yang didapat yaitu 6 µm. Adapaun ringkasan ukuran butir hasil pengujian SEM NCA *co-precipitation* dirangkum dalam Tabel 4.8.

Tabel 4.8 Ringkasan hasil SEM NCA *co-precipitation*

Sampel	Temperatur (°C)	Waktu *holding* (jam)	Ukuran butir (µm)
Direct co-precipitation	700	10	0.439
Dengan SSA	800	15	8
Dengan $NaAlO_2$	750	12	8.45
Dengan EDTA	750	15	6

4.6.2 Pengujian *Cyclic Voltammetry*



Gambar 4.12 Grafik *cyclic voltammetry* NCA *Co-precipitation*: (A) dengan $NaAlO_2$, (B) dengan SSA, (C) dengan EDTA

Pada tahun 2017 Liang, M. dkk (2017) melakukan sintesis katoda NCA menggunakan metode *co-precipitation* yang ditambah dengan $NaAlO_2$. Didapatkan nilai *peak* oksidasi 3.86 V dan nilai *peak* reduksi yaitu 3.62 V. Bentuk *peak* yang didapatkan terlihat tinggi dan mengerucut yang ditunjukan pada Gambar 4.12(A).

Penelitian lainnya yang dilakukan Xie, H. dkk (2015), memodifikasi metode *co-precipitation* dengan tambahan *cleating agent* 5-sulfosalicylic acid (SSA). Terlihat bentuk *peak* pada Gambar 4.12(B) yang tinggi dan mengerucut. Nilai *peak* yang

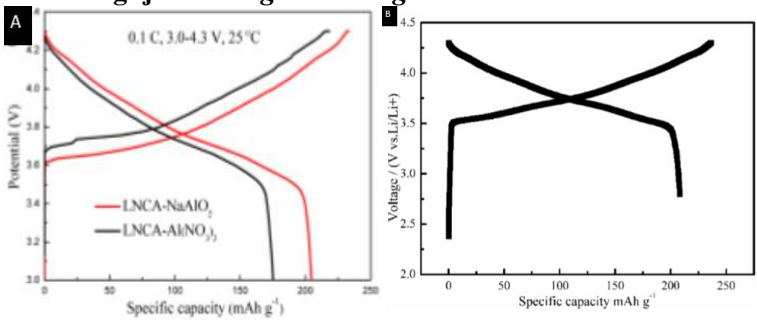
didapat nilai *peak* oksidasi yaitu 3.88 V dan nilai *peak* reduksi yaitu 3.68 V.

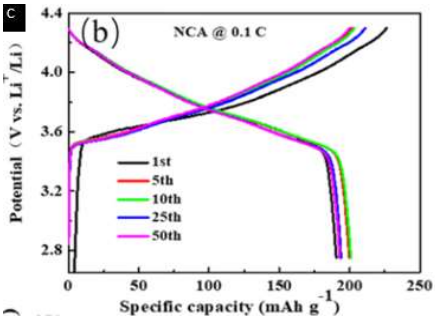
Zhang, X. dkk pada tahun 2018 berhasil menyintesis katoda menggunakan metode *co-precipitation* yang ditambah dengan *cleating agent* EDTA. Dalam Gambar 4.12(C) terlihat bentuk *peak* yang juga tinggi dan mengerucut. Nilai *peak* yang didapat nilai *peak* oksidasi yaitu 3.90 V dan nilai *peak* reduksi yaitu 3.75 V. Adapun ringkasan nilai *peak* oksidasi dan reduksi hasil pengujian *cyclic voltametry* NCA *co-precipitation* dirangkum dalam Tabel 4.9.

Tabel 4.9 Ringkasan hasil *cyclic voltametry* NCA *co-precipitation*

Sampel	*Peak* Oksidasi(V)	*Peak* Reduksi (V)	ΔV (V)
Dengan $NaAlO_2$	3.9	3.75	0.15
Dengan SSA	3.88	3.68	0.20
Dengan EDTA	3.90	3.65	0.25

4.6.3 Pengujian *Charge/Discharge*





Gambar 4.13 Grafik kapasitas *charge discharge* NCA metode *co-precipitation*: (A) dengan $NaAlO_2$, (B) dengan SSA, (C) dengan EDTA

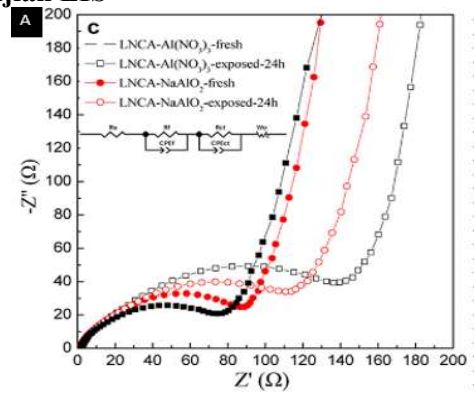
Pada tahun 2017 Liang, M. dkk (2017), melakukan sintesis katoda NCA menggunakan metode *co-precipitation* yang ditambah dengan $NaAlO_2$. Didapatkan katoda NCA memiliki nilai *discharge* 233.2 mAh/g pada 0.1 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.13(A). Sedangkan penelitian yang dilakukan Xie, H. dkk (2015), didapatkan hasil *charge/discharge* katoda NCA yang disintesis dengan menggunakan metode *co-precipitation* dengan tambahan *cleating agent* 5-sulfosalicylic acid (SSA) memiliki nilai *discharge* 203.1 mAh/g pada 0.1 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.13(B).

Zhang, X. dkk pada tahun 2018 berhasil menyintesis katoda menggunakan metode *co-precipitation* yang ditambah dengan *cleating agent* EDTA. Didapatkan katoda NCA memiliki nilai *discharge* 190.4 mAh/g pada 0.1 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.13(C). Adapun ringkasan nilai *discharge capacity*, pengujian *charge/discharge* NCA *sol-gel* dirangkum dalam Tabel 4.10.

Tabel 4.10 Hasil ringkasan *discharge capacity* NCA *co-precipitation*

Sampel	Temperatur (°C)	*Discharge* (mAh)	*C-rate* (C)
Dengan $NaAlO_2$	750	233.2	0.1
Dengan SSA	800	203.1	0.1
Dengan EDTA	750	190.4	0.1

4.6.4 Pengujian EIS



Gambar 4.14 Grafik *nyquist plot* NCA metode *co-precipitation* dengan $NaAlO_2$

Pada tahun 2017 Liang, M. dkk, melakukan sintesis katoda NCA menggunakan metode *co-precipitation* yang ditambah dengan $NaAlO_2$. Didapatkan nilai hambatan pada katoda NCA meliputi: nilai hambatan elektrolit (Rs) sebesar 8Ω dan hambatan *charge transfer* sebesar 112Ω Nilai hambatan tersebut dapat dilihat pada grafik *nyquist plot* yang ditunjukan pada Gambar 4.14.

4.6.5 Analisis Jurnal

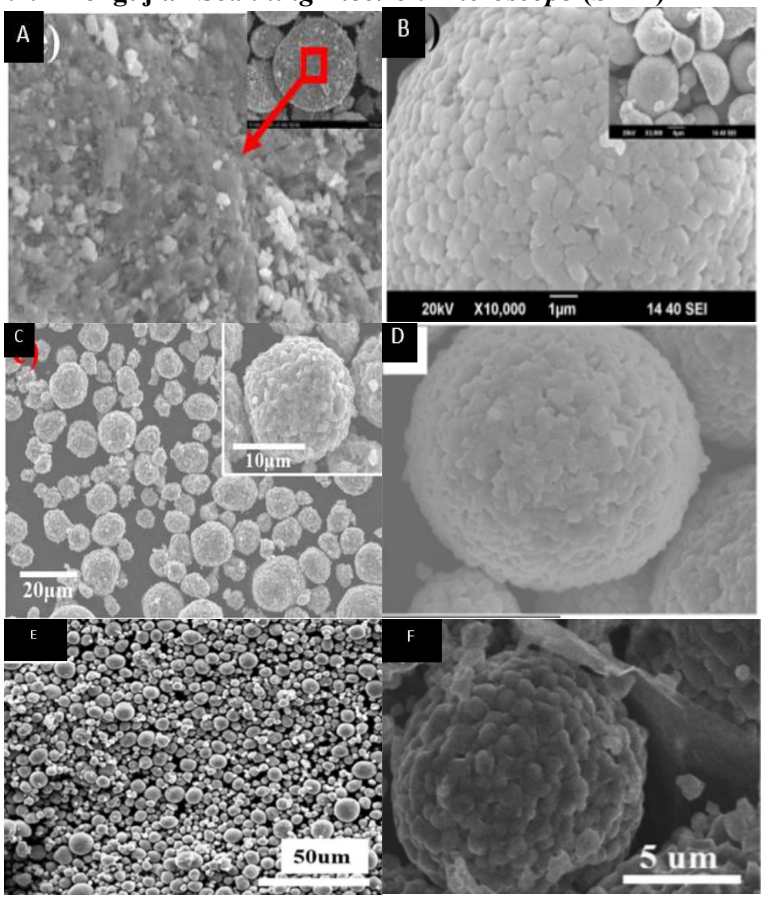
Berdasarkan beberapa jurnal sintesis NCA dengan metode *co-precipitation* yang telah diulas. Penelitian yang dilakukan Ekawati (2018) memiliki bentuk butir yang heterogen, banyak dijumpai *porous* dan tidak stabil dikarenakan saat sintesis temperatur kalsinasi rendah yaitu 700°C dan waktu holding yang terbilang cepat yaitu 10 jam. Tidak adanya penambahan senyawa juga berpengaruh pada bentuk butir yang heterogen dan banyak *porous* yang terbentuk dikarenakan aglomerasi yang tidak sempurna. Ukuran butir yang didapat yaitu 0.439 µm. Pada penelitian yang dilakukan Xie, H. dkk (2015), Liang, M. dkk (2017), dan Zhang, N. dkk (2018), didapatkan butir yang lebih besar dikarenakan saat kalsinasi menggunakan temperatur yang lebih tinggi, waktu *holding* yang lebih lama, sehingga butir dapat tumbuh lebih besar. Penelitian Xie, H. dkk (2015), penambahan *cleating agent* SSA sangat memengaruhi bentuk dan ukuran butir. Pertumbuhan butir semakin optimal sehingga butir yang terbentuk lebih homogen. Hasil butir penelitian Zhang, N. dkk (2018), masih terdapat *porous* pada butir dan bentuk yang heterogen mungkin dikarenakan waktu *holding* yang kurang lama sehingga partikel tidak optimal saat aglomerasi menjadi butir. Penambahan senyawa $NaAlO_2$ pada penelitian Liang, M. dkk (2017) sangat memengaruhi aglomerasi partikel-partikel sehingga membentuk butir yang lebih besar, sedikit *porous* dan stabil, terbukti dengan nilai ukuran butir paling besar yaitu 8.45 µm.

Performa elektrokimia katoda hasil penelitian Xie, H. dkk (2015) memiliki reaksi redoks yang cukup tinggi yang dikaitkan dengan bentuk *peak* pada grafik *cyclic voltammetry* yang tinggi dan mengerucut, serta rentang *peak* oksidasi dan reduksi yang terbilang kecil. Nilai kapasitas *discharge* yang dihasilkan terbilang cukup tinggi yaitu 203.1 mAh/g pada 0.1 C. Hasil performa elektrokimia tersebut dikaitkan dengan bentuk morfologi butir yang dihasilkan yaitu butir yang stabil, homogen dan tidak dijumpai *porous* pada butir. Pada penelitian Zhang, N. dkk (2018), memiliki performa elektrokimia yang cukup bagus ditandai dengan bentuk *peak*

oksidasi dan reduksi yang juga tinggi dan mengerucut serta memiliki nilai *discharge* 190.4 mAh/g pada 0.1 C. Nilai *discharge* tersebut paling kecil diantara hasil dari beberapa jurnal yang lain, hal tersebut dikaitkan dengan bentuk morfologi dari butir yang masih terdapat banyak *porous* dan bentuk yang heterogen. Performa elektrokimia katoda hasil penelitian Liang, M. dkk (2017), terbilang sangat tinggi, hal tersebut dikaitkan dengan reaksi redoks yang tinggi yang didukung oleh nilai hambatan dari pengujian EIS yang cukup kecil serta bentuk *peak* oksidasi yang terbilang tinggi dan mengerucut. Nilai kapasitas *discharge* yang terbilang paling besar yaitu 233.2 mAh/g pada 0.1 C. Performa elektrokimia tersebut dikaitkan dengan bentuk morfologi dari butir yang homogen, stabil dan sedikit *porous* sehingga degradasi karena kontak dengan elektrolit semakin kecil. Ulasan tersebut menunjukan bahwa bentuk morfologi dan performa elektrokimia katoda NCA dengan metode *co-precipitation* sangat dipengaruhi temperatur kalsinasi dan waktu holding, serta senyawa tambahan. Pada metode *co-precipitation* penelitian yang dilakukan Liang, M. dkk (2017) memiliki performa yang paling tinggi dengan kapasitas *discharge* mencapai 233.2 mAh/g pada 0.1 C dan rentang *peak* oksidasi dan reduksi sekitar 0.15V.

4.7 Modifikasi NCA Murni

4.7.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM)



Gambar 4.15 Bentuk morfologi NCA: (A) *coating* NH_4F, (B) *coating* $NH_4H_2PO_4$, (C) *coating* Li_4SiO_4, (D) *coating* Li_2MnO_3, (E) *doping* CNT, (F) *doping graphene nano composite*

Penelitian yang dilakukan Zhu, L. dkk (2015), NCA murni dicampur dengan senyawa NH_4F menghasilkan lapisan *fluorinated*

dibatas butir. Ukuran butir yang didapat 0.8 µm, terlihat pada Gambar 4.15(A) bentuk morfologi butir yang stabil walau terdapat beberapa butir yang tidak homogen, dan sedikit *porous* yang terlihat. Hal yang sama dilakukan Tang, T. F dkk, melakukan penelitian pada tahun 2017 dengan memakai NCA murni komersial kemudian dicampur $NH_4H_2PO_4$. Campuran tersebut menghasilkan lapisan tipis Li_3PO_4 dengan tebal 0.015 µm, ukuran butir yang didapat 1 µm. Terlihat pada Gambar 4.15(B) terdapat beberapa butir yang stabil dan tidak sempurna bentuknya.

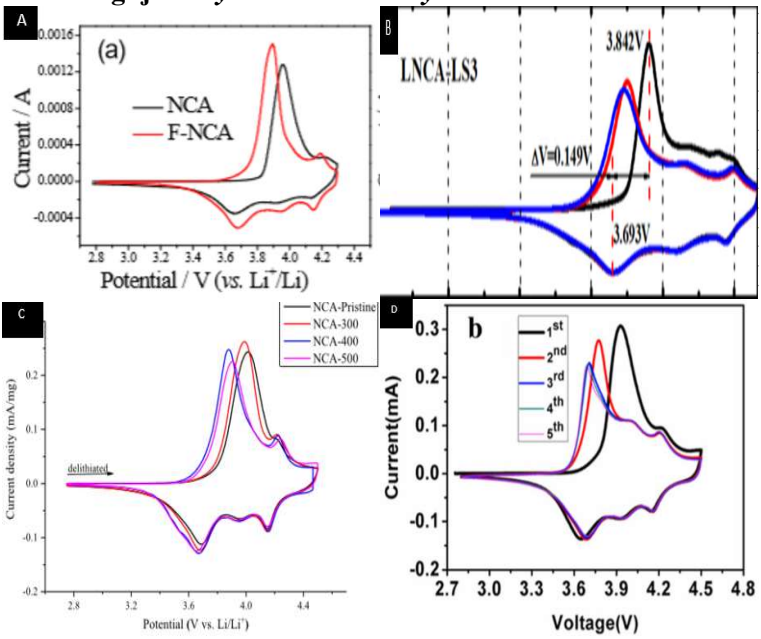
Tahun 2018, Zheng, J. C, dkk melakukan sintesis NCA dengan mencampurkan NCA murni komersial dan Li_4SiO_4. Lapisan tipis terbentuk setelah pencampuran tersebut memiliki ketebalan 0.002 µm. Terdapat beberapa butir yang berukuran tidak homogen yang ditunjukan pada Gambar 4.15(C). Ukuran butir yang didapat <1 µm. Pada tahun 2019, Cao, C. dkk melakukan modifikasi NCA dengan mencampurkan NCA murni dengan senyawa $MnCO_3$. Hasil pencampuran menghasilkan lapisan tipis Li_2MnO_3. Terlihat bentuk morfologi butir yang stabil, walau terdapat beberapa butir yang heterogen yang ditunjukan Gambar 4.15(D). Ukuran butir yang dihasilkan 1 µm.

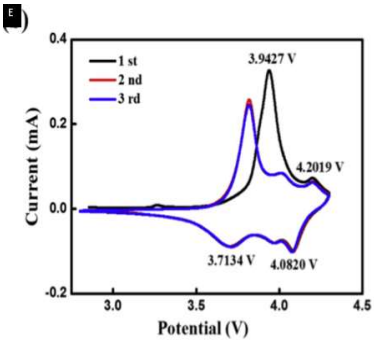
Zhang, H. Z. dkk pada tahun 2017, melakukan penelitian memodifikasi NCA murni dengan CNT. *Doping* senyawa tersebut menyisip pada struktur butir dan memicu aglomerasi partikel sehingga menghasilkan butir yang lebih besar yang ditunjukan pada Gambar 4.15(E). Ukuran butir yang dihasilkan 5 µm. Pada penelitian yang dilakukan Luo, W. dkk (2019), NCA murni komersial dicampur dengan *graphene nano composite*. *Doping* senyawa tersebut membentuk 3D nano struktur pada butir dan memicu aglomerasi partikel sehingga butir menjadi lebih besar dan stabil yang Gambar 4.15(F). Ukuran butir yang dihasilkan 5-8 µm. Adapun ringkasan hasil ukuran butir dari pengujian SEM modifikasi NCA dirangkum dalam Tabel 4.11.

Tabel 4.11 Ringkasan hasil SEM NCA modifikasi

Sampel	Ukuran Butir (μm)
Coating NH_4F	0.8
Coating $NH_4H_2PO_4$	1
Coating Li_4SiO_4	<1
Coating Li_2MnO_3	1
Doping CNT	5
Doping graphene nano composite	5-8

4.7.2 Pengujian *Cyclic Voltammetry*





Gambar 4.16 Grafik *cyclic voltammetry* NCA modifikasi: (A) *coating* NH_4F, (B) *coating* Li_4SiO_4, (C) *coating* Li_2MnO_3, (D) *doping* CNT, (E) *doping graphene nano composite*

Penelitian yang dilakukan Zhu, L. dkk (2015), NCA murni dicampur dengan senyawa NH_4F menghasilkan lapisan *fluorinated* dibatas butir. Terlihat pada grafik CV katoda ini memiliki bentuk *peak* yang tinggi dan mengerucut serta memiliki nilai *peak* oksidasi sebesar 3.8 V dan nilai *peak* reduksi 3.68 V yang ditunjukan Gambar 4.16(A). Tahun 2018, Zheng, J. C, dkk melakukan sintesis NCA dengan mencampurkan NCA murni komersial dan Li_4SiO_4. NCA tersebut memiliki nilai *peak* oksidasi sebesar 3.84 V dan nilai *peak* reduksi 3.69 V. Pada grafik CV terlihat bentuk *peak* oksidasi yang tinggi dan mengerucut yang ditunjukan pada Gambar 4.16(B).

Pada tahun 2019, Cao, C. dkk melakukan modifikasi NCA dengan mencampurkan NCA murni dengan senyawa $MnCO_3$ menghasilkan lapisan tipis Li_2MnO_3. Terlihat bentuk *peak* oksidasi yang tinggi dan mengerucut yang ditunjukan Gambar 4.16(C). NCA tersebut memiliki nilai *peak* oksidasi sebesar 3.84 V dan nilai *peak* reduksi 3.65 V. Hal sama yang dilakukan Zhang, H. Z. dkk pada tahun 2017, melakukan penelitian memodifikasi NCA murni dengan *doping* CNT. Terlihat pada grafik CV katoda ini memiliki bentuk *peak* yang tinggi dan mengerucut serta memiliki nilai *peak*

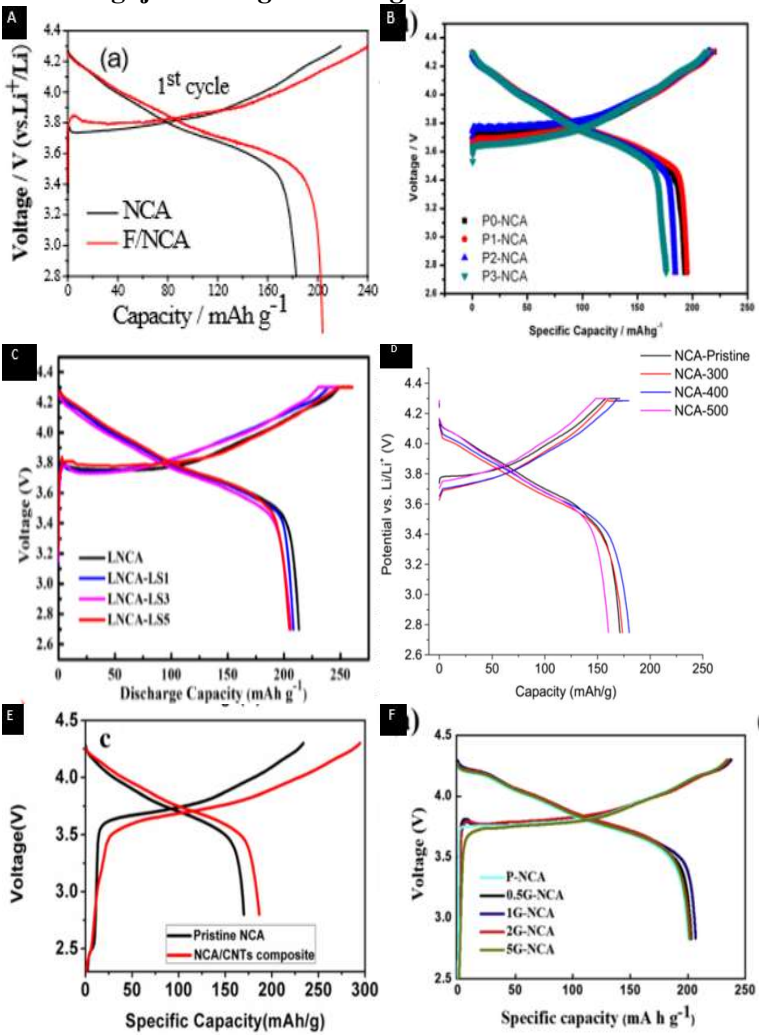
oksidasi sebesar 3.87 V dan nilai *peak* reduksi 3.64 V yang ditunjukan Gambar 4.16(D).

Pada penelitian yang dilakukan Luo, W. dkk (2019), NCA murni komersial dicampur dengan *doping graphene nano composite*. NCA tersebut memiliki nilai *peak* oksidasi sebesar 3.94 V dan nilai *peak* reduksi 3.71 V. Pada grafik CV terlihat bentuk *peak* oksidasi yang tinggi dan mengerucut yang ditunjukan pada Gambar 4.16(E). Adapun ringkasan nilai *peak* oksidasi dan reduksi hasil *cyclic voltametry* NCA modifikasi dirangkum dalam Tabel 4.12.

Tabel 4.12 Ringkasan hasil *cyclic voltametry* NCA modifikasi

Sampel	*Peak* Oksidasi (V)	*Peak* Reduksi (V)	ΔV (V)
Coating NH_4F	3.80	3.68	0.12
Coating Li_4SiO_4	3.84	3.69	0.15
Coating Li_2MnO_3	3.84	3.65	0.19
Doping CNT	3.87	3.64	0.23
Doping graphene nano composite	3.94	3.71	0.23

4.7.3 Pengujian *Charge/Discharge*



Gambar 4.17 Grafik kapasitas *charge discharge* NCA modifikasi: (A) *coating* NH_4F, (B) *coating* $NH_4H_2PO_4$, (C) *coating* Li_4SiO_4, (D) *coating* Li_2MnO_3, (E) *doping* CNT, (F) *doping graphene nano composite*

Penelitian yang dilakukan Zhu, L. dkk (2015), NCA murni dicampur dengan senyawa NH_4F menghasilkan lapisan *fluorinated* dibatas butir. Didapatkan katoda NCA memiliki nilai *discharge* 205.3 mAh/g pada 0.1 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.17(A). Hal sama dilakukan Tang, Z. F dkk, melakukan penelitian pada tahun 2017 dengan memakai NCA murni komersial kemudian dicampur $NH_4H_2PO_4$. NCA tersebut memiliki nilai *discharge* 195.3 mAh/g pada 0.1 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.17(B).

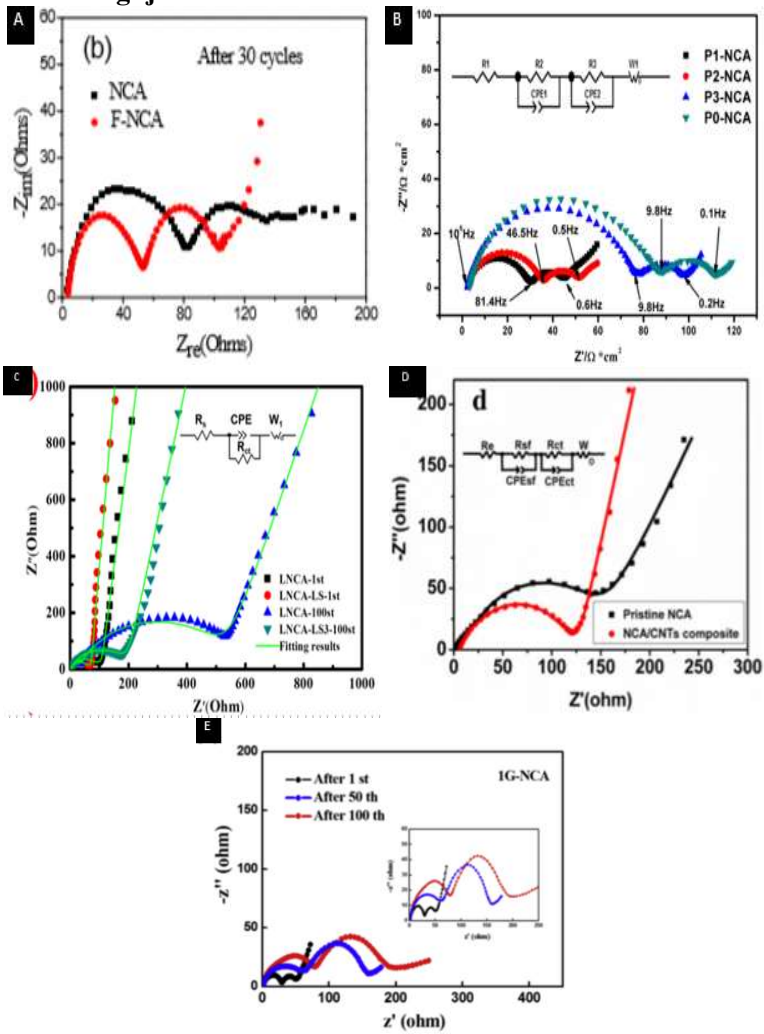
Tahun 2018, Zheng, J. C, dkk melakukan sintesis NCA dengan mencampurkan NCA murni komersial dan Li_4SiO_4. Didapatkan katoda NCA memiliki nilai *discharge* 213.2 mAh/g pada 0.1 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.17(C). Pada tahun 2019, Cao, C. dkk melakukan modifikasi NCA dengan mencampurkan NCA murni dengan senyawa $MnCO_3$. Didapatkan katoda NCA memiliki nilai *discharge* 185.7 mAh/g pada 0.1 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.17(D).

Zhang, H. Z. dkk pada tahun 2017, melakukan penelitian memodifikasi NCA murni dengan *doping* CNT. Didapatkan katoda NCA memiliki nilai *discharge* 187.0 mAh/g pada 0.25 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.17(E). Pada penelitian yang dilakukan Luo, W. dkk (2019), NCA murni komersial dicampur dengan *doping graphene nano composite*. Didapatkan katoda NCA memiliki nilai *discharge* 203.0 mAh/g pada 0.1 C dengan grafik kapasitas *charge discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.17(F). Adapun ringkasan nilai *discharge capacity* hasil pengujian *charge/discharge* modifikasi NCA dirangkum dalam Tabel 4.13.

Tabel 4.13 Hasil ringkasan *discharge capacity* modifikasi NCA

Sampel	*Discharge* (mAh)	*C-rate* (C)
Coating NH_4F	205.3	0.1
Coating $NH_4H_2PO_4$	195.3	0.1
Coating Li_4SiO_4.	213.2	0.1
Coating Li_2MnO_3	185.7	0.1
Doping CNT	187.0	0.25
Doping graphene nano composite	203.0	0.1

4.7.4 Pengujian EIS



Gambar 4.18 Grafik *nyquist plot* NCA modifikasi: (A) *coating* NH_4F, (B) *coating* $NH_4H_2PO_4$, (C) *coating* Li_4SiO_4, (D) *doping* CNT, (E) *doping graphene nano composite*

Penelitian yang dilakukan Zhu, L. dkk (2015), NCA murni dicampur dengan senyawa NH_4F menghasilkan lapisan *fluorinated* dibatas butir, memiliki nilai hambatan elektrolit (Rs) 3Ω dan hambatan *charge transfer* sebesar 106Ω setelah 30 *cycle* dengan grafik *nyquist plot* yang ditunjukan pada Gambar 4.18(A). Hal sama dilakukan Tang, Z. F dkk, melakukan penelitian pada tahun 2017 dengan memakai NCA murni komersial kemudian dicampur $NH_4H_2PO_4$. NCA tersebut memiliki nilai hambatan elektrolit (Rs) 2Ω dan hambatan *charge transfer* sebesar 45Ω setelah tiga *cycle* dengan grafik *nyquist plot* yang ditunjukan pada Gambar 4.18(B).

Tahun 2018, Zheng, J. C, dkk melakukan sintesis NCA dengan mencampurkan NCA murni komersial dan Li_4SiO_4. Didapatkan katoda NCA tersebut memiliki nilai hambatan elektrolit (Rs) sebesar 3Ω dan hambatan *charge transfer* sebesar 175Ω setelah 100 *cycle* dengan grafik *nyquist plot* yang ditunjukan pada Gambar 4.18(C). Pada tahun 2017 Zhang, H. Z. dkk, melakukan penelitian memodifikasi NCA murni dengan *doping* CNT. Didapatkan katoda NCA nilai hambatan elektrolit (Rs) sebesar 8Ω dan hambatan *charge transfer* sebesar 119Ω saat *scan rate* 0.25 C dengan grafik *nyquist plot* yang ditunjukan pada Gambar 4.18(D).

Pada penelitian yang dilakukan Luo, W. dkk (2019), NCA murni komersial dicampur dengan *doping graphene nano composite*. Didapatkan katoda NCA nilai hambatan elektrolit (Rs) sebesar 10Ω dan hambatan *charge transfer* sebesar 175Ω setelah 50 *cycle* dengan grafik *nyquist plot* yang ditunjukan pada Gambar 4.18(E). Adapun ringkasan nilai hambatan elektrolit (Rs) dan hambatan *charge transfer* hasil pengujian EIS NCA modifikasi dirangkum dalam Tabel 4.14.

Tabel 4.14 Ringkasan hasil *nyquist plot* NCA modifikasi

Sampel	*Rs* (Ohm)	*Rct* (Ohm)
Coating NH_4F	3	106
Coating $NH_4H_2PO_4$	2	45
Coating Li_4SiO_4.	3	175
Doping CNT	8	119
Doping graphene nano composite	10	175

4.7.5 Analisis Jurnal

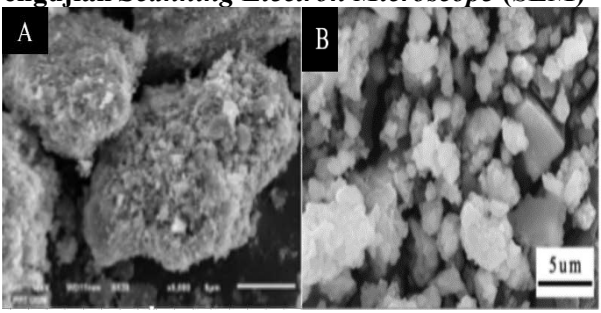
Berdasarkan beberapa jurnal modifikasi NCA yang telah diulas, lapisan tipis senyawa hasil penambahan senyawa tidak berpengaruh besar terhadap ukuran dari butir NCA. Hal tersebut dikaitkan dengan ketebalan lapisan yang terbentuk sangat tipis dengan rentang 0.002-0.015 µm. Lapisan ini berfungsi sebagai pelindung butir terhadap elektrolit sehingga berpengaruh besar pada performa elektrokimia. Pada penambahan senyawa sebagai *doping*, senyawa ini bersifat masuk kedalam struktur butir serta memicu partikel untuk aglomerasi sehingga butir NCA murni bertambah besar dengan signifikan. Ukuran butir yang didapat yaitu 5-8 µm. *Doping* senyawa ini berfungsi sebagai aglomerasi partikel dan juga memperbaiki stabilitas struktur sehingga meningkatkan performa elektrokimia pada baterai.

Performa elektrokimia pada NCA yang terdapat lapisan tipis memiliki performa elektrokimia yang tinggi hal tersebut dikaitkan dengan bentuk *peak* oksidasi yang tinggi dan mengerucut, rentang *peak* oksidasi dan reduksi yang rendah serta hambatan elektrolit

dan *charge transfer* yang terbilang cukup kecil. Nilai kapasitas *discharge* yang didapat terbilang cukup tinggi dengan rentang 185.7-213.2 mAh/g. Performa elektrokimia yang tinggi tersebut dikarenakan lapisan tipis yang melindungi butir dari kontak langsung dengan elektrolit sehingga butir tidak mengalami degradasi secara cepat akibat dekomposisi elektrolit. Pada NCA yang mendapatkan *doping* senyawa, juga memiliki performa elektrokimia yang tinggi juga. Hal tersebut dikaitkan dengan bentuk *peak* oksidasi yang tinggi dan mengerucut, rentang *peak* oksidasi dan reduksi yang rendah. Nilai kapasitas *discharge* yang didapat terbilang cukup tinggi dengan rentang 187-203 mAh/g. Nilai hambatan elektrolit dan *charge transfer* yang terbilang cukup kecil. NCA *doping* lebih stabil untuk jangka panjang pemakaian dikarenakan memiliki struktur butir lebih stabil dan besar. Hal tersebut ditinjau dari degradasi butir yang jarang terjadi akibat umur pemakaian dan dekomposisi elektrolit.

4.8 Daur Ulang

4.8.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM)



Gambar 4.19 Bentuk morfologi daur ulang NCA: (A) dikalsinasi 800 ºC, (B) dikalsinasi 850 ºC.

Pada penelitian yang dilakukan Muzayanha, S. U. dkk (2019), didapatkan hasil bentuk morfologi NCA yang didaur ulang butir yang heterogen, struktur kurang stabil dan terlihat banyak

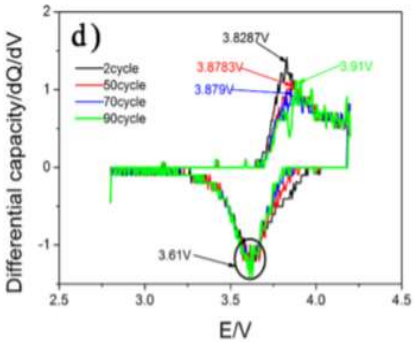
porous pada butir. Ukuran butir yang didapatkan 0.311-0.353 µm yang ditunjukan pada Gambar 4.19(A).

Pada penelitian yang dilakukan Wang, Y. dkk (2019), didapatkan hasil bentuk morfologi NCA yang didaur ulang beberapa butir yang heterogen, struktur yang kurang stabil serta terdapat aglomerasi yang tidak merata. Ukuran butir yang didapatkan yaitu 0.55 µm yang ditunjukan pada Gambar 4.19(B). Adapun ringkasan ukuran butir hasil SEM NCA daur ulang dirangkum dalam Tabel 4.15.

Tabel 4.15 Ringkasan Hasil SEM NCA Daur Ulang

Sampel	Temperatur (°C)	Waktu *holding* (jam)	Ukuran butir (µm)
Daur Ulang NCA	800	12	0.31-0.35
	850	15	0.55

4.8.2 Pengujian *Cyclic Voltammetry*

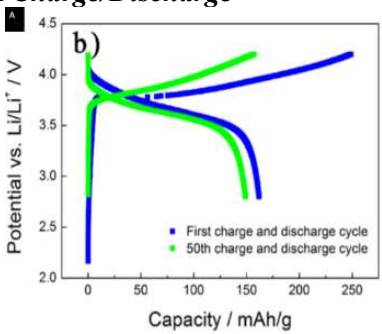


Gambar 4.20 Grafik *cyclic voltammetry* NCA dari daur ulang

Pada penelitian yang dilakukan Wang, Y. dkk (2019), didapatkan hasil *cyclic voltammetry* NCA yang didaur ulang. Terlihat bentuk peak oksidasi yang cukup tinggi dan mengerucut

yang menandakan reaksi redok berlangsung cukup cepat. Didapatkan dari grafik nilai *peak* oksidasi 3.828 V dan nilai *peak* reduksi 3.61 V yang dtunjukan pada Gambar 4.20.

4.8.3 Pengujian *Charge/Discharge*



Gambar 4.21 Grafik kapasitas *charge discharge* NCA daur ulang

Pada penelitian yang dilakukan Wang, Y. dkk (2019), didapatkan hasil *charge/discharge* NCA yang didaur ulang. Hasil nilai *discharge* yang didapatkan sebesar 162.0 mAh/g pada 0.1 C. Nilai *discharge* tersebut terbilang cukup tinggi. Hasil kapasitas *discharge* dapat dilihat pada grafik kapasitas *discharge* yang ditunjukan pada Gambar 4.21.

4.8.4 Analisis Jurnal

Berdasarkan beberapa jurnal sintesis NCA dengan daur ulang yang telah diulas. Penelitian yang dilakukan Muzayanha, S. U. dkk (2019) didapatkan hasil bentuk morfologi NCA yang didaur ulang butir yang heterogen, struktur kurang stabil dan terlihat banyak *porous* pada butir. Ukuran butir yang didapatkan yaitu 0.31-0.35 µm. Hal tersebut dikaitkan dengan senyawa hasil *leaching* skala lab dari katoda baterai bekas tidak seprima dengan senyawa komersial. Temperatur kalsinasi yang terbilang terlampau tinggi yaitu 800°C menyebabkan butir mengalami *microcrack,* serta waktu *holding* yang terlampau cepat sehingga partikel tidak

sempurna untuk aglomerasi. Tidak adanya senyawa *doping* menyebabkan struktur butir terlihat tidak stabil dan banyak *porous* terbentuk. Penelitian yang dilakukan Wang, Y. dkk (2019) didapatkan bentuk morfologi yang hampir sama dengan penelitian Muzayanha, S. U. dkk (2019), terdapat perbedaan yaitu ukuran butir yang didapat lebih besar dengan ukuran 0.55 µm dan terdapat aglomerasi butir yang tidak merata. Hal tersebut dikaitkan dengan senyawa hasil *leaching* skala lab dari katoda baterai bekas tidak seprima dengan senyawa komersial. Temperatur kalsinasi yang terbilang terlampau tinggi yaitu 850ºC menyebabkan butir mengalami *microcrack* dan partikel mengalami aglomerasi tidak merata. Tidak adanya senyawa *doping* menyebabkan struktur butir telihat tidak stabil, heterogen dan banyak *porous* terbentuk.

Performa elektrokimia pada NCA hasil daur ulang terbilang cukup memuaskan terlihat dari hasil grafik *cyclic voltammetry* bentuk *peak* oksidasi yang tinggi dan mengerucut serta rentang *peak* oksidasi dan reduksi yang rendah. Nilai kapasitas *discharge* yang dihasilkan terbilang cukup tinggi 162.0 mAh/g pada 0.1 C. Hal tersebut dikaitkan dengan bentuk morfologi butir yang heterogen, struktur kurang stabil dan terlihat banyak *porous* pada butir sehingga degradasi butir cepat terjadi. Berdasarkan performa elektrokimia tersebut baterai NCA berasal dari daur ulang baterai bekas masih layak untuk dipakai pada aplikasi tertentu. Bentuk morfologi dan performa elektrokimia NCA daur ulang lebih optimal didapatkan dengan temperatur kalsinasi 850ºC dan waktu holding 15 jam. Hal tersebut didukung penelitian Wang, Y. dkk (2019) yang memiliki nilai kapasitas *discharge* 162.0 mAh/g pada 0.1 C dan nilai *peak* oksidasi 3.828 V dan *peak* reduksi 3.61 V.

4.9 Perbandingan Performa Elektrokimia Tiap Metode

Setelah beberapa metode dari sintesis dan daur ulang diulas, kemudian hasil dari performa elektrokimia dirangkum dan dibandingkan dengan nilai kapasitas *discharge* dari NCA komersial yaitu 180 mAh/g yang di tunjukan pada Tabel 4.16.

Tabel 4.16 Perbandingan kapasitas *discharge*

Metode	Variasi	Kapasitas *Discharge*(mAh/g)
Solid state reaction	-	180.7
Solid state reaction	*Under oxygen stream*	186.5
Two step solid state	*Doping oksalat*	199.0
Sol-gel	*Cleating agent* EDTA	175.1
Sol-gel	*Doping* boracic polyanion	190.8
Co-precipitation	*Doping* $NaAlO_2$	233.2
Co-precipitation	*Cleating agent* SSA	203.1
Co-precipitation	*Cleating agent* EDTA	190.4
Daur ulang	-	162.0

BAB V
KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Adapun kesimpulan dalam pembahasan jurnal metode *solid state*, metode *sol-gel*, metode *co-precipitation*, modifikasi NCA murni dan daur ulang yang telah dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Hasil morfologi pada sintesis NCA tanpa tambahan senyawa didapatkan bentuk morfologi cenderung heterogen, terdapat *porous* dan kurang stabil. Sedangkan NCA yang diberi tambahan senyawa berupa *coating* atau *doping* memiliki bentuk morfologi lebih homogen, stabil dan sedikit *porous* pada butir. Hasil morfologi pada NCA daur ulang didapatkan bentuk morfologi berupa butir yang heterogen, kurang stabil dan banyak *porous* pada butir.
2. Performa elektrokimia katoda NCA dengan metode *solid state,* metode *sol-gel*, metode *co-precipitation* sangat dipengaruhi temperatur kalsinasi dan waktu holding, serta senyawa tambahan. Pada metode *solid state,* sintesis dengan *doping* oksalat memiliki performa yang paling tinggi dengan kapasitas *discharge* mencapai 199.0 mAh/g pada 0.2 C dan rentang *peak* oksidasi dan reduksi sekitar 0.16V. Pada metode *sol-gel,* sintesis dengan *doping* boracic polyanion memiliki performa yang paling tinggi dengan kapasitas *discharge* mencapai 190.8 mAh/g pada 0.1 C dan rentang *peak* oksidasi dan reduksi sekitar 0.02V. Pada metode *co-precipitation,* sintesis dengan *doping* $NaAlO_2$ memiliki performa yang paling tinggi dengan kapasitas *discharge* mencapai 233.2 mAh/g pada 0.1 C dan rentang *peak* oksidasi dan reduksi sekitar 0.15V. Hasil performa elektrokimia pada NCA daur ulang didapatkan performa yang cukup bagus dengan kapasitas sebesar 162.0 mAh/g pada 0.1 C. Berdasarkan performa elektrokimia tersebut baterai NCA berasal dari daur ulang baterai bekas masih layak untuk dipakai pada aplikasi tertentu.

3. Hubungan antara bentuk morfologi dengan performa elektrokimia pada katoda NCA dipengaruhi oleh bentuk morfologi yang stabil, homogen dan tidak ada *porous* menyebabkan butir tidak mudah degradasi akibat kontak langsung dengan elektrolit sehingga performa elektrokimia menjadi tinggi.

5.2 Saran

Adapun saran dari dan bagi penulisan *review* ini adalah:

1. Melakukan penelitian lebih lanjut terhadap pengaruh bentuk morfologi pada performa elektrokimia yang lebih mendalam dan bervariasi karena melihat adanya peningkatan performa elektrokimia yang signifikan.
2. Melakukan penelitian lebih lanjut mengenai pengujian terhadap performa elektrokimia katoda.

DAFTAR PUSTAKA

Aifantis, K.E., Hackey, S.A., and Kumar, R.V. 2010. **High Energy Density Lithium Batteries: Materials, Engineering, Applications.** John Wiley & Sons, Inc.

Bai, X., Wei, A., He, R., Li, W., Li, X., Zhang, L., and Liu, Z. 2020. "The Structural and Electrochemical Performance of Mg-Doped $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ Prepared by A Solid State Method". **Journal of Electroanalytical Chemistry** 858, 113771.

Bobrikov, I.A., Samoylova, N.Y., Sumnikov, S.V., Ivanshina, O.Y., Vasin, R.N., Beskrovnyi, A.I., and Balagurov, A.M. 2017. "In-Situ Time-of-Flight Neutron Diffraction Study of The Structure Evolution of Electrode Materials in A Commercial Battery With $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ Cathode". **Journal of Power Sources,** 372: 74-81.

Cao, C., Zhang, J., Xie, X., and Xia, B. 2019. "A Novel Method For The Modification of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ With High Cycle Stability and Low pH". **Journal of Solid State Electrochemistry** 23, 5: 1351-1358.

Chen, T., Li, X., Wang, H., Yan, X., Wang, L., Deng, B., Ge, W., and Qu, M. 2018. "The Effect of Gradient Boracic Polyanion-Doping on Structure, Morphology, and Cycling Performance of Ni-Rich $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ Cathode Material". **Journal of Power Sources** 374, 1–11.

Deng, Z., Zhang, Z., Lai, Y., Liu, J., Li, J., and Liu, Y. 2013. "Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of a Lithium/Sulfur Battery: Modeling and Analysis of Capacity Fading". **Journal of The Electrochemical Society** 160, 4: A553–A558.

Deng, D., 2015. "Li-ion Batteries: Basics, Progress, and Challenges". **Energy Science & Engineering** 3, 5: 385-418.

Ekawati, K.D.R., Sholikah, A.P., Yudha, C.S., Widiyandari, H.,

and Purwanto, A. (2018, October). "Comparative Study of NCA Cathode Material Synthesis Methods Towards Their Structure Charateristics. In 2018 5th International Conference on Electric Vehicular Technology (ICEVT) (pp. 57-61)". **IEEE.**

Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., and Dempsey, J. L. 2017. "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry". **Journal of Chemical Education** 95, 2: 197–206.

Han, C. J., Yoon, J. H., Cho, W. I., and Jang, H. 2004. "Electrochemical Properties of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}$–Prepared by A Sol–Gel Method." **Journal of Power Sources** 136, 1: 132–138

He, K., Ruan, Z., Teng, X., and Zhu, Y. 2017. "Facile Synthesis and Electrochemical Properties of Spherical $LiNi_{0.85-X}Co_{0.15}Al_XO_2$ With Sodium Aluminate Via Co-Precipitation". **Materials Research Bulletin** 90, 131–137.

Huang, B., Pan, Z., Su, X., and An, L. 2018. "Recycling of Lithium-Ion Batteries: Recent Advances and Perspectives". **Journal of Power Sources** 399, 274-286.

Liang, M., Song, D., Zhang, H., Shi, X., Wang, Q., and Zhang, L. 2017. "Improved Performances of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ Material Employing $NaAlO_2$ as A New Aluminum Source". **ACS Applied Materials & Interfaces** 9, 44: 38567–38574.

Linden, D., and Reddy, T.B. 2002. **Principle of Operation-Basic Concepts** in **Handbook of Batteries 3rd ed.** New York: McGraw-Hill.

Luo, W., Liu, L., Li, X., Yu, J., and Fang, C. 2019. "Templated Assembly of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$/Graphene Nano Composite with High Rate Capability and Long-Term Cyclability for Lithium Ion Battery". **Journal of Alloys and Compounds**, 151786.

Melin, H.E., Storage, C.E., and Ledung, G. 2019. **State-of-Art in Reuse and Recycling of Lithium-Ion Batteries-A Research Review.** London: The Swedish Energy Agency.

Miao, Y., Hynan, P., Von Jouanne, A., and Yokochi, A. 2019. "Current Li-Ion Battery Technologies in Electic Vehicles and Opportunities For Advancements". **Energies** 12, 6: 1074.

Munshi, M.Z.A. 1995. **Technology Assessment of Lithium Polymer Electrolyte Secondary Batteries** in **Handbook of Solid State Batteries and Capacitors.** USA: Intermedics Inc.

Muzayanha, S. U., C. S. Yudha, L. M. Hasanah, A. Nur, and A. Purwanto. 2019. "Pengaruh Pemanasan pada Proses Pretreatment untuk Daur Ulang Material Katoda Baterai Li-Ion." **Jurnal Kimia dan Pendidikan Kimia** 4, 2: 105-114.

Omar, N., Daowd, M., Bossche, P. van den, Hegazy, O., Smekens, J., Coosemans, T., and Mierlo, J. van. 2012. "Rechargeable Energy Storage Systems for Plug-in Hybrid Electric Vehicles—Assessment of Electrical Characteristics". **Energies** 5, 8: 2952–2988.

PengDong, P. 2017. "Influence of Complexing Agents on The Structure and Electrochemical Properties of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ Cathode Synthesized by Sol-gel Method: A Comparative Study." **International Journal of Electrochemical Science,** 561–575.

Qiu, Z., Zhang, Y., Dong, P., Xia, S., and Yao, Y. 2017. "A Facile Method For Synthesis of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ Cathode Material." **Solid State Ionics**, 307: 73–78.

Qiu, L., Xiang, W., Tian, W., Xu, C.-L., Li, Y.-C., Wu, Z.-G., Chen, T-R., Jia, K., Wang, D., He, F-R.,and Guo, X.-D. 2019. "Polyanion and Cation Co-Doping Stabilized Ni-Rich Ni–Co–Al Material As Cathode With Enhanced Electrochemical Performance For Li-Ion Battery." **Nano Energy** 63, 103818.

Satriady, A., W. Alamsyah, A. H. Saad, and S. Hidayat. 2016. "Pengaruh Luas Elektroda Terhadap Karakteristik Baterai $LiFePO_4$." **Jurnal Material dan Energi Manusia** 6, 2: 43-48.

Spitzer, C, U Ferrell, and T Ferrell. 2014. **Digital Avionics Handbook**. New York: CRC Press.

Subhan, A. 2011. "Fabrikasi dan Karakterisasi Li_4Ti5O_{12} Untuk Bahan Anoda Baterai Lithium Keramik." **Departemen Teknik Metalurgi dan Material Universitas Indonesia, Jakarta**.

Tairov, S., and Stevanatto, L. C. 2011. "The Novel Method For Estimating VRLA Battery State Of Charge". **IEEE Electronics, Robotics and Automotive Mechanics Conference.** November 2011. IEEE pp 211-215.

Tang, Z.F., Wu, R., Huang, P.F., Wang, Q.S. and Chen, C.H. 2017. "Improving The Electrochemical Performance of Ni-Rich Cathode Material $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ by Removing The Lithium Residues and Forming Li_3PO_4 Coating Layer". **Journal of Alloys and Compunds** 693, 1157-1163.

Tarascon, J.-M., and Armand, M. 2001. "Issues And Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries". **Nature** 414, 6861: 359–367

Triwibowo, J. 2011. "Rekayasa Bahan $Li_xTiMn_yFe_z(PO_4)_3$ Sebagai Katoda Solid Polymer Battery (SPB) Lithium." **Thesis Universitas Indonesia**.

Wakihara, M. 2001. "Recent Developments in Lithium Ion Batteries". **Materials Science and Engineering** 33, 4: 109-134

Wang, Y., L. Ma, X. Xi, Z. Nie, Y. Zhang, X. Wen, and Z. Lyu. 2019. "Regeneration and Characterization of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ Cathode Material From Spent Power Lithium-Ion Batteries." **Elsevier**, 95: 192-200.

Warner, J.T. 2019. **Lithium-Ion Battery Chemistries: A Primes.** Amsterdam: Elsevier Inc.

Wirabrata, A. 2019. "Percepatan Program Kendaraan Bermotor Listrik di Indonesia." **Info Singkat Bidang Ekonomi dan Kebijakan Publik** 9, 14: 19-24.

Wu, N., Wu, H., Yuan, W., Liu, S., Liao, J., and Zhang, Y. 2015. "Facile Synthesis of One-Dimensional $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ MicrorodsaAs Advanced Cathode Materials for Lithium Ion Batteries." **Journal of Materials Chemistry A** 3, 26: 13648–13652.

Xia, S., Zhang, Y., Dong, P., and Zhang, Y. 2014. "Synthesis Cathode Material $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ With Two Step Solid-State Method Under Air Stream." **The European Physical Journal Applied Physics** 65, 1: 10401

Xia, S., Li, F., Cheng, F., Li, X., Sun, C., Liu, J.-J., and Hong, G. 2018. "Synthesis of Spherical Fluorine Modified Gradient Li-Ion Battery Cathode Material $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ by Simple Solid Phase Method." **Journal of The Electrochemical Society** 165, 5: A1019–A1026.

Xie, H., Du, K., Hu, G., Duan, J., Peng, Z., Zhang, Z., and Cao, Y. 2015. "Synthesis of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ With 5-Sulfosalicylic Acid as A Chelating Agent and Its Electrochemical Properties". **Journal of Materials Chemistry A** 3, 40: 20236-20243.

Yu, H. J., Zhang, T. Z., Yuan, J., Li, C. D., and Li, J. M. 2012. "Trial Study on EV Battery Recycling Standardization Development". **Advanced Materials Research**, 610-613: 2170 2173.

Yudha, C.S., Muzayanha, S.U., Widiyandari, H., Iskandar, F., Sutopo, W., and Purwanto, A. 2019. "Synthesis of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ Cathode Material and Its Performance in An NCA/Graphite Full-Battery". **Energies** 12, 1886.

Zeng, X., Li, J., and Shen, B. 2015. "Novel Approach To Recovet Cobalt and Lithium From Spent Lithium-Ion Battery Using Oxalic Acid". **Journal of Hazardous Materials** 295, 112-118

Zhang, H. Z., Liu, C., Song, D. W., Zhang, L. Q., and Bie, L. J. 2017. "A New Synthesis Strategy Towards Enhancing The Structure and Cycle Stabilities of The $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ Cathode Material." **Journal of Materials Chemistry A** 5, 2: 835–841.

Zhang, L., Fu, J., and Zhang, C. 2017. "Mechanical Composite of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$/Carbon Nanotubes With Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries". **Nanoscale Research Letters** 12, 1.

Zhang, N., Zhang, X., Shi, E., Zhao, S., Jiang, K., Wang, D., Wang, P., Guo, S., He, P. and Zhou, H. 2018. "In Situ X-Ray Diffraction and Thermal Analysis of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ Synthesized Via Co-Precipitation Method". **Journal of Energy Chemistry** 27, 6: 1655-1660.

Zhang, X., Bian, Y., Xu, S., Fan, E., Xue, Q., Guan, Y., Wu, F., Li, L. and Chen, R. 2018. "Innovative Application of Acid Leaching To Regenerate Li $(Ni_{1/3}CO_{1/3}Mn_{1/3})$ O_2 Cathodes Form Spent Lithium-Ion Batteries". **ACS Sustainable Chemistry & Engineering** 6, 5: 5959-5968

Zhang, Z., Yu, M., Yang, B., Jin, C., Guo, G., and Qiu, J. 2020. "Regeneration of Al-doped $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ Cathode Material Via A Sustainable Method From Spent Li-Ion Batteries". **Materials Research Bulletin** 126, 110855.

Zhao, Y., Yuan, X., Jiang, L., Wen, J., Wang, H., Guan, R., Zang, J. and Zeng, G. 2020. "Regeneration and Reutilization of Cathode Materials From Spent Lithium-Ion Batteries". **Chemical Engineering Journal** 383, 123089.

Zheng, J., Yang, Z., He, Z., Tong, H., Yu, W., and Zhang, J. 2018. "In Situ Formed $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ @Li_4SiO_4 Composite Cathode Material With High Rate Capability and Long Cycling Stability For Lithium-Ion Batteries." **Nano Energy** 53, 613-621.

Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H. and Sun, Z. 2018. "A Mini-Review on Metal Recycling From Spent Lithium Ion Batteries". **Engineering** 4, 3: 361-370.

Zhu, X.J., Liu, H.-X., Gan, X.-Y., Cao, M.-H., Zhou, J., Chen, W., Xu, Q., and Ouyang, S.-X. 2006. "Preparation and Characterization of $LiNi_{0.80}Co_{0.20-X}Al_XO_2$ As Cathode Materials For Lithium Ion Batteries." **Journal of Electroceramics** 17, 2-4: 645–649.

Zhu, L., Liu, Y., Wu, W., Wu, X., Tang, W., and Wu, Y. 2015. "Surface Fluorinated $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$ as A Positive Electrode Material For Lithium Ion Batteries". **Journal of Materials Chemistry A** 3, 29: 15156-15162.

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada pembuatan laporan tugas akhir ini penulis mendapatkan banyak bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, pada kesempatan ini penulis mengucapkan terimaksih kepada

1. Orang tua dan kakak yang selalu mendoakan, memberi motivasi, dan semangat.
2. Bapak Lukman Noerochim S.T., M.Sc.Eng., Ph.D. dan Ibu Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T., selaku pembimbing I dan 2 tugas akhir yang telah membimbing, memberi saran dan arahan dalam pelaksanaan tugas akhir dan penyusunan laporan tugas akhir ini.
3. Bapak Sigit Triwicaksono S.Si., M.Si., Ph.D. selaku Kepala Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS-ITS.
4. Antasena Team selaku teman terdekat penulis yang saling berbagi kesenangan dan kesusahan.
5. Partner TA sugiarto dan tamam yang membantu penulis dalam mengerjakan TA.
6. Anisah Rachmawati yang selalu penulis mintai tolong dalam mengerjakan TA.
7. Teman – teman lab komputasi dan fisika material yang menjadi tempat berdiskusi dan saling membantu.

(*Halaman ini sengaja dikosongkan*)

BIODATA PENULIS

Penulis lahir di Malang tanggal 17 Januari 1998. Penulis merupakan anak kedua dari dua bersaudara, anak dari pasangan Sugeng Riyanto dan Puguh Widi. Riwayat pendidikan penulis yaitu SDN Saptorenggo 5, SMP Plus Al-Kautsar, SMA Negeri 4 Malang, dan sekarang melanjutkan pendidikan di Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Selama berkuliah, penulis telah banyak mengikuti berbagai macam kegiatan skala kampus dan nasional serta lomba skala nasional dan internasional diantaranya yaitu Seminar *Drill Core Data Optimization in Mining Projects,* Pelatihan K3 Tambang dan Migas, Kepala Divisi *Automotive* Antasena Team periode 2017-2018. Beberapa lomba yang telah diikuti penulis yaitu *International Young Inventors Award* 2018, Kontes Mobil Hemat Energi 2018, Shell Eco Marathon Asia 2019, Shell Eco Marathon Global 2019 di London.

Penulis memiliki pengalaman meneliti pada bidang *renewable energy* pada proyek pembuatan *Fuel Cell* bersama dengan PT. Pertamina. Penulis juga memiliki pengalaman Kerja Praktik di Balai Besar Teknologi Konversi Energi pada bulan Juli-Agustus 2019. Pada saat Kerja Praktik, penulis menganalisis pengoptimalan *Fuel Cell Vehicle* dengan judul "Analisis Performa Fuel Cell H-1000 dengan Pembebanan DC Electronic Load Terhadap Konsumsi Hidrogen". Sedangkan tugas akhir yang dikerjakan oleh penulis sendiri berjudul "Review: Performa Elektrokimia Katoda Li-NCA dengan Teknologi Daur Ulang dan Sintesis"

Email: alfa.devanda@gmail.com