



**TUGAS AKHIR –TL184834**

**REVIEW PEFORMA ELEKTROKIMIA KATODA Li-NMC  
MENGUNAKAN TEKNOLOGI DAUR ULANG**

**SUGIARTO PUTRA WIJAYA  
NRP. 0251164000014**

**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 PEFORMA ELEKTROKIMIA KATODA Li-NMC  
MENGUNAKAN TEKNOLOGI DAUR ULANG***

**SUGIARTO PUTRA WIJAYA  
NRP. 0251164000014**

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**

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*



**FINAL PROJECT–TL 184834**

**REVIEW OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF  
Li-NMC USING RECYCLING TECHNOLOGY**

**SUGIARTO PUTRA WIJAYA**  
NRP. 0251164000014

Supervisors

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 PEFORMA ELEKTROKIMIA KATODA Li-NMC  
MENGUNAKAN TEKNOLOGI DAUR ULANG**

**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:

**SUGIARTO PUTRA WIJAYA**  
NRP 0251164000014

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

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



**SURABAYA**  
**Juni 2020**

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*



## **REVIEW PEFORMA ELEKTROKIMIA KATODA Li-NMC MENGUNAKAN TEKNOLOGI DAUR ULANG**

**Nama** : Sugiarto Putra Wijaya  
**NRP** : 0251164000014  
**Departemen** : Teknik Material dan Metalurgi  
**Pembimbing I** : Lukman Noerochim, S.T., M.Sc., Ph.D.  
**Pembimbing II** : Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

### **Abstrak**

*Diperkirakan pada 2020 terdapat sebanyak 25 milyar unit baterai lithium bekas seberat 500 ribu ton dan diperkirakan jumlah dari baterai habis masa pakai khususnya yang diaplikasi pada kendaraan listrik sebanyak 6.76 juta unit pada 2035. Daur ulang baterai ion lithium bekas menjadi sumber alternatif utama pengganti bahan baku logam litium di alam. Oleh sebab itu pada review literatur ini bertujuan untuk menganalisis pengaruh metode daur ulang yang digunakan terhadap bentuk morfologi dan peforma elektrokimia material aktif Li-NMC baterai bekas hasil proses daur ulang. Metode daur ulang yang diulas pada review ini adalah metode solid state reaction, co-precipitation, sol gel dan hydrothermal. Didapatkan bahwa semua metode daur ulang dari baterai Li-NMC bekas dapat memperbaiki struktur kristal dari material yang telah rusak sehingga dapat mengembalikan peforma elektrokimia material. Pada review literatur ini didapatkan metode daur ulang yang paling tepat digunakan adalah metode sol gel. Dengan menggunakan metode sol gel dapat menghasilkan material katoda dengan rata-rata ukuran butir yang terkecil dan homogen sehingga memiliki rate capability dan long cyclic dengan nilai tertinggi jika dibandingkan dengan metode lainnya.*

**Kata Kunci** : *Baterai, Daur Ulang, Lithium, NMC*

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

# REVIEW OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF LI-NMC VIA RECYCLING TECHNOLOGY

**Student Name** : Sugiarto Putra Wijaya  
**NRP** : 0251164000014  
**Department** : Materials and Metallurgical Engineering  
**Supervisor** : Lukman Noerochim, S.T., M.Sc. , Ph. D.  
**Co-Supervisor** : Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T.

## **Abstract**

*It is estimated that in 2020 there are as many as 25 billion units of used lithium batteries weighing 500 thousand tons and the estimated number of used batteries expires, especially those applied to electric vehicles as many as 6.76 million units in 2035. Recycling used lithium ion batteries is the main alternative source for substituting metal raw materials lithium in nature. Therefore, this literature review aims to analyze the effect of the recycling method used on the morphological and electrochemical performance of active material Li-NMC used batteries from the recycling process. The recycling methods reviewed in this review are solid state reaction, co-precipitation, sol gel and hydrothermal methods. It was found that all the recycling methods of used Li-NMC batteries can improve the crystal structure of the damaged material so that it can restore the electrochemical performance of the material. In this literature review it was found that the most appropriate recycling method used was the sol gel method. Using the sol gel method can produce cathode materials with the smallest and most homogeneous grain size so that it has the highest rate of capability and long cyclic when compared to other methods.*

**Keywords** : *Battery, Lithium, NMC, Recycling*

*(This page is intentionally left blank)*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur atas kehadiran Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian tugas akhir yang berjudul “**Review Peforma Elektrokimia Katoda Li-NMC Menggunakan Teknologi Daur Ulang**” untuk memenuhi Mata Kuliah Tugas Akhir yang menjadi salah satu persyaratan kelulusan di Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Penulis menyadari bahwa tanpa bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, Laporan Tugas Akhir ini tidak dapat diselesaikan dengan baik. Oleh karena itu, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah memberikan dukungan, bimbingan, dan bantuan kepada penulis hingga Laporan Tugas Akhir ini dapat diselesaikan, diantaranya:

1. Allah SWT yang telah memberi kelancaran dalam proses mengerjakan Tugas Akhir hingga penyusunan laporan.
2. Rasulullah SAW yang selalu memberikan kasih sayang dan tuntunannya untuk senantiasa beribadah kepada Allah SWT.
3. Kedua Orang Tua, kakak, dan adik saya yang selalu memberikan dukungan serta doa yang tidak henti untuk penulis.
4. Bapak Ir. Moh. Farid, DEA selaku dosen wali yang telah membimbing, memberi saran dan arahan serta nasihat dalam segala kegiatan perkuliahan.
5. Bapak Dr. Sigit Tri Wicaksono, S.Si, M.Si, selaku ketua Departemen Teknik Material ITS
6. Bapak Lukman Noerochim, S.T., M.Sc. (Eng), Ph. D., Ibu Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T., selaku dosen pembimbing tugas akhir yang telah memberikan motivasi, bimbingan serta pelajaran yang sangat berharga kepada penulis.
7. Mas Ridho selaku asisten Laboratorium Fisika yang telah membantu dalam melakukan eksperimen.

8. Semua pihak yang secara langsung maupun tidak langsung memberikan dukungan dan membantu kelancaran proses tugas akhir ini.

Dalam penyusunan laporan tugas akhir ini, penulis menyadari masih banyak kekurangan dan jauh dari kata sempurna. Dengan kerendahan hati, semua saran dan kritik yang dapat membangun sangat penulis harapkan. Demikian semoga laporan ini dapat memberikan informasi dan bermanfaat bagi pembaca

Surabaya, 24 Juli 2020  
Penulis

Sugiarto Putra Wijaya

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	<b>i</b>
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b> .....	<b>v</b>
<b>Abstrak</b> .....	<b>vii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>ix</b>
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	<b>xi</b>
<b>DAFTAR ISI</b> .....	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	<b>xvii</b>
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	<b>xxiii</b>
<b>1 BAB I PENDAHULUAN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Perumusan Masalah .....	4
1.3 Batasan Masalah .....	4
1.4 Tujuan Penelitian .....	4
1.5 Manfaat Penelitian .....	4
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	<b>5</b>
2.1 Baterai Secara Umum .....	5
2.2 Baterai Ion Lithium.....	10
2.3 Material Aktif Katoda.....	16
2.4 Baterai Ion Li-NCM.....	19
2.5 Pengujian Baterai Litium .....	21
2.5.1 Pengujian XRD.....	21
2.5.2 Pengujian SEM.....	22
2.5.3 Pengujian <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)</i> .....	23
2.5.4 Pengujian <i>Cyclic Voltammetry (CV)</i> .....	27
2.5.5 Pengujian CD .....	29
2.6 Baterai Ion Li-NCM Bekas .....	30
2.6.1 Hasil Pengujian XRD Baterai Ion Li-NCM Bekas .....	30
2.6.2 Hasil Pengujian SEM Baterai Ion Li-NCM Bekas .....	31
2.6.3 Hasil Pengujina EIS Baterai Ion Li-NCM Bekas .....	32
2.6.4 Pengujian CD Baterai Ion Li-NCM Bekas .....	33

2.7	Baterai Ion Li-NCM Komersial .....	34
2.7.1	Pengujian XRD Baterai Ion Li-NCM Bekas ....	34
2.7.2	Pengujian SEM Baterai Ion Li-NCM Bekas ....	35
2.7.3	Hasil Pengujian EIS Baterai Ion Li-NCM Bekas .....	36
2.7.4	Hasil Pengujian CD Baterai Ion Li-NCM Bekas .....	37
2.8	Metode Daur Ulang Katoda Li-NMC .....	38
2.8.1	Metode <i>Solid State Reaction</i> .....	39
2.8.2	Metode <i>Sol Gel</i> .....	39
2.8.3	Metode <i>Co-precipitation</i> .....	39
2.8.4	Metode <i>Hydrothermal</i> .....	40
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....</b>		<b>43</b>
3.1	Diagram Alir .....	43
3.2	Material dan Metode .....	44
3.3	Variabel Pembahasan Jurnal .....	45
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>		<b>47</b>
4.1	Penelitian Yang Telah Dilakukan .....	47
4.1.1	Pemilihan Baterai.....	47
4.1.2	Hasil Pengujian XRD.....	48
4.2	Metode <i>Solid State Reaction</i> .....	50
4.2.1	Pengujian <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM). .....	52
4.2.2	Pengujian <i>Cyclic Voltammetry</i> .....	54
4.2.3	Pengujian <i>Charge-Discharge (CD)</i> .....	55
4.2.4	Pengujian <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> .....	62
4.2.5	Analisis Jurnal .....	63
4.3	Metode <i>Sol Gel</i> .....	65
4.3.1	Pengujian <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM). .....	67
4.3.2	Pengujian <i>Charge-Discharge (CD)</i> .....	69
4.3.3	Pengujian <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> .....	78
4.3.4	Analisis Jurnal .....	80



4.4	Metode <i>Co-precipitation</i> .....	81
4.4.1	Pengujian <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM). .....	83
4.2.2	Pengujian <i>Cyclic Voltammetry</i> .....	87
4.4.2	Pengujian <i>Charge-Discharge (CD)</i> .....	87
4.2.5	Analisis Jurnal .....	95
4.5	Metode <i>Hydrothermal</i> .....	97
4.5.1	Pengujian <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM). .....	98
4.2.2	Pengujian <i>Cyclic Voltammetry</i> .....	99
4.5.2	Pengujian <i>Charge-Discharge (CD)</i> .....	100
4.5.4	Analisis Jurnal .....	104
4.6	Analisis Metode Daur Ulang .....	105
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>		<b>109</b>
5.1	Kesimpulan .....	109
5.2	Saran .....	109
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>		<b>111</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>		<b>123</b>
<b>UCAPAN TERIMA KASIH.....</b>		<b>127</b>
<b>BIODATA PENULIS .....</b>		<b>128</b>

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b>	Peforma Beberapa Media Penyimpanan Energi (Feng, et al. 2010) .....	5
<b>Gambar 2.2</b>	Sel daniel (Matsuki and Kazunori 2009) .....	7
<b>Gambar 2.3</b>	Proses <i>discharging</i> pada sel baterai (Omar, et al. 2012).....	9
<b>Gambar 2.4</b>	Proses <i>charging</i> pada sel baterai (Omar, et al. 2012).....	9
<b>Gambar 2.5</b>	Perbandingan material penyusun baterai lithium dalam persentase (Maxwell, Ebensperger and Moscoso 2005).....	13
<b>Gambar 2.6</b>	Reaksi elektrokimia yang terjadi pada baterai ion lithium (Chen, et al. 2012).....	13
<b>Gambar 2.7</b>	Perbandingan tegangan kerja dari elektroda material-material oksida logam transisi ( $MO_x$ ) terlitiasi (Fey 1995) .....	15
<b>Gambar 2.8</b>	Struktur kirstal material aktif katoda sel ion lithium (Yang, Zhang and Liu 2011).....	17
<b>Gambar 2.9</b>	Struktur kirstal tipe layered pada material aktif katoda NMC (J. Warner 2019).....	20
<b>Gambar 2.10</b>	Pola difraksi sinar-X (XRD) dari material aktif katoda NMChasil daur ulang pada penelitian Zhang et. al., 2014.....	22
<b>Gambar 2.11</b>	Hasil SEM untuk material daur ulang dengan perbesaran yang berbeda : (a) 5000x dan (b) 10000x (X. Zhang, Y. Xie and H. Cao, et al. 2014).....	23
<b>Gambar 2.12</b>	(a) Model sederhana untuk keramik dua fasa (b) Proses pergerakan ion $Li^+$ dalam grain (konduktifitas ionik) dan elektron ( $e^-$ ) dalam batas butir (konduktifitas elektronik) (c) Model rangkaian setara elektronikpada kasus butir dan batas butir homogen (Barsaukkov and Macdonald 2005) .....	24

<b>Gambar 2.13</b> (a) Model sel Randels yang terdiri dari impedansi resistor dan kapasitor (b) plot nilai impedansi real dan imajiner dalam bidang kompleks (c) plot nilai $Z_{total}$ dan pergeseran sudut fasa $\phi(f)$ sebagai fungsi $\log(f)$ (Chang, et al. 2011) .....	26
<b>Gambar 2.14</b> Kurva nyquist plot (Chang, et al. 2011) .....	26
<b>Gambar 2.15</b> Contoh <i>cyclic voltammogram</i> hasil pengujian <i>cyclic voltammetry</i> baterai ion lithium NMC (Zhang, Li, et al. 2018) .....	28
<b>Gambar 2.16</b> (a) Kurva awal <i>charge/discharge</i> untuk baterai ion lithium komersil (C-NCM), dan baterai ion lithium bekas (S-NCM) pada 0.1 C dan (Zhou, et al. 2018).....	29
<b>Gambar 2.17</b> Pola difraksi sinar-X (XRD) dari material aktif katoda NMC re-sintesis (R-NMC), NMC bekas (S-NMC), NMC komersial (C-NMC) dan <i>Bragg Position</i> (Zhou, et al. 2018) .....	31
<b>Gambar 2.18</b> Hasil SEM untuk material NCM baterai habis masa pakai (Zhou, et al. 2018).....	32
<b>Gambar 2.19</b> Kurva impedansi baterai ion lithium bekas (Zhou, et al. 2018) .....	32
<b>Gambar 2.20</b> (a) Kurva awal <i>charge/discharge</i> untuk baterai ion lithium bekas (S-NCM) pada 0.1 C dan <i>rate capability</i> (Zhou, et al. 2018) .....	33
<b>Gambar 2.21</b> Pola difraksi sinar-X (XRD) dari material aktif katoda NMC re-sintesis (R-NMC), NMC bekas (S-NMC), NMC komersial (C-NMC) dan <i>Bragg Position</i> (Zhou, et al. 2018) .....	35
<b>Gambar 2.22</b> Hasil SEM untuk material NCM baterai habis masa pakai (Zhou, et al. 2018).....	36
<b>Gambar 2.23</b> Kurva impedansi baterai ion lithium bekas (Zhou, et al. 2018) .....	37
<b>Gambar 2.24</b> (a) Kurva awal <i>charge/discharge</i> untuk baterai ion lithium komersil (C-NCM), dan	

	(b) baterai ion lithium bekas (S-NCM) pada 0.1 C dan kurva <i>rate capability</i> (Zhou, et al. 2018).....	38
<b>Gambar 3. 1</b>	Diagram Alir pembahasan jurnal.....	43
<b>Gambar 4. 1</b>	Baterai Bekas Lithium NCM.....	47
<b>Gambar 4. 2</b>	Pola difraksi senyawa katoda $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ bekas.....	49
<b>Gambar 4. 3</b>	Bentuk morfologi Li-NMC menggunakan metode <i>solid-state reaction</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Xue (2016) (b) Zhang (2014) (c) Li (2018) (d) Zhou (2018) dan (e) Meng (2019).....	52
<b>Gambar 4. 4</b>	Kurva <i>cyclic voltamogram</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Xue (2016) menggunakan metode <i>solid-state reaction</i> .....	54
<b>Gambar 4. 5</b>	Kurva <i>galvanostatic</i> kapasitas <i>charge-discharge</i> awal dengan menggunakan metode <i>solid-state reaction</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Xue (2016) (b) Zhang (2014) (c) Li (2018) dan (d) Zhou (2018).....	55
<b>Gambar 4. 6</b>	Kurva <i>rate capability</i> dengan menggunakan metode <i>solid-state reaction</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Xue (2016) (b) Zhang (2014) (c) Li (2018) dan (d) Zhou (2018).....	58
<b>Gambar 4. 7</b>	Kurva <i>long cyclic</i> dengan menggunakan metode <i>sol gel</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Xue (2016) (b) Zhang (2014) (c) Li (2018) dan (d) Zhou (2018) dan Meng (2019).....	60

<b>Gambar 4. 8</b>	Kurva <i>Nyquist plot</i> menggunakan metode <i>solid-state reaction</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Li (2018) dan (b) Zhou (2018).....	62
<b>Gambar 4. 9</b>	Bentuk morfologi $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ menggunakan metode <i>solid-state reaction</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Zhang (2016) (b) Zhang (2014) (c) Zhang (2018) (d) Zhou (2018) dan (e) Meng (2019).....	67
<b>Gambar 4. 10</b>	Kurva <i>galvanostatic</i> kapasitas <i>charge-discharge</i> awal dengan menggunakan metode <i>solid-state reaction</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Yao (2015) (b) Yao (2016) (c) Li (2017) (d) Li (2017) (e) Li (2018) dan (d) Zhang (2018).....	71
<b>Gambar 4. 11</b>	Kurva <i>rate capability</i> dengan menggunakan metode <i>solid-state reaction</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Yao (2015) (b) Yao (2016) (c) Li (2017) (d) Li (2017) (e) Li (2018) dan (d) Zhang (2018).....	73
<b>Gambar 4. 12</b>	Kurva <i>long cyclic</i> dengan menggunakan metode <i>sol gel</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh ((a) Yao (2015) (b) Yao (2016) (c) Li (2017) (d) Li (2017) (e) Li (2018) dan (d) Zhang (2018).....	76
<b>Gambar 4. 13</b>	Kurva <i>Nyquist plot</i> menggunakan metode <i>sol gel</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Yao (2015) (b) Yao (2016) dan (c) Li (2017). .....	78
<b>Gambar 4. 14</b>	Bentuk morfologi $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ menggunakan metode <i>solid-state reaction</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Weng	

	(2013) (b) Yang (2015) (c) Sa (2015) (d) Sa (2016) (e) Zheng (2016) (f) He (2017) (g) Yang (2017) dan (h) Yang (2019). .....	84
<b>Gambar 4. 15</b>	Kurva <i>cyclic voltamogram</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) He (2017) menggunakan metode <i>co-precipitation</i> .....	87
<b>Gambar 4. 16</b>	Kurva <i>galvanostatic</i> kapasitas <i>charge-discharge</i> awal dengan menggunakan metode <i>solid-state reaction</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Weng (201) (b) Yang (2015 ) (c) Sa (2015) (d) Zheng (2016) (e) He (2017) dan (f) Yang (2018).....	88
<b>Gambar 4. 17</b>	Kurva <i>rate capability</i> dengan menggunakan metode <i>solid-state reaction</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Weng (201) (b) Yang (2015 ) (c) Sa (2015) (d) Zheng (2016) (e) He (2017) dan (f) Yang (2018).....	91
<b>Gambar 4. 18</b>	Kurva <i>long cyclic</i> dengan menggunakan metode <i>co-precipitation</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Weng (201) (b) Yang (2015 ) (c) Sa (2015) (d) Zheng (2016) (e) He (2017) dan (f) Yang (2018).....	94
<b>Gambar 4. 19</b>	Bentuk morfologi $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ menggunakan metode <i>hydrothermal</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Shi (2018) dan Li (2014) .....	98
<b>Gambar 4. 20</b>	Kurva <i>cyclic voltamogram</i> yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Li (2014) menggunakan metode <i>sol gel</i> . .....	99

**Gambar 4. 21** Kurva *galvanostatic* kapasitas *charge-discharge* awal dengan menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Li (2014) dan (b) Shi (2018 )..... 100

**Gambar 4. 22** Kurva *rate capability* dengan menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Li (2014) dan (b) Shi (2018 ) 102

**Gambar 4. 23** Kurva *long cyclic* dengan menggunakan metode *hydrothermal* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Li (2014) dan (b) Shi (2018 )..... 103



## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 2. 1</b>	Perbandingan karakteristik beberapa jenis baterai (Sabihuddin, et al., 2015) .....	10
<b>Tabel 2. 2</b>	Material aktif katoda yang telah dikomersialkan (Gublblinska, 2014) .....	18
<b>Tabel 3. 1</b>	Material dan metode manufaktur.....	44
<b>Tabel 3. 2</b>	Ruang lingkup pembahasan.....	45
<b>Tabel 4. 1</b>	Hasil perhitungan <i>crystallite size</i> menggunakan formula <i>scherer</i> berbasis <i>software Highscore Plus</i> . .....	50
<b>Tabel 4. 2</b>	Nilai ukuran butir yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>solid state reaction</i> .....	53
<b>Tabel 4. 3</b>	Nilai kapasitas <i>charge-dicharge</i> yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>solid state reaction</i> . .....	57
<b>Tabel 4. 4</b>	Nilai kapasitas <i>dicharge</i> yang didapatkan dari kurva <i>rate capability</i> literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>solid state reaction</i> .....	59
<b>Tabel 4. 5</b>	Nilai kapasitas <i>dicharge</i> yang didapatkan dari kurva <i>long cyclic</i> literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>solid state reaction</i> . .....	61
<b>Tabel 4. 6</b>	Nilai resistansi yang didapatkan dari kurva <i>nyquist plot</i> literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>solid state reaction</i> . .....	63
<b>Tabel 4. 7</b>	Nilai ukuran butir yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>sol gel</i> .....	69

<b>Tabel 4. 8</b>	Nilai kapasitas <i>charge-dicharge</i> yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>sol gel</i> . ....	72
<b>Tabel 4. 9</b>	Nilai kapasitas <i>dicharge</i> yang didapatkan dari kurva <i>rate capability</i> literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>sol gel</i> .....	74
<b>Tabel 4. 10</b>	Nilai kapasitas <i>dicharge</i> yang didapatkan dari kurva <i>long cyclic</i> literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>sol gel</i> . ....	77
<b>Tabel 4. 11</b>	Nilai resistansi yang didapatkan dari kurva <i>nyquist plot</i> literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>sol gel</i> . ....	79
<b>Tabel 4. 12</b>	Nilai ukuran butir yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>co-precipitation</i> .....	86
<b>Tabel 4. 13</b>	Nilai kapasitas <i>charge-dicharge</i> yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>co-precipitation</i> . ....	90
<b>Tabel 4. 14</b>	Nilai kapasitas <i>dicharge</i> yang didapatkan dari kurva <i>rate capability</i> literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>co-precipitation</i> .....	92
<b>Tabel 4. 15</b>	Nilai kapasitas <i>dicharge</i> yang didapatkan dari kurva <i>long cyclic</i> literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>co-precipitation</i> . ....	95
<b>Tabel 4. 16</b>	Nilai ukuran butir yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>hydrothermal</i> .....	99
<b>Tabel 4. 17</b>	Nilai kapasitas <i>charge-dicharge</i> yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>hydrothermal</i> . ....	101

<b>Tabel 4. 18</b>	Nilai kapasitas <i>dicharge</i> yang didapatkan dari kurva <i>rate capability</i> literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>hydrothermal</i> . .....	102
<b>Tabel 4. 19</b>	Nilai kapasitas <i>dicharge</i> yang didapatkan dari kurva <i>long cyclic</i> literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode <i>hydrothermal</i> . .....	104
<b>Tabel 4. 20</b>	Hasil perbandingan morfologi dan peforma elektrokimia material katoda baterai hasil daur ulang metode <i>solid state reaction</i> , metode <i>co-precipitation</i> , metode <i>sol gel</i> dan metode <i>hydrothermal</i> .....	108

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Dalam rangka menindaklanjuti program MDGs (*Millennium Development Goals*), *United Nation* (PBB) menerbitkan SDGs (*Sustainable Development Goals*) yaitu program pembangunan berkelanjutan yang di dalamnya terdapat 17 tujuan dengan 169 target terukur ([www.undp.org](http://www.undp.org)). Salah satu tujuan SDGs dalam bidang energi tertera dalam tujuan ke 7 yakni “*ensure access to affordable, reliable, sustainable and modern energy for all*” atau memastikan ketersediaan energi yang terjangkau, dapat diandalkan, berkelanjutan dan modern untuk semua orang. Sektor energi merupakan sektor yang paling penting karena menjadi penggerak berbagai sektor lainnya, seperti halnya pertumbuhan ekonomi, kesehatan, hingga akses internet.

Kebutuhan energi yang diperlukan dari waktu ke waktu selalu mengalami peningkatan, menurut *BP Statistical Review Of World Energy* rata-rata kebutuhan energi dunia setiap tahunnya mengalami peningkatan sebesar 1,5% selama 10 tahun terakhir. Produksi energi harus didukung dengan media penyimpanan energi yang baik dan efisien. Baterai menjadi media penyimpanan energi yang paling sering digunakan dan lithium merupakan salah satu mineral yang sering digunakan sebagai material utama penyusun baterai. *Rechargeable* baterai ion lithium semakin banyak digunakan sebagai media penyimpanan energi karena memiliki keunggulan berupa densitas energi yang tinggi, memiliki *memory effect* yang sedikit, *self-discharge* yang rendah dan stabilitas *cycling* yang baik sehingga cocok di aplikasikan pada elektronik portable dan kendaraan listrik (Zeng et al., 2012).

Peningkatan produk-produk elektronik portabel dari berbagai macam perusahaan dalam setiap tahunnya menyebabkan produksi baterai ion lithum membludak (Gu, et al. 2017). Pada pertengahan 2016 produksi baterai ion lithium mencapai 2.98 triliun unit dan terus bertambah dengan laju pertumbuhan produksi sebesar 20.7%.

Ditambah lagi dengan pertumbuhan kendaraan listrik telah mencapai 2.25 juta unit pada tahun 2016 sehingga produksi baterai ion lithium semakin besar untuk memenuhi kebutuhan pasar tersebut (www.cbea.com). Dan diperkirakan nilai pasar global untuk baterai lithium yang di aplikasikan di kendaraan listrik mencapai \$221 triliun pada tahun 2024 (Cao, et al. 2018). Namun meningkatnya permintaan produksi baterai ion lithium menyebabkan semakin berkurangnya cadangan mineral lithium karena merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui, sehingga dapat menyebabkan peningkatan biaya produksi pada saat cadangan lithium telah menipis (Fan , et al. 2016). Selain itu dampak penggunaan baterai ion lithium secara massal menyebabkan jumlah sampah baterai ion lithium habis masa pakai semakin banyak. Diperkirakan pada 2020 terdapat sebanyak 25 milyar unit baterai lithium bekas seberat 500 ribu ton (Zeng, li and Singh 2014) dan diperkirakan jumlah dari baterai habis masa pakai khususnya yang diaplikasi pada kendaraan listrik sebanyak 6.76 juta unit pada 2035 (Zhang, Li, et al. 2018). Dengan jumlah baterai habis masa pakai yang sebanyak itu dapat menimbulkan permasalahan lingkungan yang serius. Secara umum, baterai ion lithium terdiri dari katoda, anoda, *separator*, elektrolit, selubung dan *sealing*. Baterai ion lithium yang dijual komersial saat ini menggunakan berbagai jenis bahan katoda, seperti  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  (NCM), dll. yang mengandung logam berat yang berbahaya, seperti Cobalt (Co) (Zou , et al. 2013). Selain itu, juga terdapat elektronik organik yang mudah terbakar dan garam lithium yang mengandung fluorin (Li, et al. 2017). Oleh sebab itu perlu dikembangkan teknologi untuk mendaur ulang limbah baterai ion lithium bekas sehingga pencemaran lingkungan yang diakibatkan oleh sampah baterai ion lithium dapat dihindari. Selain itu baterai ion lithium juga mengandung logam yang bernilai tinggi seperti Li, Co, Ni, Cu, Al. Diantara mineral tersebut terdapat Co dan Li yang merupakan mineral langka dan harganya lebih mahal dari logam-logam lainnya. Kandungan Co dan Li pada baterai ion lithium masing-masing sebesar 5-15 wt % dan 2-7 wt

%, yang artinya lebih tinggi daripada *ore* naturalnya (He, et al. 2014).

Teknologi untuk memproses baterai ion lithium bekas pada saat ini utamanya menggunakan metode *pyrometallurgical* dan *hydrometallurgical*. Pada proses *pyrometallurgical*, baterai ion lithium bekas dileburkan secara langsung tanpa adanya *pre-treatment* terlebih dahulu, sehingga hasil akhirnya berupa paduan logam. Sedangkan pada metode *hydrometallurgical* melalui proses *leaching* untuk mendapatkan logam dengan kemurnian yang tinggi (Lv, 2018). Namun dalam pengaplikasian metode *pyrometallurgical* menghadapi beberapa tantangan diantaranya yaitu memerlukan investasi modal yang tinggi, prosedur ekstraksi yang rumit, menimbulkan limbah lingkungan yang cukup tinggi dengan potensi emisi gas berbahaya (*pyrometallurgical*) dan limbah cair yang tidak dapat didaur ulang (*hydrometallurgical*) (Gao, et al. 2018). Oleh sebab itu perlu dikembangkan teknologi untuk mendaur ulang baterai ion lithium bekas yang lebih murah, ramah lingkungan dan efektif. Dalam penelitian yang dilakukan Xue (2016) dapat diketahui bahwa kebanyakan materil katoda bekas masih memiliki struktur yang masih komplit seperti struktur aslinya, namun terjadi penyusutan kisi dan adanya sedikit pengotor setelah penggunaan secara reguler. Oleh sebab itu dengan menggunakan proses daur ulang secara langsung dapat diaplikasikan untuk memperbaiki struktur dan peforma kimia dari baterai ion lithium bekas.

Pada tugas akhir ini akan diulas tentang performa elektrokimia baterai Li-NMC yang didapatkan dari beberapa metode daur ulang baterai bekas yang berasal dari beberapa jurnal yang relevan. Diharapkan dalam tugas akhir ini didapatkan informasi tentang pengaruh metode daur ulang yang digunakan terhadap morfologi dan peforma elektrokimia dari baterai hasil daur ulang.

---

## 1.2 Perumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana pengaruh metode daur ulang yang digunakan terhadap bentuk morfologi dan performa elektrokimia material aktif Li-NMC baterai bekas hasil proses daur ulang ?

## 1.3 Batasan Masalah

Adapun batasan masalah pada penelitian ini adalah pembahasan hanya meliputi hasil morfologi dan performa elektrokimia dari berbagai metode daur ulang baterai bekas.

## 1.4 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dalam penelitian ini adalah menganalisis pengaruh metode daur ulang yang digunakan terhadap bentuk morfologi dan performa elektrokimia material aktif Li-NMC baterai bekas hasil proses daur ulang.

## 1.5 Manfaat Penelitian

Pada penelitian ini diharapkan dapat memberikan beberapa manfaat, antara lain:

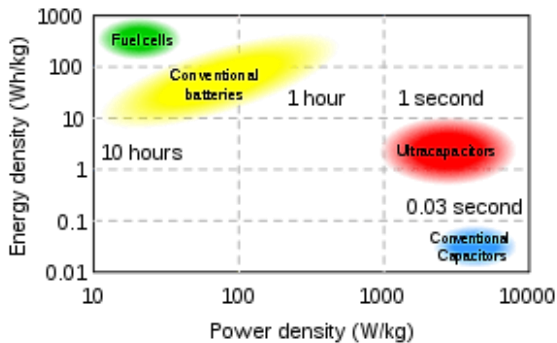
1. Hasil dari review literatur ini dapat diperolehnya kumpulan tinjauan informasi mengenai bentuk morfologi dan performa elektrokimia katoda  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$  hasil dari berbagai metode daur ulang.
2. Hasil dari review literatur ini dapat digunakan sebagai tinjauan informasi untuk penelitian selanjutnya terkait dengan topik *recycling* baterai terkait dengan pemilihan metode daur ulang yang digunakan.



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Baterai Secara Umum

Terdapat beberapa jenis media penyimpanan energi antara lain, baterai, kapasitor, superkapasitor dan superkonduktor. Baterai menjadi media yang paling sering digunakan dan diproduksi secara komersial, karena menawarkan kombinasi densitas energi dan densitas power yang lebih baik daripada media penyimpanan energi yang lainnya, seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.1 (Feng, et al. 2010)

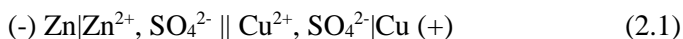


**Gambar 2.1** Performa Beberapa Media Penyimpanan Energi (Feng, et al. 2010)

Baterai pada umumnya merupakan sebuah alat yang dapat mengubah energi kimia yang terkandung dalam material aktif miliknya menjadi energi listrik melalui reaksi reduksi-oksidasi (redoks). Karena reaksinya tidak dipengaruhi oleh hukum kedua termodinamika menyebabkan baterai memiliki efisiensi konversi energi yang jauh lebih tinggi daripada mesin bakar. Baterai dapat tersusun dari satu atau beberapa sel kimia baik tersusun secara seri, paralel atau keduanya tergantung dari *output* tegangan dan kapasitas yang di inginkan. Sel merupakan unit terkecil dari suatu sistem elektrokimia yang terdiri dari anoda, katoda, separator, dan elektrolit. Anoda adalah elektroda negatif yang berkaitan dengan

reaksi oksidasi setengah sel yang melepaskan elektron ke dalam sirkuit eksternal. Katoda adalah elektroda positif dimana terjadi reaksi setengah sel lainnya, yaitu reaksi reduksi yang menerima elektron dari sirkuit luar sehingga reaksi kimia reduksi terjadi pada elektroda ini. Komponen elektrolit berfungsi sebagai material yang mampu menjadi penghubung reaksi. Karakteristik yang perlu memiliki elektrolit adalah konduktivitas ionik tinggi dan sekaligus konduktivitas elektronik yang rendah sehingga mampu menghantarkan ion selama proses reaksi redoks terjadi antara elektroda positif dan elektroda negatif tanpa terjadi kebocoran arus elektron. Selain 3 komponen di atas ada satu komponen lain yang perlu diaplikasikan sebagai penjamin faktor keamanan baterai yaitu, komponen separator. Komponen ini berfungsi sebagai *barrier* antara elektroda untuk menjamin tidak terjadinya hubungan pendek yang bisa menyebabkan kegagalan dalam baterai. Separator dapat berupa elektrolit yang berbentuk gel, atau plastik film *microporous* (nano pori), atau material *inert* berpori yang diisi dengan elektrolit cair. Sifat listrik separator ini mampu dilewati oleh ion tetapi juga mampu memblokir elektron, jadi bersifat konduktif ionik sekaligus tidak konduktif elektron (D. Linden 1995)

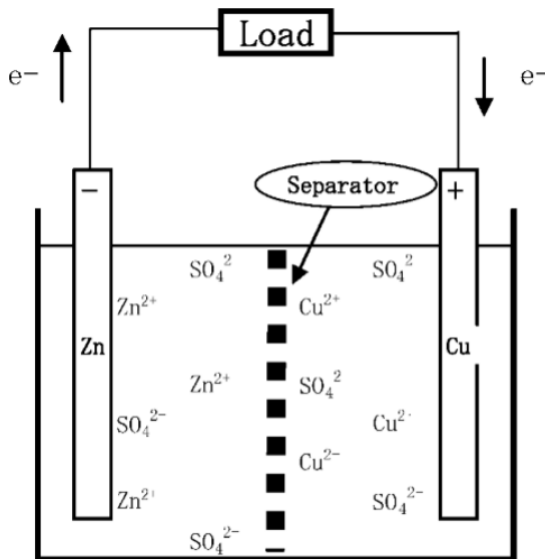
Untuk memahami struktur sel dan reaksi yang terjadi didalamnya, dapat digambarkan dengan sel daniel seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2. Dengan mengkombinasikan dua setengah sel  $Zn|Zn^{2+}$  dan  $Cu|Cu^{2+}$  serta sebuah separator ditempatkan diantara keduanya sehingga tidak bercampur satu sama lain. Persamaan yang menunjukkan prinsip dan struktur sel daniel ditunjukkan pada persamaan 2.1 sebagai berikut.



Dimana simbol | dan || menunjukkan antarmuka dari fasa-fasa yang berbeda dan *liquid-liquid junction* (separator) secara berurutan.

Elektroda positif sel daniel adalah ion  $Cu^{2+}$  dalam elektrolit, sementara itu anoda Zn (elektroda negatif) terlarut untuk

membentuk ion  $Zn^{2+}$ . Penurunan tegangan dalam sel terjadi sebagai akibat *self-discharge* material aktif. *Self-discharge* cenderung terjadi saat spesies kimia terlarut seperti ion  $Cu^{2+}$  digunakan sebagai material aktif katoda. Hal ini yang menyebabkan sel daniel tidak digunakan untuk tujuan praktis (Matsuki and Kazunori 2009).



**Gambar 2.2** Sel daniel (Matsuki and Kazunori 2009)

Berdasarkan kemampuan untuk di isi ulang secara elektrik, baterai dapat dibedakan kedalam dua kategori yaitu:

1) Baterai Primer (*non-rechargeable*)

Baterai primer hanya dapat digunakan dalam sekali pemakaian. Pada saat baterai dipakai, material dari salah satu elektroda akan larut dalam elektrolit dan tidak dapat kembali ke keadaan semula. Sehingga ketika baterai habis (*fully discharge*), baterai tidak dapat digunakan kembali. Beberapa contoh baterai jenis ini adalah baterai karbon, baterai alkalin dan baterai merkuri.

2) Baterai Sekunder (*rechargeable*)

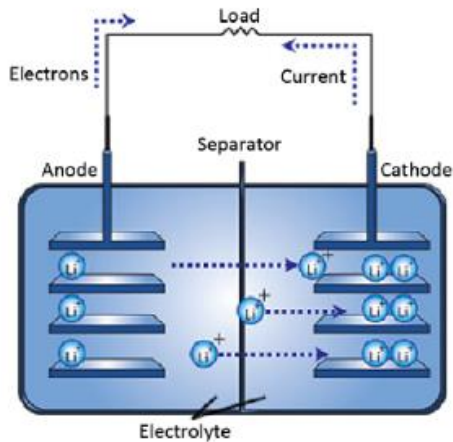
Baterai sekunder merupakan baterai yang dapat di isi ulang secara elektrik sehingga dapat kembali seperti keadaan sebelum dimuati. Oleh karena itu, baterai sekunder disebut juga sebagai *storage batteries* atau *accumulator*. Pengisian ulang daya dilakukan dengan cara mengalirkan arus listrik yang berlawanan arah dengan arus *discharge*. Kemampuan pengisian ulang baterai sekunder bervariasi antara 100-500 siklus. Satu siklus adalah satu kali charging dan discharging. Contoh baterai sekunder adalah baterai *lead-acid*, baterai ion lithium dan baterai Ni-Cd.

Secara umum kerja baterai dibagi menjadi dua tahap yaitu:.

1) *Discharging*

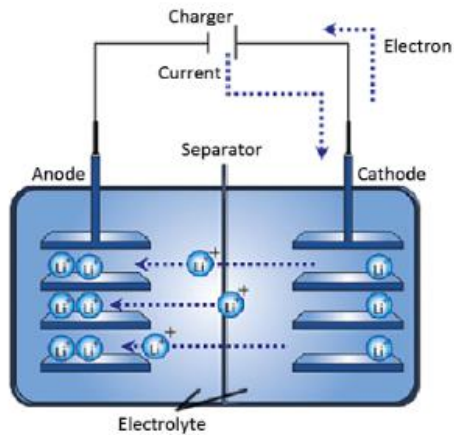
Kerja suatu sel selama proses *discharge* dapat dilihat pada Gambar 2.3. Ketika suatu sel terhubung pada beban luar, elektron akan mengalir dari anoda dan juga mengalami proses oksidasi pada saat bersamaan, setelah melalui beban luar elektron menuju katoda, yang merupakan tempat terjadinya reaksi reduksi. Akhirnya sirkuit listrik dapat terpenuhi dengan mengalirnya anion dan kation menuju anoda dan katoda secara berurutan. Sedangkan aliran energi listrik yang dihasilkan berlawanan arah dengan arah elektron.

DISCHARGE MECHANISM



**Gambar 2.3** Proses *discharging* pada sel baterai (Omar, et al. 2012)

CHARGE MECHANISM



**Gambar 2.4** Proses *charging* pada sel baterai (Omar, et al. 2012)

## 2) Charging

Pada proses *charging* baterai sekunder, arus listrik dialirkan berlawanan arah dengan arus listrik pada saat proses *discharge*, sehingga elektron mengalir dari katoda menuju anoda. Proses oksidasi terjadi pada elektroda positif dan reduksi terjadi pada elektroda negatif, proses *charging* pada suatu sel kimia ditunjukkan seperti pada Gambar 2.4.

## 2.2 Baterai Ion Lithium

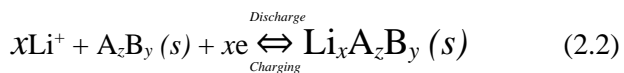
**Tabel 2. 1** Perbandingan karakteristik beberapa jenis baterai (Sabihuddin, Kiprakis and Mueller 2015) .

No	Metrik	Zinc Silver Oxide	Alkaline	Lead Acid	Lithium-Ion
1.	Energi spesifik (Wh/Kg)	81 – 276	80 – 175	10 – 50	30 – 300
2.	Kerapatan Energi (kWh/m <sup>3</sup> )	4.2 – 975	360 – 400	25 – 90	94 – 500
3.	Power Spesifik	0.09 – 330	4.35 – 35	25 – 415	8 – 2000
4.	Kerapatan Daya (kW/m <sup>3</sup> )	0.36 – 610	12.35 – 101.7	10 – 400	56.8 – 800
5.	Efisiensi (%)	20 – 100	36 – 94	63 – 90	70 – 100
6.	<i>Cycle Life</i>	1 – 1500	1 – 200	100 – 2000	250 – 10000
7.	<i>Self-Discharge</i> (%/hari)	0.01 – 0.25	0.008 – 0.011	0.033 – 1.1	0.03 – 0.33
8.	Dampak Lingkungan	Rendah	Sedang	High	Sedang

Baterai merupakan perangkat yang paling baik dan terkenal sebagai *small scale* media penyimpanan energi untuk aplikasi elektronik *portable* pada saat ini. Kinerja dari setiap baterai sangat berhubungan dengan komposisi material untuk elektroda, dan juga masa pakainya ditentukan oleh sifat antarmuka antara elektrolit dan elektroda serta stabilitas elektrodanya. (Tarascon and Armand 2001). Karakteristik dari beberapa jenis baterai ditunjukkan oleh Tabel 2.1.

Sejak berhasil dikomersialkan oleh SONY pada 1990an baterai lithium menjadi media penyimpanan energi yang terkemuka untuk aplikasi sumber daya pada *electronic portable* dan kendaraan listrik. karena memiliki kepadatan energi yang tinggi, *lifetime* yang panjang dan *self-discharge* yang rendah. Selain itu perangkat lithium-ion mengalami penurunan biaya yang cukup cepat, memiliki retensi muatan yang sangat baik, voltase sel tinggi, kinerja suhu rendah yang sangat baik dan kedalaman *discharge* yang tinggi (Huang, et al. 2018).

Baterai ion lithium adalah baterai yang tersusun dari sel elektrokimia yang mampu menyimpan dan menghasilkan energi dengan memanfaatkan senyawa lithium sebagai material aktif katoda dan anoda. Baterai lithium dapat dibuat sebagai baterai primer ataupun sekunder tergantung dari tujuan penggunaannya (D. Linden 1995). Menurut Scrosati, baterai lithium sekunder memanfaatkan senyawa interkalasi lithium sehingga menyebabkan reaksi kimia yang bersifat *reversible*. Persamaan reaksi elektrokimia yang terjadi dalam sel sekunder ditunjukkan pada persamaan 2.2 berikut ini



Material interkalasi lithium yang dapat digunakan sebagai elektroda umumnya memiliki kisi dengan karakteristik sebagai berikut

- *Layer, tunnel* atau memiliki struktur yang terbuka sehingga memungkinkan penyisipan (atau ekstraksi)

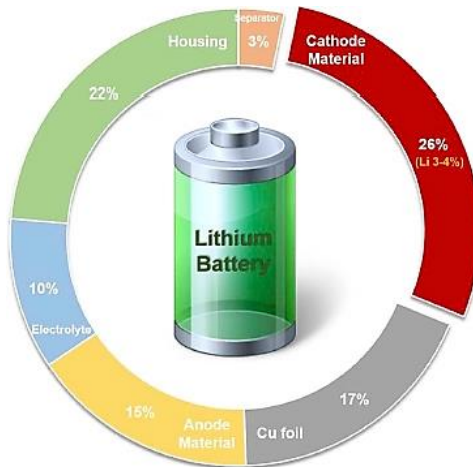
dari ion lithium tanpa adanya modifikasi struktural utama

- Kemampuan untuk menerima (atau mengeluarkan) kompensasi elektron kedalam (atau dari) ikatan

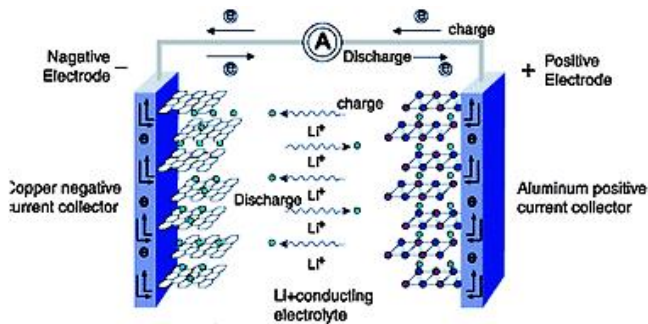
Contoh senyawa interkalasi adalah NCM, NCA, LFP,  $TiS_2$  dan  $V_6O_{13}$ . Sedangkan sistem baterai lithium primer mempunyai konstruksi yang berbeda karena material yang dipilih bersifat hanya satu kali *discharge* dan struktur kristal dalam komponen katoda akan mengalami perubahan yang tidak *reversible* (permanen). Meski demikian baterai primer memiliki kapasitas yang jauh lebih tinggi dikarenakan bagian anodanya memakai material lithium metal, dibandingkan baterai lithium sekunder yang menggunakan senyawa interkalasi (*intercalation compound*). Namun keunggulan baterai sekunder yang mampu diisi ulang secara elektrik, menyebabkan aplikasinya jauh lebih banyak khususnya dalam perangkat elektronik portabel.

Komponen utama lainnya dalam baterai lithium adalah elektrolit dan separator. Elektrolit merupakan material yang bersifat ion konduktif berfungsi sebagai media untuk perpindahan ion lithium dari katoda menuju anoda begitu pula sebaliknya. Elektrolit yang digunakan dapat berbentuk pasta, liquid atau larutan padat. Elektrolit pada baterai litium ion dapat berupa  $LiPF_6$ ,  $LiTFSI$ ,  $LiNO_3$ , dan  $LiClO_4$ . Separator merupakan material berpori yang diletakkan diantara katoda dan anoda berfungsi untuk mencegah terjadinya hubungan arus pendek yang disebabkan oleh 7 kontak antar kedua elektroda. Jenis separator yang digunakan harus bersifat konduktif ionik yaitu mampu dilewati oleh ion lithium sekaligus bersifat isolatif elektronik yaitu tidak bisa dilewati oleh elektron yang dihasilkan dari reaksi redoks (Tan 2012). Perbandingan material penyusun baterai ditunjukkan oleh Gambar 2.4 di bawah ini.





**Gambar 2.5** Perbandingan material penyusun baterai lithium dalam persentase (Maxwell, Ebensperger and Moscoso 2005)



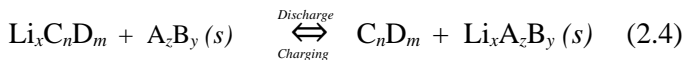
**Gambar 2.6** Reaksi elektrokimia yang terjadi pada baterai ion lithium (Chen, et al. 2012)

Reaksi elektrokimia yang terjadi pada baterai ion lithium ditunjukkan oleh Gambar 2.5. Selama proses *discharge* melibatkan perpindahan elektron hasil penguraian dari ion lithium pada anoda untuk menyisip ke dalam struktur kirstal senyawa interkalasi

dengan melewati elektrolit. Sebagai akibat proses tersebut, elektron juga bergerak menuju senyawa interkalasi yang sama namun melalui sirkuit luar. Sedangkan proses *charging* berkebalikan dari proses diatas. Persamaan reaksi kimia selama proses *discharging* dan *charging* ditunjukkan pada Persamaan 2.3.



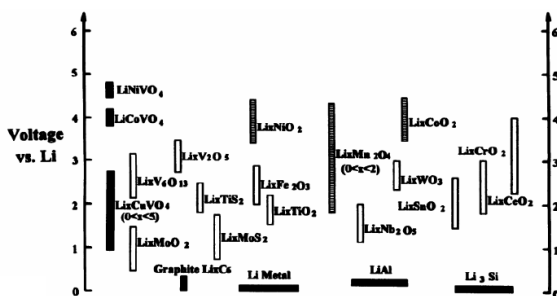
Dalam elektroda negatif sel baterai lithium sekunder, senyawa lithium mengalami perubahan morfologi dan reaksi pasif yang dapat mengurangi *cycle life* dan *energy density* dari sistem. Dalam keadaan tertentu hal itu juga dapat menimbulkan kecelakaan. Sehingga dilakukan penggantian pada senyawa lithium elektroda negatif dengan senyawa interkalasi yang lain, yaitu  $\text{C}_n\text{D}_m$ . Pada sel ini proses elektrokimia dalam elektroda negatif adalah penyerapan ion lithium selama *charging* dan pelepasan ion lithium selama *discharge*, tidak seperti dalam sistem konvensional yang menggunakan metode pelapisan dan *stripping* lithium. Oleh karena itu selama proses *discharge* elektroda negatif  $\text{Li}_x\text{C}_n\text{D}_m$  bertindak sebagai sumber ion lithium sedangkan elektroda positif  $\text{A}_z\text{B}_y$  bertindak sebagai *host* yang disisipi oleh ion lithium. Keseluruhan proses tersebut melibatkan transfer siklik dari ekuivalen  $x$  ion lithium diantara dua elektroda interkalasi atau *insertion*. Persamaan reaksi kimia dari proses yang dijelaskan di atas ditunjukkan pada persamaan 2.4.



Pemindahan ion lithium selama proses *discharge* menyebabkan terjadinya peningkatan potensial listrik pada anoda dan penurunan potensial listrik pada katoda. Sebaliknya selama proses *charging*, fenomena serupa juga terjadi pada katoda, dimana ion lithium berpindah menuju anoda, dan elektron akan mengalir dari katoda melalui rangkaian eksternal menuju anoda yang

menyebabkan meningkatnya potensial listrik pada katoda. Proses ini akan berjalan sampai ketika terjadi set potensial diantara kedua elektroda (Liu, et al. 2018)

Kemampuan kapasitas energi yang tersimpan dalam baterai lithium tergantung pada berapa banyak ion lithium yang dapat disimpan dalam struktur bahan elektrodanya dan berapa banyak yang dapat digerakan dalam proses *charging* dan *discharging*, karena jumlah arus elektron yang tersimpan dan tersalurkan sebanding dengan jumlah ion lithium yang bergerak (D. Linden 1995). Suatu material elektrokimia dapat berfungsi baik sebagai elektroda anoda maupun katoda bergantung pada pemilihan material (*material selection*) yang akan menentukan karakteristik perbedaan nilai tegangan kerja (*working voltage*) dari ke dua material yang dipilih. Potensial tegangan yang terbentuk antara elektroda anoda dan katoda bergantung dari reaksi kimia reduksi-oksidasi dari bahan elektroda yang dipilih. Beberapa material dapat berfungsi sebagai anoda terhadap material katoda lainya jika memiliki potensial  $\text{Li}^+$  yang lebih rendah. Contoh, grafit adalah anoda dalam sistem elektroda  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , namun akan berfungsi sebagai katoda saat dipasangkan dengan elektroda Li metal sebagai anodanya. Berikut ini adalah grafik potensial dari berbagai material elektroda ditunjukkan pada Gambar 2.7 dibawah ini



**Gambar 2.7** Perbandingan tegangan kerja dari elektroda material-material oksida logam transisi ( $\text{MO}_x$ ) terlitiasi (Fey 1995)

Terlihat bahwa grafit termasuk dalam group elektroda yang potensialnya rendah terhadap potensial Li metal ( $V_{Li/Li+}$ ). Proses interkalasi dan deinterkalasi dalam struktur karbonus, namun hampir sebagian besar elektrolit tidak stabil pada nilai tegangan rendah, akibatnya pada pengisian pertama kali akan ada ion lithium yang membentuk lapisan pasivasi berupa lapisan film tipis. Ini akan mengambil sebagian migrasi ion lithium dari katoda yang kemudian tidak bisa balik berinterkalasi, dan akan terdekomposisi pada suhu lebih tinggi yang bisa mengakibatkan kegagalan dalam sel baterai (Hao, et al. 2005)

Material lain yang mampu berfungsi sebagai anoda diantaranya adalah Sn, Si,  $LiTiO$ , dan metal oksida lainnya. Beberapa penelitian mempercayai jika material  $LiTiO$  dengan struktur spinel adalah anoda yang mampu menjawab kebutuhan dalam aplikasi high power. (Ohzuku, et al. 1995), menunjukkan profil tegangan *discharge* material ini sangat flat dengan tidak ada perubahan dimensi dalam unit selnya, ini adalah hal terpenting yang menjanjikan untuk baterai padat Lithium-ion karena akan mampu meminimalkan kerusakan struktur akibat ekspansi yang berlebihan ketika berlangsung proses *charge/discharge* dalam kondisi *high rates*.

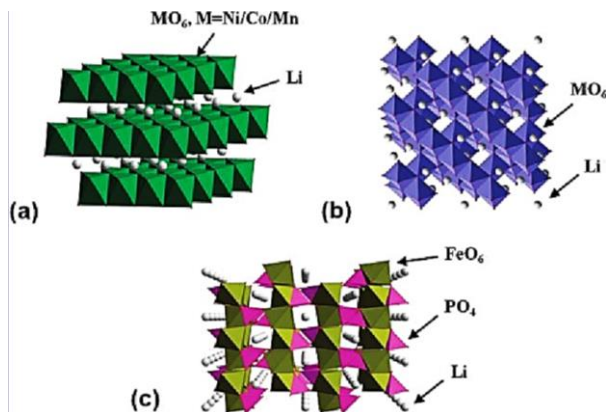
### 2.3 Material Aktif Katoda

Katoda merupakan elektroda yang bermuatan positif dari sel baterai ion lithium dimana terjadinya reduksi ion lithium, atau secara sederhana disebut sisi positif dari sel baterai. Katoda terdiri dari tiga komponen utama yaitu

- a. *Current collector* yang biasanya berupa *Al foil*,
- b. *Conductive binder* yang terdiri dari binder dan *conductive diluent*, dan
- c. Material aktif katoda

Material aktif katoda terdiri dari senyawa oksida logam atau molekul fosfat logam *lithiated*, contohnya seperti *lithium iron phosphate* atau *lithium mangan oxide*. Material katoda merupakan suatu bahan 'host' yang secara efektif mampu untuk dimasuki dan ditinggalkan ion lithium secara reversibel selama *charge* dan

*discharge* melalui proses interkalasi. Kebanyakan material katoda ion lithium diambil dari oksida logam transisi, karena logam ini cenderung material yang baik untuk menyimpan energi karena memiliki cangkang energi luar yang tidak lengkap, yang memungkinkan terciptanya kation ketika elektron dihapus. Akan tetapi material tersebut juga merupakan konduktor panas dan listrik yang sangat baik dan jauh lebih sedikit reaktif daripada logam golongan 1 dan 2 seperti lithium. Bahan- bahan ini selanjutnya dapat dibagi berdasarkan struktur kristalnya, baik *struktur layerred*, *spinel* ataupun olivine (J. Warner 2019). Pada Gambar 2.8 menunjukkan struktur kristal material aktif katoda.



**Gambar 2.8** Struktur kristal material aktif katoda sel ion lithium (Yang, Zhang and Liu 2011)

Sekarang ini, sejumlah material aktif katoda telah diaplikasikan dalam baterai ion lithium komersial. Tabel 2.2 menunjukkan jenis-jenis material tersebut. Selain dalam bentuk murni, sejumlah jenis material yang merupakan turunan dari material tersebut telah dikembangkan dengan beberapa teknik, seperti *doping*, *surface coating*, dan sebagainya.

**Tabel 2. 2** Material aktif katoda yang telah dikomersialkan  
(Gubblinska 2014)

<b>Material Katoda</b>	<b><i>Specific Capacity (mAh/g)</i></b>	<b><i>Midpoint voltage vs Li at C/20</i></b>	<b>Keterangan</b>
<b>LiCoO<sub>2</sub></b>	140-155	3.9	Banyak diaplikasikan di peralatan elektronik portable, cobalt mahal
<b>LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub></b>	200	3.73	Aplikasi <i>high-end</i> (satelit, dll), <i>safety</i> dapat disejajarkan dengan LiCoO <sub>2</sub>
<b>LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub></b>	140-180	3.8	Kandidat katoda baterai untuk otomotif, <i>slightly safer</i> daripada LiCoO <sub>2</sub>
<b>LiFePO<sub>4</sub></b>	160	3.45	<i>Low energy</i> , lebih aman daripada LiNi <sub>1-x-y</sub> Co <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>2</sub>

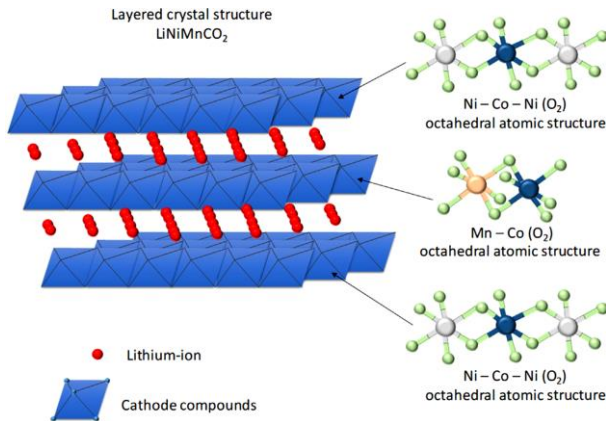
Agar suatu material dapat dipertimbangkan sebagai kandidat yang layak untuk material katoda ion lithium harus memiliki karakteristik utama seperti yang disebutkan di bawah ini

- a. Material tersebut harus memiliki energi bebas dengan logam lithium yang tinggi, sehingga voltase yang dihasilkan tinggi.
- b. Dapat menggabungkan sejumlah besar ion lithium sehingga memberikan kepadatan energi yang tinggi dan kemampuan untuk diisi ulang.
- c. Mampu mempertahankan struktural material pada saat reaksi berlangsung sehingga mempunyai life cycle yang lama. Jika terjadi perubahan struktural dapat menyebabkan material terdegradasi, fraktur, delaminasi dari *current collector* dan patah sehingga menyebabkan penurunan performa dan *lifetime*.
- d. Dapat menginterkalasi ion lithium secara cepat dengan kemampuan tingkat difusivitas lithium ion yang tinggi sehingga mempunyai *power rate* yang tinggi.
- e. Konduktor elektronik yang baik dan tidak bereaksi dengan elektrolit.
- f. Harga material harus murah dan tersedia secara komersil untuk memastikan biaya produksi yang rendah.

Sebelum diimplementasikan dalam baterai komersial, sebuah kandidat material katoda harus Ramah lingkungan. Hal ini sulit untuk dipenuhi mengingat bahwa banyak logam transisi, seperti cobalt dan nikel, yang beracun. Hal ini diperparah dengan keberadaan *nanoparticle* yang masih menjadi tantangan isu lingkungan (J. Warner 2019).

## 2.4 Baterai Ion Li-NCM

*Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide* ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ) atau biasa disebut Li-NMC dengan cepat menjadi salah satu material aktif katoda ion lithium yang paling sering digunakan karena kepadatan energinya, biaya yang relatif rendah dan mempunyai tegangan yang tinggi. NMC memiliki struktur kristal yang berlapis (*layered*) tersusun pada struktur oktahedral secara bergantian terdiri dari lapisan atom nikel dan kobalt, atom mangan dan kobalt, dan lithium yang ditunjukkan pada Gambar 2.9.



**Gambar 2.9** Struktur kristal tipe layered pada material aktif katoda NMC (J. Warner 2019)

Material NMC merupakan senyawa kimia yang stabil secara termal. Mengandung setidaknya satu anion oksigen dan satu kation logam untuk masing-masing kobalt, mangan dan nikel. Penggunaan kombinasi logam transisi yang berbeda-beda dapat memberikan performa yang lebih baik daripada hanya menggunakan satu jenis logam transisi. Misalnya kombinasi NMC yang kaya akan nikel mempunyai *discharge capacity* yang tinggi, sedangkan NMC yang kaya akan mangan memberikan performa yang lebih baik pada *cycle life* dan stabilitas termal dan NMC yang kaya akan unsur kobalt menawarkan kemampuan *rate capability* yang baik. Sel baterai yang menggunakan NMC sebagai material aktif katoda mampu memberikan densitas energi dan densitas power yang sangat baik pada rentang temperatur operasi yang luas dan dapat dengan mudah disesuaikan densitas energi dan densitas powernya tergantung dari aplikasi yang dibutuhkan. Selain itu NMC telah terbukti dapat mencapai siklus hidup yang sangat tinggi dalam beberapa kasus telah mencapai 6000 siklus dengan kedalaman *discharge* yang maksimal.

Namun juga memiliki kekurangan, untuk NMC yang kaya akan unsur nikel akan mengurangi *lifetime* karena mengalami degradasi



struktural, untuk NMC yang kaya akan unsur mangan mengalami penurunan kapasitas yang berdampak pada kepadatan energi dan untuk NMC yang kaya akan unsur kobalt memerlukan biaya yang elatif tinggi dan keamanan yang kurang baik (Sun & Zhao, 2017)

Material katoda NMC biasanya mengandung unsur nikel, mangan, dan kobalt dengan komposisi rasio 1 : 1 : 1 (atau 3 : 3 : 3 ) yang berarti ketiga material tersebut digunakan dengan jumlah yang sama dalam material aktif katoda sebesar 33% nikel, 33% mangan, dan 33% kobalt. Namun akhir-akhir ini banyak dikembangkan penelitian untuk meningkatkan unsur nikel untuk mengurangi jumlah kobalt yang digunakan sehingga dapat mngurangi biaya yang diperlukan dan dapat meningkatkan densitas energi sel baterai ion lithium (J. Warner 2019).

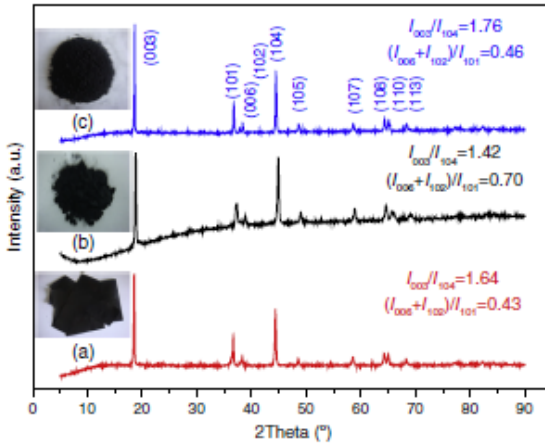
## 2.5 Pengujian Baterai Litium

Berikut beberapa pengujian yang diperlukan untuk karakterisasi material katoda NMC dan peforma elektrokimianya:

### 2.5.1 Pengujian XRD

Pola difraksi sinar-X (XRD) dari material aktif katoda NMC re-sintesis (R-NMC), NMC bekas (S-NMC), NMC komersial (C-NMC) dan *Bragg Position* ditunjukkan oleh Gambar 2.9. Analisis dilakukan menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dengan sumber radiasi Cu-K $\alpha$ . Dengan arus dan tegangan sumber masing-masing sebesar 40 mA dan 40 kV. Data yang dipeoleh menggunakan kecepatan 8° min<sup>-1</sup> selama rentang 2 $\theta$  sebesar 10° - 90° (Xue, et al. 2016). Seluruh puncak diindekskan ke struktur kristal *a*-NaFeO<sub>2</sub> heksagonal yang termasuk daam *space group* R3m. Difraksi yang tajam dan puncak yang terdefinisi dengan baik menunjukkan kristaliisasi yang baik. *Double splitting* dari hexagonal (006)/(102) dengan nilai 2 $\theta$  sekitar 38° dan (108)/(110) bernialai sekitar 65° dari sampel yang diamati menunjukkan mempunyai struktur layered untuk LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>. Intensitas rasio (003)/(104) merupakan faktor penting yang mencerminkan derajat dari tingkat ketidak aturan dari kation. Nilai intensitas untuk (003)/(104) harus

lebih tinggi dari 1.2 untuk material yang keteraturannya baik (Zhou, et al. 2018)

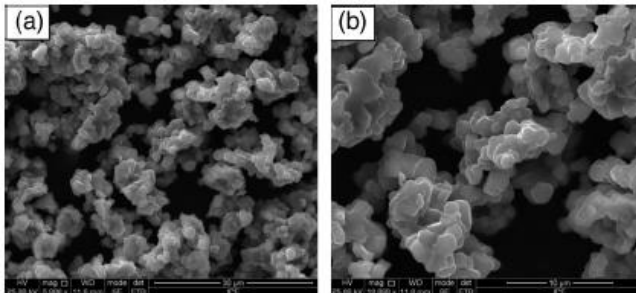


**Gambar 2.10** Pola difraksi sinar-X (XRD) dari material aktif katoda NMChasil daur ulang pada penelitian Zhang et. al., 2014

### 2.5.2 Pengujian SEM

SEM digunakan untuk mempelajari morfologi material secara rinci (Lee, et al. 2019). Pengukuran SEM dilakukan pada perbesaran yang berbeda untuk mengamati morfologi  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  serbuk. Partikel utama mempunyai diameter sekitar 1-2,3  $\mu\text{m}$  dan kumpulan partikel kecil menuju derajat yang berbeda untuk membentuk partikel sekunder dengan diameter 5-10  $\mu\text{m}$  (Gbr. 7a dan b). Permukaan  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  halus, seperti yang ditunjukkan dengan jelas pada Gambar. 7b. Untuk mengidentifikasi homogenitas  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  serbuk, komposisi elemen dan distribusi bahan diukur dengan EDS, dan pola pemetaan elemen adalah diberikan pada Gambar. 8. Kami mengamati bahwa tidak ada kotoran lain di dalamnya serbuk  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  yang disintesis ulang, dan unsur-unsurnya Ni, Co, Mn dan O terdistribusi secara merata di permukaan partikel oksida. Karena sejumlah foto SEM dan EDS diambil dari lebih dari

20 titik berbeda dalam material curah, dan kami menemukan bahwa hasilnya hampir sama. Dengan demikian kami dapat mengkonfirmasi bahwa gambar dan EDS dan pola pemetaan elemen dapat mewakili baterai yang di daur ulang (X. Zhang, Y. Xie and H. Cao, et al. 2014)

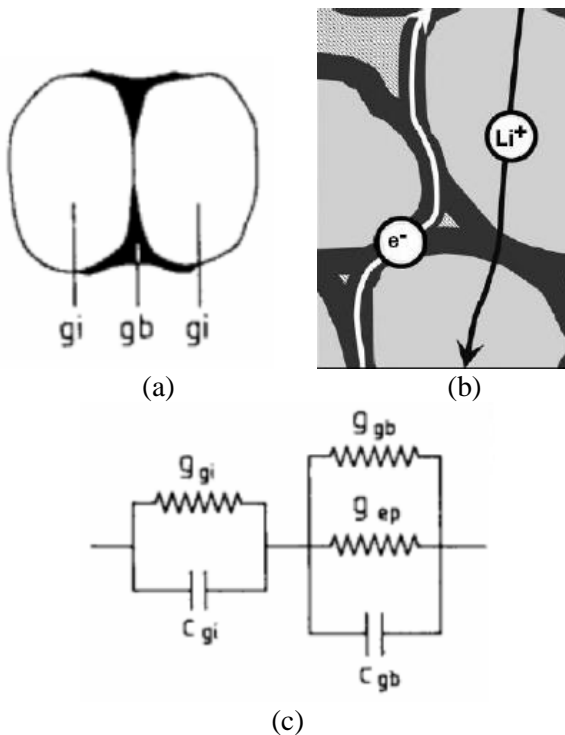


**Gambar 2.11** Hasil SEM untuk material daur ulang dengan perbesaran yang berbeda : (a) 5000x dan (b) 10000x (X. Zhang, Y. Xie and H. Cao, et al. 2014)

### 2.5.3 Pengujian *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

Pengujian EIS dilakukan untuk mengetahui performa impedansi kompleks dari material material aktif katoda hasil daur ulang. Parameter yang dapat dihasilkan adalah: impedansi ril, impedansi imajiner, pergeseran sudut fasa, dan impedansi total, dengan variasi spektrum frekuensi dalam skala logaritmik. Spektrum frekuensi dibangkitkan dari 4 Hz-1MHz (skala logaritmik dibagi dalam 100 titik data).

Teknik ini digunakan untuk menentukan parameter kinetik proses yang terjadi di elektroda, elektrolit, lapisan pasif, *charge transfer*, dan difusi ion lithium. *Charge transfer resistance* ( $R_{ct}$ ) salah satu parameter yang paling penting untuk karakterisasi secara kuantitatif laju reaksi elektroda. Normalnya, sebuah  $R_{ct}$  yang besar mengindikasikan sebuah reaksi elektrokimia yang lambat. (L. Noerochim 2012).

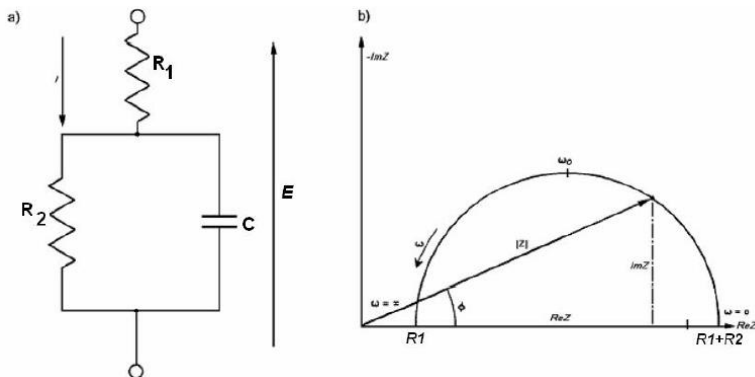


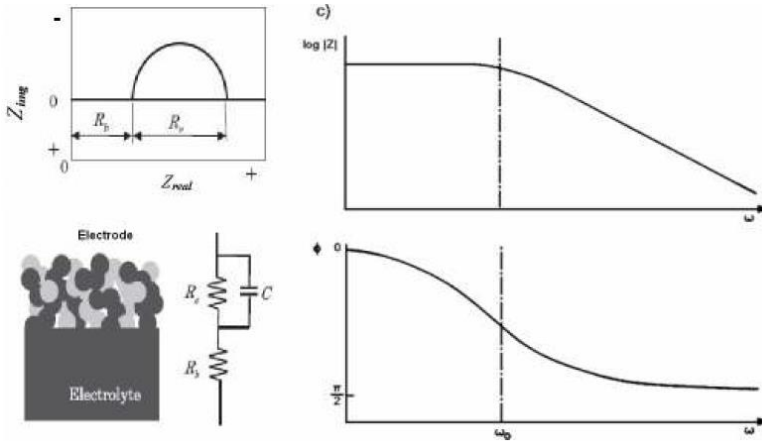
**Gambar 2.12** (a) Model sederhana untuk keramik dua fasa (b) Proses pergerakan ion  $\text{Li}^+$  dalam grain (konduktifitas ionik) dan elektron ( $e^-$ ) dalam batas butir (konduktifitas elektronik) (c) Model rangkaian setara elektronik pada kasus butir dan batas butir homogen (Barsaukkov and Macdonald 2005)

Material yang termasuk dalam *insertion compound* umumnya memiliki sifat konduktifitas ionik maupun elektronik sehingga mampu menghantarkan ion ataupun elektron. Kedua sifat konduktifitas ini dapat dimodelkan sebagai rangkaian setara gabungan komponen resistor dan kapasitor. Konfigurasi antara resistor dan kapasitor menunjukkan fenomena yang terjadi didalam material. Rangkaian listrik pertama terdiri dari satu kapasitor dan

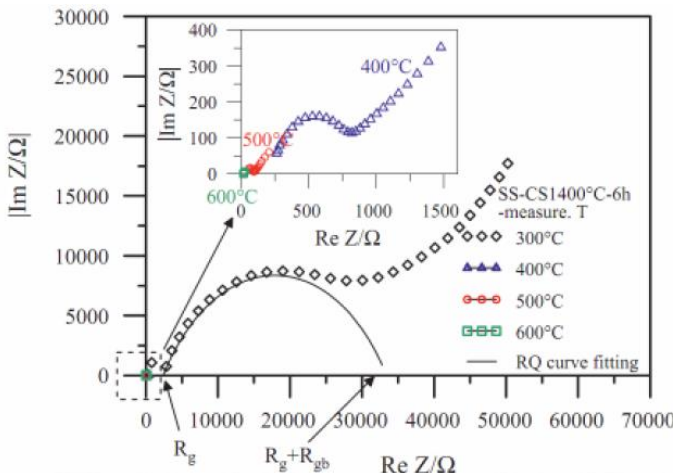
satu resistor dimisalkan sebagai *grain* dan rangkaian listrik kedua yang terdiri dari sebuah kapasitor dan 2 buah resistor disebut sebagai *grain boundary*. Skematis hubungan antara *grain* dan *grain boundary* terlihat seperti pada Gambar 2.12 diatas.

Untuk suatu material ideal dimana hanya terdiri dari satu macam fasa *grain* dan *grain boundary* dapat dimodelkan menjadi rangkaian resistor kapasitor sederhana dengan model *Randels*. (29) Sifat kapasitansi material dapat dilihat dengan mudah melalui hasil plot grafik perubahan sudut fasa terhadap log (freq). Pola perubahan sudut fasa dari  $0^\circ$  hingga mendekati  $90^\circ$  menunjukkan sifat kapasitansi material yang dikaitkan dengan kemampuan material dalam menghantarkan ion selama proses elektrokimia berlangsung. Gambar 2. Memperlihatkan rangkaian setara *Randels* dimodelkan bersesuaian dengan impedansi suatu interface elektrokimia antara elektrolit dan elektroda. Dari bentuk semicircle dapat ditentukan besaran  $R_1$  dan  $R$  yang mempresentasikan resistansi *grain* ( $R_g$ ) dan *grain boundary* ( $R_{gb}$ ). Konduktifitas *grain* dan *grain boundary* dapat dihitung dari kedua besaran resistansi tersebut. Sedangkan plot grafik besaran  $Z_{total}$  terhadap log(freq) menunjukkan pola menurun drastis dikarenakan impedansi kapasitansi semakin mengecil dengan kenaikan frekuensi ( $\omega$ ) (Barsaukkov and Macdonald 2005).





**Gambar 2.13** (a) Model sel Randels yang terdiri dari impedansi resistor dan kapasitor (b) plot nilai impedansi real dan imajiner dalam bidang kompleks (c) plot nilai  $Z_{total}$  dan pergeseran sudut fasa  $\phi(f)$  sebagai fungsi  $\log(f)$  (Chang, et al. 2011)



**Gambar 2.14** Kurva nyquist plot (Chang, et al. 2011)

Contoh *semicircle* yang merepresentasikan analisa  $R_g$  dan  $R_{gb}$  dapat dilihat pada Gambar 2.14 yang mempunyai kemiripan dengan model yang telah digambarkan pada Gambar 2.13. Nilai  $R_g$  dan  $R_{gb}$  didapatkan dengan menentukan garis *semicircle* yang memotong sumbu-x. Selanjutnya nilai konduktifitas dihitung berdasarkan persamaan (Nallamuthu, et al. 2011)

$$R_i = \rho_i \frac{l}{A} \quad (2.5)$$

dengan  $R$  = hambatan yang terukur ( $\Omega$ )

$\rho$  = resistivity ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$l$  = dimensi tebal sampel (cm)

$A$  = luas penampang sampel ( $\text{cm}^2$ )

Nilai konduktifitas dapat dihitung dari persamaan:

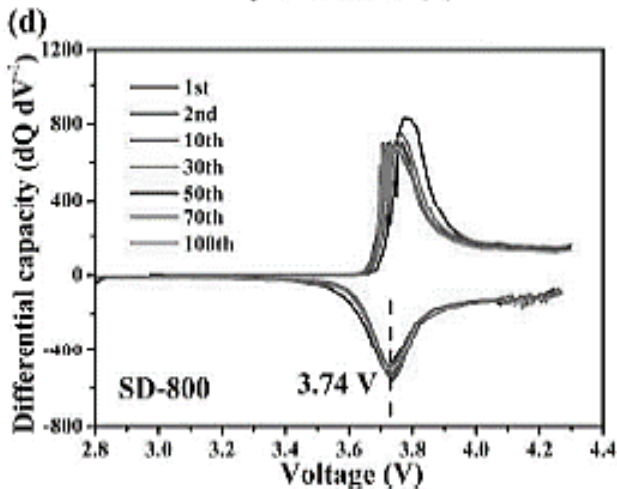
$$\sigma_g = \frac{1}{\rho_g} \quad (2.6)$$

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{\rho_{gb}} \quad (2.7)$$

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_g + \sigma_{gb} \quad (2.8)$$

#### 2.5.4 Pengujian *Cyclic Voltammetry (CV)*

*Cyclic voltammetry* barangkali merupakan teknik *electroanalytical* yang paling serbaguna dan efektif untuk baterai ion lithium, khususnya untuk penentuan termodinamika dan kinetika transfer elektron pada antarmuka elektroda-elektrolit. Alat ini memungkinkan proses *scanning* potensial elektroda yang cepat dalam pencarian pasangan redoks.



**Gambar 2.15** Contoh *cyclic voltammogram* hasil pengujian *cyclic voltammetry* baterai ion lithium NMC (Zhang, Li, et al. 2018)

Parameter penting berupa titik maksimum dan minimum pada *potential window* pengujian harus diperhatikan. Penentuan *potential window* harus mempertimbangkan *range* stabilitas elektrolit yang digunakan, sehingga dapat menghindari terjadinya dekomposisi elektrolit saat pengujian dilakukan. Sel disiklus dalam *potential window*, dimana potensial yang diaplikasikan pada elektroda kerja di-*scan* pada laju konstan. Dengan mengukur perubahan arus selama siklus (*cathodic* dan *anodic scan*), dapat diperoleh informasi apakah suatu reaksi elektrokimia terjadi dan dikorelasikan dengan puncak arus yang terobservasi. Sebuah *positive sweep rate* menyebabkan oksidasi pada elektroda kerja dan arus dihasilkan memiliki tanda positif. Sementara itu, dengan sebuah *negative sweep rate*, reduksi pada elektroda kerja menyebabkan arus negative (L. Noerochim 2012)



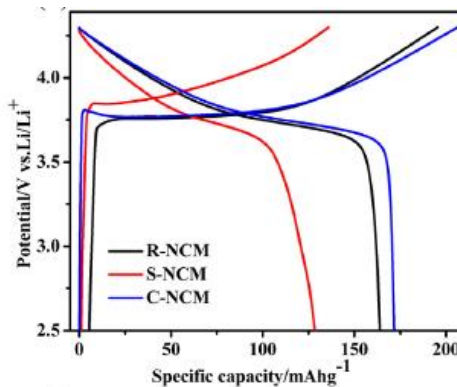
### 2.5.5 Pengujian CD

Pengujian dilakuakn pada densitas arus tetap untuk setiap masing-masing C-rate. Pengujian *charge-discharge* berfungsi untuk mengetahui kemampuan suatu material dalam menyimpan energi. Kapasitas energi yang tersimpan dinyatakan dalam satuan mAh/g. Kapasitas sampel dapat ditentukan dengan Persamaan 2.16 (L. Noerochim 2012):

$$Q = I \times t \dots\dots\dots(2.16)$$

Dimana:

- Q = kapasitas energi (mAh/gr)
- I = kerapatan arus (mA)
- t = waktu charge atau discharge (jam)



**Gambar 2.16** (a) Kurva awal *charge/discharge* untuk baterai ion lithium komersil (C-NCM), dan baterai ion lithium bekas (S-NCM) pada 0.1 C dan (Zhou, et al. 2018)

Gambar 2.16 menunjukkan kurva awal *charge/discharge* untuk baterai ion lithium komersil (C-NCM), dan baterai ion lithium bekas (S-NCM) pada 0.1 C. Kapasitas awal charging untuk baterai ion lithium yang komersial adalah 152 mAh g<sup>-1</sup> dan untuk baterai ion lithium bekas bernilai 95.4 mAh g<sup>-1</sup>. Kapasitas muatan awal mewakili jumlah keseluruhan ion lithium yang berpindah

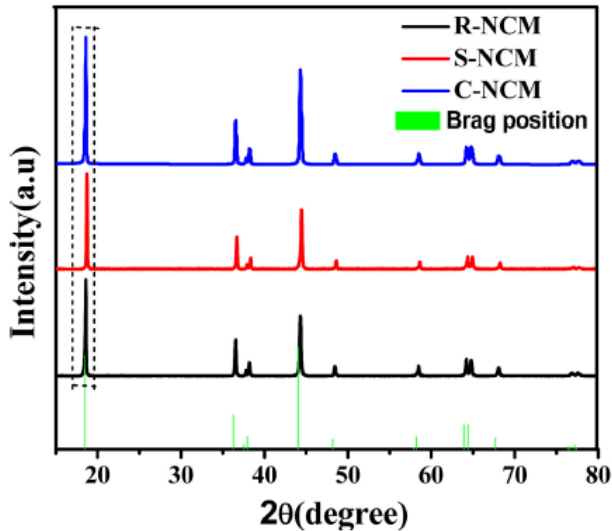
dalam kisi suatu material. Rendahnya kapasitas *charge* baterai ion lithium bekas menggambarkan bahwa kemampuan untuk mentransfer ion lithium dalam kisi hilang secara signifikan. Kapasitas *charge* yang rendah dapat dikaitkan dengan berkurangnya *lattice parameter* dari bahan yang hilang. Untuk R-NCM, elektrokimia yang diperbaiki kinerja dikaitkan dengan peningkatan kisi.

## 2.6 Baterai Ion Li-NCM Bekas

Peningkatan produk-produk elektronik portabel dari berbagai macam perusahaan dalam setiap tahunnya menyebabkan produksi baterai ion lithium membludak (Gu, et al. 2017), hal ini akan menyebabkan sampah baterai lithium semakin banyak kedepannya. Oleh sebab itu perlu dilakukan daur ulang untuk menanggulangi masalah tersebut dengan mengevaluasi karakteristik dari material baterai bekas dengan pengujian performa elektrokimia dan karakterisasi materialnya

### 2.6.1 Hasil Pengujian XRD Baterai Ion Li-NCM Bekas

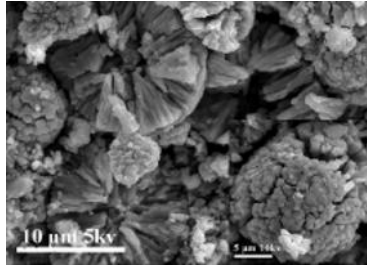
Pola difraksi sinar-X (XRD) dari material aktif katoda NMC bekas (S-NMC) ditunjukkan dengan garis berwarna merah pada Gambar 2.10. Analisis dilakukan menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dengan sumber radiasi Cu-K $\alpha$ . Dengan arus dan tegangan sumber masing-masing sebesar 40 mA dan 40 kV. Data yang diperoleh menggunakan kecepatan 8° min<sup>-1</sup> selama rentang 2 $\theta$  sebesar 10° - 90° (Xue, et al. 2016).



**Gambar 2.17** Pola difraksi sinar-X (XRD) dari material aktif katoda NMC re-sintesis (R-NMC), NMC bekas (S-NMC), NMC komersial (C-NMC) dan *Bragg Position* (Zhou, et al. 2018)

### 2.6.2 Hasil Pengujian SEM Baterai Ion Li-NCM Bekas

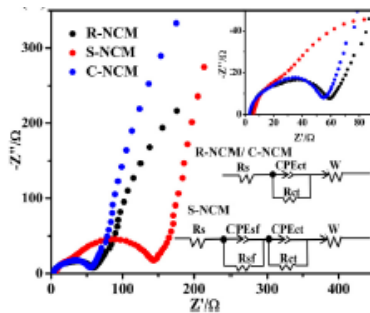
SEM digunakan untuk mempelajari morfologi material secara rinci (Lee, et al. 2019). Pengukuran SEM dilakukan pada perbesaran yang berbeda untuk mengamati morfologi Li-NMC serbuk ditunjukkan oleh Gambar 2.11. Morfologi material aktif katoda baterai NCM yang habis masa pakai terlihat telah rusak dan patah yang disebabkan oleh perluasan dan kontraksi butir NCM saat terjadinya proses interkalasi dan deinterkalasi ion lithium. Perubahan volume disebabkan terdapatnya tegangan sisa selama pemakaian reguler. Pada saat tegangan sisa sudah terlalu besar sehingga NCM tidak dapat mempertahankan strukturnya dan akhirnya rusak (Zhou, et al. 2018).



**Gambar 2.18** Hasil SEM untuk material NCM baterai habis masa pakai (Zhou, et al. 2018)

### 2.6.3 Hasil Pengujian EIS Baterai Ion Li-NCM Bekas

Pengujian EIS dilakukan untuk mengetahui performa impedansi kompleks dari material material aktif katoda hasil daur ulang. Parameter yang dapat dihasilkan adalah: impedansi ril, impedansi imajiner, pergeseran sudut fasa, dan impedansi total, dengan variasi spektrum frekuensi dalam skala logaritmik. Spektrum frekuensi dibangkitkan dari 4 Hz-1MHz (skala logaritmik dibagi dalam 100 titik data).



**Gambar 2.19** Kurva impedansi baterai ion lithium bekas (Zhou, et al. 2018)

Dapat dilihat kurva nyquist plot berwarna merah dari material baterai bekas pada Gambar 2.12 terlihat garis setengah lingkaran memiliki diameter paling panjang diantara yang lainnya. Dengan nilai  $R_s$  sebesar  $6.315 \Omega$  dan nilai  $R_{ct}$  sebesar  $139.9 \Omega$ . Hal ini

menandakan nilai hambatan pada material tersebut paling besar sehingga menyebabkan peforma elektrokimia dari baterai bekas sangat buruk.

### 2.6.4 Pengujian CD Baterai Ion Li-NCM Bekas

Pengujian dilakuakn pada densitas arus tetap untuk setiap masing-masing C-rate. Pengujian *charge-discharge* berfungsi untuk mengetahui kemampuan suatu material dalam menyimpan energi. Kapasitas energi yang tersimpan dinyatakan dalam satuan mAh/g. Kapasitas sampel dapat ditentukan dengan Persamaan 2.5 (L. Noerochim 2012):

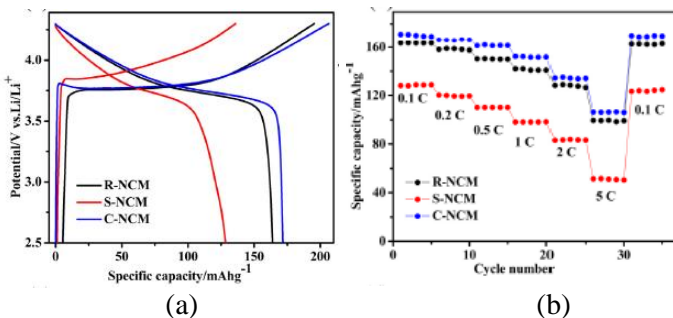
$$Q = I \times t \dots\dots\dots(2.5)$$

Dimana:

Q = kapasitas energi (mAh/gr)

I = kerapatan arus (mA)

t = waktu charge atau discharge (jam)



**Gambar 2.20** (a) Kurva awal *charge/discharge* untuk baterai ion lithium bekas (S-NCM) pada 0.1 C dan *rate capability* (Zhou, et al. 2018)

Gambar 2.13 (a) menunjukkan kurva awal *charge/discharge* untuk baterai ion lithium bekas (S-NCM) pada 0.1 C. Kapasitas awal charging untuk baterai ion lithium bekas bernilai 135.5 mAh g<sup>-1</sup> sedangkan kapasitas awal *discharging* 127 mAh g<sup>-1</sup>. Dapat

dilihat juga dari gambar 2.13 (b) kapasitas *discharge* pada 1 C sebesar 97 mAh g<sup>-1</sup>. Kapasitas muatan awal mewakili jumlah keseluruhan ion lithium yang berpindah dalam kisi suatu material. Rendahnya kapasitas *charge* baterai ion lithium bekas menggambarkan bahwa kemampuan untuk mentransfer ion lithium dalam kisi hilang secara signifikan. Kapasitas *charge* yang rendah dapat dikaitkan dengan berkurangnya *lattice parameter* dari bahan yang hilang.

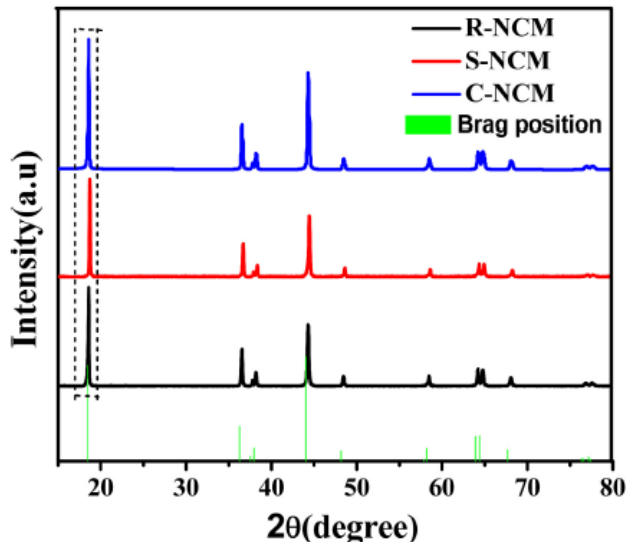
## 2.7 Baterai Ion Li-NCM Komersial

Baterai komersial merupakan baterai yang telah dijual ke masyarakat dan memiliki banyak tipe seperti 18650, 22430, 32600 dan lain sebagainya. Sebagai upaya untuk mengevaluasi karakterisasi material dan performa elektrokimia dari material katoda hasil daur ulang dapat dibandingkan dengan hasil pengujian baterai komersial.

### 2.7.1 Pengujian XRD Baterai Ion Li-NCM Bekas

Pola difraksi sinar-X (XRD) dari material aktif katoda NMC re-sintesis (R-NMC), NMC bekas (S-NMC), NMC komersial (C-NMC) dan *Bragg Position* ditunjukkan oleh Gambar 2.14. Analisis dilakukan menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dengan sumber radiasi Cu-K $\alpha$ . Dengan arus dan tegangan sumber masing-masing sebesar 40 mA dan 40 kV. Data yang diperoleh menggunakan kecepatan 8° min<sup>-1</sup> selama rentang 2 $\theta$  sebesar 10° - 90° (Xue, et al. 2016). Seluruh puncak diindekskan ke struktur kristal *a*-NaFeO<sub>2</sub> heksagonal yang termasuk dalam *space group* R3m. Difraksi yang tajam dan puncak yang terdefinisi dengan baik menunjukkan butirisasi yang baik. *Double splitting* dari hexagonal (006)/(102) dengan nilai 2 $\theta$  sekitar 38° dan (108)/(110) bernilai sekitar 65° dari sampel yang diamati menunjukkan mempunyai struktur *layered* untuk LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>. Intensitas rasio (003)/(104) merupakan faktor penting yang mencerminkan derajat dari tingkat ketidakteraturan dari kation. Nilai intensitas untuk

(003)/(104) harus lebih tinggi dari 1.2 untuk material yang keteraturannya baik (Zhou, et al. 2018)

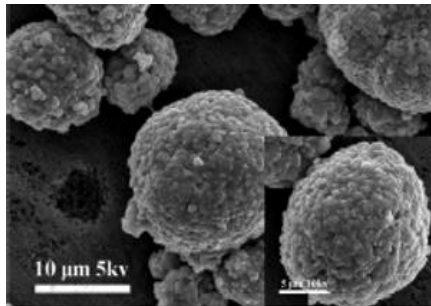


**Gambar 2.21** Pola difraksi sinar-X (XRD) dari material aktif katoda NMC re-sintesis (R-NMC), NMC bekas (S-NMC), NMC komersial (C-NMC) dan *Bragg Position* (Zhou, et al. 2018)

### 2.7.2 Pengujian SEM Baterai Ion Li-NCM Bekas

SEM digunakan untuk mempelajari morfologi material secara rinci (Lee, et al. 2019). Pengukuran SEM dilakukan pada perbesaran yang berbeda untuk mengamati morfologi Li-NMC serbuk. Butir utama mempunyai diameter sekitar 1-2,3  $\mu\text{m}$  dan kumpulan butir kecil menuju derajat yang berbeda untuk membentuk butir sekunder dengan diameter 5-10  $\mu\text{m}$  (Gbr. 7a dan b). Permukaan  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$  halus, seperti yang ditunjukkan dengan jelas pada Gambar. 2.15. Untuk mengidentifikasi homogenitas  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$  serbuk, komposisi elemen dan distribusi bahan diukur dengan EDS, dan

pola pemetaan elemen adalah diberikan pada Gambar. 2.22. Kami mengamati bahwa tidak ada kotoran lain di dalamnya serbuk  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  yang disintesis ulang, dan unsur-unsurnya Ni, Co, Mn dan O terdistribusi secara merata di permukaan butir oksida. Karena sejumlah foto SEM dan EDS diambil dari lebih dari 20 titik berbeda dalam material curah, dan kami menemukan bahwa hasilnya hampir sama. Dengan demikian kami dapat mengkonfirmasi bahwa gambar dan EDS dan pola pemetaan elemen dapat mewakili baterai yang di daur ulang (X. Zhang, Y. Xie and H. Cao, et al. 2014)

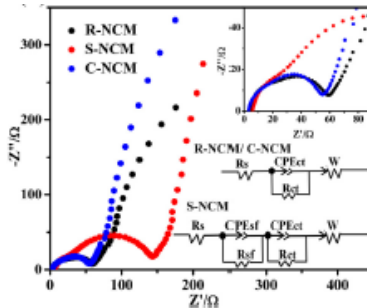


**Gambar 2.22** Hasil SEM untuk material NCM baterai habis masa pakai (Zhou, et al. 2018)

### 2.7.3 Hasil Pengujian EIS Baterai Ion Li-NCM Bekas

Pengujian EIS dilakukan untuk mengetahui performa impedansi kompleks dari material material aktif katoda hasil daur ulang. Parameter yang dapat dihasilkan adalah: impedansi ril, impedansi imajiner, pergeseran sudut fasa, dan impedansi total, dengan variasi spektrum frekuensi dalam skala logaritmik. Spektrum frekuensi dibangkitkan dari 4 Hz-1MHz (skala logaritmik dibagi dalam 100 titik data).





**Gambar 2.23** Kurva impedansi baterai ion lithium bekas (Zhou, et al. 2018)

Dapat dilihat kurva nyquist plot berwarna biru dari material baterai komersial pada Gambar 2.16 terlihat garis setengah lingkaran memiliki diameter paling pendek diantara yang lainnya. Dengan nilai  $R_s$  sebesar  $3.175 \Omega$  dan nilai  $R_{ct}$  sebesar  $53.79 \Omega$ . Hal ini menandakan nilai hambatan pada kurva tersebut paling sedikit sehingga menyebabkan peforma elektrokimia dari baterai komersial lebih unggul daripada baterai daur ulang dan baterai bekas.

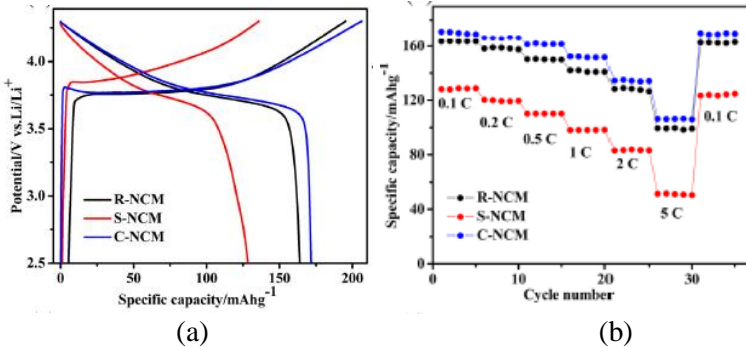
### 2.7.4 Hasil Pengujian CD Baterai Ion Li-NCM Bekas

Pengujian dilakuakn pada densitas arus tetap untuk setiap masing-masing C-rate. Pengujian *charge-discharge* berfungsi untuk mengetahui kemampuan suatu material dalam menyimpan energi. Kapasitas energi yang tersimpan dinyatakan dalam satuan mAh/g. Kapasitas sampel dapat ditentukan dengan Persamaan 2.6 (L. Noerochim 2012):

$$Q = I \times t \dots\dots\dots(2.6)$$

Dimana:

- Q = kapasitas energi (mAh/gr)
- I = kerapatan arus (mA)
- t = waktu charge atau discharge (jam)



**Gambar 2.24** (a) Kurva awal *charge/discharge* untuk baterai ion lithium komersial (C-NCM), dan (b) baterai ion lithium bekas (S-NCM) pada 0.1 C dan kurva *rate capability* (Zhou, et al. 2018)

Gambar 2.18 (a) menunjukkan kurva awal *charge/discharge* untuk baterai ion lithium komersial (C-NCM) pada 0.1 C. Kapasitas awal *charging* untuk baterai ion lithium yang komersial adalah 201 mAh g<sup>-1</sup> sedangkan kapasitas awal *discharging* 172 mAh g<sup>-1</sup>. Dapat dilihat juga dari gambar 2.18 (b) kapasitas *discharge* pada 1 C sebesar 144.1 mAh g<sup>-1</sup>.

## 2.8 Metode Daur Ulang Katoda Li-NMC

*Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide* (LiNiMnCoO<sub>2</sub>) atau biasa disebut Li-NMC dengan cepat menjadi salah satu material aktif katoda ion lithium yang paling sering digunakan karena kepadatan energinya, biaya yang relatif rendah dan mempunyai tegangan yang tinggi. Berdasarkan *tren* tersebut daur ulang katoda Li-NMC mengalami pengembangan cukup pesat ditandai dengan dikembangkannya beberapa metode daur ulang. Terdapat beberapa metode yang umum untuk mendaur ulang katoda Li-NMC yaitu metode *solid state*, metode *sol-gel*, metode *co-precipitation* dan metode *hydrothermal*.

---

### 2.8.1 Metode *Solid State Reaction*

Metode ini telah secara luas dikembangkan untuk sintesis dan daur ulang pada pembuatan bahan katoda. Dalam proses sintesis ataupun daur ulang, bahan-bahan yang telah diberikan *pretreatment* dicampur dengan bahan-bahan yang menjadi sumber lithium pada rasio molar yang ideal. Selanjutnya campuran tersebut diberikan perlakuan panas berupa kalsinasi pada temperatur tertentu (600-950 °C). Sebagai contoh Nie et. al., 2017 mengadopsi metode ini untuk mendaur ulang katoda LiCoO<sub>2</sub> dari baterai litium bekas. Pertama-tama serbuk katoda diberikan *pretreatment* yang dilanjutkan dengan mencampur serbuk Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dengan jumlah tertentu. Selanjutnya campuran material dikalsinasi pada 800 °C selama 12 jam. Metode *solid state reaction* banyak diaplikasikan pada industri skala besar karena memiliki kelebihan proses produksi yang simpel dan langkah operasi yang sedikit (Li, 2018).

### 2.8.2 Metode *Sol Gel*

Pada metode *sol gel* biasanya diawali dengan memberikan perlakuan *leaching* pada serbuk katoda yang akan didaur ulang menggunakan larutan asam. Dilanjutkan dengan menambahkan *complexing agent* pada larutan asam untuk meningkatkan reaksi hidrolitik dan polimerisasi untuk membentuk sol gel. Dan diakhiri dengan proses kalsinasi pada temperatur tertentu. Sebagai contoh Yao pada tahun 2015 mendaur ulang material katoda LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> menggunakan metode *sol-gel* dengan memanfaatkan larutan 1 M asam sitrat dan 12 vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pada temperatur 60°C, setelah membentuk sol gel kemudian dikalsinasi selama 2 jam pada temperatur 350°C selanjutnya dipanaskan lagi sampai temperatur 750°C selama 12 jam.

### 2.8.3 Metode *Co-precipitation*

Metode *co-precipitation* merujuk kepada suatu metode untuk mendapatkan katoda material yang homogen (Liu, 2019). Proses daur ulang material katoda pada metode ini terdiri dari 5 langkah. Pertama, serbuk katoda yang telah diberikan *pretreatment* dilarutkan melalui *acid leaching*. Kedua, elemen pengotor di

---

hilangkan melalui *precipitation* atau dengan menggunakan metode *solvent extraction*. Langkah ketiga dengan menambahkan bahan-bahan katoda yang mengandung material penyusun material katoda ke dalam larutan asam. Keempat *precipitant agent* dimasukkan ke dalam larutan asam untuk menghasilkan prekursor melalui reaksi *co-precipitation*. Dan terakhir prekursor yang didapatkan dicampur dengan bahan-bahan yang kaya akan lithium dengan jumlah tertentu dan dilanjutkan dengan mengkalsinasi material pada temperatur tertentu. Sebagai contoh Yang (2015) mendaur ulang baterai yang berjenis  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  bekas dan baterai Zn-Mn bekas. Dari kedua baterai tersebut diambil material katoda  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  dan  $\text{MnO}_2$  dengan *solvent dissolution*. Selanjutnya melarutkan 3.5 g  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  dan 3.5 g  $\text{MnO}_2$  dalam 6 M asam nitrat (100 ml) yang mengandung 2.5wt% hidrogen peroksida. Untuk mendapatkan  $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}(\text{OH})_2$  maka ditambahkan 2.5 M sodium hidroksida dan mengaduk larutan pada temperatur 65 °C dan pH sekitar 8. Hasil dari proses tersebut lalu dicampur dengan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dengan molar rasio 1 : 1.03 yang selanjutnya di kalsinasi pada 850 °C selama 10 jam.

#### 2.8.4 Metode *Hydrothermal*

Pada metode *hydrothermal* material katoda yang akan didaur ulang dicampur dengan larutan yang mengandung litium dan ditempatkan pada suatu reaktor. Selanjutnya larutan dipanaskan pada temperatur rendah sekitar 120-220 °C untuk mendapatkan material katoda. Sebagai contoh Li (2014) melakukan penelitian tentang daur ulang material katoda Li-NMC dengan metode *co-precipitation* dan *hydrothermal* untuk mendaur ulang material katoda  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  yang diawali dengan mengambil material katoda dari *Al foil* dengan. Pertama dengan menyiapkan larutan *leaching* yang mengandung Co dan Li. Selanjutnya menambahkan  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ke dalam larutan dengan terus mengaduknya pada temperatur kamar selama 0.5 h. Asam oksalat ditambahkan sedikit demi sedikit larutan bersamaan terus mengaduk larutan tersebut yang selanjutnya dimasukkan ke dalam wadah PTFE dan

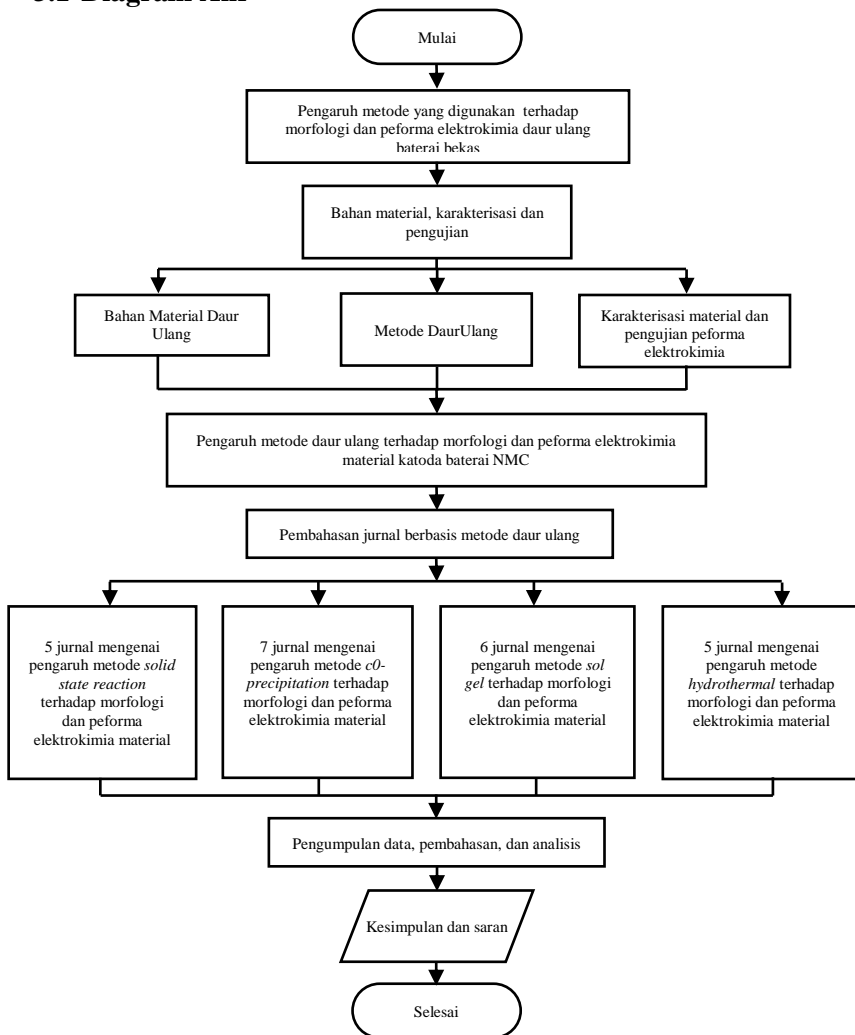
---

di panaskan pada temperatur 200 °C selama 8 jam. Setelah dikeringkan serbuk dikalsinasi pada 900 °C selama 12 jam.

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## BAB III METODOLOGI PENELITIAN

### 3.1 Diagram Alir



**Gambar 3.1** Diagram Alir pembahasan jurnal

### 3.2 Material dan Metode

Dalam proses pembahasan review di perlukan data review yang digunakan. Pada review kali ini material di kelompokkan ke dalam material bahan baku dan metode daur ulang seperti yang dijelaskan pada tabel 3.1.

**Tabel 3. 1** Material dan metode manufaktur

Material	Metode	Pengujian yang digunakan	Referensi
<i>Baterai Bekas LiNMC</i>	<i>Solid State Reaction</i>	Pengujian SEM	Xue et. al., 2016
		Pengujian CV	Zhang et. al., 2014
		Pengujian CD	Li et. al., 2018
		Pengujian EIS	Zhou et. al., 2018
			Meng et. al., 2019
<i>Baterai Bekas LiNMC</i>	<i>Co-precipitation</i>	Pengujian SEM	Weng et. al., 2013
		Pengujian CV	Yang et. al., 2015
		Pengujian CD	Sa et. al., 2015
		Pengujian EIS	Sa et. al., 2016
			Zheng et. al., 2016
		He et. al., 2017	
		Yang et. al., 2017	



Material	Metode	Pengujian yang digunakan	Referensi
<i>Baterai Bekas LiNMC</i>	<i>Sol gel</i>	Pengujian SEM	Yao et. al., 2018
		Pengujian CV	Yao et. al., 2016
		Pengujian CD	Li et. al., 2017
			Li et. al., 2017
			Li et. al., 2018
<i>Baterai Bekas LiNMC</i>	<i>Hydrothermal</i>	Pengujian SEM	Zhang et. al., 2018
		Pengujian CV	Shi et. al., 2018
		Pengujian CD	
			Li et. al., 2014

### 3.3 Variabel Pembahasan Jurnal

Selanjutnya adalah melakukan penataan ruang lingkup pembahasan (pengujian terhadap material) yang akan dilakukan nantinya seperti pada Tabel 3.2 berikut:

**Tabel 3. 2** Ruang lingkup pembahasan

Metode	SEM	CV	CD	EIS
<i>Solid State</i>	V	V	V	V
<b>Co-precipitation</b>	V	V	V	-
<b>Sol Gel</b>	V	-	V	V
<b>Hydrothermal</b>	V	V	V	-

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Penelitian Yang Telah Dilakukan

#### 4.1.1 Pemilihan Baterai

Baterai bekas untuk penelitian ini diperoleh dari PUI-SKO Molina yang berada di Institut Teknologi Sepuluh Nopember yang berjenis Li-NMC berbentuk silinder 16850. Untuk mengetahui kelayakan baterai bekas lithium NCM yang akan digunakan pada penelitian, maka dilakukan beberapa pengecekan yaitu pengecekan secara visual dan mengukur sisa tegangan pada baterai. Setelah baterai lulus pengecekan, baterai tersebut dipisah dengan yang lain yang ditunjukkan pada Gambar 4.1



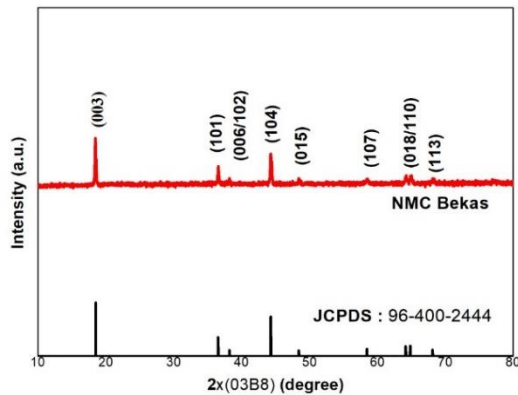
**Gambar 4.1**    Baterai Bekas Lithium NCM

Pada pengecekan visual baterai bekas lithium NCM 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 NCM layak untuk didaur ulang dan dapat menambah kemampuan daur ulang terhadap baterai tersebut. Hal ini diperkuat dengan Yu (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 diukur tegangan sisanya. 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 penelitian ini.

#### 4.1.2 Hasil Pengujian XRD

Hasil dari karakterisasi XRD sampel katoda  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$  bekas belum didaur ulang yang berupa grafik hubungan antara intensitas dengan sudut  $2\theta$  dalam rentang pengukuran  $10^\circ$ - $90^\circ$  yang memanfaatkan sinar Cu-ka. Pengujian XRD dilakukan untuk mengidentifikasi fasa yang terbentuk dari masing-masing sampel yang dilakukan dengan alat *X-ray Diffractometer Philips X'Pert MPD* di Jurusan Teknik Material Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS). Proses identifikasi fasa dilakukan menggunakan *software High Score Plus* yang ditunjukkan pada Gambar 4.2.



**Gambar 4. 2** Pola difraksi senyawa katoda  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$  bekas.

Berdasarkan hasil pengujian XRD dari material katoda baterai  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  bekas menunjukkan difraksi yang tajam dan puncak yang terdefinisi dengan baik menunjukkan butirisasi yang baik. *Double splitting* dari hexagonal (006)/(102) dengan nilai  $2\theta$  sekitar  $38^\circ$  dan (108)/(110) bernilai sekitar  $65^\circ$  dari sampel yang diamati menunjukkan sampel yang diamati mempunyai struktur layered untuk  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  yang sesuai dengan JCPDS : 96-400-2444. Sehingga dapat dikonfirmasi bahwa sampel baterai  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  mempunyai bentuk layered, heksagonal  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  yang termasuk dalam *space group* R-3m. Lin (2018), *double splitting* dari peak yang terbentuk pada (006)/(102) dan (108)/(110) menandakan bahwa material tersebut sesuai dengan struktur layered yang dimiliki katoda NMC. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Meng (2018) senyawa katoda NMC memiliki struktur layered, hexagonal  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  dengan R-3m *space group*. Didapatkan juga nilai intensitas rasio (003)/(104) pada sampel sebesar 1.538 yang mencerminkan material katoda ini mempunyai keteraturan yang baik. Hasil XRD ini diperkuat dengan penelitian

sebelumnya oleh Zhou (2018) yang menambahkan nilai intensitas rasio dari (003)/(104) merupakan faktor penting yang mencerminkan derajat keteraturan suatu material katoda. Nilai (003)/(104) harus lebih besar daripada 1.2 untuk menunjukkan bahwa material tersebut mempunyai struktur layered yang mempunyai keteraturan yang baik.

Nilai crystallite size pada senyawa katoda Lithium NMC bekas dihitung menggunakan formula scherer berbasis software Highscore Plus sebagaimana ditampilkan pada tabel 4.1

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

Fasa	FWHM <i>left</i> (°)	2θ (°)	Crystallite size [μm]
	0.134	18,601	6.45
LiNiCoMnO <sub>2</sub>	0.134	36,211	6.23
	0.184	44,172	4.64
<b>Rata-Rata</b>			<b>5.77</b>

#### 4.2 Metode *Solid State Reaction*

Hasil daur ulang baterai bekas dengan menggunakan metode *solid state reaction* yang berasal dari beberapa literatur dihimpun dalam review literatur sebagai berikut.

Penelitian yang dilakukan Xue (2016) material katoda LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> bekas diberikan 3 *pretreatment* yang berbeda untuk mendapatkan material katodanya dari *Al foil*, yaitu menggunakan *direct calcination*, *NMP solvent dissolution*, dan *basic solution dissolution* yang menggunakan NaOH, setelah itu didaur ulang menggunakan metode *solid-state reaction* dengan dipanaskan pada temperature 200°C - 900°C selama 5 jam. Material hasil daur ulang terbaik didapatkan dengan temperatur kalsinasi 600 °C dengan perlakuan *pre-treatment direct calcination*. Zhang (2014) juga menggunakan cara yang sama

---

untuk mendaur ulang material katoda  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  yang diawali dengan mengambil material katoda dari *Al foil* dengan menggunakan larutan TFA. Setelah itu material katoda ditambahkan dengan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , dan  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  yang selanjutnya di *ball milling* selama 5 jam dan kalsinasi pada temperatur 900 °C selama 20 jam pada keadaan udara.

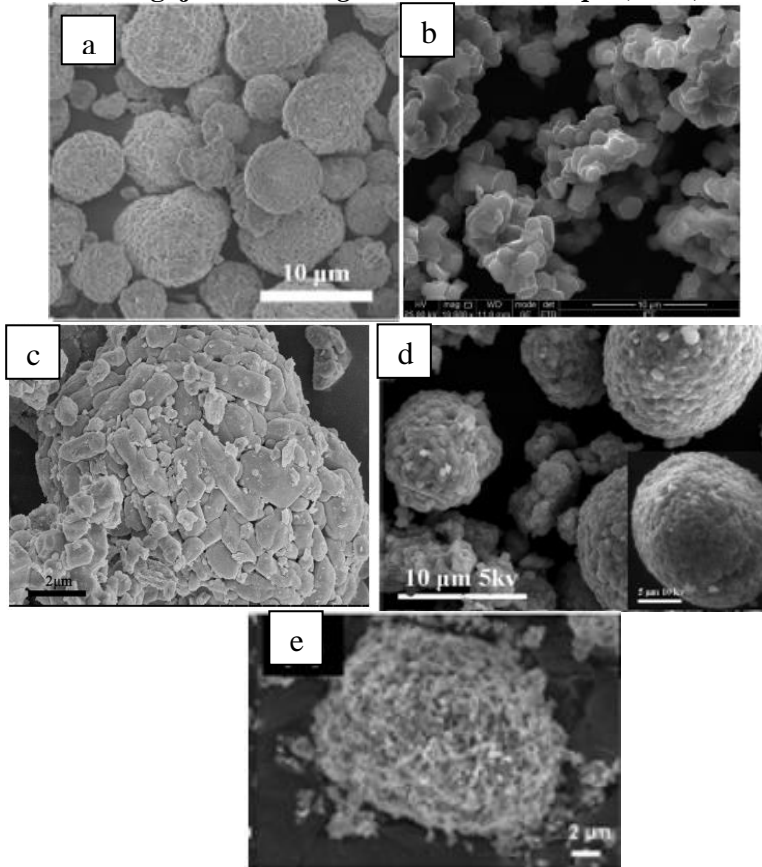
Li (2018) melakukan penelitian tentang daur ulang material katoda Li-NMC dengan metode *solid-state reaction*. Baterai yang telah dipilih dibongkar untuk mendapatkan katodanya. Material katoda yang didapatkan lalu dijadikan serbuk menggunakan *pulverizer* dan diayak dengan ukuran *300-mesh sieve*. Selanjutnya material di kalsinasi pada temperatur 500 °C selama 4 jam untuk menghilangkan PVDF dan *acetylene black*. Setelah didinginkan material katoda bekas di campur dengan  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dengan persentase 12%, 14% dan 16% lalu dikalsinasi pada 850°C selama 12 jam.

Penelitian yang dilakukan Zhou (2018), katoda dari baterai Li-NMC yang telah didapatkan dipanaskan langsung pada temperatur 400°C selama 6 jam dan selanjutnya dipisahkan material katoda dari *Al foil* dengan menggunakan *ultrasonic cleaning*. Selanjutnya ditambahkan *lithium acetate* dengan rasio sebesar 1:1.05. Hasil campuran didaur ulang dengan mengkalsinasinya dalam *muffle furnace* pada temperatur 900 °C selama 9 jam.

*Pre-treatment* pada penelitian yang dilakukan Meng (2019), dengan mengkalsinasi katoda baterai bekas untuk menghilangkan *acetylene black* dan PVDF. Material katoda selanjutnya ditambahkan dengan lithium carbonate dengan beberapa variasi rasionya (1.1:1, 1.15 : 1, 1.2 :1). Selanjutnya hasil campuran diberikan perlakuan *mechanochemical* dengan menggunakan *ball milling* serta didaur ulang dengan mengkalsinasinya pada beberapa temperatur yang berbeda (600, 700, 800, 900, 1000). Dengan morfologi struktur yang berbentuk bulat dan seragam pada pemanasan 800 °C yang memiliki ukuran 1.3 μm merupakan hasil terbaik pada percobaan ini.

---

#### 4.2.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM).



(e)

**Gambar 4. 3** Bentuk morfologi Li-NMC menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Xue (2016) (b) Zhang (2014) (c) Li (2018) (d) Zhou (2018) dan (e) Meng (2019).

Dalam penelitian Xue et al. pada tahun 2016 salah satu aspek yang dianalisis adalah morfologi dari material katoda yang



dihasilkan. Pengujian dilakukan menggunakan Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM, FEI, Quanta 200f). Hasil pengujian SEM dapat dilihat pada Gambar 4.3 (a) yang menunjukkan bentuk morfologi material katoda relatif berbentuk bulat dan ukuran butirnya seragam dengan ukuran 8.505  $\mu\text{m}$ .

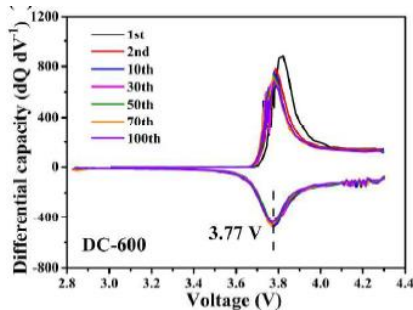
**Tabel 4. 2** Nilai ukuran butir yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *solid state reaction*.

Metode Daur Ulang	Temperatur	Waktu Holding	Ukuran Butir	Referensi
<b><i>Solid State Reaction</i></b>	600 °C	5 jam	8.505 $\mu\text{m}$	(Xue, et al., 2016)
	900 °C	20 jam	5 – 10 $\mu\text{m}$	(X. Zhang, Y. Xie and H. Cao, et al. 2014)
	850 °C	12 jam	5 $\mu\text{m}$	(Li, 2018)
	900 °C	9 jam	4 $\mu\text{m}$	(Zhou, 2018)
	800 °C	12 jam	1.3 $\mu\text{m}$	(Meng, 2019)

Sedangkan hasil pengujian dari penelitian Zhang et. al. pada tahun 2014 dapat dilihat pada Gambar 4.3 (b) yang dilakukan menggunakan SEM Quanta 250 dengan perbesaran 10000x. Terlihat tidak adanya pengotor pada material katoda dengan distribusi ukuran butir sebesar 5-10  $\mu\text{m}$ . Pada penelitian yang dilakukan oleh Li et al pada tahun 2018 bentuk morfologinya dapat dilihat pada Gambar 4.3 (c) yang didapatkan dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi S-4800). Dapat dilihat material katoda memiliki bentuk yang relatif bulat dengan ukuran sekitar 2  $\mu\text{m}$ . Hasil pengujian SEM dari penelitian Zhou et

al pada 2018 yang juga menerapkan metode *solid-state reaction* ditunjukkan pada Gambar 4.3 (d). Dapat dilihat material memiliki bentuk bulat dan memiliki distribusi ukuran butir sekitar 4  $\mu\text{m}$ . Sedangkan pada penelitian Meng et al pada tahun 2019 dapat dilihat pada Gambar 4.3 (e) yang dilakukan menggunakan SEM JSM-761 0F, JEOL. Terlihat bentuk butir yang bulat dan berukuran sekitar 1.3  $\mu\text{m}$ . Data hasil pengujian dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.2 mengenai peningkatan nilai distribusi ukuran butir material katoda NMC hasil daur ulang menggunakan metode *solid state reaction*.

#### 4.2.2 Pengujian *Cyclic Voltammetry*

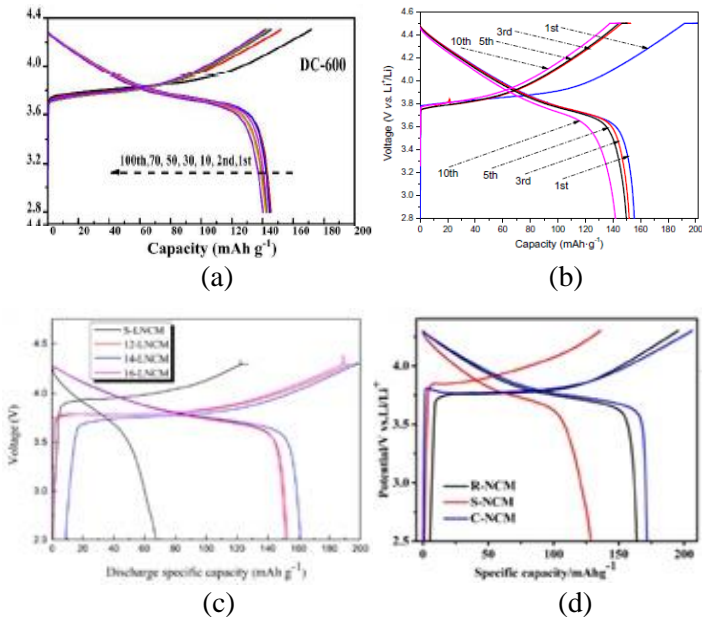


**Gambar 4.4** Kurva *cyclic voltamogram* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Xue (2016) menggunakan metode *solid-state reaction*.

Penelitian yang dilakukan Xue, et. al., 2016, didapatkan hasil *cyclic voltammetry* katoda NCM memiliki nilai oksidasi *peak* 3.8 V dan pada reaksi reduksi didapatkan nilai *peak* sebesar 3.77V yang ditunjukkan pada Gambar 4.4 (a) Terdapat penurunan *peak* pada *cycle* pertama menuju *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.

### 4.2.3 Pengujian *Charge-Discharge (CD)*.

Analisis pada hasil pengujian *charge* dan *discharge* dilakukan untuk mengetahui kemampuan sebuah baterai dalam menyimpan muatan. Besar tegangan yang digunakan dalam pengujian ini sebesar 2.5 V hingga 4.3 V. Hasil pengujian *charge-discharge* dari beberapa literatur ditunjukkan pada Gambar 4.4 dibawah ini



**Gambar 4.5** Kurva *galvanostatic* kapasitas *charge-discharge* awal dengan menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Xue (2016) (b) Zhang (2014) (c) Li (2018) dan (d) Zhou (2018)

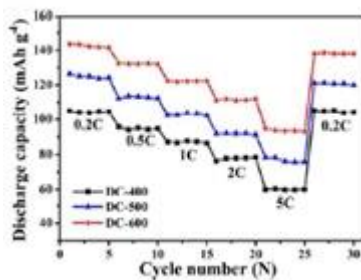
Hasil pengujian *charge-discharge* dalam penelitian Xue et al. pada tahun 2016 didapatkan dari Land Battery Test System (Land CT2001A, Wuhan, China) dengan rentang voltase antara 2.8-4.3 V pada C-rate yang berbeda-beda dimulai dari 0.2 C sampai

dengan 5 C. Namun sebelumnya material katoda difabrikasi terlebih dahulu agar dapat dilakukan pengujian dengan mencampurkan *acetylene black (AB)* dan *polyvinylidene fluoride (PVDF)* dengan rasio berat sebesar 8:1:1 dalam NMP. Selanjutnya melapisi Al foil dengan *slurry* yang telah dihasilkan dan di keringkan pada *vacuum oven*. Setelah dingin katoda kemudian dirangkai menjadi koin sel yang bertipe 2025 dalam sebuah glovebox dalam kondisi inert. Kurva awal *charge/discharge* pada 0.2 C-rate ditunjukkan pada Gambar 4.5 (a) dengan nilai kapasitas *charge* dan *discharge* awal masing-masing sebesar 168.5 mAh g<sup>-1</sup> dan 145.4 mAh g<sup>-1</sup> untuk siklus yang pertama. Sedangkan hasil pengujian *galvanostatic charge-discharge* dari penelitian Zhang et. al. pada tahun 2014 dapat dilihat pada Gambar 4.5 (b) yang dilakukan menggunakan LAND Battery Program-Control (CT2001A, LAND) yang telah difabrikasi menjadi CR2025 koin sel. Terlihat nilai kapasitas *charge* dan *discharge* awal sebesar 201 mAh g<sup>-1</sup> dan 155.4 mAh g<sup>-1</sup> masing-masing pada 0.1 C untuk siklus yang pertama. Pada penelitian yang dilakukan oleh Li et al pada tahun 2018 kurva *galvanostatic charge-discharge* dapat dilihat pada Gambar 4.5 (c) yang didapatkan dengan menggunakan Neware Battery Test System (CT-4008-5V10mA-164) pada rentang 2.5 V sampai 4.3 V. Spesimen difabrikasi sesuai dengan koin sel tipe CR2032. Dapat dilihat nilai dari kapasitas *charge* dan *discharge* awal sebesar 192 mAh g<sup>-1</sup> dan 161.25 mAh g<sup>-1</sup> masing-masing pada 0.1 C. Hasil pengujian *charge-discharge* dari penelitian Zhou et al pada 2018 yang juga menerapkan metode *solid-state reaction* ditunjukkan pada Gambar 4.5 (d). Dapat dilihat material katoda hasil daur ulang memiliki nilai kapasitas *charge* dan *discharge* awal sebesar 195.4 mAh g<sup>-1</sup> dan 162.5 mAh g<sup>-1</sup> masing-masing pada 0.1 C. Sedangkan pada penelitian Meng et al pada tahun 2019 dapat dilihat pada Gambar 4.5 (e) yang dilakukan menggunakan LAND CT2001A Battery Tester pada tegangan 2.5 sampai 4.3 V. Terlihat material katoda memiliki nilai kapasitas *discharge* awal sebesar 165 mAh g<sup>-1</sup>. Data hasil pengujian *charge-discharge* dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.3

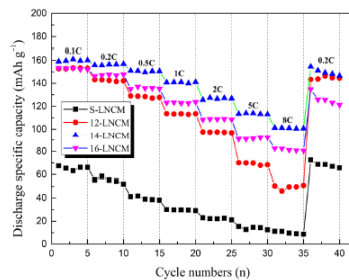
mengenai kapasitas *charge* dan *discharge* awal material katoda NMC hasil daur ulang menggunakan metode *solid state reaction*.

**Tabel 4.3** Nilai kapasitas *charge-discharge* yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *solid state reaction*.

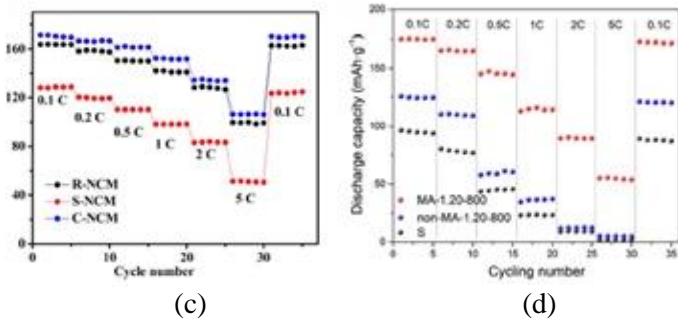
Metode Daur Ulang	Kapasitas Awal Charge	Kapasitas Awal Discharge	C-rate	Referensi
<i>Solid State Reaction</i>	168.5 mAh g <sup>-1</sup>	145.4 mAh g <sup>-1</sup>	0.2 C	(Xue, et al., 2016)
	201 mAh g <sup>-1</sup>	155.4 mAh g <sup>-1</sup>	0.1 C	(X. Zhang, Y. Xie and H. Cao, et al. 2014)
	192 mAh g <sup>-1</sup>	161.25 mAh g <sup>-1</sup>	0.1 C	(Li, 2018)
	195.4 mAh g <sup>-1</sup> dan -	162.5 mAh g <sup>-1</sup> 165 mAh g <sup>-1</sup>	0.1 C 0.2 C	(Zhou, 2018) (Meng, 2019)



(a)



(b)



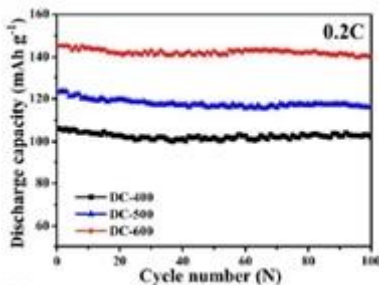
**Gambar 4.6** Kurva *rate capability* dengan menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Xue (2016) (b) (c) Li (2018) (d) Zhou (2018) dan Meng (2018)

Salah satu pertimbangan yang penting pada aplikasi baterai ion litium untuk aplikasi peralatan listrik *portable* dan kendaraan listrik adalah performa *rate capability* dari baterai tersebut. Kurva *rate capability* hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Xue et al. pada tahun 2016 ditunjukkan pada Gambar 4.6 (a) yang menunjukkan spesimen diberikan perlakuan *charge-discharge* kepadatan arus yang berbeda-beda dan dipertahankan selama 5 siklus untuk setiap lajunya. Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 145.4 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 138 mAh g<sup>-1</sup> pada 5 C yang mendekati dengan nilai dari sel baterai komersial. Sedangkan pada hasil penelitian Li et. al. pada tahun 2018 dapat dilihat pada Gambar 4.6 (b), ditunjukkan kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 158 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 119.1 mAh g<sup>-1</sup> pada 5 C. Pada penelitian yang telah dilakukan oleh Zhou pada tahun 2018 didapatkan kurva *rate capability* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.6 (c). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 160.6 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 99 mAh g<sup>-1</sup> pada 5 C yang mendekati dengan nilai dari sel baterai komersial. Dan untuk penelitian Meng

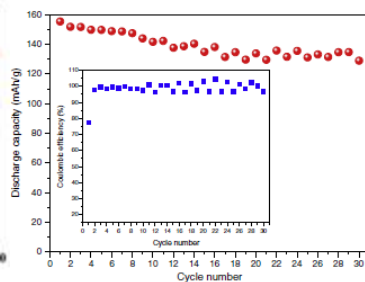
pada tahun 2019 didapatkan kurva *rate capability* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.6 (d). Terlihat kapasitas *discharge* pada 0.2 C sebesar 165 mAh g<sup>-1</sup> dan 71 mAh g<sup>-1</sup> pada 5 C. Data yang didapatkan dari kurva *rate capability* hasil pengujian *charge-discharge* dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.4 dibawah ini.

**Tabel 4. 4** Nilai kapasitas *discharge* yang didapatkan dari kurva *rate capability* literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *solid state reaction*.

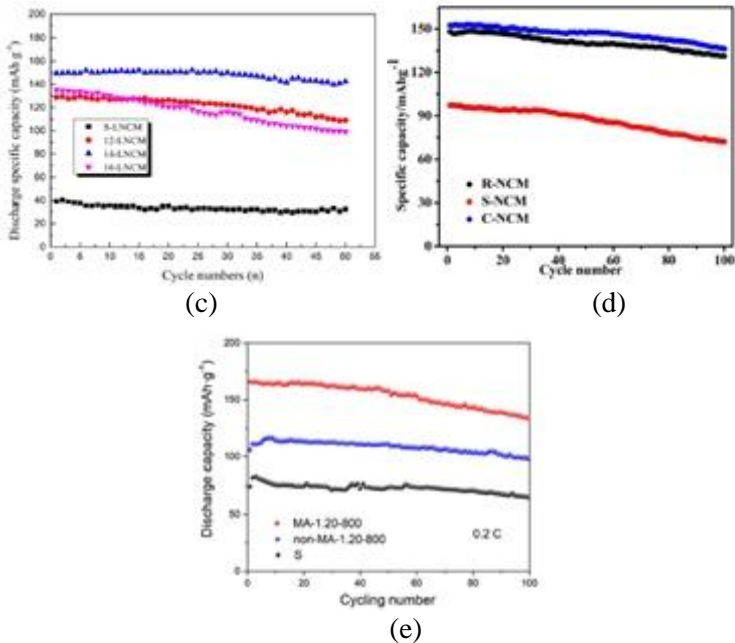
Metode Daur Ulang	Kapasitas Discharge pada 0.2C	Kapasitas Discharge pada 2C	Retensi	Referensi
<i>Solid State Reaction</i>	145.4 mAh g <sup>-1</sup>	138 mAh g <sup>-1</sup>	75.65%	(Xue, et al., 2016)
	158 mAh g <sup>-1</sup>	119 mAh g <sup>-1</sup>	87.41%	(Li, 2018)
	160.6 mAh g <sup>-1</sup>	99 mAh g <sup>-1</sup>	85.31%	(Zhou, 2018)
	165 mAh g <sup>-1</sup>	71 mAh g <sup>-1</sup>	53.33%	(Meng, 2019)



(a)



(b)



**Gambar 4.7** Kurva *long cyclic* dengan menggunakan metode *sol gel* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Xue (2016) (b) Zhang (2014) (c) Li (2018) dan (d) Zhou (2018) dan Meng (2019)

Lebih jauh lagi, sebagai upaya untuk mengevaluasi potensi *lifetime* penggunaan baterai, maka ditunjukkan hasil uji *long cyclic* dari berbagai literatur diatas. Kurva *long cyclic* hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Xue et al. pada tahun 2016 ditunjukkan pada Gambar 4.7 (a). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 140.6 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C setelah 100 siklus. Sedangkan pada hasil penelitian Zhang et. al. pada tahun 2014 dapat dilihat pada Gambar 4.7 (b), ditunjukkan kapasitas *discharge* setelah 30 siklus untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 129 mAh g<sup>-1</sup>



pada 0.2 C. Untuk penelitian Li et. al. pada tahun 2018 dapat dilihat pada Gambar 4.7 (c), ditunjukkan kapasitas *discharge* setelah 50 siklus untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 142.5 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.5 C.

**Tabel 4.5** Nilai kapasitas *dicharge* yang didapatkan dari kurva *long cyclic* literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *solid state reaction*.

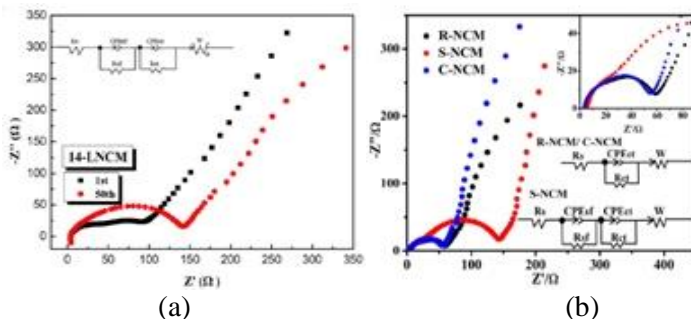
Metode Daur Ulang	Kapasitas Discharge	Current Rate	Siklus	Referensi
<i>Solid State Reaction</i>	140.6 mAh g <sup>-1</sup>	0.2	100	(Xue, et al., 2016)
	129 mAh g <sup>-1</sup>	0.2	30	(X. Zhang, Y. Xie and H. Cao, et al. 2014)
	142.5 mAh g <sup>-1</sup>	0.5	50	(Li, 2018)
	131 mAh g <sup>-1</sup>	1	100	(Zhou, 2018)
	132 mAh g <sup>-1</sup>	0.2	100	(Meng, 2019)

Penelitian yang telah dilakukan oleh Zhou pada tahun 2018 didapatkan kurva *long cyclic* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.7 (d). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 131 mAh g<sup>-1</sup> pada 1 C setelah 100 siklus. Dan untuk penelitian Meng pada tahun 2019 didapatkan kurva *rate capability* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.7 (e). Terlihat kapasitas *discharge* pada 0.2 C sebesar 132 mAh g<sup>-1</sup> setelah 100 siklus. Data yang didapatkan dari kurva

*long cyclic* hasil pengujian *charge-discharge* dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.5 dibawah ini.

#### 4.2.4 Pengujian *Electrochemical Impedance Spectroscopy*.

Analisis impedansi *EIS* dapat digunakan untuk menganalisis hubungan antara kinetika perpindahan muatan dan konduktivitas yang dihasilkan oleh material katoda dan dapat digunakan untuk mengkonfirmasi hasil pengujian dari *charge-discharge*. Hasil pengujian *EIS* dari beberapa literatur ditunjukkan pada Gambar 4.8 dibawah ini



**Gambar 4. 8** Kurva Nyquist plot menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Li (2018) dan (b) Zhou (2018).

Hasil pengujian *EIS* dalam penelitian Li et al. pada tahun 2018 didapatkan dari CH1660D Electrochemical Workstation dengan rentang frekuensi antara 0.01 Hz -100 kHz. Namun sebelumnya material katoda difabrikasi terlebih dahulu agar dapat dilakukan pengujian dengan mencampurkan *acetylene black (AB)* dan *polyvinylidene fluoride (PVDF)* dengan rasio berat sebesar 8:1:1 dalam NMP. Selanjutnya melapisi *al foil* dengan *slurry* yang telah dihasilkan dan di keringkan pada *vacumm oven*. Setelah dingin katoda kemudian dirangkai menjadi koin sel yang bertipe 2032 dalam sebuah glovebox dalam kondisi inert. Kurva nyquist

plot pada siklus pertama ditunjukkan pada Gambar 4.8 (a) dengan nilai  $R_S$  2.595 dan nilai  $R_{CT}$  sebesar 79.25. Sedangkan hasil pengujian *EIS* dari penelitian Zhou et. al. pada tahun 2018 dapat dilihat pada gambar 4.8 (b) yang CH1660D Electrochemical Workstation dan telah difabrikasi menjadi CR2032 koin sel. Terlihat nilai  $R_S$  3.835 dan nilai  $R_{CT}$  sebesar 54.07. Data hasil pengujian *EIS* dari jurnal tersebut ditampilkan pada tabel 4.6 mengenai nilai  $R_S$ ,  $R_{CT}$  dan  $R_{Total}$  katoda NMC hasil daur ulang menggunakan metode *solid state reaction*.

**Tabel 4. 6** Nilai resistansi yang didapatkan dari kurva *nyquist plot* literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *solid state reaction*.

Metode Daur Ulang	$R_S$	$R_{CT}$	$R_{Total}$	Referensi
<i>Solid State Reaction</i>	2.595	79.25	81.845	(Li, 2018)
	3.835	54.07	57.905	(Zhou, 2018)

#### 4.2.5 Analisis Jurnal

Dapat diketahui dari Tabel 4.2 didapatkan material katoda baterai yang memiliki rata-rata ukuran butir terkecil dari penelitian yang telah dilakukan oleh Meng et. al., pada tahun 2019 dengan mengkalsinasi katoda baterai bekas pada temperatur 800 °C selama 12 jam. Sedangkan pada penelitian Zhang, et al., pada tahun 2014 didapatkan ukuran butir yang cukup besar dibandingkan pada penelitian Meng 2019. Hal ini dapat dikarenakan penggunaan temperatur yang lebih tinggi dan waktu kalsinasi yang lebih lama sehingga menyebabkan ukuran butir material katoda tumbuh menjadi lebih besar. Dan untuk penelitian Zhou, et al., 2018 dan Li et al., 2014 memiliki ukuran yang relatif kecil sehingga dapat disimpulkan temperatur kalsinasi dan waktu tahan yang digunakan cukup sesuai. Lebih jauh lagi, dengan mengamati lebih detail

Gambar 4.3 dari literatur diatas, material katoda NMC hasil daur ulang menggunakan metode *solid state reaction* menunjukkan morfologi relatif berbentuk bulat dan memiliki ukuran butir seragam yang mirip dengan morfologi NMC komersial yang ditunjukkan oleh Gambar 2.15.

Berdasarkan Tabel 4.3 dapat dilihat nilai kapasitas awal *charge* dan *discharge* dari hasil penelitian Zhou pada tahun 2018 memiliki performa yang terbaik, walaupun pada penelitian Zhang 2014 memiliki kapasitas awal *charge* yang lebih tinggi namun untuk kapasitas awal *discharge* bernilai rendah. Hal ini dapat dikaitkan dengan ukuran butir dari penelitian Zhang, 2014 yang relatif lebih besar, ukuran butir yang besar dapat menjadi faktor lain dalam menurunkan kapasitas *discharge* karena akan berperan sebagai penghambat proses difusi ion lithium kerapatan arus tinggi dibandingkan material katoda dengan ukuran butir yang lebih kecil. Penurunan ini juga berhubungan dengan terjadinya *capacity loss* yang terjadi akibat dari perbesaran ukuran butir, dan biasanya sering terjadi pada kerapatan arus tinggi (Fey et al, 2009). Dan juga dapat diketahui dari Tabel 4.4 material katoda yang memiliki *rate capability* yang paling baik dari penelitian Li pada tahun 2018 yang memiliki nilai kapasitas *discharge* pada 0.2 C sebesar 160.6 mAh g<sup>-1</sup> dan 119 mAh g<sup>-1</sup> pada 2 C sehingga memiliki nilai retensi sebesar 87.41%. Sedangkan pada penelitian Meng (2019) memiliki performa *rate capability* yang paling rendah, padahal memiliki nilai kapasitas awal *discharge* yang tinggi. Hal ini dapat dikarenakan, terdapatnya pengotor yang menyisip pada butir material katoda ataupun terjadinya kesalahan pada saat fabrikasi koin sel. Sebagai upaya untuk mengevaluasi potensi *lifetime* selama penggunaan ditunjukkan pada Tabel 4.5 kurva *long cyclic* dari literatur diatas. Namun *current rate* yang digunakan pada pengujian *long cyclic* berbeda-beda antar jurnal yang diulas sehingga menurut penulis tidak dapat dilakukan komparasi secara sebanding untuk menentukan performa *long cyclic* yang lebih baik.

Analisis pengujian *EIS* dapat digunakan untuk menganalisis hubungan antara kinetika perpindahan muatan dan konduktivitas yang dihasilkan oleh material katoda yang ditunjukkan pada Tabel 4.6. Nilai  $R_s$  dan  $R_{ct}$  pada penelitian Li (2018) sebesar  $2.595 \Omega$  dan  $79.25 \Omega$ , sedangkan nilai  $R_s$  pada penelitian Zhou (2018) sebesar  $3.835 \Omega$  dan  $R_{ct}$  sebesar  $54.07 \Omega$ . Dapat diketahui hambatan tranfer ion litium lebih besar pada penelitian Li lebih besar. Hal ini menggambarkan bahwa masih adanya pengotor yang menyisip pada material katoda ataupun tegangan sisa pada kisinya belum hilang sepenuhnya sehingga dapat menghambat proses interkalasi-deinterkalasi dari ion lithium. Sehingga dapat diketahui untuk mendaur ulang material baterai bekas menggunakan metode *solid state reaction* pada temperatur  $800-900^\circ\text{C}$  dan waktu tahan sekitar 7-12 jam dapat memperbaiki morfologi dari butir NMC yang telah rusak.

#### 4.3 Metode Sol Gel

Hasil daur ulang baterai bekas dengan menggunakan metode *solid state reaction* yang berasal dari beberapa literatur dihimpun dalam review literatur sebagai berikut.

Penelitian yang dilakukan Yao (2015), didapatkan hasil bentuk morfologi butir  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  yang didaur ulang menggunakan metode *sol-gel* dengan memanfaatkan larutan 1 M asam sitrat dan 12 vol%  $\text{H}_2\text{O}_2$  pada temperatur  $60^\circ\text{C}$ , kemudian dikalsinasi selama 2 jam pada temperatur  $350^\circ\text{C}$  selanjutnya dipanaskan lagi sampai temperatur  $750^\circ\text{C}$  selama 12 jam.

Penelitian Yao selanjutnya dilaksanakan pada tahun (2016), dengan menggunakan metode yang sama dengan penelitiannya yang sebelumnya namun pada penelitian ini menggunakan asam organik lainnya, yaitu menggunakan *D,L-malic acid*. Selanjutnya dikalsinasi dengan temperatur yang lebih tinggi daripada temperatur pada penelitian sebelumnya yaitu  $850^\circ\text{C}$  selama 8 jam.

Penelitian yang dilakukan Li (2017), didapatkan hasil bentuk morfologi butir katoda  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  yang didaur ulang

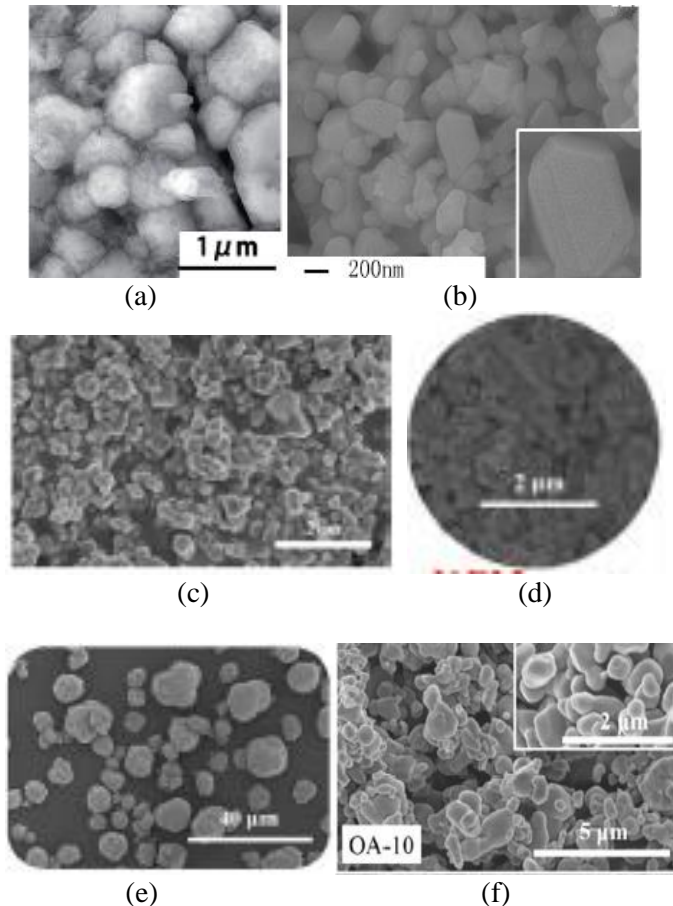
menggunakan metode *sol gel* dengan menggunakan 1.5 M asam laktat sebagai *leaching agent* dan *chelating agent* pada temperatur 70 °C selama 20 menit. Selanjutnya dikalsinasi selama 12 jam pada temperatur 900°C.

Li (2017) melanjutkan penelitiannya untuk membandingkan performa katoda  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  yang didaur ulang menggunakan 1 M asam asetat dan 2 M asam malat pada metode *sol gel* yang sama-sama ditambahkan 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  pada 70 °C selama 60 menit. Selanjutnya dikalsinasi dengan temperatur 900 °C selama 12 jam.

Li (2018), melanjutkan penelitiannya dengan mengadopsi metode yang sama dengan Yao (2015) dengan memvariasikan Molaritas asam sitrat dari (0.2 – 1 M), temeperatur (30-90 °C), waktu *leaching* (15 – 75 menit) dan konsentrasi  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0-2 vol%). Didapatkan hasil bentuk morfologi butir  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  terbaik dengan perlakuan 0.5 M asam sitrat, 1.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  pada temperatur 90 °C selama 60 menit yang selanjutnya dikalsinasi pada temperatur 900°C selama 12 jam memiliki ukuran butir 200-400 nm.

Penelitian yang dilakukan Zhang (2018), mengembangkan penelitian yang menggabungkan perlakuan *leaching* menggunakan asam oksalat 0.6 M dan juga perlakuan panas pada daur ulang material katoda  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ . Diberikan variasi dalam waktu *leaching* selama 10, 30, 60, dan 120 menit, lalu dilanjutkan dengan proses kalsinasi pada temperatur 900 °C selama 14 jam. Material hasil daur ulang terbaik didapatkan dengan waktu *leaching* selama 10 menit.

### 4.3.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM).



**Gambar 4.9** Bentuk morfologi  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Zhang (2016) (b) Zhang (2014) (c) Zhang (2018) (d) Zhou (2018) dan (e) Meng (2019).

---

Penelitian yang dilakukan oleh Yao et al. pada tahun 2015 salah satu aspek yang dianalisis adalah morfologi dari material katoda yang dihasilkan. Pengujian dilakukan menggunakan Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM, FEI, Quanta 200f). Hasil pengujian SEM dapat dilihat pada Gambar 4.9 (a) yang menunjukkan bentuk morfologi material katoda relatif berbentuk bulat dan ukuran butirnya seragam dengan ukuran 300-400 nm. Sedangkan hasil pengujian dari penelitian Yao et. al. pada tahun 2016 dapat dilihat pada Gambar 4.9 (b) yang dilakukan menggunakan SEM Quanta 250 dengan perbesaran 10000x. Terlihat material katoda memiliki permukaan yang halus dan terlihat tidak adanya pengotor dengan distribusi ukuran butir sebesar 100 nm. Pada penelitian yang dilakukan oleh Li et al pada tahun 2017 bentuk morfologinya dapat dilihat pada Gambar 4.9 (c) yang didapatkan dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi S-4800). Dapat dilihat material katoda memiliki bentuk yang relatif bulat dengan ukuran sekitar 300 nm. Hasil pengujian SEM dari penelitian Li et al pada 2017 yang juga menerapkan metode *sol gel* ditunjukkan pada Gambar 4.9 (d). Dapat dilihat material memiliki bentuk bulat dan memiliki distribusi ukuran butir sekitar 100 nm. Sedangkan pada penelitian Li et al pada tahun 2018 dapat dilihat pada Gambar 4.9 (e) yang dilakukan menggunakan SEM JSM-761 0F, JEOL. Terlihat bentuk butir yang bulat dan berukuran sekitar 400  $\mu\text{m}$ . Hasil pengujian SEM dari penelitian Zhang et al pada 2018 yang juga menerapkan metode *sol gel* ditunjukkan pada Gambar 4.9 (f). Dapat dilihat material memiliki bentuk bulat dan memiliki distribusi ukuran butir sekitar 500 nm. Data hasil pengujian dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.7 mengenai peningkatan nilai distribusi ukuran butir material katoda NMC hasil daur ulang menggunakan metode *sol gel*.

---



**Tabel 4. 7** Nilai ukuran butir yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *sol gel*.

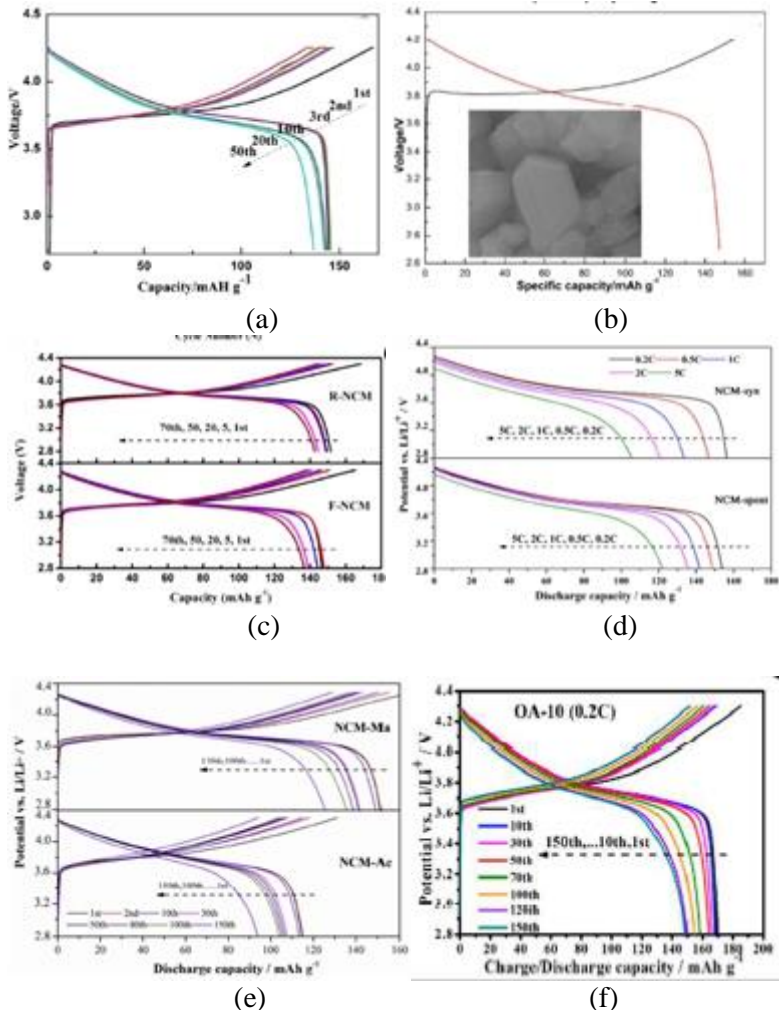
Metode Daur Ulang	Asam <i>Leaching</i>	Kondisi <i>Leaching</i>	Ukuran Butir	Referensi
<i>Sol Gel</i>	Asam Sitrat	1 M, 80 g L <sup>-1</sup> , 12vol% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 60 °C 40 menit	300-400 nm	Yao et al., 2015
	<i>D,L-malic acid</i>	1 M, 20 g L <sup>-1</sup> , 3 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50 °C 30 menit	100 nm	Yao et al., 2016
	Asam Laktat	1.5 M, 20 g L <sup>-1</sup> , 0.5vol% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 70 °C 20 menit	300 nm	Li et al., 2017
	Asam Sitrat	0.5 M, 20 g L <sup>-1</sup> 1.5vol% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 90 °C 60 menit	100 nm	Li et al., 2017
	Asam Asetat	2 M, 20 g L <sup>-1</sup> , 3 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 75 °C, 30 menit	200 – 400 nm	Li et al., 2018
	Asam Maleat	1 M, 15 g L <sup>-1</sup> , 2ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 70°C, 60 menit	500 nm	Zhang et al., 2018
	Asam Oksalat	0.6 M 20 g L <sup>-1</sup> 70 °C 10 menit		

#### 4.3.2 Pengujian *Charge-Discharge (CD)*.

Analisis pada hasil pengujian *charge* dan *discharge* dilakukan untuk mengetahui kemampuan sebuah baterai dalam menyimpan muatan. Besar tegangan yang digunakan dalam

pengujian ini sebesar 2.5 V hingga 4.3 V. Hasil pengujian *charge-discharge* dari beberapa literatur ditunjukkan pada Gambar 4.4 dibawah.

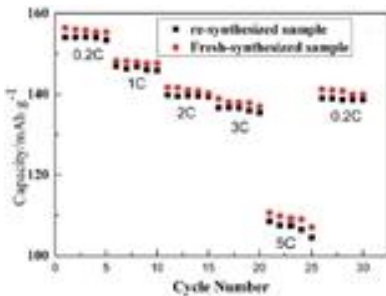
Hasil pengujian *charge-discharge* dalam penelitian Yao et al. pada tahun 2015 didapatkan dari Land Battery Test System (Land CT2001A, Wuhan, China) dengan rentang voltase antara 2.8-4.3 V pada C-rate yang berbeda-beda dimulai dari 0.2 C sampai dengan 5 C ( $1C = 150 \text{ mA g}^{-1}$ ). Namun sebelumnya material katoda difabrikasi terlebih dahulu agar dapat dilakukan pengujian dengan mencampurkan *acetylene black (AB)* dan *polyvinylidene fluoride (PVDF)* dengan rasio berat sebesar 8:1:1 dalam NMP. Selanjutnya melapisi *al foil* dengan *slurry* yang telah dihasilkan dan di keringkan pada *vacuum oven*. Setelah dingin katoda kemudian dirangkai menjadi koin sel yang bertipe 2025 dalam sebuah glovebox dalam kondisi inert. Kurva awal *charge/discharge* pada 1 C-rate ditunjukkan pada Gambar 4.10 (a) dengan nilai kapasitas *charge* dan *discharge* awal masing-masing sebesar  $167.2 \text{ mAh g}^{-1}$  dan  $147 \text{ mAh g}^{-1}$  untuk siklus yang pertama. Sedangkan hasil pengujian *galvanostatic charge-discharge* dari penelitian Yao et al. pada tahun 2016 dapat dilihat pada Gambar 4.10 (b) yang dilakukan menggunakan LAND Battery Program-Control (CT2001A, LAND) yang telah difabrikasi menjadi CR2025 koin sel. Terlihat nilai kapasitas *charge* dan *discharge* awal sebesar  $152.9 \text{ mAh g}^{-1}$  dan  $147.2 \text{ mAh g}^{-1}$  masing-masing pada 0.5 C untuk siklus yang pertama. Pada penelitian yang dilakukan oleh Li et al pada tahun 2017 kurva *galvanostatic charge-discharge* dapat dilihat pada Gambar 4.10 (c) yang didapatkan dengan menggunakan Neware Battery Test System (CT-4008-5V10mA-164) pada rentang 2.5 V sampai 4.3 V. Spesimen difabrikasi sesuai dengan koin sel tipe CR2032. Dapat dilihat nilai dari kapasitas *charge* dan *discharge* awal sebesar  $163 \text{ mAh g}^{-1}$  dan  $151 \text{ mAh g}^{-1}$  masing-masing pada 0.2 C.



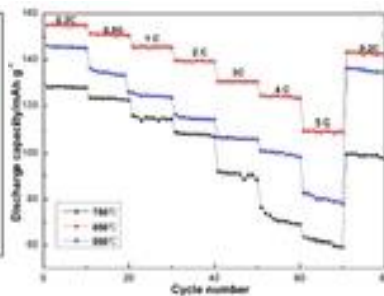
**Gambar 4. 10** Kurva *galvanostatic* kapasitas *charge-discharge* awal dengan menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Yao (2015) (b) Yao (2016) (c) Li (2017) (d) Li (2017) (e) Li (2018) dan (d) Zhang (2018)

**Tabel 4. 8** Nilai kapasitas *charge-discharge* yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *sol gel*.

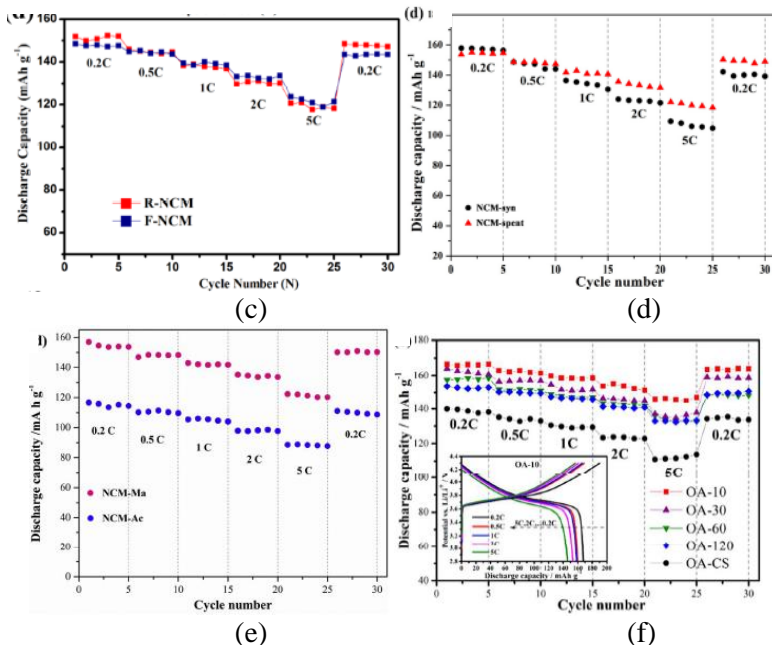
Metode Daur Ulang	Kapasitas Awal Charge	Kapasitas Awal Discharge	C-rate	Referensi
<i>Sol Gel</i>	167.2 mAh g <sup>-1</sup>	147 mAh g <sup>-1</sup>	1	Yao et al., 2015
	152.9 mAh g <sup>-1</sup>	147.2 mAh g <sup>-1</sup>	0.5	Yao et al., 2016
	163 mAh g <sup>-1</sup>	151 mAh g <sup>-1</sup>	0.2	Li et al., 2017
	-	152.8 mAh g <sup>-1</sup>	0.2	Li et al., 2017
	160.6 mAh g <sup>-1</sup>	151.6 mAh g <sup>-1</sup>	0.2	Li et al., 2018
	181 mAh g <sup>-1</sup>	168 mAh g <sup>-1</sup>	0.2	Zhang et al., 2018



(a)



(b)



**Gambar 4.11** Kurva *rate capability* dengan menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Yao (2015) (b) Yao (2016) (c) Li (2017) (d) Li (2017) (e) Li (2018) dan (d) Zhang (2018)

Salah satu pertimbangan yang penting pada aplikasi baterai ion litium untuk aplikasi peralatan listrik *portable* dan kendaraan listrik adalah performa *rate capability* dari baterai tersebut. Kurva *rate capability* hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Yao et al. pada tahun 2015 ditunjukkan pada Gambar 4.11 (a) yang menunjukkan spesimen diberikan perlakuan *charge-discharge* kepadatan arus yang berbeda-beda dan dipertahankan selama 5 siklus untuk setiap lajunya. Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 154.2 mAh g<sup>-1</sup>

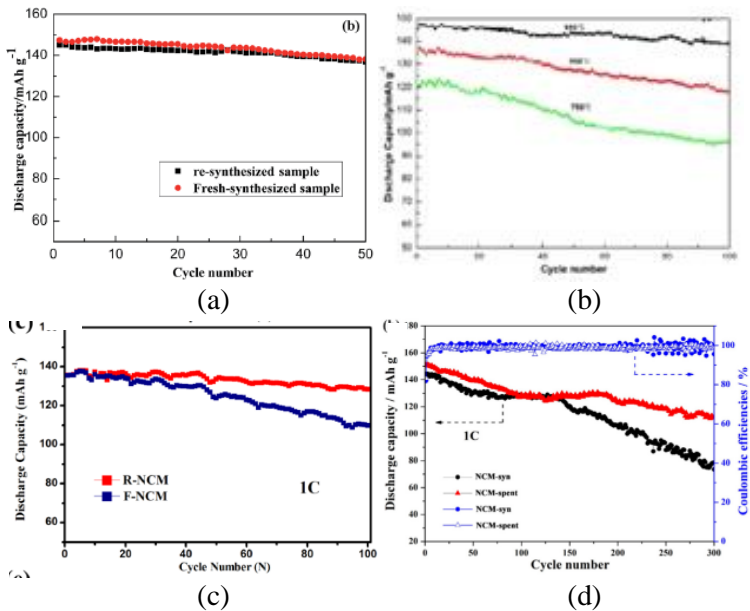
<sup>1</sup> pada 0.2 C dan 140 mAh g<sup>-1</sup> pada 5 C yang mendekati dengan nilai dari sel baterai komersial.

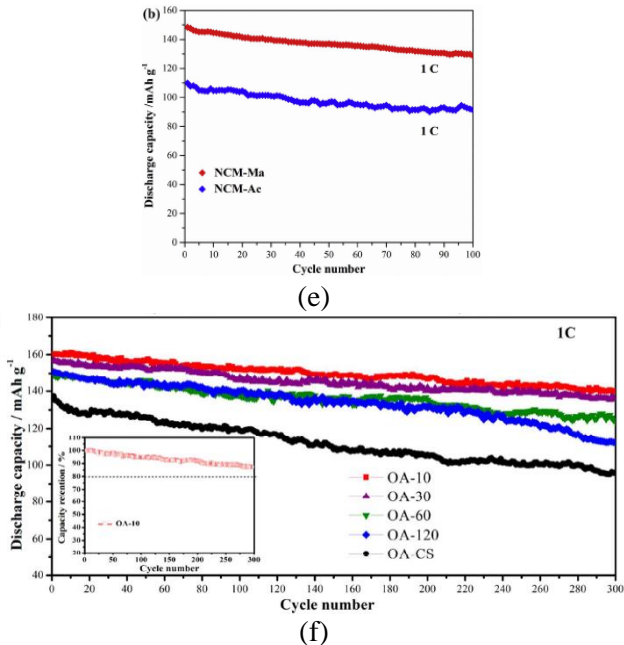
**Tabel 4. 9** Nilai kapasitas *discharge* yang didapatkan dari kurva *rate capability* literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *sol gel*.

Metode Daur Ulang	Kapasitas Discharge pada 0.2C	Kapasitas Discharge pada 2C	Retensi	Referensi
<i>Sol Gel</i>	154.2 mAh g <sup>-1</sup>	140 mAh g <sup>-1</sup>	90.79%	Yao et al., 2015
	153 mAh g <sup>-1</sup>	139 mAh g <sup>-1</sup>	90.85%	Yao et al., 2016
	151.6 mAh g <sup>-1</sup>	129.7 mAh g <sup>-1</sup>	85.55%	Li et al., 2017
	152.6 mAh g <sup>-1</sup>	136 mAh g <sup>-1</sup>	89.12%	Li et al., 2017
	157.8 mAh g <sup>-1</sup>	136.5 mAh g <sup>-1</sup>	86.50%	Li et al., 2018
	163.6 mAh g <sup>-1</sup>	153.8 mAh g <sup>-1</sup>	94.01%	Zhang et al., 2018

Sedangkan pada hasil penelitian Yao et. al. pada tahun 2016 dapat dilihat pada Gambar 4.11 (b), ditunjukkan kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 153 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 139 mAh g<sup>-1</sup> pada 5 C. Pada penelitian yang telah dilakukan oleh Li pada tahun 2017 didapatkan kurva *rate capability* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.11 (c). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 151.6 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 129.7 mAh g<sup>-1</sup> pada 5 C yang mendekati dengan nilai dari sel baterai komersial. Dan untuk penelitian Li pada tahun 2017

didapatkan kurva *rate capability* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.11 (d). Terlihat kapasitas *discharge* pada 0.2 C sebesar 152.6 mAh g<sup>-1</sup> dan 136 mAh g<sup>-1</sup> pada 2 C. Pada penelitian yang telah dilakukan oleh Li et. al. pada tahun 2018 didapatkan kurva *rate capability* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.5 (e). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 157.8 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 136.5 mAh g<sup>-1</sup> pada 5 C yang mendekati dengan nilai dari sel baterai komersial. Sedangkan pada hasil penelitian Zhang et. al. pada tahun 2018 dapat dilihat pada Gambar 4.11 (e), ditunjukkan kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 163.6 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 153.8 mAh g<sup>-1</sup> pada 5 C. Data yang didapatkan dari kurva *rate capability* hasil pengujian *charge-discharge* dari jurnal tersebut ditampilkan pada tabel 4.9 dibawah ini.





**Gambar 4.12** Kurva *long cyclic* dengan menggunakan metode *sol gel* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh ((a) Yao (2015) (b) Yao (2016) (c) Li (2017) (d) Li (2017) (e) Li (2018) dan (d) Zhang (2018)

Lebih jauh lagi, sebagai upaya untuk mengevaluasi potensi *lifetime* penggunaan baterai, maka ditunjukkan hasil uji *long cyclic* dari berbagai literatur diatas. Kurva *long cyclic* hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Yao et al. pada tahun 2015 ditunjukkan pada Gambar 4.12 (a). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 136.7 mAh g<sup>-1</sup> pada 1 C setelah 50 siklus. Sedangkan pada hasil penelitian Yao et. al. pada tahun 2016 dapat dilihat pada Gambar 4.12 (b), ditunjukkan kapasitas *discharge* setelah 100 siklus untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 138.9 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.5



C. Untuk penelitian Li et. al. pada tahun 2017 dapat dilihat pada Gambar 4.12 (c), ditunjukkan kapasitas *discharge* setelah 100 siklus untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 109.8 mAh g<sup>-1</sup> pada 1 C.

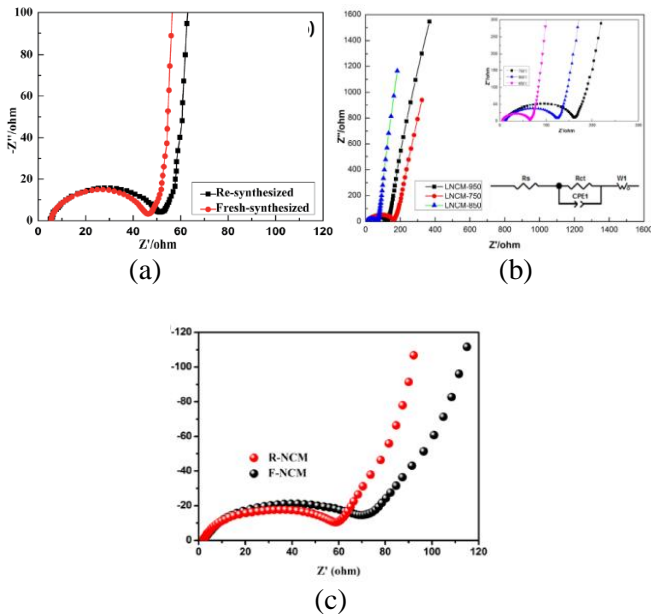
**Tabel 4. 10** Nilai kapasitas *dicharge* yang didapatkan dari kurva *long cyclic* literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *sol gel*.

Metode Daur Ulang	Kapasitas Discharge	Curre nt Rate	Siklus	Referens i
<i>Sol Gel</i>	136.7 mAh g <sup>-1</sup>	1	50	Yao et al., 2015
	138.9 mAh g <sup>-1</sup>	0.5	100	Yao et al., 2016
	109.8 mAh g <sup>-1</sup>	1	100	Li et al., 2017
	125 mAh g <sup>-1</sup>	1	100	Li et al., 2017
	128.8 mAh g <sup>-1</sup>	1	100	Li et al., 2018
	152 mAh g <sup>-1</sup>	1	100	Zhang et al., 2018

Penelitian yang telah dilakukan oleh Li pada tahun 2017 didapatkan kurva *long cyclic* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.5 (d). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 125 mAh g<sup>-1</sup> pada 1 C setelah 100 siklus. Hasil dari penelitian yang telah dilakukan oleh Li pada tahun 2018 didapatkan kurva *long cyclic* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.12 (d). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 128.8 mAh g<sup>-1</sup> pada 1 C setelah 100 siklus. Dan untuk penelitian Li pada

tahun 2019 didapatkan kurva *rate capability* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.12 (e). Terlihat kapasitas *discharge* pada 1 C sebesar 152 mAh g<sup>-1</sup> setelah 100 siklus. Data yang didapatkan dari kurva *long cyclic* hasil pengujian *charge-discharge* dari jurnal tersebut ditampilkan pada tabel 4.10 dibawah ini.

### 4.3.3 Pengujian *Electrochemical Impedance Spectroscopy*.



**Gambar 4.13** Kurva *Nyquist plot* menggunakan metode *sol gel* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Yao (2015) (b) Yao (2016) dan (c) Li (2017).

Analisis impedansi *EIS* dapat digunakan untuk menganalisis hubungan antara kinetika perpindahan muatan dan konduktivitas yang dihasilkan oleh material katoda dan dapat digunakan untuk mengkonfirmasi hasil pengujian dari *charge-*

*discharge*. Hasil pengujian *EIS* dari beberapa literatur ditunjukkan pada Gambar 4.7.

Hasil pengujian *EIS* dalam penelitian Yao et al. pada tahun 2015 didapatkan dari CH1660D Electrochemical Workstation dengan rentang frekuensi antara 0.01 Hz -100 kHz. Namun sebelumnya material katoda difabrikasi terlebih dahulu agar dapat dilakukan pengujian dengan mencampurkan *acetylene black (AB)* dan *polyvinylidene fluoride (PVDF)* dengan rasio berat sebesar 8:1:1 dalam NMP. Selanjutnya melapisi *al foil* dengan *slurry* yang telah dihasilkan dan di keringkan pada *vacumm oven*. Setelah dingin katoda kemudian dirangkai menjadi koin sel yang bertipe 2032 dalam sebuah glovebox dalam kondisi inert. Kurva nyquist plot pada siklus pertama ditunjukkan pada Gambar 4.13 (a) dengan nilai  $R_S$  5.72 dan nilai  $R_{CT}$  sebesar 52.323.

**Tabel 4. 11** Nilai resistansi yang didapatkan dari kurva *nyquist plot* literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *sol gel*.

Metode Daur Ulang	$R_S$	$R_{CT}$	$R_{Total}$	Referensi
	5.72	52.323	58.043	Yao et al., 2015
<i>Sol Gel</i>	7.3	61.5	68.8	Yao et al., 2016
	2.595	58.78	61.37	Li et al., 2017

Sedangkan hasil pengujian *EIS* dari penelitian Yao et. al. pada tahun 2016 dapat dilihat pada Gambar 4.13 (b) yang CH1660D Electrochemical Workstation dan telah difabrikasi menjadi CR2032 koin sel. Terlihat nilai  $R_S$  7.3 dan nilai  $R_{CT}$  sebesar 61.5. Dan untuk penelitian Li pada tahun 2017 didapatkan kurva nyquist plot seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.13 (c).

Terlihat nilai  $R_S$  2.595 dan nilai  $R_{CT}$  sebesar 61.37. Data hasil pengujian *EIS* dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.11 mengenai nilai  $R_S$ ,  $R_{CT}$  dan  $R_{Total}$  katoda NMC hasil daur ulang menggunakan metode *solid state reaction*.

#### 4.3.4 Analisis Jurnal

Berdasarkan hasil daur ulang baterai bekas dengan menggunakan metode *sol gel* yang berasal dari beberapa literatur diatas dapat diketahui dari Tabel 4.7 untuk ukuran butir semua spesimen relatif memiliki ukuran yang kecil. Pada penelitian Li et. al., 2017 dan Yao et. al., 2016 didapatkan material katoda baterai yang memiliki rata-rata ukuran butir terkecil dari penelitian lainnya. Pada penelitian Li et. al., tahun 2017 menggunakan 0.5 M asam sitrat yang digunakan sebagai larutan *leaching* pada temperatur 90 °C selama 60 menit yang memiliki ukuran butir sebesar 100 nm. Sedangkan pada penelitian Yao et. al., pada tahun 2016 yang menggunakan 1 M *D,L-malic acid* sebagai larutan *leaching* pada temperatur 50 °C selama 30 menit yang menghasilkan ukuran butir juga 100 nm.

Dapat dilihat dari Tabel 4.8. *current rate* yang digunakan pada pengujian *charge-discharge* berbeda-beda antar jurnal yang diulas sehingga menurut penulis tidak dapat dilakukan komparasi secara sebanding untuk menentukan peforma yang lebih baik. Namun dari keseluruhan literatur yang dihimpun menunjukkan peforma elektrokimia yang cukup baik. Kapasitas awal *charge-discharge* menunjukkan jumlah total dari transfer ion litium pada *lattice* materialnya. Kapasitas awal *charge-discharge* yang baik dari literatur-literatur diatas menandakan meningkatnya jumlah dari ion lithium yang aktif setelah melewati proses daur ulang menggunakan metode *sol gel* ini. Dan juga dapat diketahui dari Tabel 4.9 hasil penelitian dari Zhang pada tahun 2018 juga memiliki *rate capability* yang paling baik dari penelitian lainnya yang memiliki nilai kapasitas *discharge* pada 0.2 C sebesar 163.6 mAh  $g^{-1}$  dan 153.8 mAh  $g^{-1}$  pada 2 C sehingga memiliki nilai retensi sebesar 94.01%. Sebagai upaya untuk mengevaluasi potensi

*lifetime* selama penggunaan ditunjukkan pada Tabel 4.10 kurva *long cyclic* dari literatur diatas. Dapat dilihat hanya pada penelitian Yao et. al., pada tahun 2015 dan 2016 yang diuji dengan *current rate* dan siklus yang berbeda sehingga dapat dibandingkan untuk penelitian yang lainnya. Penelitian Zhang et. al., 2018 memiliki peforma yang bagus, walaupun diuji dengan menggunakan *current rate* yang tinggi namun masih mamiliki nilai kapasitas discharge yang tinggi pula dengan nilai masing-masing sebesar 152 mAh g<sup>-1</sup> setelah siklus ke 100 pada 1 C. Dapat diketahui dari ulasan beberapa literatur diatas dengan menggunakan 0.6 M asam oksalat pada temperatur 70 °C selama 10 menit didapatkan peforma elektrokimia relatif lebih baik pada metode *sol gel* dengan kondisi penelitian yang disesuaikan pada penelitian dari Zhang.

#### 4.4 Metode *Co-precipitation*

Hasil daur ulang baterai bekas dengan menggunakan metode *co-precipitation* yang berasal dari beberapa literatur dihimpun dalam review literatur sebagai berikut.

Penelitian yang dilakukan oleh Weng 2013 yang mendaur ulang material katoda baterai menggunakan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai *leaching solution* pada temperatur 90°C. Lalu ditambahkan larutan 10% D2EHPA dan 90% *sulfonated kerosene* dan mengaduknya dengan kecepatan 500 rpm. Selanjutnya material dikeringkan dengan menggunakan vacuum oven dan dicampur dengan Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dengan rasio 1:1.05. Material yang didapatkan dikalsinasi pada temperatur 800 °C selama 12 jam.

Yang (2015) mendaur ulang baterai yang berjenis LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bekas dan baterai Zn-Mn bekas. Dari kedua baterai tersebut diambil material katoda LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dan MnO<sub>2</sub> dengan *solvent dissolution*. Serlanjutnya melarutkan 3.5 g LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dan 3.5 g MnO<sub>2</sub> dalam 6 M asam nitrat (100 ml) yang mengandung 2.5wt% hidrogen peroksida. Untuk mendapatkan Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>(OH)<sub>2</sub> maka ditambahkan 2.5 M sodium hidroksida dan mengaduk larutan pada temperatur 65 °C dan pH sekitar 8. Hasil dari proses tersebut

lalu dicampur dengan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dengan molar rasio 1 :1.03 yang selanjutnya di kalsinasi pada  $850\text{ }^\circ\text{C}$  selama 10 jam.

Sa (2015) juga mendaur ulang material katoda baterai menggunakan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{H}_2\text{O}_2$  sebagai *leaching solution*. Proses leaching ini dikondisikan dalam keadaan inert untuk menghindari teroksidasinya  $\text{Mn}^+$ . Selanjutnya larutan tersebut ditambahkan  $\text{MSO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{dan Mn}$ ) pada jumlah tertentu sehingga perbandingan molar  $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$  sebesar 1:1:1. Selanjutnya ditambahkan  $\text{NaOH}$  dan  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  untuk membentuk  $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}(\text{OH})_2$  melalui proses *co-precipitation* didalam sebuah reaktor dengan kecepatan pengadukan 500 rpm pada temperatur  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Selama reaksi pH dipertahankan dikisaran 7. Hasil dari proses tersebut lalu dicampur dengan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dengan molar rasio 1 :1.03 yang selanjutnya di kalsinasi pada  $900\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam.

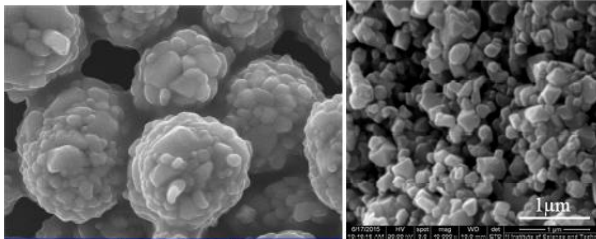
Sa (2016) menggunakan metode yang sama, namun baterai bekas yang digunakan tidak hanya dari jenis Li-NMC namun juga menggunakan LCO, LFP dan  $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ . Temperatur pada reaktor lebih tinggi yaitu  $60\text{ }^\circ\text{C}$  dan pada pH sekitar 7. Pengadukkan menggunakan overhead stirrer dengan kecepatan pengadukan 500 rpm. Setelah itu material hasil proses tersebut di keringkan dengan temperatur  $110\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam dan dicampur dengan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dengan rasio 1:1.03. Selanjutnya di kalsinasi pada variasi temperatur 900, 850, dan  $800\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam memiliki ukuran butir  $8 - 10\text{ }\mu\text{m}$ .

Zheng (2016) juga mendaur ulang material katoda baterai menggunakan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{H}_2\text{O}_2$  sebagai *leaching solution* pada pH dikisaran 10.2. Pengadukkan dilakukan dalam kondisi inert dengan kecepatan pengadukan 500 rpm dan temperatur  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Material katoda yang telah dikeringkan selanjutnya dicampur dengan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  yang telah didapatkan dengan rasio 1:1.05 dan ball milling selama 7 jam. Setelah itu di kalsinasi pada temperatur  $350\text{ }^\circ\text{C}$  selama 4 jam dilanjutkan dengan temperatur  $750\text{ }^\circ\text{C}$  selama 10 jam didapatkan hasil bentuk morfologi  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  yang memiliki ukuran butir kurang dari  $10\text{ }\mu\text{m}$

He (2017) juga menggunakan metode co-precipitation untuk mendaur ulang material katoda  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  bekas diambil dari *Al foil* dengan *ultrasonic cleaning* dan dilarutkan pada larutan 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan 1 vol%  $\text{H}_2\text{O}_2$  pada continuous stirred-tank reactor (CSTR) dengan kecepatan 700 rpm dan pada temperatur  $60^\circ\text{C}$  serta menjaga pH nya pada 7.5 selama 12 jam dan dikalsinasi pada temperatur  $500^\circ\text{C}$  selama 5 jam. Hasil dari proses tersebut lalu dicampur dengan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dengan molar rasio 1 :1.06 yang selanjutnya di kalsinasi pada  $900^\circ\text{C}$  selama 12 jam memiliki ukuran butir sebesar  $3.5\ \mu\text{m}$ .

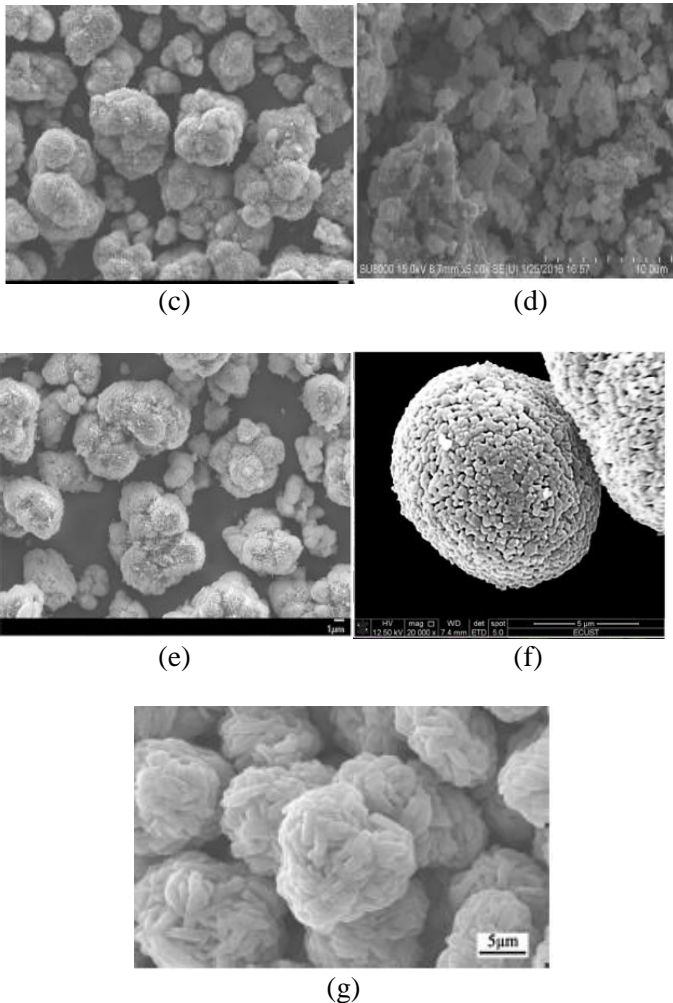
Penelitian yang dilakukan oleh Yang (2017) juga mengadopsi metode yang sama, namun ditambahkan senyawa D2EHPA yang dicampur pada kondisi inert di sebuah silinder dengan kecepatan agitator sebesar 1300 rpm dan temperatur  $60^\circ\text{C}$ . Selanjutnya material dikeringkan dengan menggunakan vacuum oven dan dicampur dengan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dengan rasio 1:1.05. Material yang didapatkan dikalsinasi pada temperatur  $900^\circ\text{C}$  selama 20 jam dan memiliki ukuran butir sekitar  $10\ \mu\text{m}$ .

#### 4.4.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM).



(a)

(b)



**Gambar 4. 14** Bentuk morfologi  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Weng (2013) (b) Yang (2015) (c) Sa (2015) (d) Sa (2016) (e) Zheng (2016) (f) He (2017) dan (g) Yang (2017)



---

Penelitian yang dilakukan Weng et al. pada tahun 2013 salah satu aspek yang dianalisis adalah morfologi dari material katoda yang dihasilkan. Pengujian dilakukan menggunakan *Field Emission Scanning Electron Microscope* (FESEM, FEI, Quanta 200f). Hasil pengujian SEM dapat dilihat pada Gambar 4.14 (a) yang menunjukkan bentuk morfologi material katoda relatif berbentuk bulat dan ukuran butirnya seragam dengan ukuran 12.132  $\mu\text{m}$ . Sedangkan hasil pengujian dari penelitian Yang et. al. pada tahun 2015 dapat dilihat pada Gambar 4.14 (b) yang dilakukan menggunakan SEM Quanta 250 dengan perbesaran 10000x. Terlihat material katoda memiliki permukaan yang halus dan terlihat tidak adanya pengotor dengan distribusi ukuran butir sebesar 10  $\mu\text{m}$ . Hasil pengujian SEM dari penelitian Sa et al pada 2015 yang juga menerapkan metode *co-precipitation* ditunjukkan pada Gambar 4.14 (c). Dapat dilihat material memiliki bentuk bulat dan memiliki distribusi ukuran butir sekitar 1  $\mu\text{m}$ . Pada penelitian yang dilakukan oleh Sa et al pada tahun 2016 bentuk morfologinya dapat dilihat pada Gambar 4.14 (d) yang didapatkan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM, Hitachi S-4800). Dapat dilihat material katoda memiliki bentuk yang relatif bulat dengan ukuran sekitar 8 – 10  $\mu\text{m}$ . Hasil pengujian SEM dari penelitian Zheng et al pada 2016 yang juga menerapkan metode *co-precipitation* ditunjukkan pada Gambar 4.14 (e). Dapat dilihat material memiliki bentuk bulat dan memiliki distribusi ukuran butir sekitar 10  $\mu\text{m}$ . Sedangkan pada penelitian He et al pada tahun 2017 dapat dilihat pada Gambar 4.14 (f) yang dilakukan menggunakan SEM JSM-761 0F, JEOL. Terlihat bentuk butir yang bulat dan berukuran sekitar 3.5  $\mu\text{m}$ . Hasil pengujian SEM dari penelitian Yang et al pada 2017 yang juga menerapkan metode *co-precipitation* ditunjukkan pada Gambar 4.14 (g). Dapat dilihat material memiliki bentuk bulat dan memiliki distribusi ukuran butir sekitar 10  $\mu\text{m}$ . Sedangkan pada penelitian Yang et al pada tahun 2018 dapat dilihat pada Gambar 4.14 (h) yang dilakukan menggunakan SEM JSM-761 0F, JEOL. Terlihat bentuk butir yang bulat dan berukuran sekitar 4.35  $\mu\text{m}$ . Data hasil pengujian dari

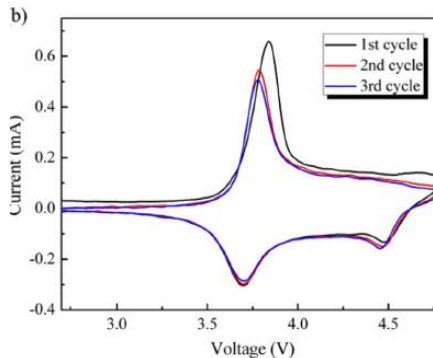
---

jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.12 mengenai peningkatan nilai distribusi ukuran butir material katoda NMC hasil daur ulang menggunakan metode *co-precipitation*.

**Tabel 4. 12** Nilai ukuran butir yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *co-precipitation*

Metode Daur Ulang	Kondisi <i>Leaching</i>	Ukuran Butir	Referensi
<i>Co-precipitation</i>	5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 10% D2EHPA + 90% Sulfonated kerosene 90°C jam selama 2 jam 500 rpm	12.132 µm	Weng et al. 2013
	6 M HNO <sub>3</sub> + 2.5wt% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 8 65 °C	10 µm	Yang et al. 2015
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH 7 60 °C 500 rpm	1 µm	Sa et al 2015
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH 7 60 °C 500 rpm	8-10 µm	Sa et al 2016
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH 10.2 50 °C 500 rpm	10 µm	Zheng et al 2016
	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dan 1 vol;% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH 7.5 50 °C 12 jam 700 rpm	3.5 µm	He et al 2017
	4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 10% D2EHPA + 90% Sulfonated kerosene 90°C jam selama 2 jam pH 10.5 1300 rpm	10 µm	Yang et al pada 2017

#### 4.2.2 Pengujian *Cyclic Voltammetry*

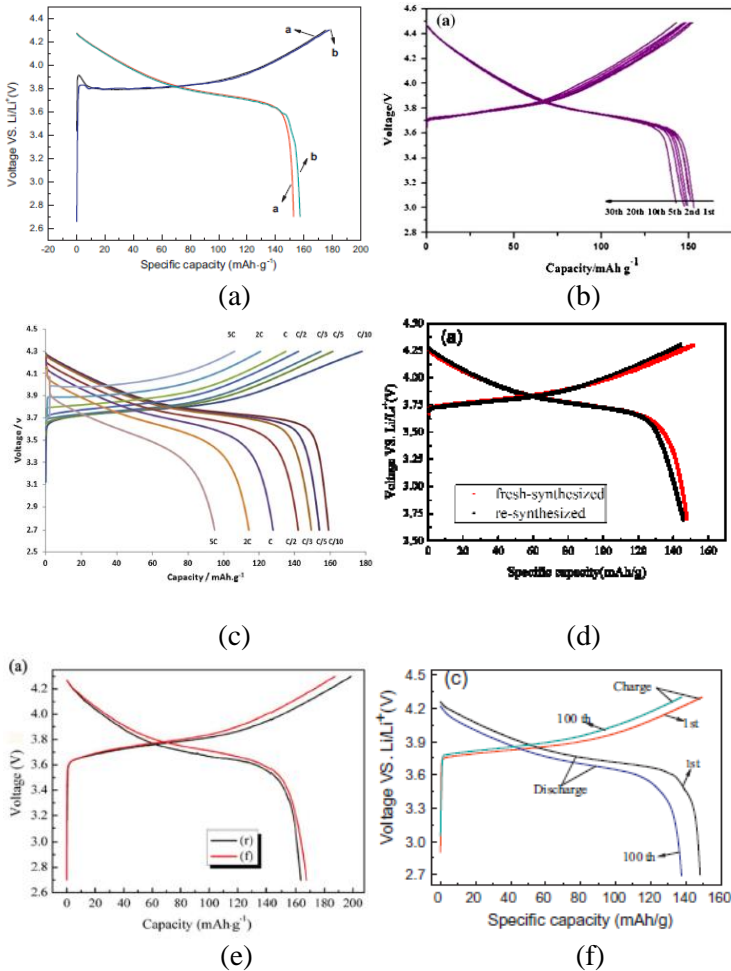


**Gambar 4.15** Kurva *cyclic voltamogram* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) He (2017) menggunakan metode *co-precipitation*.

Penelitian yang dilakukan He, et. al., 2017, didapatkan hasil kurva *cyclic voltammetry* katoda NCM yang memiliki nilai oksidasi *peak* sekita 3.8 V dan 4.7 V sedangkan pada reaksi reduksi didapatkan nilai *peak* sebesar 3.7 V dan 4.7 V yang ditunjukkan pada Gambar 4.15 Terdapat penurunan *peak* pada *cycle* pertama menuju *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 reaksi redoks yang terjadi sangat cepat.

#### 4.4.2 Pengujian *Charge-Discharge (CD)*.

Analisis pada hasil pengujian *charge* dan *discharge* dilakukan untuk mengetahui kemampuan sebuah baterai dalam menyimpan muatan. Besar tegangan yang digunakan dalam pengujian ini sebesar 2.5 V hingga 4.3 V. Hasil pengujian *charge-discharge* dari beberapa literatur ditunjukkan pada Gambar 4.16 dibawah ini



**Gambar 4. 16** Kurva galvanostatic kapasitas charge-discharge awal dengan menggunakan metode solid-state reaction yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Weng (201) (b) Yang (2015) (c) Sa (2015) (d) Zheng (2016) (e) He (2017) dan (f) Yang (2018)

---

Hasil pengujian *charge-discharge* dalam penelitian Weng et al. pada tahun 2013 didapatkan dari Land Battery Test System (Land CT2001A, Wuhan, China) dengan rentang voltase antara 2.8-4.3 V pada C-rate yang berbeda-beda dimulai dari 0.2 C sampai dengan 5 C. Namun sebelumnya material katoda difabrikasi terlebih dahulu agar dapat dilakukan pengujian dengan mencampurkan *acetylene black (AB)* dan *polyvinylidene fluoride (PVDF)* dengan rasio berat sebesar 8:1:1 dalam NMP. Selanjutnya melapisi *al foil* dengan *slurry* yang telah dihasilkan dan di keringkan pada *vacuum oven*. Setelah dingin katoda kemudian dirangkai menjadi koin sel yang bertipe 2025 dalam sebuah glovebox dalam kondisi inert. Kurva awal *charge/discharge* pada 0.2 C-rate ditunjukkan pada Gambar 4.16 (a) dengan nilai kapasitas *charge* dan *discharge* awal masing-masing sebesar 167.2 mAh g<sup>-1</sup> dan 152.7 mAh g<sup>-1</sup> untuk siklus yang pertama. Sedangkan hasil pengujian *galvanostatic charge-discharge* dari penelitian Yang et. al. pada tahun 2015 dapat dilihat pada Gambar 4.16 (b) yang dilakukan menggunakan LAND Battery Program-Control (CT2001A, LAND) yang telah difabrikasi menjadi CR2025 koin sel. Terlihat nilai kapasitas *charge* dan *discharge* awal sebesar 161 mAh g<sup>-1</sup> dan 160.2 mAh g<sup>-1</sup> masing-masing pada 0.1 C untuk siklus yang pertama. Pada penelitian yang dilakukan oleh Sa et al pada tahun 2015 kurva *galvanostatic charge-discharge* dapat dilihat pada Gambar 4.16 (c) yang didapatkan dengan menggunakan Neware Battery Test System (CT-4008-5V10mA-164) pada rentang 2.5 V sampai 4.3 V. Spesimen difabrikasi sesuai dengan koin sel tipe CR2032. Dapat dilihat nilai dari kapasitas *charge* dan *discharge* awal sebesar 178 mAh g<sup>-1</sup> dan 158 mAh g<sup>-1</sup> masing-masing pada 0.1 C. Hasil pengujian *charge-discharge* dari penelitian Zheng et al pada 2016 yang juga menerapkan metode *co-precipitation* ditunjukkan pada Gambar 4.16 (d). Dapat dilihat material katoda hasil daur ulang memiliki nilai kapasitas *charge* dan *discharge* awal sebesar 157.4 mAh g<sup>-1</sup> dan 148.8 mAh g<sup>-1</sup> masing-masing pada 0.2 C.

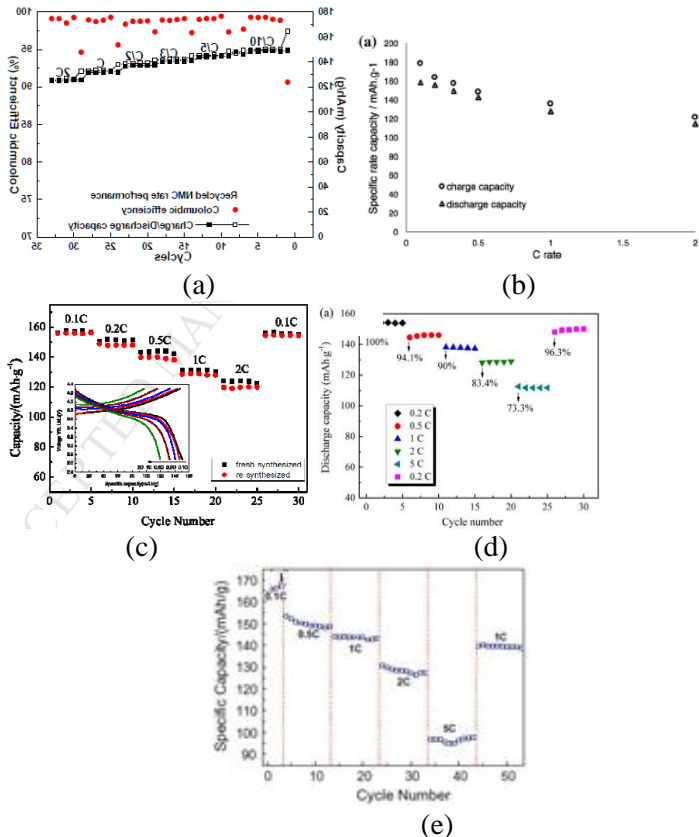
---

**Tabel 4. 13** Nilai kapasitas *charge-dicharge* yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *co-precipitation*.

Metode Daur Ulang	Kapasitas Awal Charge	Kapasitas Awal Discharge	C-rate	Referensi
<b>Co-precipitation</b>	167.2 mAh g <sup>-1</sup>	152.7 mAh g <sup>-1</sup>	0.2	(Weng, et al., 2013)
	161 mAh g <sup>-1</sup>	160.2 mAh g <sup>-1</sup>	0.1	(Yang, et al., 2015)
	178 mAh g <sup>-1</sup>	158 mAh g <sup>-1</sup>	0.1	(Sa, et al., 2015)
	157.4 mAh g <sup>-1</sup>	148.8 mAh g <sup>-1</sup>	0.2	(Zheng, et al., 2016)
	198.9 mAh g <sup>-1</sup>	163.5 mAh g <sup>-1</sup>	0.1	(He, et al., 2017)
	155 mAh g <sup>-1</sup>	150 mAh g <sup>-1</sup>	0.5	(Yang, et al., 2017)

Sedangkan pada penelitian Meng et al pada tahun 2019 dapat dilihat pada Gambar 4.16 (e) yang dilakukan menggunakan LAND CT2001A Battery Tester pada tegangan 2.5 sampai 4.3 V. Terlihat material katoda memiliki nilai kapasitas *charge* dan *discharge* awal sebesar 198.9 mAh g<sup>-1</sup> dan 163.5 mAh g<sup>-1</sup>. Pada penelitian yang dilakukan oleh Yang et al pada tahun 2017 kurva *galvanostatic charge-discharge* dapat dilihat pada Gambar 4.16 (f) yang didapatkan dengan menggunakan Neware Battery Test System (CT-4008-5V10mA-164) pada rentang 2.5 V sampai 4.3 V. Spesimen difabrikasi sesuai dengan koin sel tipe CR2032. Dapat dilihat nilai dari kapasitas *charge* dan *discharge* awal sebesar 155

mAh g<sup>-1</sup> dan 150 mAh g<sup>-1</sup> masing-masing pada 0.5 C.. Data hasil pengujian *charge-discharge* dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.13 mengenai kapasitas *charge* dan *discharge* awal material katoda NMC hasil daur ulang menggunakan metode *Co-Precipitation*.



**Gambar 4.17** Kurva *rate capability* dengan menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Weng (201) (b) Yang (2015) (c) Sa (2015) (d) Zheng (2016) (e) He (2017) dan (f) Yang (2018)

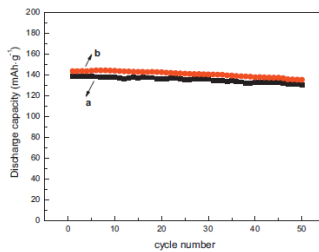
Salah satu pertimbangan yang penting pada aplikasi baterai ion litium untuk aplikasi peralatan listrik *portable* dan kendaraan listrik adalah performa *rate capability* dari baterai tersebut. Kurva *rate capability* hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Sa et al. pada tahun 2015 ditunjukkan pada Gambar 4.17 (a) yang menunjukkan spesimen diberikan perlakuan *charge-discharge* kepadatan arus yang berbeda-beda dan dipertahankan selama 5 siklus untuk setiap lajunya. Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 148 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 125 mAh g<sup>-1</sup> pada 2 C yang mendekati dengan nilai dari sel baterai komersial. Sedangkan pada hasil penelitian Sa et. al. pada tahun 2016 dapat dilihat pada Gambar 4.17 (b), ditunjukkan kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 153.6 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 114 mAh g<sup>-1</sup> pada 2 C.

**Tabel 4. 14** Nilai kapasitas discharge yang didapatkan dari kurva *rate capability* literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *co-precipitation*.

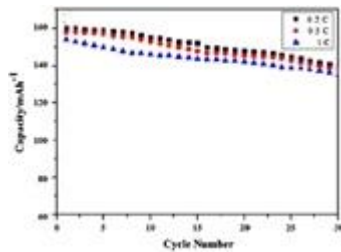
Metode Daur Ulang	Kapasitas Discharge pada 0.2C	Kapasitas Discharge pada 2C	Retensi	Referensi
<i>Co- precipitation</i>	148 mAh g <sup>-1</sup>	125 mAh g <sup>-1</sup>	84.46%	(Sa, et al., 2015)
	153.6 mAh g <sup>-1</sup>	114 mAh g <sup>-1</sup>	74.22%	(Sa et al., 2016)
	148.8 mAh g <sup>-1</sup>	120.5 mAh g <sup>-1</sup>	81.42%	(Zheng, et al., 2016)
	153.7 mAh g <sup>-1</sup>	128.1 mAh g <sup>-1</sup>	83.34%	(He, et al., 2017)
	150 mAh g <sup>-1</sup>	130 mAh g <sup>-1</sup>	86.67%	(Yang, et al., 2017)



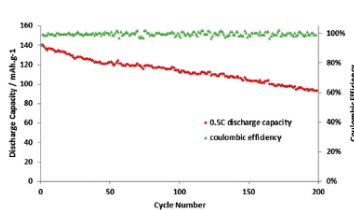
Pada penelitian yang telah dilakukan oleh Zheng pada tahun 2016 didapatkan kurva *rate capability* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.17 (c). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 148.8 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 120.5 mAh g<sup>-1</sup> pada 2 C yang mendekati dengan nilai dari sel baterai komersial. Dan untuk penelitian He pada tahun 2017 didapatkan kurva *rate capability* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.17 (d). Terlihat kapasitas *discharge* pada 0.2 C sebesar 153.7 mAh g<sup>-1</sup> dan 128.1 mAh g<sup>-1</sup> pada 2 C. Sedangkan pada hasil penelitian Yang et. al. pada tahun 2017 dapat dilihat pada Gambar 4.17 (e), ditunjukkan kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 150mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 130 mAh g<sup>-1</sup> pada 2 C. Data yang didapatkan dari kurva *rate capability* hasil pengujian *charge-discharge* dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.14 dibawah ini.



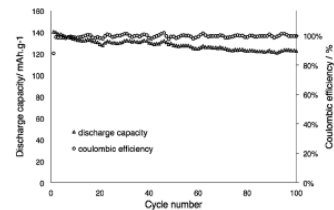
(a)



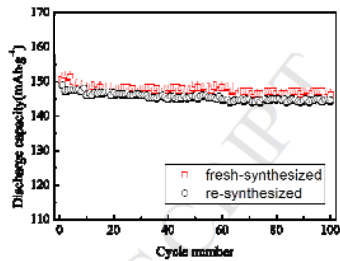
(b)



(c)



(d)



(e)

**Gambar 4.18** Kurva *long cyclic* dengan menggunakan metode *co-precipitation* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Weng (201) (b) Yang (2015) (c) Sa (2015) (d) Zheng (2016) dan (e) He (2017)

Lebih jauh lagi, sebagai upaya untuk mengevaluasi potensi *lifetime* penggunaan baterai, maka ditunjukkan hasil uji *long cyclic* dari berbagai literatur diatas. Kurva *long cyclic* hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Weng et al. pada tahun 2016 ditunjukkan pada Gambar 4.18 (a). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 121 mAh g<sup>-1</sup> pada 1 C setelah 50 siklus. Sedangkan pada hasil penelitian Yang et. al. pada tahun 2015 dapat dilihat pada Gambar 4.18 (b), ditunjukkan kapasitas *discharge* setelah 50 siklus untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 135 mAh g<sup>-1</sup> pada 1 C. Untuk penelitian Sa et. al. pada tahun 2015 dapat dilihat pada Gambar 4.18 (c), ditunjukkan kapasitas *discharge* setelah 50 siklus untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 120 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.5 C. Pada penelitian yang telah dilakukan oleh Sa pada tahun 2016 didapatkan kurva *long cyclic* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.18 (d). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 131 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.5 C setelah 50 siklus. Dan untuk penelitian Zheng pada tahun 2016 didapatkan kurva *rate capability* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.18 (e). Terlihat kapasitas *discharge*

pada 0.2 C sebesar 144.4 mAh g<sup>-1</sup> setelah 100 siklus. Sedangkan pada hasil penelitian He et. al. pada tahun 2017 dapat dilihat pada Gambar 4.18 (f), ditunjukkan kapasitas *discharge* setelah 50 siklus untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 129 mAh g<sup>-1</sup> pada 1 C. Data yang didapatkan dari kurva *long cyclic* hasil pengujian *charge-discharge* dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.15 dibawah ini

**Tabel 4. 15** Nilai kapasitas *dicharge* yang didapatkan dari kurva *long cyclic* literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *co-precipitation*.

Metode Daur Ulang	Kapasitas Discharge	Curre nt Rate	Siklus	Referensi
<i>Co- precipitat ion</i>	121 mAh g <sup>-1</sup>	1	50	(Weng, et al., 2013)
	135 mAh g <sup>-1</sup>	1	30	(Yang, et al., 2015)
	114 mAh g <sup>-1</sup>	0.5	100	(Sa, et al., 2015)
	120	0.5	50	(Sa, et al., 2016)
	131 mAh g <sup>-1</sup>	0.5	50	(Zheng, 2016)
	144.4 mAh g <sup>-1</sup>	0.2	100	(He, et al., 2017)
	129	1	50	

#### 4.2.5 Analisis Jurnal

Dapat diketahui dari Tabel 4.12 didapatkan material katoda baterai yang memiliki rata-rata ukuran butir terkecil dari penelitian yang telah dilakukan oleh Sa et. al., pada tahun 2015 dengan menggunakan metode *co-precipitation* untuk mendaur ulang baterai Li-NMC bekas. Pada penelitian menggunakan larutan

$H_2SO_4$  dan  $H_2O_2$  pada temperatur  $60\text{ }^\circ\text{C}$  dan menjaga pH nya bernilai 7. Semua bahan dicampur dalam sebuah reaktor dengan kecepatan pengadukan 500 rpm. Lebih jauh lagi Sa melanjutkan penelitiannya dengan metode yang sama pada tahun 2016 namun ukuran butir pada penelitian ini lebih besar daripada penelitian sebelumnya yaitu sebesar  $8\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ , hal ini dapat dikarenakan dalam penelitian ini material baterai bekas yang digunakan tidak hanya berjenis Li-NMC tetapi juga baterai bekas berjenis LCO, LFP dan  $Li_2MnO_4$ . Salah satu penelitian yang juga menghasilkan ukuran butir yang relatif kecil adalah penelitian He et. al., pada tahun 2017 dengan menggunakan  $1\text{M } H_2SO_4$  dan  $1\text{ vol}\% H_2O_2$  sebagai *leaching agent* serta direaksikan pada temperatur  $50\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Nilai pH nya dijaga sekitar 7.5 dengan kecepatan pengadukan 700 rpm. Dapat dilihat besarnya ukuran butir pada metoda *co-precipitation* lebih kecil dari hasil metode *solid state reaction*, akan tetapi lebih besar daripada metode *sol gel* padahal kedua metode ini sama-sama menggunakan *leaching agent*. Hal ini dapat disebabkan karena setelah melalui tahap *leaching* material harus kembali dicampur dengan  $Li_2CO_3$  atau bahan sumber litium lainnya lagi sehingga ukurannya butirnya dapat dipengaruhi oleh proses ball milling yang dilakukan. Lebih jauh lagi, dengan mengamati mengamati lebih detail Gambar 4.3 dari literatur diatas, material katoda NMC hasil daur ulang dengan metode *co-precipitation* menunjukkan morfologi relatif berbentuk bulat dan memiliki ukuran butir seragam yang mirip dengan morfologi NMC komersial yang ditunjukkan oleh Gambar 2.15.

Berdasarkan Gambar 4.15 Yang menunjukkan kurva *cyclic voltammetry* katoda NCM yang memiliki nilai oksidasi *peak* sekitar 3.8 V dan 4.7 V sedangkan pada reaksi reduksi didapatkan nilai *peak* sebesar 3.7 V dan 4.7 V yang ditunjukan pada Gambar 4.4 (a). Bentuk *peak* yang didapatkan juga berbentuk menyerupai kerucut dan tinggi, serta perbedaan nilai voltase antara puncak oksidasi dan reduksi yang kecil menggambarkan material hasil daur ulang Li-NMC memiliki kemampuan elektrokimia yang baik.

Berdasarkan Tabel 4.13 *current rate* yang digunakan pada pengujian *charge-discharge* berbeda-beda antar jurnal yang diulas sehingga menurut penulis tidak dapat dilakukan komparasi secara sebanding untuk menentukan performa yang lebih baik. Dan juga dapat diketahui dari Tabel 4.14 material katoda yang memiliki *rate capability* yang paling baik dari penelitian He pada tahun 2017 yang memiliki nilai kapasitas *discharge* pada 0.2 C sebesar 153.7 mAh g<sup>-1</sup> dan bernilai 128.1 mAh g<sup>-1</sup> pada 2 C sehingga memiliki nilai retensi sebesar 83.34%. Hal ini menunjukkan materi katoda hasil daur ulang menggunakan metode *co-precipitation* dengan memanfaatkan 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan 1 vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai *leaching agent* memiliki performa yang baik untuk penggunaan power yang cukup tinggi.

#### 4.5 Metode *Hydrothermal*

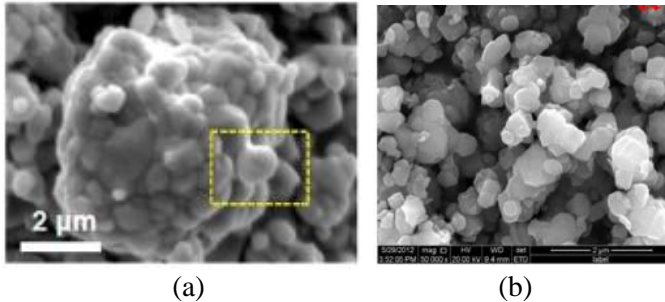
Hasil daur ulang baterai bekas dengan menggunakan metode *Hydrothermal* yang berasal dari beberapa literatur dihimpun dalam *review* literatur sebagai berikut.

Pada penelitian yang dilakukan Shi (2018) material katoda LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> bekas yang telah diberikan *pretreatment* berupa *NMP solvent dissolution*, setelah itu didaur ulang menggunakan metode *hydrothermal* yang dicampur dengan larutan 4 M lithium hidroksida (LiOH) dan dimasukkan ke dalam 100 mL Teflon-lined autoclaved pada temperatur 180 °C selama 12 jam. Lalu dipanaskan pada temperatur 800 °C selama 4 jam

Li (2014) melakukan penelitian tentang daur ulang material katoda Li-NMC dengan metode *co-precipitation* dan *hydrothermal* untuk mendaur ulang material katoda LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> yang diawali dengan mengambil material katoda dari *Al foil* dengan. Pertama dengan menyiapkan larutan *leaching* yang mengandung Co dan Li. Selanjutnya menambahkan CH<sub>3</sub>COOLi.2H<sub>2</sub>O, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O dan Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ke dalam larutan dengan terus mengaduknya pada temperatur kamar selama 0.5 h. Asam oksalat ditambahkan sedikit demi sedikit larutan bersamaan terus mengaduk larutan tersebut yang selanjutnya dimasukkan ke

dalam wadah PTFE dan di panaskan pada temperatur 200 °C selama 8 jam. Setelah dikeringkan serbuk dikalsinasi pada 900 °C selama 12 jam.

#### 4.5.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM).



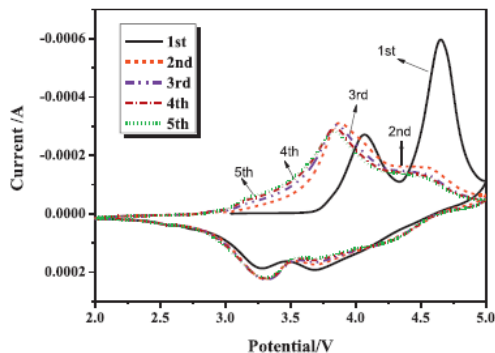
**Gambar 4. 19** Bentuk morfologi  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  menggunakan metode *hydrothermal* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Shi (2018) dan Li (2014)

Dalam penelitian Shi et al. pada tahun 2018 salah satu aspek yang dianalisis adalah morfologi dari material katoda yang dihasilkan. Pengujian dilakukan menggunakan Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM, FEI, Quanta 200f). Hasil pengujian SEM dapat dilihat pada Gambar 4.19 (a) yang menunjukkan bentuk morfologi material katoda relatif berbentuk bulat dan ukuran butirnya seragam dengan ukuran 2  $\mu\text{m}$ . Sedangkan hasil pengujian dari penelitian Li et. al. pada tahun 2014 dapat dilihat pada Gambar 4.19 (b) yang dilakukan menggunakan SEM Quanta 250 dengan perbesaran 10000x. Terlihat material katoda memiliki permukaan yang halus dan terlihat tidak adanya pengotor dengan distribusi ukuran butir sebesar 1  $\mu\text{m}$ . Data hasil pengujian dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.16 mengenai peningkatan nilai distribusi ukuran butir material katoda NMC hasil daur ulang menggunakan metode *solid state reaction*.

**Tabel 4. 16** Nilai ukuran butir yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *hydrothermal*.

Metode Daur Ulang	Kondisi <i>Hydrothermal</i>	Ukuran Butir	Referensi
<i>Hydrothermal</i>	180 °C selama 12 jam	2 μm	Shi et al., 2018
	200 °C selama 8 jam	1 μm.	Li et al., 2014

#### 4.2.2 Pengujian *Cyclic Voltammetry*



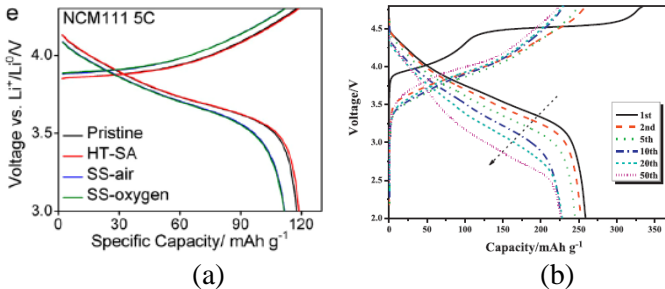
**Gambar 4. 20** Kurva *cyclic voltamogram* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Li (2014) menggunakan metode *sol gel*.

Pada penelitian yang dilakukan Li, et. al., 2014, didapatkan hasil *cyclic voltammetry* katoda NCM yang diuji pada *sweep rate* yang rendah yaitu  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  pada voltase antara 2 – 5 V yang ditunjukkan pada Gambar 4.20. Terlihat pada Gambar 4. memiliki nilai oksidasi *peak* 4 V dan 4.6 dan pada reaksi reduksi didapatkan

nilai *peak* sebesar 3.3 V dan 3.75 V. Terdapat 2 oksidasi *peak* tersebut menggambarkan  $\text{Ni}^{2+}$  dan  $\text{Co}^{3+}$ . Dan juga terdapat penurunan *peak* pada *cycle* pertama menuju *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 reaksi redoks yang terjadi sangat cepat.

#### 4.5.2 Pengujian Charge-Discharge (CD).

Analisis pada hasil pengujian *charge* dan *discharge* dilakukan untuk mengetahui kemampuan sebuah baterai dalam merupkan muatan. Besar tegangan yang digunakan dalam pengujian ini sebesar 2.5 V hingga 4.3 V. Hasil pengujian *charge-discharge* dari beberapa literatur ditunjukkan pada Gambar 4.4 dibawah ini



**Gambar 4. 21** Kurva *galvanostatic* kapasitas *charge-discharge* awal dengan menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Li (2014) dan (b) Shi (2018)

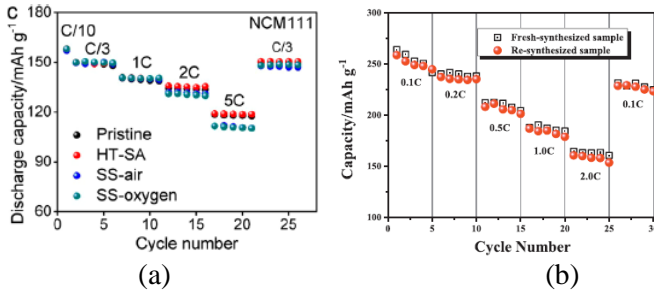
Hasil pengujian *charge-discharge* dalam penelitian Shi et al. pada tahun 2018 didapatkan dari Land Battery Test System (Land CT2001A, Wuhan, China) dengan rentang voltase antara 2.8-4.3 V pada C-rate yang berbeda-beda dimulai dari 0.2 C sampai dengan



5 C. Namun sebelumnya material katoda difabrikasi terlebih dahulu agar dapat dilakukan pengujian dengan mencampurkan *acetylene black (AB)* dan *polyvinylidene fluoride (PVDF)* dengan rasio berat sebesar 8:1:1 dalam NMP. Selanjutnya melapisi *al foil* dengan *slurry* yang telah dihasilkan dan di keringkan pada *vacuum oven*. Setelah dingin katoda kemudian dirangkai menjadi koin sel yang bertipe 2025 dalam sebuah glovebox dalam kondisi inert. Kurva awal *charge/discharge* pada 5 C-rate ditunjukkan pada Gambar 4.21 (a) dengan nilai kapasitas *charge* dan *discharge* awal masing-masing sebesar 120 mAh g<sup>-1</sup> dan 118 mAh g<sup>-1</sup> untuk siklus yang pertama. Sedangkan hasil pengujian *galvanostatic charge-discharge* dari penelitian Li et. al. pada tahun 2014 dapat dilihat pada Gambar 4.21 (b) yang dilakukan menggunakan LAND Battery Program-Control (CT2001A, LAND) yang telah difabrikasi menjadi CR2025 koin sel. Terlihat nilai kapasitas *charge* dan *discharge* awal sebesar 261 mAh g<sup>-1</sup> dan 253 mAh g<sup>-1</sup> masing-masing pada 0.2 C untuk siklus yang pertama. Data hasil pengujian *charge-discharge* dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.17 mengenai kapasitas *charge* dan *discharge* awal material katoda NMC hasil daur ulang menggunakan metode *solid state reaction*.

**Tabel 4. 17** Nilai kapasitas *charge-dicharge* yang didapatkan dari literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *hydrothermal*.

Metode Daur Ulang	Kapasitas Awal Charge	Kapasitas Awal Discharge	C-rate	Referensi
<i>Hydrothermal</i>	120 mAh g <sup>-1</sup>	118 mAh g <sup>-1</sup>	5	Shi et al., 2018
	261 mAh g <sup>-1</sup>	253 mAh g <sup>-1</sup>	0.2	Li et al., 2014



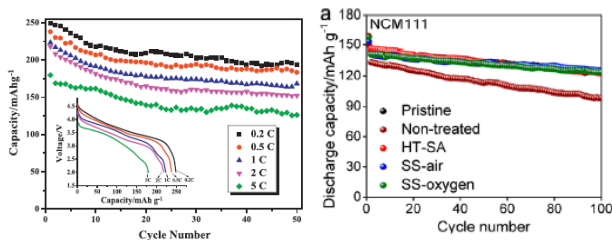
**Gambar 4. 22** Kurva *rate capability* dengan menggunakan metode *solid-state reaction* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh (a) Li (2014) dan (b) Shi (2018 )

**Tabel 4. 18** Nilai kapasitas *discharge* yang didapatkan dari kurva *rate capability* literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *hydrothermal*.

Metode Daur Ulang	Kapasitas Discharge		Retensi	Referensi
	0.2C	2C		
Hydrothermal	149 mAh g <sup>-1</sup>	132 mAh g <sup>-1</sup>	88.59%	Shi et al., 2018
	235.6 mAh g <sup>-1</sup>	158.2 mAh g <sup>-1</sup>		

Salah satu pertimbangan yang penting pada aplikasi baterai ion litium untuk aplikasi peralatan listrik *portable* dan kendaraan listrik adalah performa *rate capability* dari baterai tersebut. Kurva *rate capability* hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Shi et al. pada tahun 2018 ditunjukkan pada Gambar 4.22 (a) yang menunjukkan spesimen diberikan perlakuan *charge-discharge* kepadatan arus yang berbeda-beda dan dipertahankan selama 5 siklus untuk setiap lajunya. Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 149 mAh g<sup>-1</sup> pada 0.2 C dan 132 mAh g<sup>-1</sup> pada 2 C yang mendekati dengan nilai

dari sel baterai komersial. Sedangkan pada hasil penelitian Li et. al. pada tahun 2014 dapat dilihat pada Gambar 4.22 (b), ditunjukkan kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar  $253.6 \text{ mAh g}^{-1}$  pada  $0.2 \text{ C}$  dan  $158.2 \text{ mAh g}^{-1}$  pada  $2 \text{ C}$ . Data yang didapatkan dari kurva *rate capability* hasil pengujian *charge-discharge* dari jurnal tersebut ditampilkan pada Tabel 4.18 diatas.



**Gambar 4. 23** Kurva *long cyclic* dengan menggunakan metode *hydrothermal* yang didaur ulang pada penelitian yang dilakukan oleh Li (2014) dan (b) Shi (2018 )

Lebih jauh lagi, sebagai upaya untuk mengevaluasi potensi *lifetime* penggunaan baterai, maka ditunjukkan hasil uji *long cyclic* dari berbagai literatur diatas. Kurva *long cyclic* hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Xue et al. pada tahun 2016 ditunjukkan pada Gambar 4.23 (a). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar  $140.6 \text{ mAh g}^{-1}$  pada  $0.2 \text{ C}$  setelah 100 siklus. Sedangkan pada hasil penelitian Zhang et. al. pada tahun 2014 dapat dilihat pada Gambar 4.23 (b), ditunjukkan kapasitas *discharge* setelah 30 siklus untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar  $129 \text{ mAh g}^{-1}$  pada  $0.2 \text{ C}$ . Untuk penelitian Li et. al. pada tahun 2018 dapat dilihat pada Gambar 4.23 (c), ditunjukkan kapasitas *discharge* setelah 50 siklus untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar  $142.5 \text{ mAh g}^{-1}$  pada  $0.5 \text{ C}$ . Pada penelitian yang telah dilakukan oleh Zhou pada tahun 2018 didapatkan kurva *long cyclic*

seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.23 (d). Kapasitas *discharge* untuk sel hasil daur ulang pada penelitian ini memiliki nilai sebesar 131 mAh g<sup>-1</sup> pada 1 C setelah 100 siklus. Dan untuk penelitian Meng pada tahun 2019 didapatkan kurva *rate capability* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.23 (e). Terlihat kapasitas *discharge* pada 0.2 C sebesar 132 mAh g<sup>-1</sup> setelah 100 siklus. Data yang didapatkan dari kurva *long cyclic* hasil pengujian *charge-discharge* dari jurnal tersebut ditampilkan pada T+9abel 4.19 dibawah ini.

**Tabel 4. 19** Nilai kapasitas *dicharge* yang didapatkan dari kurva *long cyclic* literatur daur ulang baterai Li-NCM bekas menggunakan metode *hydrothermal*.

Metode Daur Ulang	Kapasitas Discharge	Current Rate	Siklu s	Referensi
<i>Hydrotherma l</i>	139.8 mAh g <sup>-1</sup>	1	50	Shi et al., 2018
	168.2 mAh g <sup>-1</sup>	1	50	Li et al., 2014

#### 4.5.4 Analisis Jurnal

Berdasarkan hasil daur ulang baterai bekas dengan menggunakan metode *hydrothermal* yang berasal dari beberapa literatur diatas dapat diketahui dari Tabel 4.16 untuk ukuran butir dari kedua penelitian tersebut hampir sama. Dalam penelitian Shi et. al., pada tahun 2018 didapatkan ukuran butir sebesar 2 µm dengan menggunakan metode *hydrothermal* pada temperatur 180 °C selama 12 jam. Sedangkan pada pada penelitian Li et. al., pada tahun 2014 didapatkan ukuran butir sebesar 1 µm dengan menggunakan metode *hydrothermal* pada temperatur 200 °C selama 8 jam. Ukuran butir yang didapatkan pada metode ini relatif lebih kecil daripada menggunakan metode *solid state reaction*. Dengan ukuran butir yang lebih kecil akan memberikan luas

permukaan aktif yang lebih besar sehingga dapat meningkatkan performa dari baterai Li-NMC. Selain itu dengan ukuran butir yang kecil menyebabkan jarak difusi ion litium lebih pendek sehingga memfasilitasi terjadinya reaksi interkalasi-deinterkalasi yang lebih cepat (Fey et. al., 2009). Performa elektrokimia dari kedua baterai menurut penulis tidak dapat dikomparasi secara sebanding, hal ini dikarenakan komposisi dari kedua baterai yang berbeda.

#### 4.6 Analisis Metode Daur Ulang

Didapatkan dari seluruh jurnal yang telah diulas sebelumnya, hasil terbaik dari setiap metode daur ulang baterai Li-NMC ditunjukkan pada Tabel 4. dan untuk hasil seluruh perbandingan jurnal terdapat pada lampiran. Dapat diketahui dari Tabel 4. Dan juga lampiran, material katoda baterai yang memiliki rata-rata ukuran butir terkecil dan homogen didapatkan dari penelitian yang menggunakan metode daur ulang *sol gel*. Hal ini menunjukkan dengan menggunakan metode *sol gel* dapat memanfaatkan ion metal sepenuhnya dan mereaksikannya sampai tingkat molekular sehingga didapatkan ukuran butir dengan rata-rata ukuran terkecil jika dibandingkan dengan metode yang lainnya. Sedangkan pada metode *co-precipitation* yang juga menggunakan *agen leaching* memiliki ukuran butir yang lebih besar, hal itu dapat disebabkan karena setelah melalui tahap *leaching* material harus kembali dicampur dengan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  atau bahan sumber litium lainnya lagi sehingga ukuran butirnya dapat dipengaruhi oleh proses *ball milling* yang dilakukan sebelum material dikalsinasi. Demikian pula untuk metode *hydrothermal* pada penelitian yang telah diulas didapatkan ukuran butir yang cukup besar. Hal ini dapat dikaitkan dengan penggunaan konsentrasi asam pada metode ini yang relatif rendah, namun hasil ukuran butir dari metode ini memiliki ukuran yang lebih kecil jika dibandingkan dengan metode *solid state reaction* dan juga *co-precipitation*. Adapun untuk metode *solid state reaction* memiliki ukuran butir dengan rata-rata terbesar hal ini dikarenakan material katoda yang langsung dikalsinasi setelah dibersihkan. Pemilihan metode daur ulang yang menghasilkan

ukuran butir yang lebih kecil merupakan langkah yang penting, hal ini dikarenakan dengan ukuran butir yang lebih kecil dapat memberikan luas permukaan aktif yang lebih besar sehingga dapat meningkatkan performa dari baterai Li-NMC hasil daur ulang. Selain itu dengan ukuran kristal yang lebih kecil menyebabkan jarak difusi ion litium lebih pendek sehingga memfasilitasi terjadinya reaksi interkalasi-deinterkalasi yang lebih cepat (Fey et al., 2009)

Dapat dilihat dari Tabel 4.3 nilai kapasitas awal *charge* dan *discharge* dari hasil daur ulang menggunakan metode *solid state reaction* dan *co-precipitation* memiliki performa yang terbaik. Kapasitas awal *charge-discharge* menunjukkan jumlah total dari transfer ion litium pada *lattice* materialnya (Zeng, et. al., 2008). Kapasitas awal *charge-discharge* yang baik dari kedua metode ini menandakan meningkatnya jumlah dari ion lithium yang aktif kembali setelah melewati proses daur ulang menggunakan metode ini. Sedangkan untuk metode *hydrothermal* penulis berpendapat tidak tepat untuk dibandingkan karena *current rate* yang digunakan terlalu besar. Adapun untuk performa *rate capability* yang paling baik ditunjukkan oleh material hasil daur ulang metode sol gel yang memiliki nilai kapasitas *discharge* pada 0.2 C sebesar 163.6 mAh g<sup>-1</sup> dan 153.8 mAh g<sup>-1</sup> pada 2 C sehingga memiliki nilai retensi sebesar 94.01%. Sedangkan hasil dari metode *solid state reaction* dan *co-precipitation* memiliki performa *rate capability* pada kerapatan arus tinggi yang paling rendah akan tetapi memiliki nilai kapasitas *charge* awal yang tinggi. Hal ini dapat dikaitkan dengan ukuran butir dari kedua metode tersebut yang relatif lebih besar, ukuran butir yang besar dapat menjadi faktor lain dalam menurunkan kapasitas *discharge* karena akan berperan sebagai penghambat proses difusi ion lithium kerapatan arus tinggi dibandingkan material katoda dengan ukuran butir yang lebih kecil. Penurunan ini juga berhubungan dengan terjadinya *capacity loss* yang terjadi akibat dari perbesaran ukuran butir, dan biasanya sering terjadi pada kerapatan arus tinggi (Fey et al, 2009). *Rate*

---

*capability* menunjukkan kemampuan kedalaman *discharge* dari suatu baterai, performa *rate capability* yang tinggi ini penting untuk keperluan baterai tertentu seperti pada kendaraan listrik yang dituntut memiliki kemampuan akselerasi yang tinggi sehingga baterai yang digunakan harus mampu mengalirkan energi listrik yang besar untuk setiap akselerasinya. Sebagai upaya untuk mengevaluasi potensi *lifetime* selama penggunaan maka dapat dilakukan analisis terhadap performa *long cyclic* dari setiap metode. Hasil performa *long cyclic* terbaik juga ditunjukkan dari material katoda hasil daur ulang menggunakan metode *sol gel*. Sehingga dapat diambil kesimpulan ukuran butir yang relatif kecil dan homogen dapat meningkatkan performa elektrokimia dari suatu baterai. Dan dari keempat metode yang telah diulas material katoda baterai yang memiliki morfologi dan performa elektrokimia terbaik ditunjukkan oleh material hasil daur ulang menggunakan metode *sol gel*.

**Tabel 4. 20** Hasil perbandingan morfologi dan peforma elektrokimia material katoda baterai hasil daur ulang metode *solid state reaction*, metode *co-precipitation*, metode *sol gel* dan metode *hydrothermal*.

Referensi	Metode	Butir	C-rate	Kapasitas Awal		KD		R	KD	C-rate	Siklus
				C	D	0.2C	2C				
Zhou et. al., 2018	SSR	4	0.1	195.4	162.5	160.6	137	85%	131	1	100
He et. al., 2017	CP	3.5	0.1	198.9	163.5	153.7	128.1	83%	129	1	50
Zhang et. al., 2018	SG	0.5	0.2	181	168	163.6	153.8	94 %	152	1	100
Shi et. al., 2018	HT	2	5	120	118	149	132	88%	123.8	1	100

Keterangan :

KD	= Kapasitas Discharge	CP	= Co-precipitation
R	= Retensi	SG	= Sol Gel
SSR	= Solid State Reaction	HT	= Hydrothermal



## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Adapun kesimpulan dalam pembahasan jurnal metode *solid state reaction*, metode *sol-gel*, metode *co-precipitation*, dan metode *hydrothermal* yang telah dilakukan adalah sebagai berikut:

Hasil morfologi pada daur ulang NCM pada semua metode memiliki morfologi yang relatif berbentuk bulat dan hampir semuanya seragam, dengan ukuran partikel yang paling kecil dan homogen didapatkan pada material yang didaur ulang menggunakan metode *sol gel*. Untuk hasil performa elektrokimia pada daur ulang material NCM pada metode *solid state reaction* sangat dipengaruhi oleh temperatur dan waktu tahan pada saat kalsinasi. Sedangkan pada metode *sol gel* sangat dipengaruhi oleh kemampuan *chelating* dari asam, temperatur dan waktu tahan yang digunakan. Dan untuk metode *co-precipitation* juga dipengaruhi oleh *leaching agent*, temperatur dan waktu tahan. Adapun pada metode *hydrothermal* temperatur dan waktu tahan reaksi menjadi faktor yang paling mempengaruhi. Dengan membandingkan peforma elektrokimia dari semua metode daur ulang didapatkan material dengan *rate capability* dan *long cyclic* terbaik dihasilkan dari daur ulang sampah baterai menggunakan metode *sol gel*. Sehingga dapat diambil kesimpulan ukuran butir yang relatif kecil dan homogen dapat meningkatkan peforma elektrokimia dari suatu baterai.

#### **5.2 Saran**

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

1. Jurnal yang digunakan dapat diperbanyak sehingga sumber data pada paper review menjadi lebih banyak sehingga mencakup semua pengujian yang diperlukan pada penelitian daur ulang baterai bekas.
2. Melakukan penelitian lebih lanjut terhadap pengaruh metode daur ulang yang digunakan terhadap bentuk morfologi dan performa elektrokimia dari material katoda hasil daur ulang.

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*

## DAFTAR PUSTAKA

- Aifantis, K. E., S. A. Hackey, dan R. V. Kumar. 2010. *High Energy Density Lithium Batteries : Materials, Engineering, Applications*. John Wiley & Sons.
- Anonim. 2016. *Battery Production*. Diakses Februari 2, 2020. <http://www.cbea.com/html/www/lcd/201608/ff808081566cf33701567729cf5c030b.html>.
- Anonim. 2020. *Sustainable Development Goals*. Diakses Januari 27, 2020. <https://www.undp.org/content/undp/en/home/sustainable-development-goals.html>.
- B. Akinwolemiwa. 2015. "Redox Electrolytes in Capacitors." *Electrochemical Society* A5054-A5059.
- Bard, Allen J. 1980. *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons.
- Barsaukkov, Evgenij, dan J.R. Macdonald. 2005. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Application*. Second Edition. Wiley-interscience.
- Basu, B., dan K. Balani. 2011. *Advance Structural Ceramics*. Kanpur: A John Willey & Sons, Inc.
- Bobrikov, I. A., N. Yu Samoylova, S. V. Sumnikov, O. Yu Ivanshina, R. N. Vasin, A. I. Beskrovnyi, dan A. M. Balagurov. 2017. "In-Situ Time-of-Flight Neutron Diffraction Study of The Structure Evolution of Electrode Materials in A Commercial Battery with LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> Cathode." *Elsevier* 372: 74-81.
- Bunaciu, A. A., E. G. Udristoiu, dan H. Y. Aboul-Enein. 2015. "X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications." *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 45 (4): 289-299.
- Cao, Z., X Zheng, H. Cao, H. Zhao, Z. Sun, Z Guo, K Wang, dan B Zhou . 2018. "Efficient reuse of anode scrap from lithium-ion batteries as cathode for pollutant degradation

- in electro-Fenton process: Role of different recovery processes.” *Chemical Engineering Journal* 337: 256-264.
- Chang, Hong-Yi, Yao-Ming Wang, Chia-Hsin Lin, dan Syh-Yuh Cheng. 2011. “Effects of rapid on the conductivity of multiple elements doped ceria-based electrolyte.” *Journal of Power Sources* 1704-1711.
- Chang, Hong-Yi, Yao-Ming Wang, Chia-Hsin Lin, dan Syh-Yuh Cheng. 2011. “Effects of Rapid On The Conductivity of Multiple Elements Doped Ceria-Based Electrolyte.” *Power Sources* 196: 1704-1711.
- Chang, Hong-Yi, Yao-Ming Wang, Chia-Hsin Lin, dan Syh-Yuh Cheng. 2011. “Effects of rapid on the conductivity of multiple elements doped ceria-based electrolyte,.” *Journal of Power Sources* 196: 1704 - 1711.
- Chang, L., dan Y. H. Yu. 2018. “Supercapacitors. Dalam : p.Dancer, penyunt. *Comprehensive Energy System.*” *s.l. : London : Elsevier Inc.* 663 - 695 .
- Chen, Liang, Xiaoyi Ding, Zizhou He , Siqi Fan, Kuriakose T. Kunnath, Kai Zheng, dan Rajesh N. Dave. 2018. “Surface engineered excipients: II. Simultaneous milling and dry coating for preparation of fine-grade microcrystalline cellulose with enhanced properties.” *International Journal of Pharmaceutics* 546 (1-2): 125-136.
- Chen, Xiaobo, Can Li, Michael Gratzel, Robert Kostecki, dan Samuel S. Mao. 2012. “Nanomaterial for Renewable Energy Production and Storage.” *Chemical Society Review* 41 (23): 7909-7937.
- Deng, D. 2015. “Li-Ion Batteries : Basics, Progress, and Challenges.” *Energy Science and Engineering* 3 (5): 385-418.
- Doeff, M. M. 2013. “Battery Cathodes.” Dalam *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, disunting oleh R. A. Meyers, 5-49. New York: Springer Science.
- Fan , B., X Chen, T. Zhou, J. Zhang, dan B. Xu. 2016. “A Sustainable for The Recovery of Valuable Metals from

- Spent Lithium ion Batteries.” *Waste Management* 34: 474-481.
- Feng, Guang, Rui Qiao, jingsong huang, Booby G. Sumpter, dan Vincent Meunier. 2010. “Computational Modeling of Carbon Nanostructures for Energy Storage Applications.” *International Conference on Nanotechnology*. Seoul: IEEE. 100-104.
- Fey, George T. K. 1995. “New High Voltage cathode materials for rechargeable lithium batteries.” *Active and Passive Electrochemical* 18: 11-21.
- Gabrielli, Claude. 1998. *Identification of Electrochemical processes by frequency response analysis*. Solartron technical report number 004/83.
- Ganter, M. J., B. J. Landi, A. Anctil, G. Gaustad, dan C. W. Babbit. 2014. “Cathode Refunctionalization as a Lithium Ion Battery Recycling Alternative.” *Journal of Power Sources* 256: 274 - 280.
- Gao, Wenfang, Jiali Song, Hongbin Cao, Xiao Lin, Xihua Zhang, Xiaohong Zheng, Yi Zhang, dan Zhi Sun. 2018. “Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries – Process development and kinetics evaluation.” *Journal of Cleaner Production* 178: 833-845.
- Grabowski, P., J.L. Nowinski, dan K. Kwatek. 2015. “High and low temperature syntheses of AgI–AgPO<sub>3</sub> glasses: Structural and thermal studies.” *Journal of Non-Crystalline Solids* 415: 51-56.
- Gubblinkska, M. 2014. *Lithium-Ion Battery Materials and Engineering*. London: Springer.
- Gubblinkska, M.K., 2014. *Lithium-Ion Battery Materials and Engineering*. London: Springer.
- Gui, S., Q. Zhang, H. Zhuo, dan J. Liu. 2019. “Enhancing The Electrochemical Performance of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> by A Facile Doping Method : Spray-Drying Doping with Liquid Polyacrylonitrile.” *Elsevier* 409: 102-111.

- 
- Hao, Y. Hao, D. Q. Liu, Q. Y. Lai, dan Z. U. Xu. 2005. "Synthesis by Citric Acid Sol-gel Method and Electrochemical Properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode Material for Lithium-Ion Battery." *Materials Chemistry and Physics* 94 (2-3): 382-387.
- Hao, Yan-jing, Dong-Qiang Liu, Qiong-yu Lai, dan Zhi-ui Xu. 2005. "Synthesis by citric acid sol-gel method and electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium-ion battery." *Materials Chemistry and Physics* 94 (2-3): 382-387.
- He, Yaqun, Tao Zhang, Fangfang Wang, Hong Li, Chenlong Duan, dan Caibin Wu. 2014. "Surface analysis of cobalt-enriched crushed products of spent lithium-ion batteries by X-ray photoelectron spectroscopy." *Separation and Purification Technology* 138: 21-27.
- Huang, Bin, Zhefei Pan, Xiangyu Su, dan Liang An. 2018. "Recycling of Lithium-ion Batteries : Recent Advances and Perspectives." *Journal of Power Sources* 399: 274-286.
- Ingham, B, dan M. F. Toney. 2014. "Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications." Dalam *X-ray diffraction for characterizing*. Dalam: K. Barmak & K. Coffey, penyunt, 2-28. London: Woodhead Publishing.
- Joulie, M., R. Lancournet, dan E. Billy. 2014. "Hydrometallurgical Process for The Recovery of High Value Metals from Spent Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide Based Lithium-Ion Batteries." *Journal of Power Sources* 247: 551-555.
- Kuziora, P., M. Wyszynka, dan J. Bystrzycki. 2014. "Why the Ball to Powder Ratio is Insufficient for Describing the Mechanical Ball Milling Process." *Internasional Journal of Hydrogen Energy* 39 (18): 9883-9887.
- Lee, Won-Jae, Hye-Ryeon Jang, Min-Jae Kim, Hyoung-Mi Kim, Jae-Min Oh, dan Seung-Min Paek. 2019. "Microwave-irradiated reduced graphene oxide nanosheets for highly
-

- reversible and ultrafast sodium storage.” *Journal of Alloys and Compounds* 382-390.
- Leonel, E., dan E. J. Nassar. 2014. “Effect of High-Energy Ball Milling in the Structural and Textural Properties of Kaolinite.” *Ceramic* 60: 267-272.
- Li, J., G. Wang, dan Z. Xu. 2016. “Environmentally-friendly Oxygen-Free Roasting/Wet Magnetic Separation Technologi for In Situ Recycling Cobalt, Lithium Carbonate and Graphite from Spent LiCoO<sub>2</sub>/ Graphite Lithium Batteries.” *Journal of Hazardous Materials* 302: 97-104.
- Li, Li, Jun Lu, Yang Ren, Xiaoxiao Zhang, Ren Jie Chen, Feng Wu, dan Khalil Amine. 2012. “Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries.” *Journal of Power Sources* 218: 21-27.
- Li, Xuelei, jin Zhang, Jishun Song, dan Lianqi Zhang. 2017. “Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO<sub>4</sub> batteries.” *Journal of Power Sources* 345: 78-84.
- Linden, D., dan T. B. Reddy. 2002. *Handbok Of Batteries*. 3. New York: McGraw-Hill.
- Linden, David. 1995. *Handbook of Batteries*. Second Edition. United State of America: McGraww-Hill.
- Liu, S., H. Wang, J. Gao, J. He, G. Yu, dan T. Zhou. 2018. “Effect of Nanophase Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> on the Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 18: 3631-3628.
- Matsuki, K., dan O. Kazunori. 2009. *General Concepts in Ozawa, K. (Ed). Lithium Ion Rechargeable Batteries*. Tokyo: Wiley-VCH.
- Maxwell, Philip, Arlene Ebensperger, dan Christian Moscoso. 2005. “The lithium industry : Its recent evolution and future prospects.” *Resources Policy* 30 (3): 218-231.

- 
- Melin, H. E. 2019. *State-of-The-Art in Reuse and Recycle of Lithium-Ion Batteries: A Research Review*. London: The Swedish Energy Agency.
- Meng, F., J. McNeice, S. S. Zadeh, dan A. Ghahreman. 2019. "Review of Lithium Production and Recovery From Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 1-19.
- Miao, Y., P. Hynan, A. V. Jouanne, dan A. Yokochi. 2019. "Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements." *Energies* 12 (1074): 2-20.
- Munshi, M. Z.A. 1995. "Technology Assessment of Lithium Polymer Electrolyte Secondary Batteries." *Handbook of Solid State Batteries And Capacitors* 393-423.
- Muzayanha, S. U., C. S. Yudha, L. M. Hasanah, A. Nur, dan 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.
- Nallamuthu, N., I. Prakash, N. Satyanarayana, dan M. Venkasterwarlu. 2011. "Electrical Conductivity Studies of Nanocrystalline Lanthalum Silicate Synthesized By Sol-gel Route." *Journal Alloys and Compounds* 509: 1138-1145.
- Nie, H., L. Xu, D. Song, X. Shi, J. Song, X. Wang, L. Zhang, dan Z. Yuan. 2015. "Recycling from Spent Batteries and Regeneration with Solid State Synthesis." *Green Chemistry* 17: 1276 - 1280.
- Noerochim, L. 2012. "Advanced Material for Flexible Lithium Rechargeable Batteries." (*Doctor of Philosophy Thesis University of Walongong*).
- Noerochim, Lukman. 2012. "Advanced Material for flexible Lithium Rechargeable Batteries." (*Doctor of Philosophy Thesis*) Wallongong : University of Walongong.
-



- Ohzuku, Tsutomu, Atsushi Ueda, Norihiro Yamamoto, dan Yasunobu Iwakoshi. 1995. "Factor affecting the capacity retention of lithium-ion cells." *Journal of Power Source* 545 (1): 99-102.
- Omar, Noshin, Peter Van den Bossche, Mohamed Daowed, dan Omar Hegazy. 2012. "Rechargeable Energy Storage System for Plug in Vehicles." *Energies* 5: 2952-2988.
- Paravasthu, R. 2012. "Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Cathode Materials in The System (1-xy)  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiCoO}_2$ ." (*Doctoral Dissertation, Colorado State University*).
- Pratapa, S. 2004. Dalam *Bahan Kuliah Difraksi Sinar-X*. Jurusan Fisika FMIPA ITS.
- Sabihuddin, Siraj, Arisdites E. Kiprakis, dan Markus Mueller. 2015. "A Numerical and Graphical Review of Energy Storage Technologies." *Energies* 8 (1): 172-216.
- Satriady, A., W. Alamsyah, A. H. Saad, dan S. Hidayat. 2016. "Pengaruh Luas Elektroda Terhadap Karakteristik Baterai  $\text{LiFePO}_4$ ." *Jurnal Material dan Energi Manusia* 6 (2): 43-48.
- Sharma, S. K., D. S. Verma, L. U. Khan, S. Kumar, dan S. B. Khan. 2018. *Handbook of Material Characterization*. Springer International Publishing.
- Song, C., W. Wang, H. Peng, Y. Wang, C. Zhao, H. Zhang, Q. Tang, J. Lv, X. Du, dan Y. Dou. 2018. "Improving The Electrochemical Performance of  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  in Lithium Ion Batteries by  $\text{LiAlO}_2$  Surface Modification." *Applied Science* 8 (3): 378.
- Song, X., T. Hu, C. Liang, H. Long, L. Zhou, dan J.W. Liu. 2017. "Direct regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries using a solid phase sintering method." *RSC Advances* 7: 4783 - 4790.
- Spitzer, C, U Ferrell, dan T Ferrell. 2014. *Digital Avionics Handbook*. CRC Press.

- 
- Subhan, A. 2011. "Fabrikasi dan Karakterisasi Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> untuk Bahan Anoda Baterai Lithium Keramik." *Tesis Universitas Indonesia, Depok.*
- Subhan, A. 2011. "Fabrikasi dan Karakterisasi Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Untuk Bahan Anoda Baterai Lithium Keramik." *Departemen Teknik Metalurgi dan Material Universitas Indonesia, Jakarta.*
- Swain, B. 2017. "Recovery and Recycling of Lithium : A Review." *Separation and Purification Technology* 172: 388-403.
- Tan, H. 2012. *A Study of the Thermodynamics and Kinetics of Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> as a Cathode Material for Li Batteries.* Disertasi. California: California Institute of Technology.
- Tang, Z. F., R. Wu, P. F. Huang, Q. S. Wang, dan C. H. Chen. 2017. "Improving The Electrochemical Performance of Ni-rich Cathode Material LiNi<sub>0.8</sub>Li<sub>0.15</sub>Co<sub>0.05</sub>Al<sub>0.035</sub>O<sub>2</sub> by Removing The Lithium Residues and Forming Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Coating Layer." *Journal of Alloys and Compounds* 693: 1157-1163.
- Tarascon, J.M., dan M. Armand. 2001. "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries." *Nature* 414: 359-367.
- Triwibowo, J. 2011. "Rekayasa Bahan Li<sub>x</sub>Ti<sub>m</sub>NyFez(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Sebagai Katoda solid Polymer Battery (SPB) Lithium." (*Thesis Universitas Indonesia*).
- Verma, Girish Candra, dan Pulak Mohan Pandey. 2019. "Machining forces in ultrasonic-vibration assisted end milling." *Ultrasonics* 94: 350-363.
- Wakihara, M. 2001. "Recent Developments in Lithium Ion Batteries." *Material Science and Engineering* R33: 109-134.
- Wang, Y., L. Ma, X. Xi, Z. Nie, Y. Zhang, X. Wen, dan Z. Lyu. 2019. "Regeneration and Characterization of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material From Spent Power Lithium-Ion Batteries." *Elsevier* 95: 192-200.
-

- 
- Warner, J. T. 2019. "Lithium-Ion Battery Chemistries : A Primer." *Elsevier*.
- Warner, J. T. 2019. "The Cathodes." *Lithium-Ion Battery Chemistry* 99-114.
- Warner, John T. 2019. *Lithium-Ion Battery Chemistries*. Amsterdam: Elsevier.
- Wei, Jucal, Shichang Zhao, Liangxin Ji, Dinggen Li, Jiakuan Yang, Xu Wu, Ting Zhou, Yangyang Miao, dan Keith Scott. 2018. "Reuse of Ni-Co-Mn oxides from spent Li-ion batteries to prepare bifunctional air electrodes." *Resources, Conservation & Recycling* 129: 135-142.
- Wilkening, Martin , Andre Duvel, Florian-Preishuber Pflugl, Klebson da Silva, Stefan Breuer, Vladimir Sepelak, dan Paul Heitjans. 2016. "Structure and ion dynamics of mechanothesized oxides and fluorides." *Crystalline Materials* 232 (1-3): 107-127.
- Winter, M, dan R J Brodd. 2004. "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?" *Chemicals Review* 104 (10): 4245-4270.
- Wirabrata, A. 2019. "Percepatan Program Kendaraan Bermotor Listrik di Indonesia." *Info Singkat Bidang Ekonomi dan Kebijakan Publik* 9 (14): 19-24.
- Xiong, Lilong, Zaihuang Ren, Youlong Xu, Shengchun Mao, dan Pei Lei. 2017. "LiF assisted synthesis of LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solid electrolyte with enhanced ionic conductivity." *Solid State Ionic* 309.
- Xue, Qing, Li Li, Xiaoxiao Zhang, Ershan Fan, Feng Wu, dan Renjie Chen. 2016. "Sustainable Recycling and Regeneration of Cathode Scraps from Industrial Production of Lithium-Ion Batteries." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1-26.
- Yang, Zhen-guo, Jianlu Zhang, dan Junfeng Liu. 2011. "Electrochemical energy storage for green grid." *Chemistry Medicine* 111 (5): 577-613.
-

- Yao, Lu, Yong Feng, dan Guoxi Xi. 2015. "A new method for the synthesis of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  from waste lithium ion batteries." *Research Advanced* 5: 44107-44114.
- Zeng, X., J. li, dan N. Singh. 2014. "Recycling of Spent Lithium-Ion Battery : A Critical Review." *Critical Reviews in Environmental Science and technology* 44: 1129-1165.
- Zhang, X., Y. Bian, S. Xu, E. Fan, O. Xue, Y. Guan, F. Wu, dan L. Li. 2018. "Innovative Application of Acid Leaching to Regenerate  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  Cathodes from Spent Lithium-Ion Batteries." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (5): 5959-5968.
- Zhang, Xiaoxiao, Li Li, Ersha Fan, Qing Xue, Yifan Bian, Feng Wu, dan Renjie Chen. 2018. "Toward Sustainable and Systematic Recycling of Spent Rechargeable Batteries." *Chermical Society Reviews* 47 (19).
- Zhang, Xiaoxiao, Qing Xue , Li Li, Fan Ersha, Feng Wu, dan Renjie Chen. 2016. "Sustainable Recycling and Regeneration of Cathode Scraps from Industrial Production of Lithium-Ion Batteries." *ACS Sustainable Chemical Engineering* 1-26.
- Zhang, Xihua, Yongbing Xie, Hongbin Cao, Faheem Nawaz, dan Yi Zhang. 2014. "A novel process for recycling and resynthesizing  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries." *Waste Management* 34: 1715-1724.
- Zhang, Xihua, Yongbing Xie, Hongbing Cao, Faheem Nawaz, dan Yi Zhang. 2014. "A Novel Process for Recycling and Resynthesizing  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  from The Cathode Scraps intended fro Lithium-ion batteries ." *Waste Management* 34: 1715-1724.
- Zhao, Y., X. Yuan, L. Jiang, J. Wen, H. Wang, R. Guan, J. Zhang, dan G. Zeng. 2019. "Regeneration and Reutilization of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries." *Chemical Engineering Journal*.

- 
- Zhou, Hongming, Xiuxiu Zhao, Chengjie Yin, dan Jian Li. 2018. "Regeneration of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material from spent lithium-ion batteries." *Electrochimica Acta* 291: 142 - 150.
- Zou , Haiyang, Eric Gratz, Diran Apelian, dan Yan Wang. 2013. "A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries." *Green Chemistry* 15: 1183-1191.



## LAMPIRAN

Referensi	Butir	C- rate	Kapasitas Awal		KD		R	KD	C- rate	Siklus
			C	D	0.2C	2C				
Xue et. al., 2016	8.505	0.2	168.5	145.4	145.4	110	75.6%	140.6	0.2	100
Zhang et. al., 2014	5 -10	0.1	201	155.4	-	-	-	129	0.2	30
Li et. al., 2018	5	0.1	192	161.25	158	138.1	87.4%	142.5	0.2	50
Zhou et. al., 2018	4	0.1	195.4	162.5	160.6	137	85.3%	131	1	100
Meng et. al., 2019	1.3	0.2	-	165	165	88	53.3%	132	0.2	100
Weng et. al., 2013	12.13	0.2	167.2	152.7	-	-	-	121	1	50
Yang et. al., 2015	10	0.1	161	160.2	-	-	-	135	1	30
Sa et. al., 2015	1	0.1	178	158	148	125	84.4%	114	0.5	100
Sa et. al., 2016	8 -10	0.1	178	158	153.6	114	74.2%	131	0.5	50
Zheng et. al., 2016	10	0.2	157.4	148.8	148	120.5	81.4%	144.4	0.5	50

Referensi	Butir	C- rate	Kapasitas Awal		KD		R	KD	C- rate	Siklus
			C	D	0.2C	2C				
He et. al., 2017	3.5	0.1	198.9	163.5	153.7	128.1	83.3%	129	1	50
Yang et. al., 2017	10	0.5	155	150	150	130	86.6%	-	-	-
Yao et. al., 2015	0.3-0.4	1	167.2	147	154.2	140	90.7%	136.7	1	50
Yao et. al., 2016	0.1	0.5	152.9	147.2	153	139	90.8%	138.9	0.5	100
Li et. al., 2017	0.3	0.2	163	151	151.6	129.7	85.5%	109.8	1	100
Li et. al., 2017	0.1	0.2	-	152.8	152.6	136	89.1%	125	1	100
Li et. al., 2018	0.2-0.4	0.2	160.6	151.6	157.8	136.5	86.5%	128.8	1	100
Zhang et. al., 2018	0.5	0.2	181	168	163.6	153.8	94 %	152	1	100
Shi et. al., 2018	2	5	120	118	149	132	88.5%	123.8	1	100
Li et. al., 2014	1	0.2	261	253	235.6	168.2	71.4%	152.3	1	50



Referensi	Butir	C- rate	Kapasitas Awal		KD		R	KD	C- rate	Siklus
			C	D	0.2C	2C				
Zhou et. al., 2018	4	0.1	195.4	162.5	160.6	137	85.3%	131	1	100
He et. al., 2017	3.5	0.1	198.9	163.5	153.7	128.1	83.3%	129	1	50
Zhang et. al., 2018	0.5	0.2	181	168	163.6	153.8	94 %	152	1	100
Shi et. al., 2018	2	5	120	118	149	132	88.5%	123.8	1	100

*(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 terimakasih 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 saya yang saling berbagi kesenangan dan kesusahan.
5. Partner TA Alfa dan Tamam yang membantu saya dalam mengerjakan TA.
6. Teman – teman lab komputasi dan fisika material yang menjadi tempat berdiskusi dan saling membantu.

*(Halaman ini sengaja dikosongkan)*





## BIODATA PENULIS

Penulis lahir di Ponorogo, 18 Desember 1997. Penulis merupakan anak kedua dari tiga bersaudara, anak dari pasangan Wijaya dan Parmi. Riwayat pendidikan penulis yaitu SD Negeri 4 Wagir Lor, SMP Negeri 2 Ponorogo, SMA Negeri 1 Ponorogo, dan sekarang melanjutkan pendidikan di Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Selama perkuliahan, penulis telah banyak mengikuti berbagai macam kegiatan skala kampus dan nasional serta lomba skala nasional dan internasional diantaranya yaitu Panitia GERIGI 2017, Panitia *The Real FOG*, Kepala Divisi *Fuelcell and Electrical System* 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 *Catalyst 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 “Peforma Elektrokimia Katoda Li-NMC Menggunakan Teknologi Daur Ulang”

Email: sugiartoputrawijaya@gmail.com







