

Sintesis dan Analisis Struktur Prekursor NMC811 dari *Mix Hydroxide Precipitate* (MHP) dengan Presipitan Asam Oksalat

Miftakhul Hakam^a, Adhitya Dharmawan^a, Meidiana Arinawati^a, Agus Purwanto^a, dan Cornelius Satria Yudha^{a*}
^aProgram Studi DIII Teknik Kimia, Sekolah Vokasi, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Indonesia 57126

*Corresponding author: corneliussyudha@staff.uns.ac.id

DOI: <https://dx.doi.org/10.20961/equilibrium.v5i2.58478>

Article History

Received: 15-11-2021, Accepted: 04-12-2021, Published: 13-01-2022

Kata kunci:

Kristal, NMC811,
Prekursor, Struktur,
X-Ray Diffraction

ABSTRAK. Studi mengenai struktur kristal suatu material sangat penting dalam mengetahui baik tidaknya material, terutama untuk aplikasi teknologi penyimpanan energi listrik seperti baterai ion litium. Semakin murni dan baik suatu struktur kristal material, maka semakin baik efisiensi dalam menjadi bahan baku material katoda baterai. Tujuan dari penelitian ini adalah sintesis dan analisis karakteristik struktur kristal prekursor NMC811 oksalat ($\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{C}_2\text{O}_4$) dari senyawa *Mixed hydroxide precipitate* atau MHP dengan presipitan asam oksalat. Sintesis prekursor NMC811 dilakukan dengan mereaksikan MHP (Ni 51,43% wt) dengan asam asetat agar diperoleh larutan nikel asetat. Sejumlah garam kobalt dan mangan ditambahkan kedalam larutan sehingga komposisi nikel:kobalt:mangan senilai 8:1:1. Endapan prekursor diperoleh dengan penambahan presipitan larutan asam oksalat. Endapan prekursor yang berhasil diisolasi dianalisis dengan *X-ray diffractometer* (XRD) untuk evaluasi struktur kristalnya. Berdasarkan analisis XRD MHP memiliki puncak difraksi yang kurang tajam dengan lebar pita yang relative besar sehingga menandakan bahwa MHP memiliki sifat kristal yang buruk. Sementara itu, Prekursor NMC811 oksalat memiliki puncak difraksi yang tajam. Hal ini membuktikan prekursor memiliki sifat kristal yang baik dengan kemurnian yang tinggi. Oleh karena itu, Prekursor NMC811 oksalat dengan bahan baku MHP dapat digunakan untuk bahan baku material katoda baterai ion litium tipe NMC811.

Keywords:

Crystal, NMC811,
Precursor, Structure,
X-Ray Diffraction

ABSTRACT. The study of the crystal structure of a material is very important in knowing whether or not the material is good, especially for the application of electrical energy storage technology such as lithium ion batteries. The purer and better the crystal structure of a material, the better its efficiency in becoming a battery cathode raw material. The purpose of this study was to synthesize and analyze the characteristics of the crystal structure of the precursor NMC811 oxalate ($\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{C}_2\text{O}_4$) from Mixed hydroxide precipitate or MHP with oxalic acid as a precipitate. NMC811 precursor was synthesized by reacting MHP (Ni 51.43% wt) with acetic acid to obtain a nickel acetate solution. A number of cobalt and manganese salts are added to the solution so that the nickel:cobalt:manganese composition is 8:1:1. The precursor precipitate was obtained by adding oxalic acid solution as a precipitate. The isolated precursor precipitate was analyzed by X-ray diffractometer (XRD) to evaluate its crystal structure. Based on XRD analysis, MHP has a diffraction peak that is less sharp with a relatively large bandwidth, indicating that MHP has poor crystalline properties. Meanwhile, NMC811 oxalate precursor has a sharp diffraction peak. This proves the precursor has good crystalline properties with high purity. Therefore, the NMC811 oxalate precursor with MHP raw material can be used as the cathode material for the lithium ion battery type NMC811.

1. PENDAHULUAN

Baterai lithium-ion (LIBs) merupakan salah satu perangkat penyimpanan energi listrik yang saat ini tengah dikembangkan dan memiliki potensi yang baik guna mendorong sektor energi baru dan terbarukan, terutama aplikasinya pada kendaraan listrik pengganti kendaraan berbahan bakar fosil. Di Indonesia, penggunaan baterai lithium masih terbatas pada penggunaan gadget dan masih sedikit penggunaannya dalam sektor energi terbarukan[1].

Penggunaan baterai lithium pada umumnya menggunakan material katoda aktif berupa LiCoO_2 yang memiliki masa hidup baterai lebih lama tetapi memiliki kapasitas yang rendah. Di samping itu, LiCoO_2 memiliki kekurangan di mana kobalt dalam komposisinya memiliki harga yang mahal dan berbahaya. Oleh karena itu dalam perkembangannya diperlukan substansi pengganti LiCoO_2 untuk menaikkan kapasitas pengisian daya baterai lithium, sehingga dipilih senyawa NMC untuk menggantikan cobalt pada LiCoO_2 . Senyawa NMC(Nikel-Kobalt-

Mangan) yang dipilih berupa NMC811 dengan komposisi nikel:kobalt:mangan senilai 8:1:1 karena adanya kandungan nikel dapat menaikkan kapasitas pengisian daya baterai serta menurunkan kandungan bahan yang beracun dan berbahaya[2].

Pembuatan material katoda NMC tipe 811 dapat melalui berbagai macam tahapan. Tahap pertama adalah persiapan prekursor yang dapat dilakukan dengan berbagai metode: pencampuran fasa padat, presipitasi garam terlarut, proses sol-gel, dan proses hidrotermal. Tahap selanjutnya adalah proses kalsinasi atau dekomposisi gugus organik pada suhu tinggi. Tahap terakhir adalah proses penambahan litium pada suhu tinggi yang disebut proses litiasi. Proses persiapan prekursor adalah tahap yang penting karena produk akhir NMC dengan kekristalan yang baik dan kemurnian fase kristal ditentukan oleh metode pembentukan prekursornya. Berdasarkan berbagai metode pembentukan prekursor, proses presipitasi dianggap paling menguntungkan karena dapat menghasilkan material yang homogen baik secara bentuk maupun komposisi[3–5]. Prekursor kemudian dianalisis struktur kristalnya dengan XRD (*X-ray diffraction*) di mana semakin besar nilai volume kisi dan diameter kristalnya, maka semakin baik pula kemurnian kristalnya.

Berbagai sumber nikel dapat digunakan antara lain nikel sulfat, nikel klorida, nikel nitrat dan nikel asetat. Bahan-bahan ini memiliki ketersediaan yang terbatas dan harga yang relatif mahal, terutama dengan kadar yang tinggi. Mixed hydroxide precursor atau MHP merupakan senyawa hasil pengolahan nikel setengah jadi sebelum diproses menjadi nikel sulfat dengan kemurnian yang lebih tinggi. Pemilihan nikel MHP sebagai bahan baku sintesis NMC menjanjikan karena bahan ini lebih murah dibandingkan dengan nikel sulfat dan telah diproduksi sendiri di Indonesia. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk sintesis dan analisis karakteristik struktur kristal prekursor NMC811 oksalat ($\text{Ni}_{1,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{C}_2\text{O}_4$) dari senyawa *Mixed Hydroxide Precipitate* atau MHP yang telah diberi perlakuan asam asetat dan laktat dengan presipitan asam oksalat.

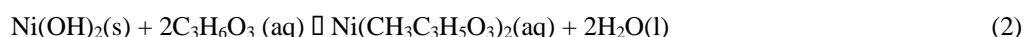
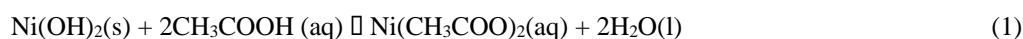
2. BAHAN DAN METODOLOGI

Sintesis prekursor NMC811 dilakukan dengan mereaksikan 76,08 gram MHP (PT Gebe Industri Nikel) (Ni 51,43% wt) dengan 98,59 gram asam asetat glasial (Merck, German) agar diperoleh larutan nikel asetat sambil diaduk selama 10 menit. Kemudian 29,04 gram kobalt sulfat heptahidrat (Rubamin, India) dan 17,37 gram mangan sulfat monohidrat (Merck, German) ditambahkan kedalam larutan sehingga komposisi nikel:kobalt:mangan senilai 8:1:1. Selanjutnya, pada campuran ditambahkan asam oksalat dihidrat (Guangxi Zhanguang, RRT) sebanyak 129,40 gram. Campuran diaduk dan dipanaskan selama 2 jam. Setelah itu, pemanasan dihentikan dan pengadukan tetap dilakukan selama 2 jam kembali. Setelah reaksi selesai, Endapan prekursor NMC811 oksalat terbentuk kemudian dicuci hingga pH netral dan dikeringkan di dalam oven selama 24 jam agar endapan bebas dari kandungan air. Tahap yang sama dilakukan dengan mengganti asam asetat dengan asam laktat. Endapan prekursor yang diberi perlakuan asam asetat dan asam laktat diberi nama sampel secara berturut-turut NMC-Oksalat AA dan NMC-Oksalat AL. Struktur kristal sampel dipelajari menggunakan spektroskopi difraksi sinar X MD10-Minidiffractometer (MTI, Amerika Serikat).

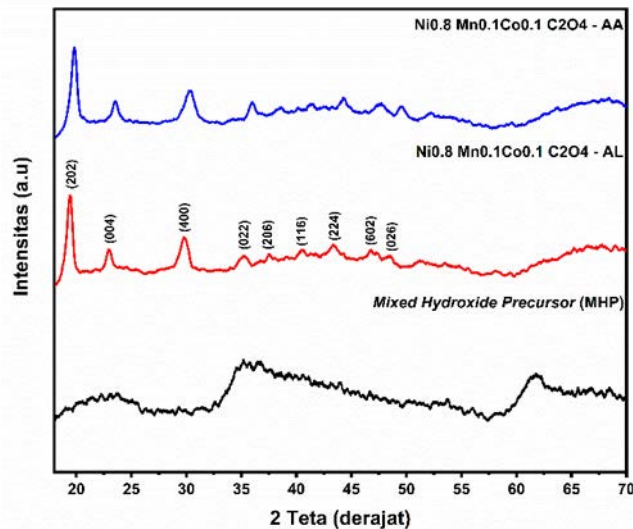
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Pola Difraksi XRD Sampel

Pada penelitian ini, proses pembentukan prekursor NMC811 oksalat melalui 2 tahap. Tahap pertama adalah pembentukan larutan nikel dengan pelarutan MHP yang mengandung 51,43% Ni (79,68% $\text{Ni}(\text{OH})_2$) asam asetat dan asam laktat. Pada proses ini, semua MHP larut sempurna sehingga dapat diasumsi bahwa proses yang terjadi menurut persamaan 1 dan 2 seperti berikut[6,7]:



Pada fase larutan, nikel dapat dipresipitasi dengan menggunakan presipitan asam oksalat. Hasil proses presipitasi nikel yang telah dicampur kobalt dan mangan sulfat dengan asam oksalat diuji dengan menggunakan XRD (*X-ray diffraction*). Sebagai pembanding, sampel MHP juga dianalisa dengan metode yang sama. Hasil pola difraksi sampel NMC811 oksalat dan MHP dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Pola difraksi sinar X sampel NMC811 oksalat AA, NMC811 AL, dan MHP

Dari Gambar 1. menunjukkan pola difraksi sinar X sampel NMC-oksalat dan MHP. Hasil pola difraksi MHP menunjukkan bahwa sampel memiliki puncak yang landai. Dapat disimpulkan bahwa sifat kristal MHP sangat buruk atau bersifat amorf. Sifat amorf dari MHP membuat MHP tidak sesuai dipakai langsung sebagai bahan baku material katoda NMC811. Pola difraksi sampel NMC811-oksalat dengan perlakuan asam asetat dan asam laktat memiliki puncak yang secara signifikan lebih tajam dibandingkan sampel MHP. Puncak-puncak difraksi menunjukkan fase kristal ortorombik yang sesuai dengan standar ICDD 25-0250 dibuktikan dengan kesesuaian puncak dengan indeks-indeks miller seperti yang ditampilkan di Gambar 1. Pada sampel NMC oksalat, puncak difraksi fase pengotor tidak ditemukan, sehingga dapat disimpulkan bahwa sampel memiliki kemurnian yang tinggi [8,9].

3.2 Analisis Parameter Kisi

Pengujian parameter kisi dilakukan sebagai tahap karakterisasi material. Konstanta dan parameter kisi dapat dilihat dari persamaan (3)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{3}$$

$$d_{hkl} = \theta / 2d_{hkl} = \theta / 2 \tag{4}$$

dimana:

d = jarak antar atom

hkl = indeks miller

a,b,c = parameter kisi

λ = panjang gelombang sinar X (1,4518 Å)

θ = sudut puncak

Berdasarkan hasil analisis, parameter kisi dan volume kisi kristal dapat dilihat pada Tabel 2.[10]. Berdasarkan hasil perhitungan, nilai parameter kisi sampel NMC811 Oksalat AA lebih besar daripada parameter kisi sampel NMC811 oksalat –AL. Dengan demikian, volume kisi NMC811 oksalat AA juga lebih besar daripada NMC811 oksalat –AL. Dengan demikian, pemilihan jenis asam dalam perlakuan awal sampel menentukan karakteristik material NMC oksalat yang disintesis dari MHP.

Table 1. Perhitungan diameter kristal sampel NMC811 Oksalat - AA

Sampel	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume kisi (Å) ³
Ni _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1} C ₂ O ₄ -AA	12.0230	5.3710	15.5743	1005.7157
Ni _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1} C ₂ O ₄ -AL	11.7601	5.2870	15.1046	939.1338

3.3 Analisis Ukuran Partikel Kristal

Ukuran kristal partikel dapat menjadi parameter terbentuknya sifat kristal. Semakin besar diameter kristal, maka semakin besar juga karakteristik kristalnya. Persamaan diameter kristal dapat ditentukan dengan persamaan debye-scherer pada persamaan berikut [11,12].

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad D = \frac{0.9 \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad (5)$$

dimana,

D = diameter kristal;

FWHM = *full width at half maximum*;

θ = sudut posisi puncak.

Hasil perhitungan diameter kristal dapat dilihat pada Tabel 2. dan Tabel 3. Dapat disimpulkan bahwa pemilihan asam menentukan besar partikel kristal prekursor NMC811 oksalat. Semakin besar diameter kristal suatu material, maka semakin baik pula kualitas baterai yang dihasilkan. Diameter kristal rata-rata sampel dengan perlakuan asam asetat lebih kecil dibandingkan dengan asam laktat.

Table 2. Perhitungan diameter kristal sampel NMC811 Oksalat – AA

No	Nama Puncak	Posisi Sudut Puncak [2 Teta (Derajat)]	FWHM (<i>Full width at half maximum</i>)	Panjang Gelombang Sinar-X	Diameter Kristal (nm)
1	202	19.81	0.587	0.15418	14.35
2	004	23.54	0.437	0.15418	19.40
3	400	30.28	0.959	0.15418	8.97
4	022	35.99	0.559	0.15418	15.61
5	206	38.64	0.551	0.15418	15.96
6	116	41.44	0.544	0.15418	16.31
7	224	44.38	0.539	0.15418	16.63
8	602	47.74	0.560	0.15418	16.21
9	026	49.55	0.728	0.15418	12.56
Diameter Kristal Rata-Rata (nm)					15.11

Table 3. Perhitungan diameter kristal sampel NMC811 Oksalat - AL

No	Nama Puncak	Posisi Sudut Puncak [2 Teta (Derajat)]	FWHM (<i>Full width at half maximum</i>)	Panjang Gelombang Sinar-X	Diameter Kristal (nm)
1	202	19.41	0.545	0.15418	15.45
2	004	22.97	0.528	0.15418	16.04
3	400	29.83	0.761	0.15418	11.29
4	022	35.32	0.561	0.15418	15.53
5	206	37.61	0.554	0.15418	15.83
6	116	40.58	0.546	0.15418	16.21
7	224	43.45	0.540	0.15418	16.55
8	602	46.65	0.535	0.15418	16.90
9	026	48.64	0.532	0.15418	17.12
Diameter Kristal Rata-Rata (nm)					15.66

4. KESIMPULAN

Sintesis prekursor $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{C}_2\text{O}_4$ (NMC811 oksalat) dari *Mixed Hydroxide Precursor* atau MHP berhasil dilakukan. Berdasarkan perbandingan pola difraksi, sampel NMC811 oksalat memiliki puncak difraksi yang lebih tajam dan jelas dibandingkan dengan sampel MHP. Pola difraksi NMC811 oksalat menunjukkan fase yang murni. Hal ini menunjukkan bahwa prekursor oksalat memiliki karakteristik kristal dan kualitas yang baik. Pengukuran diameter kristal menunjukkan bahwa sampel oksalat dengan perlakuan asam laktat menunjukkan ukuran kristal yang baik. Sehingga secara keseluruhan, *Mixed Hydroxide Precursor* atau MHP sangat menjanjikan untuk dijadikan sebagai bahan baku alternatif pembuatan material katoda NMC811.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Lembaga Pengelola Dana Pendidikan (LPDP) yang telah mendanai penelitian melalui pendanaan RISPRO dengan nomor kontrak 06/PRJ/2019.

REFERENSI

- [1] Tarascon JM, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* [Internet]. 2001;414(6861):359–67. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11713543>
- [2] Zeng T, Zhang C. An effective way of co-precipitating Ni²⁺, Mn²⁺ and Co²⁺ by using ammonium oxalate as precipitant for Ni-rich Li-ion batteries cathode. *J Mater Sci* [Internet]. 2020;55(25):11535–44. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04753-w>
- [3] Purwanto A, Yudha CS, Ubaidillah U, Widiyandari H, Ogi T. NCA cathode material : synthesis methods and performance enhancement efforts NCA cathode material : synthesis methods and performance enhancement efforts. *Mater Res Express* [Internet]. 2018;5(12):122001. Available from: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/aae167>
- [4] Yudha CS, Hasanah LM, Muzayanha SU, Widiyandari H, Purwanto A. Synthesis and Characterization of Material LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Using One-Step Co-Precipitation Method for Li-Ion Batteries. *JKPK (Jurnal Kim dan Pendidik Kim)*. 2019;4(3):134.
- [5] Muzayanha SU, Yudha CS, Hasanah LM, Nur A, Purwanto A. Effect of Heating on the Pretreatment Process for Recycling Li-Ion Battery Cathode. *JKPK (Jurnal Kim dan Pendidik Kim)*. 2019;4(2):105.
- [6] Li L, Fan E, Guan Y, Zhang X, Xue Q, Wei L, et al. Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System. 2017;
- [7] Nurcahyani C, Anjani AE, Purwanto A, Yudha CS, Hasanah LM, Dyartanti ER, et al. Flame-assisted spray pyrolysis of lithium nickel cobalt aluminum oxide leaching stream Flame-Assisted Spray Pyrolysis of Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide Leaching Stream. In 2020.
- [8] Oh HJ, Jo CH, Yoon CS, Yashiro H, Kim SJ, Passerini S, et al. Nickel oxalate dihydrate nanorods attached to reduced graphene oxide sheets as a high-capacity anode for rechargeable lithium batteries. *NPG Asia Mater*. 2016;8(5).
- [9] Du M, Li Q, Pang H. Oxalate-derived porous prismatic nickel/nickel oxide nanocomposites toward lithium-ion battery. *J Colloid Interface Sci*. 2020;580:614–22.
- [10] Oh HJ, Jo CH, Yoon CS, Yashiro H, Kim SJ, Passerini S, et al. Nickel oxalate dihydrate nanorods attached to reduced graphene oxide sheets as a high-capacity anode for rechargeable lithium batteries. *NPG Asia Mater* [Internet]. 2016;8(5):e270-8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/am.2016.59>
- [11] Zhu J, Vo T, Li D, Lu R, Kinsinger NM, Xiong L, et al. Crystal Growth of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ as a Cathode Material for High-Performance Lithium Ion Batteries. *Cryst Growth Des*. 2012;12:1118–23.
- [12] Yudha CS, Muzayanha SU, Rahmawati M, Widiyandari H, Sutopo W, Nizam M, et al. Fast production of high performance LiNi_{0.815}Co_{0.15}Al_{0.035}O₂ cathode material via urea-assisted flame spray pyrolysis. *Energies*. 2020;13(11).