

## SINTESIS DAN KARAKTERISASI MATERIAL LINI0.8C00.15Al0.05O2 DENGAN METODE KO-PRESIPITASI SATU TAHAP UNTUK **BATERAI LI-ION**

Synthesis and Characterization of Material LiNio.8Coo.15Alo.05O2 using One-Step Co-Precipitation Method for Li-Ion Batteries

## Cornelius Satria Yudha<sup>1</sup>, Luthfi Mufidatul Hasanah<sup>1</sup>, Soraya Ulfa Muzayanha<sup>1</sup>, Hendri Widiyandari<sup>2</sup>, dan Agus Purwanto<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Magister Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret Jl. Ir. Sutami No. 36A, Surakarta, Jawa Tengah 57126, Indonesia

> <sup>2</sup>Program Studi Fisika, Fakultas MIPA, Universitas Sebelas Maret Jl. Ir. Sutami No. 36A, Surakarta, Jawa Tengah 57126, Indonesia

\* Untuk korespondensi: Tel. (0271) 632112, email: aguspur@uns.ac.id

Received: May 07, 2019 Online Published: December 31, 2019 Accepted: October 26, 2019 DOI: 10.20961/jkpk.v4i3.29850

## ABSTRAK

Baterai Li-ion adalah media penyimpan energi yang dapat diaplikasikan sebagai sumber daya pada berbagai peralatan elektronik. Komponen penentu kapasitas baterai terletak pada material katodanya. Pada dekade terakhir, material katoda dengan kandungan komposisi nikel yang tinggi diaplikasikan untuk aplikasi kendaraan listrik. Tujuan dari penelitian ini adalah melakukan sintesis material katoda baterai Li-ion kaya kandungan nikel, LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 (NCA) dengan metode kopresipitasi satu tahap serta mempelajari karakteristiknya. Konversi ion logam Ni, Co dan Al selama proses kopresipitasi diuji dengan Spektrofotometri Serapan Atom (AAS). Berdasarkan hasil analisis difraksi sinar X, material NCA memiliki struktur heksagonal berlapis dengan kekristalan yang tinggi. Berdasarkan persamaan Scherrer, diameter rata-rata kristalit sampel NCA adalah 40 nm. Hasil pindaian mikroskop elektron menunjukkan partikel memiliki ukuran mikron dengan permukaan halus dan homogen. Komposisi logam Ni, Co, dan Al dianalisis dengan XRF. Pengujian kapasitas baterai dilakukan dengan metode uji galvani pada tegangan 2.7-4.25 V dengan menggunakan grafit sebagai anodanya. Kapasitas spesifik keluar daya pertama NCA adalah 60 mAh/g dengan kapasitas hilang rata-rata per siklus penggunaan sebesar 1%.

Kata Kunci: baterai Li-ion, material, katoda, anorganik, elektrokimia.

## ABSTRACT

Li-ion battery is an energy storage device which could be applied as power source for electronic devices. The capacity of a battery is determined by the cathode material. Over this last decade, high nickel content cathode material is applied for electric vehicular technology. This study aims to synthesize a nickel-rich cathode material, LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (NCA) via one-step co-precipitation and study its characteristics. The Ni, Co and Al metal ion conversion during coprecipitation were analyzed using Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS). Based on X-Ray diffraction analysis, NCA sample exhibited hexagonal-layered structure with high crystallinity. Based on Scherrer equation, the mean crystallite diameter of NCA sample is 40 nm. Scanning

electron microscope (SEM) showed micron-sized homogenous particles with smooth surface. The final composition of Ni, Co and Al metal were confirmed using XRF. The capacity of the battery was determined using galvanostic test method with voltage range of 2.7-4.25 V using graphite as the counter anode. The initial specific discharge capacity of NCA is 60 mAh/g while the capacity loss *per cycle is 1%*.

Keywords: Li-ion batteries, material, cathode, inorganic, electrochemistry

### PENDAHULUAN

Baterai Li-ion adalah media penyimpan energi dengan prinsip merubah energi listrik menjadi energi kimia dan sebaliknya melalui serangkaian reaksi elektrokimia. Keberadaan baterai Li-ion memberikan kemudahan dalam aktivitas manusia. Dengan baterai Li-ion, perangkat elektronik dapat dipakai secara nirkabel dan portabel. Selain itu, baterai Li-ion dapat diaplikasikan pada kendaraan listrik baik BEV maupun HEV [1].

Terdapat tiga komponen penting dalam baterai Li-ion yakni elektroda, separator dan elektrolit. Separator dan elektrolit secara berturut-turut berfungsi sebagai pemisah antara kutub-kutub sel dan media transfer ion lithium selama proses penggunaannya. Elektroda baterai Li-ion dikategorikan menjadi elektroda positif (katoda) dan elektroda negatif (anoda). Elektroda positif (katoda) berfungsi sebagai sumber ion Li sehingga material katoda menjadi faktor utama menentukan performa dari baterai [2].

LiCoO<sub>2</sub> adalah material katoda yang sering digunakan sejak akhir abad ke-20. Namun, material ini mengandung kobalt yang bersifat racun dan berbahaya serta memiliki harga yang mahal [3]. LiNiO<sub>2</sub> dapat dijadikan substituen dari LiCoO<sub>2</sub> karena Nikel lebih aman dan lebih murah dibandingkan kobalt. Namun, Nikel lebih sulit diproses, tidak stabil secara termal, dan siklus hidup baterainya lebih singkat [4], [5].

Substitusi logam parsial dengan logam lain dapat meningkatkan kemampuan dari LiNiO<sub>2</sub>. Logam yang ditambahkan biasanya berasal dari logam transisi seperti Ti [6], Fe [7] dan Mn [8]. Namun doping ganda atom Co dan Al dianggap optimal dalam mengatasi permasalahan dari LiNiO<sub>2</sub> dengan komposisi senyawa akhir material katoda LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>. Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (NCA) [1].

NCA telah berhasil disintesis dengan metode solid state [9], [10], pirolisis sembur [11] dan sol-gel [12]. Sintesis dengan metode solid state dianggap mudah, namun diperlukan pencampuran mekanik dan proses pemanasaan yang lama pada suhu pemanasan yang tinggi sehingga tidak menjanjikan jika diaplikasikan pada skala besar. Metode pirolisis sembur menghasilkan material dengan ukuran kecil dan homogen, namun ukuran kecil menyebabkan terpicunya reaksi samping antara NCA dengan elektrolit selama proses charge dan discharge. Metode sol-gel memiliki kendala yang sama seperti metode pirolisis yang mana hasil partikel berukuran nano sehingga siklus hidup baterai menjadi sangat singkat [13].

Metode ko-presipitasi dianggap metode yang paling menjanjikan karena membutuhkan bahan baku yang murah dengan hasil komposit yang homogen [14], [15]. Terdapat dua tahap pada metode kopresipitasi, tahap pertama dilakukan dengan melarutkan garam logam ternier Ni-Co-Al yang diendapkan dengan agen presipitasi sehingga terbentuk presipitat, tahap kedua dilakukan dengan mencampur presipitat dengan sumber litium secara *solid state* untuk pembentukan komposit yang dilanjutkan dengan tahap pemanasan. Metode ini dianggap terlalu panjang dan menghasilkan limbah cair yang berbahaya.



Gambar 1. Diagram Alir Proses Sintesis Material Katoda LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> dengan metode ko-presipitasi satu tahap.

Dalam studi ini, NCA disintesis dengan metode kopresipitasi satu tahap. LiOH diguna-kan sebagai presipitan sekaligus sumber litium sehingga proses sintesis menjadi lebih singkat dari pada metode kopresipitasi dua tahap. Selain itu, keberadaan ion NO3 akan men-dukung poses oksidasi selama pemanasan. Material yang dihasilkan dikarakterisasi dengan XRD, SEM dan XRF sedangkan uji performa elektrokimia dilakukan dengan menggunakan sel silinder tipe 18650 komersial. Metode ko-presipitasi 2 tahap digunakan sebagai pem-banding. Sintesis NCA dengan metode ko-presipitasi satu tahap belum pernah dilakukan oleh peneliti lain.

#### **METODE PENELITIAN**

#### 1. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah gelas beaker, *overhead stirrer*, kompor pemanas, termometer, oven, mortar dan alu, *furnace* dan ayakan 200 mesh. LiOH (Merck, Germany), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2.6</sub>H<sub>2</sub>O (Merck, Germany), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2.6</sub>H<sub>2</sub>O (Merck, Germany) dan Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3.9</sub>H<sub>2</sub>O (Merck, Germany) berturutturut digunakan sebagai bahan baku sumber Li, Ni, Co dan Al. hidroksida logam ternier Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>(OH)<sub>2</sub> (Gellon, China) digunakan sebagai pembanding metode ko-presipitasi 2 tahap.

## 2. Pembuatan LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> dengan metode ko-presipitasi satu tahap

Menimbang Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.-6H<sub>2</sub>O dan Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O dengan perbandingan mol 80:15:5 dan dilarutkan pada aquadest pada suhu 60°C hingga konsentrasi logam ternier 1 M. Setelah terlarut sempurna, 2M larutan LiOH dicampur dengan larutan sebelumnya dengan perbandingan mol Li/Ni+Co+AI = 1.05/1 selama 1 jam dengan kecepatan pengadukan 500 rpm. *Slurry* yang terbentuk dipanaskan pada suhu 120 °C hingga volume berkurang 50%. Padatan yang terbentuk dikeringkan dalam oven selama semalam. Endapan yang terbentuk dipanaskan dalam furnace pada suhu 700 °C selama 10 jam dengan atmosfer udara. Produk NCA yang terbentuk dihaluskan dan diberi nama NCA1T.

# 3. Pembuatan LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> dengan metode ko-presipitasi dua tahap

Sebagai data pembanding, Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>-Al<sub>0.05</sub>(OH)<sub>2</sub> yang disintesis secara ko-presipitasi (Gellon, China) dicampur secara mekanik mengunakan *ballmill* dengan LiOH. Perbandingan mol Li:NCAOH = 2.05:1. Komposit yang terbentuk dipanaskan dalam furnace pada suhu 700 °C selama 10 jam. Produk NCA yang terbentuk dihaluskan dan diberi nama NCA2T.

## 4. Uji karakteristik Sampel

Profil konsentrasi ion bebas Ni-Co-Al diuji menggunakan spektroskopi serapan atom. Struktur kristal dari sampel diuji dengan alat X-Ray diffractometer (XRD) (Bruker, Germany) pada sudut 2θ 10°-80° dengan sinar CuKα panjang gelombang 1.56 Á. Diameter kristalit dihitung dengan persamaan debye-scherrer. Bentuk dan morfologi dari sampel diuji dengan mikroskop elektron (*Scaning Electron Microscope*) (Bruker, Germany). Komposisi final logam Ni-Co-Al dianalisis dengan XRF (X-Ray Fluoresence).

#### 5. Uji Performa Elektrokimia

Uji performa elektrokimia sampel NCA dilakukan dengan metode *galvanostic*. Cam-

puran material NCA:AB:PVDF perbandingan massa 8:1:1 dikomposit menggunakan ballmill kemudian ditambah dengan nmethyl-2-pirrolidone (NMP) hingga membentuk slurry. Slurry katoda dilapiskan diatas aluminium foil dengan metode doctor blade dan dikeringkan dalam oven dengan suhu 120 °C. Lapisan katoda dipotong, dipress dan digulung menjadi silinder bersama dengan PP sebagai separator dan anoda MCMB yang disediakan oleh unit produksi baterai Li-ion UNS. Pengisian elektrolit LiPF6 dilakukan didalam glove-box yang dialiri gas argon (kandungan air < 0.1ppm). Baterai diaging selama satu hari sebelum diuji. Pengujian baterai dilakukan dengan alat eight channel battery tester (Neware, China) dengan arus 1/20 C (1C=200 mAh/g) pada tegangan 2.7-4.25 V.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi pembentukan material NCA mulai dari bahan baku menjadi produk dapat dilihat pada persamaan 1-5. Bahan baku nikel nitrat, kobalt nitrat dan aluminium nitrat yang sudah dilarutkan dengan aquadest direaksikan dengan larutan LiOH. Keberadaan ion hidroksida menurunkan kelarutan dan kestabilan ion logam Ni-Co dan Al. Konversi ion logam Ni-Co dan Al setelah 30 menit dan 60 menit proses kopresipitasi dapat dilihat pada Gambar 2.

| $2.05 \text{LiOH}_{(aq)} + \text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{NO}_3)_{2.05(aq)} \Rightarrow \text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05(s)} + 2.05 \text{LiNO}_{3(aq)}$   | (1) |
|---|-----|
| $Ni_{0.8}Co_{0.15}AI_{0.05}(OH)_{2.05(s)} + LiNO_{3(aq)} \rightarrow 2.05LiNO_{3}(Ni_{0.8}Co_{0.15}AI_{0.05}(OH)_{2.05})_{(s)}$   | (2) |
| $2.05 \text{Li} \text{NO}_3(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05})_{(s)} \Rightarrow  \text{Li}_{2.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2(s)} + 2.05\text{NO}_{2(g)} + 2.05\text{H}_2\text{O}_{(g)}$   | (3) |
| $Li_{2.05}Ni_{0.8}Co_{0.15}AI_{0.05}O_{2(s)} + xH_{2}O_{(g)} + yCO_{2(g)} \twoheadrightarrow xLiOH_{(s)}yLi_{2}CO_{3}-Li_{2.05-x-2y}Ni_{0.8}Co_{0.15}AI_{0.05}O_{2(s)}$   | (4) |
| xLiOH <sub>(s)</sub> yLi <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - Li <sub>2.05-x-2y</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2(s)</sub> → xLiOH <sub>(aq)</sub> +yLi <sub>2</sub> CO <sub>3(aq)</sub> + Li <sub>2.05-x-2y</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2(s)</sub> | (5) |



Gambar 2. Konversi ion logam Ni-Co-Al selama Proses Kopresipitasi

Pada akhir reaksi, konversi Ni2+, Co2+, dan Al<sup>3+</sup> masing-masing adalah 99%, 98% dan 96% proses reaksi yang diperlama bertujuan untuk pembentukan nukleus atau inti kristal hingga pada akhirnya partikel NCA akan seragam [16], [17]. Proses evaporasi cairan (persamaan 2) bertujuan untuk mengkristalkan LiNO3 pada permukaan padatan hidroksida NCA secara merata. Supaya air dapat dipisahkan secara sempurna, cairan yang masih basah dikeringkan dalam oven semalaman sehingga selama padatan hidroksida ternier logam yang terlapisi LiNO3 terbentuk. Padatan yang terbentuk dipanaskan dalam muffle furnace selama 10 jam pada suhu 700°C. Padatan yang terbentuk mengandung ekses Li yang mudah bereaksi dengan uap air dan CO2 membentuk LiOH dan LI<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Untuk membuang kandungan LiOH dan Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, padatan dicuci dengan etanol [18].

Untuk menentukan karakteristik struktural dari padatan NCA1T dan NCA2T, sampel dianalisis dengan difraktometri sinar X. Pola difraksi sampel NCA1T dan NCA2T ditampilkan pada Gambar 3. Berdasarkan pola difraksinya, kedua sampel memiliki struktur heksagonal berlapis mirip dengan struktur α-NaFeO<sub>2</sub> dan semua puncak terindeks dengan kartu JCPDS 87-1562 yang menandakan material NCA berhasil terbentuk [1].



Gambar 3. Pola difraksi sinar X sampel NCA1T dan sampel NCA2T

Parameter kisi, diameter kristalit dan parameter intensitas difraksi dapat dicantumkan pada Tabel 1. Parameter kisi diperoleh dengan regresi linier. Diameter kristalit dihitung dengan persamaan debye-scherer pada persamaan 6. Parameter rasio (I) dtinjau pada puncak (003) dan (104). Nilai rasio puncak intensitas (003)/(104) yang tinggi mengindikasi rendahnya kandungan Ni<sup>2+</sup> pada sampel. Keberadaan Ni<sup>2+</sup> menyebabkan tertukarnya posisi Li dengan Ni<sup>2+</sup> sehingga posisi atom yang salah dapat menurunkan kemampuan berpindah ion litium dan menurunkan kapasitas dari baterai. Sampel NCA1T memiliki rasio intensitas lebih besar dibandingkan NCA2T. Keberadaan komponen NO3<sup>-</sup> membantu proses oksidasi dari Ni<sup>2+</sup> menjadi Ni<sup>3+</sup> sehingga fenomena pertukaran Li dan Ni dapat dihambat.

| Parameter | а    | С     | c/a  | I(003)/I(104) | Diameter<br>kristalit (d) | R<br>(I006/(I101+I012)) |  |
|-----------|------|-------|------|---------------|---------------------------|-------------------------|--|
| NCA1T     | 2.84 | 14.16 | 4.98 | 1.5           | 40 nm                     | 0.30                    |  |
| NCA2T     | 2.86 | 14.09 | 4.92 | 0.8           | 34 nm                     | 0.63                    |  |

Tabel 1. Parameter kisi dan struktrur sampel material NCA

Sampel NCA2T memiliki rasio intensitas yang kecil karena proses oksidasi atom Ni sulit tercapai pada kondisi atmosfer udara sehingga kandungan Ni<sup>2+</sup> dalam sampel masih tinggi [19]–[22]. Diameter kristalit (d) NCA1T dan NCA2T dihitung dari puncak tertinggi dengan metode debye-scherer masing-masing adalah 40 nm dan 34 nm. Diameter kristalit yang besar mengindikasi tingginya kekristalan dari material yang berpengaruh terhadap ketahanan struktur material selama proses *charge* dan *discharge* [23]. Parameter R dievaluasi untuk mendeteksi tingkat keteraturan dari struktur atom pada material. Semakin kecil nilai R, maka semakin teratur struktur atomnya [24].



Gambar 4. Hasil Pindaian Elektron (SEM) sampel (A)NCA1T pada perbesaran 3000x, (B)NCA2T pada perbesaran 3000x, (C) sampel NCA1T pada perbesaran 5000x, dan (D) NCA2T pada perbesaran 5000x.

Morfologi partikel yang dihasilkan dari proses sintesis dievaluasi dengan mikroskop elektron atau *scanning electron microscope*. Gambar 4 menampilkan hasil pindaian mikroskop elektron sampel NCA1T dan NCA2T pada perbesaran 3000x dan 5000x.

Padatan partikel NCA1T memiliki bentuk poligonal dengan diameter rata-rata 31,23 µm sedangkan NCA2T memiliki bentuk semispheris atau lonjong dengan diameter 37,23 µm. Besarnya diameter pada sampel NCA1T disebabkan terjadinya aglomerasi partikelpartikel dengan ukuran lebih kecil selama proses pemanasan dan evaporasi cairan. Apabila dilihat pada perbesaran 5000x, dapat disimpulkan semua partikel terdiri dari partkel-partikel kecil dengan ukuran submikron. Selama proses presipitasi, partikelpartikel kecil (partikel primer) akan cenderung berkumpul menjadi partikel sekunder yang lebih besar. Pada kasus ini, terlihat bahwa sampel NCA1T memiliki kepadatan yang lebih besar dibandingkan sampel NCA2T. Berdasarkan uji kerapatan mampat (tapped density) densitas NCA1T dan NCA2T secara berturut-turut adalah 1,77 g/cm<sup>3</sup> dan 1,6 g/cm<sup>3</sup>. Kepadatan yang besar menguntungkan dalam merancang baterai dengan performa tinggi [25], [26].

Komposisi logam Ni, Co dan Al menentukan performa elektrokimia baterai. Semakin besar nilai Ni, maka kapasitas akan naik namun tidak stabil. Semakin besar kandungan Co, maka kapasitas akan lebih rendah namun memiliki performa yang stabil dengan umur pakai yang lebih panjang. Kandungan Al tidak berpengaruh terhadap kapasitas, namun keberadaannya meningkatkan stabilitas termal dari baterai. Hasil uji XRF sampel NCA1T dan NCA2T dapat dilihat pada Tabel 2. Nilai komposisi Ni, Co dan Al pada tiap sampel sedikit berbeda dari mol yang diinginkan. Perbedaan komposisi disebabkan karena distribusi atom yang kurang homogen. Pada atom Al, diprediksi terdapatnya error pada Al disebabkan karena kecenderungan Al membentuk ion aluminat pada saat proses ko-presipitasi, dengan demikian ion Al cenderung lebih sulit terdisribusi secara merata pada padatan sampel [27], [28]. Walaupun demikian, error nilai komposisi dapat diabaikan.

Tabel 2. Komposisi molar logam Ni, Co, dan Al pada sampel

|       | %Ni | %Co | %AI |
|-------|-----|-----|-----|
| NCA1T | 83  | 14  | 3   |
| NCA2T | 81  | 15  | 3.5 |

Performa elektrokimia baterai diuji dengan metode galvanostat pada baterai tipe silinder 18650 (diameter 18 mm, tinggi 65 mm). Susunan dalam baterai meliputi katoda (sampel NCA), separator berbahan polipropilena dan anoda grafit. Secara reaksi elektrokimia, proses charging dalam baterai adala proses berpindahnya ion Li yang tersisip dalam material katoda melalui elektrolit menuju anoda seperti yang tercantum pada persamaan (6), (7), (8). Proses charging sama seperti proses elektrolisis dimana energi listrik dikonversi menjadi energi kimia atau potensial. Pada proses discharging, ion Li berpindah dari anoda yang telah terlitiasi menuju ke katoda sekaligus melepas elektron. Proses ini sama seperti proses pada sel galvani pada baterai primer dimana energi kimia atau potensial dikonversi menjadi energi listrik seperti yang tercantum pada persamaan (9), (10), dan (11). Reaksi keseluruhan pada satu siklus baterai dapat dilihat pada persamaan (12) [29].

#### Charging :

| $LiNi_{0.8}Co_{0.15}AI_{0.05}O_2 \rightarrow xLi^+ + Li_{1-x}Ni_{0.8}Co_{0.15}AI_{0.05}O_2 + xe^-$ | (6) |
|--|-----|
| $\underline{xLi^{+} + xe^{-} + 6C \twoheadrightarrow LixC_{6}} +$                                  | (7) |
| $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2 + 6C \rightarrow Li_{1-x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2 + Li_xC_6$ | (8) |

#### Discharging :

| xLi <sup>+</sup> + Li <sub>1-x</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> + xe <sup>-</sup> → LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | 2 | (9)  |
|--|---|------|
| $\underline{\text{LixC}_6} \rightarrow \text{xLi}^+ + \text{xe}^- + 6\text{C}$   | + | (10) |

$$LiN_{i0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2 + 6C \rightarrow Li_{1-x}N_{i0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2 + Li_xC_6$$
(11)

<u>Reaksi Keseluruhan</u> : LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> + 6C charging

 $Li_{1-x}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2 + Li_xC_6$  (12)

Kurva *charge-discharge* sampel NCA1T dan NCA2T disajikan pada Gambar 5. Proses charging dianggap selesai ketika tegangan mencapai 4.25 V sedangkan proses *discharging* dianggap selesai ketika tegangan 2.7 V. Berdasarkan Gambar 5, kenaikan tegangan cenderung stabil setelah tegangan melampaui 3.4 V. Kenaikan atau penurunan yang stabil menunjukan bahwa proses perpindahan ion Li sedang berlangsung.



Gambar 5. Kurva *charge-discharge* performa sampel NCA1T dan NCA2T.

Secara keseluruhan, kapasitas *disharge* spesifik sampel NCA1T dan NCA2T masing-

masing adalah 60 mAh/g dan 43 mAh/g pada arus 10 mA/g. Kapasitas sampel NCA1T lebih tinggi dibandingkan dengan NCA2T sesuai dengan karakteristik yang telah dijabarkan sebelumnya. Struktur NCA yang baik mempermudah proses perpindah-an ion litium. Kapasitas yang buruk dapat disebabkan oleh struktur yang buruk, adanya reaksi bersifat parasitik samping yang dan kesalahan dalam fabrikasi. Berdasarkan karakterisasi sebelumnya, kapasitas baterai yang kecil juga dapat disebabkan oleh morfologi partikel. Partikel dengan ukuran besar menghambat proses transfer ion litium [30].

Kestabilan performa diuji dengan uji siklus. Gambar 6 menampilkan performa siklus sampel NCA1T dan NCA2T yang diuji pada kondisi ruangan dengan rapat arus 10 mA/g . Setelah 15 siklus, kapasitas NCA1T masih memiliki kapasitas sebesar 51 mAh/g sedangkan kapasitas NCA2T memiliki kapasitas 30,75 mAh/g. Dapat disimpulkan bahwa retensi kapasitas NCA1T dan NCA2T masing-masing adalah 85% dan 71,5% setelah 15 siklus. *Drop* kapasitas dari sampel NCA1T dan NCA2T masing-masing 1% per siklus dan 1.9% per siklus. Hal ini konsisten dengan hasil analisis XRD yang disajikan pada Tabel 1. Nilai I(003)/I(104) yang tinggi pada sampel NCA1T membuktikan bahwa selama proses sintering, oksidasi logam transisi Ni dari Ni<sup>2+</sup> menjadi Ni<sup>3+</sup> berlangsung lebih mudah dengan bantuan oksidan ion nitrat yang terdekomposisi selama proses pemanasan. Dengan demikian, struktur material NCA lebih baik. Menurut Purwanto, dkk., struktur NCA yang baik dapat meningkatkan koefisien difusi ion Li sehingga memberikan kapasitas retensi yang lebih besar [1], [31].



Gambar 6. Performa siklus sampel NCA1T dan NCA2T

### KESIMPULAN

Material katoda kaya kandungan nikel LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> atau litium nikel kobal aluminium oksida berhasil disintesis dengan metode ko-presipitasi satu tahap (NCA1T) dan dua tahap (NCA2T). Berdasarkan hasil analisis XRD, kedua sampel bersifat kristalin dengan struktur lapis heksagonal yang terindeks baik dengan referensi kartu JCPDS. Morfologi partikel sampel berbeda antar satu dengan yang lain. Berdasarkan hasil XRF, komposisi logam Ni-Co dan Al mendekati target komposisi yang diinginkan. Sampel NCA1T memiliki performa kapasitas dan siklus lebih baik dibandingkan sampel NCA2T. Dengan demikian, metode ko-presipitasi satu tahap menjadi alternatif metode pembuatan material katoda yang menjanjikan. Penelitian lanjutan mengenai mekanisme pembentukan partikel selama proses kopresipitasi diperlukan untuk kedepannya.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Pengelola Dana Pendidikan (LPDP) atas bantuan pendanaan riset melalui skim RISET INOVATIF PRODUKTIF (RISPRO) INVITASI (nomor kontrak PRJ-31/LPDP/2018).

#### **DAFTAR RUJUKAN**

- A. Purwanto, C. S. Yudha, U. Ubaidillah, H. Widiyandari, & T. Ogi, "NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts," *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 12, p. 122001, 2018.
- [2] E. M. Erickson, F. Schipper, T. R. Penki, J. Y. Shin, C. Erk, F. F. Chesneau, B. Markovsky, & D. Aurbach, "Review-Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 1, pp. A6341–A6348, 2017.
- [3] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, & G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [4] P. Kalyani & N. Kalaiselvi, "Various aspects of LiNiO2 chemistry: A review," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 6, no. 6, pp. 689–703, 2005.

- [5] J. Duan, C. Wu, Y. Cao, K. Du, Z. Peng, & G. Hu, "Enhanced electrochemical performance and thermal stability of LiNi0.80Co0.15Al0.05O2 via nano-sized LiMnPO4 coating," *Electrochim. Acta*, vol. 221, pp. 14–22, 2016.
- [6] V. Subramanian & G. T. K. Fey, "Preparation and characterization of LiNi0.7Co0.2Ti0.05M0.05O2 (M=Mg, Al and Zn) systems as cathode materials for lithium batteries," *Solid State Ionics*, vol. 148, no. 3–4, pp. 351–358, 2002.
- [7] C. Kim, T.-J. Park, S.-G. Min, S.-B. Yang, & J.-T. Son, "Effects of iron doping at 55 °C on LiNi0.85Co0.-10Al0.05O2," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 65, no. 2, pp. 243–247, 2014.
- [8] D. Y. Wan, Z. Y. Fan, Y. X. Dong, E. Baasanjav, H.-B. Jun, B. Jin, E. M. Jin, & S. M. Jeong., "Effect of Metal (Mn, Ti) Doping on NCA Cathode Materials for Lithium Ion Batteries," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2018, pp. 1-9, 2018.
- [9] S. Xia, Y. Zhang, P. Dong, & Y. Zhang, "Synthesis cathode material LiNi 0.80 Co 0.15 Al 0.05 O 2 with two step solidstate method under air stream," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 1, p. 10401, 2014.
- [10] Z. Qiu, Y. Zhang, D. Wang, & S. Xia, "A ternary oxide precursor with trigonal structure for synthesis," *Solid State Electrochem*, 2017.
- [11] S. H. Ju, H. C. Jang, & Y. C. Kang, "Aldoped Ni-rich cathode powders prepared from the precursor powders with fine size and spherical shape," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 25, pp. 7286–7292, 2007.
- [12] P. PengDong, S. Xia, Y. Zhang, Y. Zhang, Z. Qiu, & Y. Yao, "Influence of Complexing Agents on the Structure and Electrochemical Properties of LiNi0.80Co0.15Al0.05O2 Cathode Synthesized by Sol-Gel Method: a Comparative Study," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, pp. 561–575, 2017.
- [13] K. Kleiner, D. Dixon, P. Jakes, J. Melke, M. Yavuz, C. Roth, K. Nikolowski, V. Liebau, & H. Ehrenberg, "Fatigue of LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 in commercial

Li ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 273, pp. 70–82, 2015.

- [14] W. Liu, G. Hu, D, Z. Peng, Y. Cao, & Q. Liu, "Synthesis and characterization of LiCoO2-coated LiNi0.8Co0.15Al0.-05O2 cathode materials," *Mater. Lett.*, vol. 83, pp. 11–13, 2012.
- [15] H. Xie, G. Hu, K. Du, Z. Peng, & Y. Cao, "An improved continuous coprecipitation method to synthesize LiNi0.80Co0.15Al0.05O2 cathode material," *J. Alloys Compd.*, vol. 666, pp. 84– 87, 2016.
- [16] J. Seo & J. Lee, "Fast growth of the precursor particles of Li(Ni0.8Co0.-16Al0.04)O2 via a carbonate co-precipitation route and its electrochemical performance," *J. Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 703–709, 2017.
- [17] J. Seo & J. Lee, "carbonate coprecipitation route and its electrochemical performance," *J. Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 703–709, 2017.
- [18] L. Jian, C. Bao-Rong, & Z. Hong-Ming, "Effects of Washing and Heattreatment on Structure and Electrochemical Charge/Discharge Property for LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 Powder," *J. Inorg. Mater.*, vol. 31, no. 7, p. 773, 2016.
- [19] K. D. . Ekawati, A. P. Sholikah, C. S. Yudha, H. Widiyandari, & A. Purwanto, "Comparative Study of NCA Cathode Material Synthesis Methods towards Their Structure Charac-teristics," 2018 5th Int. Conf. Electr. Veh. Technol., pp. 57–61, 2018.
- [20] I. P. Lestari, C. S. Yudha, A. R. Nurohmah, H. Widiyandari, M. N. Ikhsanudin, & A. Purwanto, "Synthesis And Characterization Of Precipitation Method With Green Chelating Agents," 2018 5th Int. Conf. Electr. Veh. Technol., pp. 53–56, 2018.
- [21] S. U. Muzayanha, C. S. Yudha, L. M. Hasanah, A. Nur, & A. Purwanto, "Effect of Heating on the Pretreatment Process for Recycling Li-Ion Battery Cathode," *J. Kim. dan Pendidik. Kim.*, vol. 4, no. 2, pp. 105–114, 2019.

- [22] W. M. Liu, G. R. Hu, Z. D. Peng, K. Du, Y. B. Cao, & Q. Liu, "Synthesis of spherical LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 cathode materials for lithium-ion batteries by a co-oxidation-controlled crystallization method," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 22, no. 9, pp. 1099–1102, 2011.
- [23] M. Pharr, K. Zhao, X. Wang, Z. Suo, & J. J. Vlassak, "Kinetics of Initial Lithiation of Crystalline Silicon Electrodes of Lithium-Ion Batteries," 2012.
- [24] Z. Qiu, Y. Zhang, S. Xia, & Y. Yao, "A facile method for synthesis of LiNi 0 .8Co0.15Al0.05O2 cathode material," *Solid State Ionics*, vol. 307, no. April, pp. 73–78, 2017.
- [25] Y. Kim & D. Kim, "Synthesis of High-Density Nickel Cobalt Aluminum Hydroxide by Continuous Coprecipitation Method," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 4, pp. 586–589, 2012.
- [26] F. Lin, D. Nordlund, Y. Li, M. K. Quan, L. Cheng, T.-C. Weng, Y. Liu, H. L. Xin & M. M. Doeff, "Metal segregation in hierarchically structured cathode materials for high-energy lithium batteries," *Nat. Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 1–8, 2016.

- [27] K. He, Z. Ruan, X. Teng, & Y. Zhu, "Facile synthesis and electrochemical properties of spherical LiNi0.85-x-Co0.15AlxO2with sodium aluminate via co-precipitation," *Mater. Res. Bull.*, vol. 90, pp. 131–137, 2017.
- [28] H. Z. Zhang, C. Liu, D. W. Song, L. Q. Zhang & L. J. Bie, "A new synthesis strategy towards enhancing the structure and cycle stabilities of the LiNi<sub>0.80</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> cathode material," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 2, pp. 835–841, 2017.
- [29] J. M. Tarascon & M. Armand, "Issues and challenges facing re-chargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 359–367, 2001.
- [30] I. Hwang, C. W. Lee, J. C. Kim, & S. Yoon, "Particle size effect of Ni-rich cathode materials on lithium ion battery performance," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 1, pp. 73–78, 2012.
- [31] S. U. Muzayanha, C. S. Yudha, A. Nur, H. Widiyandari, H. Haerudin, H. Nilasary, F. Fathoni, & A. Purwanto, "A Fast Metals Recovery Method for the Synthesis of Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide Material from Cathode Waste," *Metals (Basel).*, vol. 9, no. 615, 2019.