

Chapter 3

Baterai Li-ion: Material, Preparasi dan Teknik Pembuatannya

Oleh : Soraya, Luthfi, Cornelius

Pendahuluan

Baterai *Lithium Ion* merupakan salah satu jenis baterai sumber arus sekunder yang dapat diisi ulang. Baterai ini memiliki kelebihan dibandingkan baterai sekunder jenis lain, yaitu memiliki stabilitas penyimpanan energi yang sangat baik, energi densitas tinggi, tidak ada memori efek dan berat yang relatif lebih ringan dibandingkan dengan baterai jenis lain. Sehingga dengan berat yang sama energi yang dihasilkan baterai lithium dua kali lipat dari baterai jenis lain [1].

Bagian-bagian utama baterai Li-ion yaitu katoda (elektroda positif), anoda (elektroda negative), separator dan elektrolit. Baterai Li-ion yang beredar dipasaran dapat dikategorikan berdasarkan jenis material elektrodanya terutama pada material katoda. Walaupun litium menjadi nama utama, kandungan litium dalam suatu baterai relatif kecil dibandingkan komponen lain sehingga material katodanya sering dijadikan sebagai rujukan dari jenis baterai. Material katoda dalam baterai Li-ion berfungsi sebagai penyedia tempat bagi Li^+ sehingga struktur material katoda yang terlitiasi (mengandung Li) menjadi salah satu bagian baterai yang sangat menentukan karakteristik dari performa baterai. Berdasarkan susunan atomnya, material katoda baterai li-ion dibagi menjadi dua jenis yaitu litium metal (transisi) oksida dan polianion (anion multi atom) namun berdasarkan strukturnya, material katoda baterai dapat kategorikan menjadi empat yaitu material berstruktur lapis, *spinel*, *olivine* dan *tavorite*. Material dengan struktur *tavorite* masih dalam pengembangan sehingga tidak dibahas secara mendalam pada segmen ini.

Katoda

1. Material Struktur Lapis

- **LiCoO_2 (litium kobalt oksida/LCO)**

Litium kobalt oksida atau LCO adalah material katoda baterai Li-ion pertama yang paling berhasil dikomersilkan. Berdasarkan strukturnya, atom kobalt dan litium menempati region oktahedral membentuk suatu struktur lapis heksagonal. Secara teori, kapasitas dan tegangan kerja LCO relatif tinggi. Selain kapasitasnya yang tinggi, material ini memiliki densitas volumetrik yang rendah, laju *self-discharge* yang rendah dan siklus hidup yang lama, maka dari itu sampai saat ini material LCO masih banyak digunakan. Namun dengan semakin besarnya jumlah permintaan pasar terhadap baterai li-ion, penggunaan LCO sebagai material katoda mulai dikurangi. Sebab, komponen kobalt yang mendominasi material tersebut

memiliki harga yang mahal dan sering terbentur dengan masalah atau krisis geologis dan politik. Kobalt juga dianggap sebagai komponen yang sangat beracun. Dari segi elektrokimianya, maksimum fraksi litium yang dipindahkan dalam proses *charge-discharge* adalah 0.5 dari litium total sebagai upaya mencegah over delitiasi LCO yang menurunkan aspek keamanan dari baterai, hal ini menyebabkan kapasitas spesifik dari LCO hanya mencapai 50% dari kapasitas teoritis[2,3].

- **LiNiO₂ (litium nikel oksida/LNO)**

Material dengan basis komponen nikel seperti litium nikel oksida (LNO) menjadi primadona dalam pengembangan material katoda untuk baterai *l-ion* karena sifatnya yang lebih aman dan murah serta memiliki kapasitas yang lebih besar daripada LCO. Namun, sintesis material katoda dengan kandungan Ni yang tinggi sangat sulit ditentukan. Proses oksidasi Ni membutuhkan kondisi yang ekstrim (suhu tinggi dan kondisi atmosfer oksidatif) sehingga litium akan menguap menjadi Li₂O. Selain itu, selama proses sintesis dan pemakaian, reduksi Ni menjadi Ni divalen (Ni²⁺) menyebabkan terjadinya fenomena pertukaran kation (*cation mixing*) antara logam Li dengan Ni sehingga terjadi penurunan kapasitas secara cepat akibat efek blokade proses transfer Li oleh komponen Ni²⁺. Pada proses delitiasi yang lebih dalam, Ni teroksidasi menjadi Ni⁴⁺ yang bersifat sangat reaktif terhadap elektrolit, akibatnya reaksi samping akan terjadi menyebabkan penurunan performa yang semakin parah serta peningkatan masalah keamanan sebagai hasil dari terbentuknya gas O₂ pada saat proses *charging* dilakukan hingga pada tegangan yang tinggi.[4,5] Berbagai upaya dilakukan untuk mengatasi kelemahan-kelemahan dari LNO salah satunya dengan menambahkan logam lain melalui proses *doping* dan *coating*. Sebagai contoh, *doping* LNO dengan logam magnesium menyebabkan kenaikan kapasitas spesifik serta sifat termal yang lebih baik. Walaupun demikian, *doping* LNO dengan kobalt dianggap solusi yang paling tepat dalam mengatasi tantangan yang ada[6].

- **LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (litium nikel kobalt aluminium oksida/NCA)**

NCA adalah bentuk ko-doping LNO dengan logam kobalt dan aluminium. Berdasarkan studi yang telah dilakukan, penambahan logam kobalt dan aluminium masing-masing berkontribusi terhadap kestabilan elektrokimia dan peningkatan sifat termal dan elektrokimia dari material LNO. Kemampuan daya yang baik diimbangi dengan kapasitas yang tinggi menjadikan material ini sebagai teknologi pilihan dalam pengembangan *energy storage* untuk aplikasi daya tinggi seperti mobil listrik hibrid (*hybrid electric vehicles/HEV*) dan satelit luar angkasa. Pada saat *charging*, nikel akan teroksidasi terlebih dahulu menjadi Ni⁴⁺ diikuti dengan oksidasi kobalt menjadi Co⁴⁺ sedangkan aluminium (Al³⁺) tetap tidak aktif secara

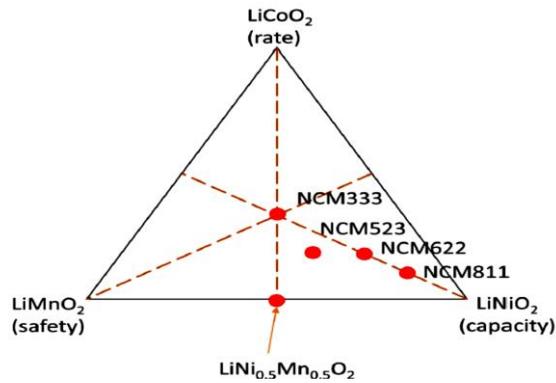
elektrokimia. Dibandingkan dengan LiNiO_2 , NCA memiliki titik eksotermis dengan evolusi gas O_2 jauh lebih tinggi (LNO = $200\text{ }^\circ\text{C}$; NCA= $310\text{ }^\circ\text{C}$) sehingga tidak dapat dipungkiri bahwa NCA memiliki sifat stabil secara termal[7,8].

Walaupun menjanjikan, NCA memiliki beberapa kelemahan diantaranya : terjadi penurunan kapasitas pada saat dioperasikan pada suhu diatas $55\text{ }^\circ\text{C}$ akibat pertumbuhan lapisan SEI (*solid electrolyte interface*) atau antarmuka elektrolit padat serta kerusakan partikel sekunder menjadi partikel primer sehingga luas permukaan menjadi besar dan reaksi samping dengan elektrolit terpicu; Nikel sebagai komponen utama dalam NCA dikategorikan sebagai bahan yang tidak melimpah dan mahal, walaupun dibandingkan dengan kobalt[9].

- **$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (litium nikel mangan kobalt oksida/NMC)**

NMC memiliki kapasitas yang jauh lebih besar daripada LiCoO_2 walaupun dengan tegangan operasi yang sama. Berdasarkan aspek ekonomi, NMC memiliki harga yang lebih murah dibanding LiCoO_2 karena jumlah kobalt yang berkurang akibat substitusi. Sampai saat ini, material NMC telah digunakan pada berbagai teknologi salah satunya pada Tesla Powerwall. Kapasitas spesifik tertinggi dapat tercapai hingga 234 mAh/g dengan memodifikasi morfologi NMC dengan partikel bersifat makropori. Berdasarkan trend global dalam penggunaan baterai Li-ion, diperkirakan, NMC memiliki *market share* terbesar pada tahun 2025. Hal ini membuktikan bahwa NMC adalah material katoda yang memiliki performa yang baik dan dapat digunakan untuk berbagai aplikasi elektronik mulai.

NMC dengan berbagai komposisi logam transisi telah dikembangkan. Komposisi dari logam transisi disertakan dalam nama NMC. Sebagai contoh, NMC111 memiliki makna bahwa komposisi mol dari logam Ni-Mn-Co memiliki perbandingan 1:1:1 atau bisa dijabarkan sebagai $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$. Beberapa material NMC yang sudah dikembangkan antara lain NMC111, NMC442, NMC532, NMC622 dan NMC811. Berdasarkan angka-angka tersebut, diketahui bahwa jumlah Nikel diharapkan semakin bertambah, sedangkan jumlah kobalt diharapkan semakin berkurang. Untuk pemahaman terhadap efek dari komposisi nikel, diagram ternier komposisi Ni, Co dan Mn disusun dan dapat dilihat pada gambar 5[10].



Gambar 3.1 Diagram Fase Sistem Ternier Li-(Ni/Co/Mn)O₂ dengan berbagai komposisi NMC[10]

Tingginya jumlah kobalt berkontribusi terhadap kemampuan dalam menerima dan mengeluarkan arus dari suatu baterai, jumlah mangan (Mn) berkontribusi dalam meningkatkan aspek keamanan dari baterai sedangkan jumlah nikel (Ni) berkontribusi pada tingginya kapasitas dari suatu baterai. Dengan berkurangnya kandungan kobalt, maka harga produksi material NMC akan lebih murah. Oleh karena itu, untuk aplikasi mobil listrik yang membutuhkan media penyimpan energi yang murah namun dengan kapasitas tinggi, NMC dengan kandungan Ni yang tinggi lebih diinginkan. Walaupun demikian, beberapa dampak yang bisa timbul dari tingginya jumlah Ni antara lain sebagai berikut:

- i. Pada akhir *charging*, Ni⁴⁺ yang sangat reaktif akan terbentuk dan dominan pada elektroda positifnya. Dengan demikian, Nikel akan mudah bereaksi dengan elektrolit sehingga jumlah material aktif berkurang dan terbentuk gas dalam proses reaksinya. Dampaknya, kapasitas baterai akan menurun dengan cepat serta baterai menjadi lebih tidak aman.
- ii. Tingginya kandungan Ni menyebabkan fenomena *cation mixing* terjadi.
- iii. Penggunaan NMC dengan kandungan Ni yang tinggi secara terus menerus menyebabkan pecahnya partikel sekunder dari material tersebut sehingga luas permukaan aktif dari partikel akan menjadi besar. Pertambahan luas permukaan aktif dari partikel memicu terjadinya reaksi-reaksi samping yang tidak diinginkan.

2. Material Struktur Olivine

- **LiFePO₄ (litium besi fosfat/LFP)**

Pada tahun 1990-an, Goodenough, orang yang berhasil mengembangkan material LCO, mempublikasikan karya ilmiah mengenai golongan material katoda baru yaitu fosfo-olivine dengan struktur

ortorombik. LiFePO_4 (LFP) sebagai salah satu jenis material fosfo-olivine mengalami proses oksidasi dan reduksi pada tegangan konstan 3,45 V dengan kapasitas spesifik 170 mAh/g. Proses litiasi dan delitiasi yang konstan disebabkan oleh keberadaan reaksi dua fase yakni antara LiFePO_4 dengan FePO_4 . Reaksi delitiasi yang berlangsung adalah sebagai berikut :



Pada mulanya, LFP dianggap memiliki performa elektrokimia yang buruk karena konduktivitasnya yang rendah. Namun, dengan penambahan *coating* pada partikel LFP, konduktivitas material meningkat secara signifikan sehingga performa elektrokimianya juga meningkat. Penambahan karbon secara *in-situ* selain memberikan efek *coating* pada materialnya, juga menahan proses oksidasi Fe menjadi Fe^{3+} (sifat sumber karbon yang reduktif) dan dapat mencegah pertumbuhan ukuran partikel sehingga transfer ion Li lebih cepat. Dari segi ekonomi, penambahan karbon menyebabkan lebih luasnya pilihan sumber material besi (besi II dan besi III) sehingga dapat dipilih suatu sumber besi yang paling murah dengan ketersediaan yang melimpah. Efek samping dari penambahan karbon adalah berkurangnya densitas gravimetrik material LFP sehingga suatu optimasi diperlukan untuk menjadikan LFP sebagai material katoda dengan densitas energi yang tinggi.

LFP/C atau LFP dengan *coating* karbon dianggap sebagai material katoda yang murah dibandingkan material katoda berbasis Ni dan Co. Selama proses *charging*, pada fraksi litiasi mendekati 1, tidak ada oksigen yang terbentuk seperti yang terjadi pada LCO, NCA dan NMC sehingga sangat aman untuk digunakan. Pada kondisi terdelitiasi total, besi tidak mudah bereaksi dengan elektrolit sehingga umur siklusnya relatif lama. Walaupun demikian, yang menghambat pengaplikasian LFP secara luas adalah tegangan operasinya yang rendah serta kapasitasnya yang relatif lebih rendah jika dibandingkan dengan NMC dan NCA[11,12].

- **LiMnPO_4 (litium mangan fosfat/LFP)**

Sebagai upaya dalam mengatasi tegangan operasi LFP yang rendah, dilakukan proses substitusi logam Fe dengan logam Mn yang lebih murah namun memiliki tegangan yang lebih tinggi. LiMnPO_4 atau LMP memiliki densitas energi dan daya yang lebih tinggi 15% dibandingkan LFP karena tegangan operasinya yang lebih tinggi (3.8 V). Namun, beberapa kelemahan yang dimiliki material LMP menyebabkan proses komersialisasi material terhalangi seperti densitas volumetrik dari LMP relatif lebih rendah, tidak stabil secara termal dan mengalami dekomposisi ireversibel[13].

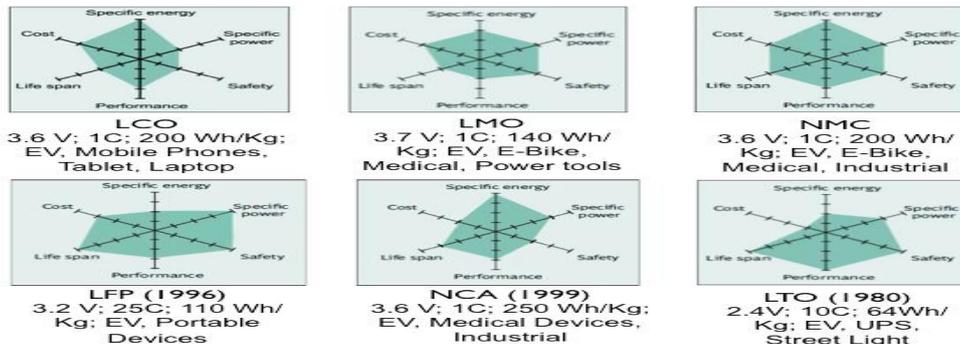
3. Material Struktur Spinel

- LiMn_2O_4 (litium mangan oksida/LMO)

Karena berbasis Mn, LiMn_2O_4 (LMO) dikategorikan sebagai material katoda yang paling murah dengan ketersediaan yang sangat melimpah. LMO memiliki tegangan operasi yang tinggi (4,1 V), lebih tinggi dibandingkan NCA dan NMC (3,6-3,7) dan LCO (3,8) serta LFP (3,45). Baterai ini juga dikategorikan sebagai baterai yang ramah lingkungan karena sifat fisiko-kimia dari logam Mn. Baterai dengan material katoda LMO sangat *feasible* untuk diaplikasikan pada kendaraan listrik yang menjadikan daya tinggi, aman, murah dan ramah lingkungan sebagai fitur penting dalamnya. Namun LMO memiliki kecenderungan membentuk bilangan oksidasi yang beragam (persamaan 20). Hal ini menyebabkan beberapa logam Mn mudah terlarut dalam elektrolit sehingga mempengaruhi umur pakainya. Selain itu, LMO dianggap memiliki kapasitas spesifik yang kecil[14,15].



Secara garis besar, perkembangan material untuk baterai Li-ion dapat dilihat pada Tabel 1 sedangkan assesment material berdasarkan aspek teknologi, biaya dan *safety* disajikan pada gambar 3.2.



Gambar 3.2. Grafik Heksagon Karakteristik Baterai Li-ion Komersial [16]

Tabel 1. *Summary* jenis-jenis material katoda baterai

Struktur	Komponen	Kode	Kapasitas Spesifik (mAh/g) (Teoritis/Nyata)	Tegangan Optimal (V)
Layered (Berlapis)	LiTiS ₂	LTS	225/210	1,9
	LiCoO ₂	LCO	274/148	3,8
	LiNiO ₂	LNO	275/150	3,8
	LiMnO ₂	LM(III)O	285/140	3,3
	LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂	NMC	280/170	3,7
	LiNi _{0,8} Co _{0,15} O _{0,05} O ₂	NCA	279/200	3,7
	Li ₂ MnO ₃	LM(IV)O	458/180	3,8
Spinel	LiMn ₂ O ₄	LMO	143/120	4,1
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LTO	175/170	2,5
Olivine	LiFePO ₄	LFP	170/165	3,4
	LiMnPO ₄	LMP	171/168	3,8
	LiCoPO ₄	LCP	167/125	4,2
Tavorite	LiFeSO ₄ F	LFSF	151/120	3,7
	LiVPO ₄ F	LVPF	156/129	4,2

Anoda

Anoda merupakan elektroda negatif yang berkaitan dengan reaksi oksidasi setengah sel yang melepaskan elektron ke dalam sirkuit eksternal. (Subhan, 2011). Anoda berfungsi sebagai tempat pengumpulan ion lithium serta merupakan tempat bagi material aktif, dimana lembaran pada anoda biasanya berupa tembaga (Cu foil). Material yang dapat dipakai sebagai anoda harus memiliki karakteristik antara lain memiliki kapasitas energi yang besar, memiliki profil kemampuan menyimpan dan melepas muatan/ion yang baik, memiliki tingkat siklus pemakaian yang lama, mudah untuk di proses, aman dalam pemakaian (tidak mengandung racun) dan harganya murah [17].

Tabel 2.1 Beberapa Material yang dipakai untuk anoda[13]

Material	Beda Potensial rata-rata (Volt)	Kapasitas Spesifik (mAh/g)
Grafit (LiC ₆)	0,1 - 0,2	372
Lithium Titanate (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	1-2	175
Silika (Si)	0,5 - 1	4212
Germanium (Ge)	0,7 - 1,2	1642

- **Anoda Berbasis bahan karbon**

Karbon merupakan bahan anoda yang biasa digunakan untuk LIB komersial dalam elektronik portabel. Grafit dengan struktur yang baik baik memiliki kapasitas teoretis 372 mAh/g pada tegangan operasi ~0,25 V versus Li / Li + sesuai dengan pembentukan senyawa interkalasi grafit (GIC) LiC₆. Karbon keras (hardcarbon) dimana berstruktur tidak baik memiliki kapasitas spesifik yang lebih tinggi dan rateability yang lebih baik, tetapi memiliki irreversibilitas tidak baik, kepadatan energi rendah, dan konduktivitas listrik yang lebih buruk jika dibandingkan dengan grafit. Karena interkalasi ion Li⁺ ke dalam grafit terjadi pada potensial yang lebih rendah daripada pelarut organik secara elektrokimia, elektrolit organik secara termodinamik tidak stabil apabila disandingkan dengan anoda grafit. Oleh karena itu, pelarut elektrolit harus direduksi terlebih dahulu sebelum ion Li + interkalasi menuju grafit. Pengoperasian anoda grafit hanya dapat diaktifkan bila produk reduksi pelarut elektrolit terakumulasi secara stabil pada permukaan grafit untuk membentuk film yang padat dan protektif. Film ini disebut SEI, dan pembentukan SEI telah terbukti menjadi langkah penting untuk manufaktur dalam mempengaruhi performa siklus dan keselamatan LIBs[18].

Tegangan interkalasi ion Li + sangat rendah (<0,25 V vs Li / Li +) sehingga logam Li dapat dengan mudah membentuk lapisan pada permukaan grafit selama pengisian LIBs, terutama pada arus tinggi dan / atau pada suhu dingin. Li yang melapisi grafit tidak hanya bereaksi dengan pelarut elektrolit yang bisa menurunkan kinerja baterai, tetapi juga membentuk dendrit, yang berpotensi menimbulkan bahaya keamanan. Kelemahan lain dari bahan anoda karbon adalah 10 - 20% kapasitas ireversibel dalam siklus pertama karena pembentukan SEI, kepadatan rendah mempengaruhi kepadatan energi volumetrik baterai, dan ketidakcocokan untuk pengisian cepat karena kemungkinan pelapisan Li [18].

- **Li₄Ti₅O₁₂ (litium titanium oksida/LTO)**

Spinel LTO atau litium titanate adalah material elektroda yang umumnya dipakai sebagai anoda. LTO telah berhasil dikomersialkan karena mempunyai stabilitas termal yang baik [19], kecepatan tinggi, kapasitas volumetrik relatif tinggi, dan umur siklus tinggi meskipun harga Ti tinggi dan kapasitas yang lebih rendah (175 mAh g⁻¹ & 600 mAh cm⁻³ teoritis) [13]. Salah satu yang menjanjikan adalah kestabilannya terhadap perubahan ekspansi saat insersi dan deinsersi lithium, seperti yang dilaporkan Ohzuku et al., dengan menyebutnya zero strain materials [20,21]. LTO juga berhasil diaplikasikan dalam baterai Li-ion dengan kategori *fast charging* dalam artian pada saat diisi dengan arus tinggi, perubahan struktur tidak terjadi. Kelemahan dari LTO adalah tegangannya yang relatif rendah sehingga daya dan energinya kecil[22].

- **Bahan Berbasis Lithium-Alloy**

Paduan Li dengan unsur-unsur seperti Sn, Si, Ge dll menarik karena kapasitas superior dan tegangan operasi yang sesuai [19]. Di antara banyak elemen pembentuk Li-alloys, Si menjadi perhatian khusus karena Si menawarkan kapasitas spesifik setinggi 4200 mAh / g pada tegangan plateau 0,4 V vs Li/Li⁺ sesuai dengan pembentukan alloy Si₅Li₂₂. Biasanya, Si berlitiasi/berpindah pada tegangan dari 0,4 ke 0 V versus Li / Li⁺ dimana lebih rendah dari tegangan reduksi pelarut elektrolit. Oleh karena itu, pembentukan SEI sama seperti yang terjadi pada bahan anoda karbon diperlukan untuk memungkinkan pengoperasian anoda Si[13,18].

Tantangan utama dengan semua bahan Li-alloys adalah kestabilan siklus yang buruk karena perubahan volume yang besar terjadi selama proses interkalasi-deinterkalasi, yang mengarah pada kerusakan material, kehilangan kontak antar-partikel, dan penurunan kapasitas yang signifikan. Strategi untuk mengatasi perubahan volume yang besar adalah untuk mengurangi ukuran partikel material[13].

- **Bahan Anoda Konversi**

Bahan anoda tipe konvensi didasarkan pada reaksi perpindahan antara logam Li dan oksida logam transisi berstruktur nano, sulfid, nitrida, fosfida, atau halogat [23]. Logam dalam senyawa ini dapat dicampur dengan Li atau tidak. SnO₂ adalah oksida logam (MO), di mana logam mampu membentuk paduan dengan Li. Dalam operasi, SnO₂ pertama kali direduksi dan dikombinasikan dengan ion Li⁺ dari elektrolit untuk membentuk partikel Li₂O dan Sn berukuran nano, diikuti oleh partikel Sn yang bercampur dengan Li. Kelemahan dari SnO₂ adalah kapasitas ireversibel yang besar dalam proses siklus pertama dan aglomerasi partikel timah pada siklus yang lama. Yang pertama adalah karena pembentukan

Li_2O yang ireversibel, yang mengkonsumsi sumber ion Li^+ terbatas dari katoda. Alasan lainnya adalah karena jumlah matriks Li_2O yang terbentuk tidak cukup untuk sepenuhnya mengisolasi partikel paduan Sn-Li dari kontak bahan lain[23].

Separator

Separator berfungsi untuk memisahkan katoda dan anoda sehingga tidak terjadi kontak langsung atau hubungan arus pendek. Separator dapat dikatakan memiliki kualitas yang baik apabila memiliki kemampuan mengalirkan ion yang besar, stabil terhadap elektrolit, mudah terbasahi elektrolit (*wettability*), konduktivitas elektron kecil, stabil secara mekanik dan dimensional serta memiliki ketahanan fisis sehingga dapat tahan pada saat proses pemasangannya. Apabila terjadi hubungan arus pendek, separator harus dapat menghentikan aliran ion dari litium sehingga reaksi pembentukan api tidak berlangsung. Mekanisme penghentian aliran ion berlangsung sebagai berikut[24]:

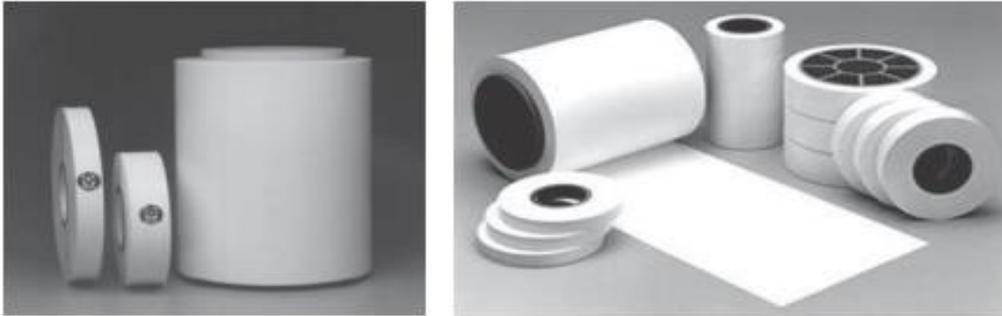
- I. Terjadi akumulasi panas sehingga menyebabkan separator meleleh
- II. Lelehan separator menyebabkan tertutupnya pori-pori separator
- III. Perpindahan ion berhenti sehingga tidak ada reaksi yang terjadi
- IV. Proses *thermal runaway* dapat diatasi

Separator untuk baterai dapat dibagi menjadi beberapa jenis, tergantung pada karakteristik fisik dan kimianya. Separator dapat dibentuk, ditenun, bukan tenunan, mikropori, berbentuk ikatan, kertas, atau laminasi. Dalam beberapa tahun terakhir, telah ada kecenderungan untuk mengembangkan elektrolit padat dan gel yang menggabungkan elektrolit dan pemisah menjadi satu komponen. Di sebagian besar baterai, separator terbuat dari kain bukan tenunan (*non woven fabrics*) atau film polimer mikro. Baterai yang beroperasi suhu ruangan biasanya menggunakan separator yang dibuat dari bahan organik seperti kertas selulosa, polimer, dan kain lainnya serta bahan anorganik seperti asbes, glass-wool, dan SiO_2 . Dalam baterai alkali, separator yang digunakan adalah selulosa yang diregenerasi atau film polimer mikro. Baterai lithium dengan elektrolit organik sebagian besar menggunakan film mikropori. Separator dibagi menjadi enam jenis film mikropori, bukan tenunan (*non-woven*), ion exchange membranes, supported liquid membranes, elektrolit polimer padat (*solid polymers electrolyte*), dan konduktor ion padat (*solid ion conductors*).

- **Separator Mikropori**

Separator Mikropori dibuat dari berbagai bahan anorganik, organik, dan alami dan umumnya mengandung pori-pori yang berdiameter lebih dari 50-100 Å. Bahan-bahan seperti serat *non-woven* (misalnya, nilon, kapas, poliester, kaca), film polimer (misalnya, polietilena [PE], polipropilen [PP],

polytetra-fluoroethylene, polivinil klorida), dan bahan yang terbentuk secara alami (misalnya, karet, asbes, kayu) telah digunakan sebagai pemisah mikropori pada baterai yang beroperasi pada suhu ambien dan suhu rendah ($<100^{\circ}\text{C}$). Mikropori polyolefin (PP, PE, atau laminasi PP dan PE) banyak digunakan dalam baterai nonaqueous berbasis lithium[25].



Contoh separator mikropori polyolefin dapat dilihat pada Gambar 3.3.

Gambar 3.3. Separator mikropori polyolefin untuk Baterai Li-ion[25]

- **Non-woven**

Non-woven adalah produk tekstil yang diproduksi langsung dari serat. Serat bisa berupa dalam bentuk filamen stapel atau kontinyu atau mungkin terbentuk in situ (37). Serat *nonwoven* terdiri dari poliolefin tunggal atau kombinasi dari berbagai jenis poliolefin dengan proses sintesis secara *hot welding* atau *adhering* bersamaan dari serat-serat tersebut[24]. Non-woven banyak digunakan sebagai separator untuk beberapa jenis baterai. Bahan non-woven yang ringan dan basah yang terbuat dari selulosa, polivinil alkohol, dan serat lainnya telah sukses diaplikasikan sebagai separator untuk sel alkali primer dan populer dari berbagai ukuran. Kelebihan utama bahan non-woven yaitu berat dasar konsisten, ketebalan, porositas, dan ketahanan terhadap degradasi oleh elektrolit. Bahan non-woven juga berhasil digunakan sebagai separator dalam baterai Nickel-Cadmium (NiCd)[18,25].

Bahan yang digunakan dalam non-woven meliputi poliolefin tunggal atau kombinasi poliolefin, seperti PE, PP, poliamida, politetrafluoroetilena, polivinilididn fluorida (PVdF), dan polivinil klorida. Non-woven belum mampu bersaing dengan film mikropori dalam sel lithium-ion. Hal ini terutama disebabkan oleh ukuran pori yang tidak memadai, dan kesulitan dalam membuat non-woven yang tipis ($<25\ \mu\text{m}$) dengan sifat fisik yang sesuai diinginkan. Oleh karena itu, separator dari polimer mikropori yang tersusun atas polietilen (PE) dan polipropilen (PP) paling banyak digunakan pada baterai Li-ion komersial. Untuk meningkatkan kekuatan

fisik dari separator, prekursor separator dikomposit dengan bahan-bahan dengan kekuatan fisik yang lebih baik. Namun, separator non-woven telah digunakan dalam sel koin dan sel kumparan dimana separator lebih tebal dan laju pelepasan (discharge rate) rendah dapat diterima[25].

- **Ion-Exchange Membrans**

Membran ini umumnya dibuat dari bahan polimer yang mengandung pori-pori dengan diameter kurang dari 20 Å. Sifat transportasi ion dalam membran ini ditandai oleh interaksi yang kuat antara spesies yang meresap dan struktur molekul polimer[18]. Interaksi ini disebabkan oleh adanya gugus penukar ion dalam membran, yang memungkinkan membran untuk membedakan antara menyerap atau bermigrasi ion berdasarkan muatan spesifik mereka. Membran radiasi graft seperti Permion® yang diproduksi oleh RAI Research Corporation adalah membran penukar ion. Membran seperti itu digunakan sebagai separator baterai dalam baterai alkaline. Mereka terbuat dari film berbasis PE, PP, atau Teflon, yang memiliki ketahanan oksidasi yang sangat baik dan bahan kimia yang memiliki resistensi unggul terhadap alkali. Namun, membrane ini benar-benar tahan terhadap aliran elektrolit dan karena itu memiliki resistensi hampir tak terbatas sebagai separator dalam bentuk ini[25].

- **Supported Liquid Membranes**

Jenis-jenis separator ini terdiri dari matriks padat dan fase cair, yang dipertahankan dalam struktur mikropori oleh kekuatan kapiler. Agar efektif untuk baterai, cairan dalam separator mikropori, yang umumnya mengandung fase organik, tidak boleh larut dalam elektrolit, stabil secara kimiawi, dan masih memberikan konduktivitas ionik yang memadai. Beberapa jenis polimer, seperti PP, polisulfon, PTFE, dan selulosa asetat, telah digunakan untuk substrat berpori untuk membran jenis ini[25].

- **Elektrolit Polimer (Polymer Electrolytes)**

Elektrolit polimer (eg, poli-etilena oksida [PEO], poli-propilena oksida) telah menarik perhatian besar untuk baterai dalam beberapa tahun terakhir. Polimer ini membentuk kompleks dengan berbagai garam logam alkali untuk menghasilkan konduktor ionik yang berfungsi sebagai elektrolit padat. Penggunaannya dalam baterai masih terbatas karena kontak antarmuka elektroda / elektrolit dan konduktivitas ion suhu ruangan yang buruk. Karena strukturnya yang kaku, elektrolit polimer juga dapat berfungsi sebagai separator[25].

- **Konduktor Ion Padat (Solid Ion Conductors)**

Konduktor ion padat berfungsi sebagai separator dan elektrolit. Bahan anorganik pada umumnya digunakan dimana merupakan penghalang

kedap gas dan cairan. Penggunaan konduktor ion padat ini memungkinkan satu atau lebih jenis ion untuk bermigrasi melalui kisinya ketika terdapat gradien potensial atau gradien kimia[25].

Dari beberapa contoh klasifikasi separator, separator poliolefin mikropori telah digunakan secara luas dalam baterai lithium-ion karena sulit bagi sebagian besar bahan separator konvensional lainnya untuk memenuhi karakteristik yang diperlukan dalam baterai lithium-ion. Dalam baterai lithium-ion, dua lapisan separator diapit antara elektroda positif dan negatif dan kemudian digulung secara spiral dalam konfigurasi silinder dan prismatic. Pori-pori separator diisi dengan elektrolit cair ionik konduktif. Membran poliolefin mikroporous (lihat Gambar 3.2.) yang digunakan saat ini memiliki ketebalan yang tipis (<30 μm) dan terbuat dari PE, PP, atau laminasi dari PE dan PP. separator ini terbuat dari bahan poliolefin karena mereka memberikan sifat mekanik yang sangat baik, stabilitas kimia, dan biaya yang cukup murah[24,25].

Membran komersial menawarkan ukuran pori dalam kisaran 0.03 hingga 0.1 μm dan porositas 30% -50%. Titik leleh rendah PE memungkinkan penggunaannya sebagai sekering termal. Saat suhu mendekati titik leleh polimer, 135 °C untuk PE dan 165 °C untuk PP, porositas membran hilang. Bahan separator trilayer (PP / PE / PP) telah dikembangkan oleh Celgard®, di mana lapisan PP dirancang untuk menjaga integritas film, dan titik leleh rendah dari lapisan PE dimaksudkan untuk mematikan sel jika suatu kondisi tercapai temperature yang over. Membran flat-film Asahi Kasai "Hipore™" (www.asahikasai.co.jp/membrane/english/tradenm/t07.html) tersedia dalam ketebalan mulai dari 20 μm hingga beberapa ratus mikron, dan dengan pori yang sangat seragam ukuran mulai dari 0.05 hingga 0.5 μm . Produsen utama separator baterai lithium-ion disertai dengan produk khususnya tercantum pada Tabel 3.3.

Dalam beberapa tahun terakhir, ada permintaan untuk sel lithium-ion dengan kapasitas lebih tinggi karena permintaan yang tinggi untuk elektronik portabel. Salah satu cara untuk mencapai kapasitas yang lebih tinggi adalah dengan mengurangi ketebalan separator. Saat ini, produsen baterai secara rutin menggunakan separator 16 μm atau lebih tipis dalam mencapai kapasitas lebih tinggi (> 2.6 Ah) untuk sel silinder. Proses pembuatan separator baterai lithium-ion dapat dibagi secara luas menjadi proses kering dan basah. Kedua proses biasanya menggunakan satu atau beberapa langkah orientasi untuk memberikan porositas dan/atau meningkatkan kekuatan tarik. Proses manufaktur separator dapat dilakukan dengan dua jalur yakni jalur "basah" dan jalur "kering". Pada jalur kering, resin poliolefin dilelehkan kemudian dicetak menjadi film

kemudian dipanaskan secara cepat sehingga pori-pori mikro dapat terbentuk. Jalur basah ditempuh dengan melarutkan bahan dengan berat molekul rendah seperti cairan hidrokarbon dengan resin poliolefin sambil dipanaskan dan dilelehkan, kemudian dicetak menjadi lapisan tipis (*sheet*) yang diarahkan secara biaksial atau koaksial kemudian bagian yang cair diekstraksi dengan solven yang mudah menguap (volatil)[24].

Tabel 3.3. Produsen Utama Separator Baterai Li-Ion beserta Produk Jualnya[25]

Nama Perusahaan	Struktur	Komposisi	Proses	Nama Dagang
Asahi Kasai	Single layer	PE	Basah	Hipore
Celgard Inc.	Single layer	PP, PE	Kering	Celgard
		PP/PE/PP	Kering	Celgard
	Multi layer PVDF coated	PVDF, PP, PE, PP/PE/PP	Kering	Celgard
Entek Membranes	Single layer	PE	Basah	Teklon
Mitsui Chemical	Single layer	PE	Basah	
Nitto Denko	Single layer	PE	Basah	
DSM	Single layer	PE	Basah	Solupur
Tonen	Single layer	PE	Basah	Setela
Ube Industries	Multi layer	PP/PE/PP	Kering	U-Pore

Elektrolit

Elektrolit adalah media transfer ion Li selama proses *charging-discharging*. Bentuk dari elektrolit dapat berupa cairan, gel, polimer padat, atau padatan anorganik. Sebagian besar baterai lithium-ion menggunakan elektrolit cair yang mengandung garam lithium, seperti LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiBC_4O_8 (LiBOB), atau

Li[PF₃(C₂F₅)₃] (LiFAP), dilarutkan dalam campuran pelarut alkil karbonat organik. Berikut akan dijelaskan beberapa jenis elektrolit untuk baterai Li-ion.

- **Elektrolit Cair**

Bekerja dengan bahan katoda yang sangat teroksidasi ($> 4 \text{ V vs Li} + / \text{Li}$), baterai lithium-ion membutuhkan kombinasi elektrolit yang beroperasi dengan baik di luar tegangan windownya (3.5 V), yang merupakan salah satu alasan mengapa bahan katoda dengan kemampuan tegangan sangat tinggi diabaikan. Syarat utama yang harus dimiliki elektrolit cair adalah harus setidaknya mengandung dua komponen, yakni : garam litium yang dapat terdisosiasi dan terlarut dalam sistem elektrolit dan solvenya sehingga ion litium dapat memiliki mobilitas dan transfer massa yang baik. Untuk baterai li-ion, solven yang digunakan pada umumnya adalah solven organik berbasis alkil karbonat. Solven organik yang digunakan pertama kali adalah Propilen karbonat (PC). PC memiliki berbagai kelebihan diantaranya dapat melarutkan garam litium dengan cepat, konstanta dielektrik besar, dan kondisinya cair pada *rentang* temperatur yang luas. Namun, lapisan antarmuka elektrolit padat (*Solid Electrolyte Interface-SEI*) cenderung tidak terbentuk pada anodanya karena PC cenderung ikut terinterkalasi bersama litium kedalam anoda yang menyebabkan pengelupasan permukaan anoda selama terus-menerus serta hilang kapasitas yang besar pada siklus pertama pemakaian baterai. Berbagai usaha dilakukan untuk mengatasi permasalahan ini, salah satunya dengan penambahan bahan aditif seperti vinilin karbonat, butil metil karbonat, dan trietil ortoformat kedalam sistem elektrolit. Penambahan zat aditif ini dapat memicu proses pembentukan SEI pada tegangan 1V[24].

Sama halnya pada penggunaan etilen karbonat (EC) sebagai solven, pembentukan SEI dapat berlangsung dengan baik sehingga sering digunakan pada baterai komersial. EC memiliki sifat stabil secara elektrokimia, murah dan memiliki konstanta dielektrik tinggi menyebabkan proses disosiasi garam litium semakin cepat serta konduktivitas ionnya meningkat. Namun, EC memiliki titik leleh diatas suhu ruang ($\sim 36 \text{ }^\circ\text{C}$) sehingga untuk mendapatkan EC pada kondisi cair, perlu penambahan ko-solven senyawa eter seperti PC, dietoksietana, tetrahidrofuran (THF), 2-metil-THF dan dimetoksietana. Namun penambahan senyawa eter dianggap berbahaya karena kemampuan eter teroksidasi pada saat kondisi baterai terisi penuh (*charged*). Ko-solven senyawa rantai lurus karbonat, seperti dimetil karbonat (DMC) atau etil-metil karbonat(EMC) yang sering disebut sebagai larutan pengencer, juga digunakan untuk menurunkan viskositas EC. Campuran EC-DMC-EMC sering digunakan untuk baterai komersil karena kombinasi yang baik pada masing-masing solven seperti proses pelarutan garam litium secara mudah

dan stabilitas anodik tinggi karena adanya EC dan tingginya proses transfer ion yang disebabkan oleh rendahnya viskositas cairan karena keberadaan komponen EMC dan DMC. Penggunaan komponen rantai lurus karbonat lain seperti dietil karbonat dan propil metil karbonat tidak memberikan dampak yang signifikan terhadap performa baterai Li-ion[26,27].

Garam litium LiClO_4 dapat digunakan dalam sistem solven baterai Li ion karena sifatnya yang stabil hingga pada tegangan 5,1 V, impedansi rendah serta konduktivitas tinggi dalam solven EC/DMC. Dalam senyawanya tidak terdapat unsur fluorin (F) yang sering menyebabkan proses pelarutan material logam pada elektroda terutama katoda. Walaupun demikian, LiClO_4 bersifat oksidator kuat sehingga dapat meningkatkan resiko bahaya dari baterai. Garam LiBF_4 dapat stabil hingga tegangan 5V namun penerapan pada baterai Li-ion tidak menarik karena memiliki konduktivitas yang rendah pada solven EC/DMC. Garam LiPF_6 dianggap sebagai garam yang paling sesuai untuk baterai Li-ion karena mudah larut dalam solven karbonat dan memiliki harga yang murah. Dalam sistem elektrolit, biasanya konsentrasi LiPF_6 sebesar 1 M. LiPF_6 yang dilarutkan EC/DMC/EMC memiliki konduktivitas yang tinggi pada suhu ruangan sehingga sering digunakan pada baterai Li-ion komersil. Kendala penggunaan solven ini terletak pada sifatnya yang mudah terbakar sedangkan uapnya dikategorikan sebagai bahan kimia berbahaya.[24]

Aspek keamanan menjadi penghambat utama dalam pengaplikasian baterai Li-ion secara luas. Usaha-usaha telah dilakukan untuk menurunkan sifat mudah terbakar dari elektrolit tanpa mengurangi performa baterai. Elektrolit dalam bentuk gel polimer telah berhasil diaplikasikan. Elektrolit dalam polimer memiliki stabilitas termal yang tinggi namun konduktivitasnya rendah baik karena viskositasnya tinggi atau karena mekanisme transfer ion litium yang lambat. Upaya lain yang sering dilakukan adalah dengan menambahkan bahan *flame retardant* yang dapat menurunkan sifat mudah terbakar dari elektrolit cair. Bahan-bahan yang bisa digunakan adalah bahan organik berbasis fosfat, fosfit, triazin, halogen, bifenil dan kombinasi diantaranya. Mekanisme penghambatan nyala api dengan menggunakan bahan organik fosfat melibatkan pembentukan senyawa P_2O_5 pada saat baterai mulai terbakar. P_2O_5 menangkap radikal-radikal bebas H^* dan OH^* pada zona pembakaran sehingga reaksi berantai kebakaran dapat dihentikan. Penambahan komponen *flame retardant* dapat memicu terjadinya pembentukan SEI berlanjut sehingga menurunkan performa dari baterai[24].

- **Cairan Ionik**

Cairan ionik dianggap sebagai alternatif untuk elektrolit baterai lithium-ion karena memiliki beberapa keunggulan dibandingkan elektrolit berbasis

karbonat, seperti tegangan oksidasi yang tinggi (5.3 V vs Li⁺/Li), tidak mudah terbakar, tekanan uap rendah, stabilitas termal yang lebih baik, toksisitas rendah, titik didih tinggi, dan kelarutan garam-lithium yang tinggi. Sayangnya, mereka memiliki viskositas yang lebih tinggi sehingga mengurangi konduktivitas ion Li⁺[28].

- **Elektrolit Polimer Padat**

Elektrolit padat dapat pula bertindak sebagai separator elektroda dan dapat mempertahankan kontak antarmuka elektroda/elektrolit selama terjadi perubahan volume dalam elektroda pada kondisi pengisian baterai yang berbeda. Hanya sedikit garam atau polimer berbasis lithium yang tersedia untuk elektrolit polimer padat, yang paling umum digunakan yaitu polimer berbasis polietilena oksida (PEO). Untuk meningkatkan konduktivitas, elektrolit dalam bentuk larutan ditambahkan ke dalam matrik polimer. Apabila interaksi polimer-solvent kuat, akan terbentuk gel yang stabil pada elektrolit polimer. Tetapi, gel polimer ini memiliki karakteristik mekanikal yang buruk. Apabila interaksi polimer-solvent lemah, matrik polimer berbentuk seperti membran berpori yang diisi dengan larutan elektrolit. Matrik polimer yang sering digunakan yaitu poly(vinylidene fluoride) (PVDF). Langkah lain untuk meningkatkan konduktivitas ionik dari elektrolit padat yaitu dengan melakukan modifikasi matrik polimer[25].

- **Elektrolit Padat Anorganik**

Elektrolit padat anorganik dengan $\sigma_{Li} > 10^{-4}$ S/cm² telah dipertimbangkan untuk bahan penghantar ion Li⁺ karena tegangan window yang luas, dan persyaratan tambahan kestabilan kimia bahan elektroda. Namun, retensi yang buruk dari kontak antarmuka elektroda / elektrolit selama uji siklus untuk mempelajari perubahan volume bahan elektroda telah menyebabkan penggunaan elektrolit padat anorganik tidak cocok untuk baterai skala besar dan hanya digunakan dalam baterai film tipis[25].

- **Elektrolit Hibrid**

Elektrolit hibrid adalah campuran elektrolit cair organik, cairan ionik, elektrolit polimer, dan / atau elektrolit padat anorganik. Campuran dua atau lebih elektrolit tersebut telah dipelajari untuk mengetahui keunggulan masing-masing unsur, tetapi kerugian masing-masing juga akan muncul[25].

Proses Industrialisasi Pembuatan Material

1. Metode Solid state

Proses pembentukan material dengan struktur tertentu membutuhkan proses yang kompleks. Proses operasi berlangsung pada suhu tinggi dan waktu yang lama. Tantangan dalam pembuatan material aktif elektroda ini memicu banyak peneliti dalam menemukan rute sintesis yang paling baik diantara yang lainnya. Sintesis material aktif elektroda yang ideal memiliki kriteria antaralain :

- I. Sintesis mudah dilakukan dan diaplikasikan dalam skala industry
- II. Bahan baku mudah diperoleh
- III. Waktu sintesis yang singkat
- IV. Partikel memiliki homogenitas yang tinggi
- V. Ukuran partikel kecil dan seragam
- VI. Meminimalisir bahan baku dan peralatan yang berbahaya (beracun dan mudah terbakar)
- VII. Teknologi sudah tersedia untuk industri

Berikut berbagai metode dalam pembuatan material NCA.

- **Sintesis Fase Padat (*solid state synthesis*)**

Sintesis material aktif elektroda dengan fase padat dilakukan dengan mencampurkan material-material yang dibutuhkan. Zhu *et al.* melakukan sintesis salah satu material aktif elektroda dengan perbandingan molar yang stoikiometris kemudian mencampurkannya secara mekanik dengan alat mortar [29]. Setelah bahan dicampurkan, bahan dipanaskan dalam *furnace*.

Secara garis besar, metode *solid state* dianggap sebagai metode paling mudah karena tidak membutuhkan peralatan yang rumit serta prosesnya sederhana. Pada skala besar, pencampuran bahan padat secara mekanik dapat dilakukan pada peralatan seperti *ball mill* sehingga sangat menjanjikan apabila diadaptasi pada skala industri. Namun, metode ini dianggap kurang efisien karena dalam mencapai komposisi partikel yang homogen membutuhkan waktu penumbukan yang lama dan membutuhkan lebih banyak energi. Selain itu, untuk memastikan material

material aktif elektroda terbentuk secara sempurna, diperlukan waktu pemanasan yang relatif lama dibandingkan dengan metode yang lain.

2. Sintesis Berbasis Larutan

Metode dengan basis larutan diharapkan dapat mengatasi kelemahan dari metode *solid state* dalam hal distribusi partikel yang homogen pada level atomiknya. Material yang terlibat dalam sintesis harus dapat terlarut dalam air pada kondisi ruang sehingga material dengan anion sulfat, nitrat dan asetat lebih diinginkan. Walaupun melibatkan larutan, pemanasan tetap dilakukan pada kondisi padat. Proses perubahan material dari larutan ke bentuk padatan dapat dilakukan dengan berbagai cara seperti presipitasi, kopresipitasi, pembentukan precursor, *spray*, dan hidrotermal.

- **Metode presipitasi**

Metode presipitasi dalam sintesis material aktif elektroda dimulai dengan mencampurkan bahan baku kedalam pelarut hingga homogen. Larutan dikeringkan pada oven sehingga pelarut akan menguap dan terbentuk presipitat padatan. Padatan yang diperoleh dipanaskan pada suhu tinggi dengan waktu yang lama.

- **Metode pembentukan oksida logam**

Untuk menghindari residu karbon yang bereaksi dengan lithium, dilakukan pembentukan precursor berupa campuran oksida logam. Qiu *et al* melakukan sintesis material aktif melalui rute precursor logam oksida. Bahan baku (tanpa sumber litium) berupa bahan dengan gugus hidroksil dan bahan asetat dicampur dalam larutan asam oksalat kemudian dikeringkan hingga terbentuk presipitat komposit logam oksalat. Komposit logam oksalat dikalsinasi pada suhu sekitar 450 °C selama 6 jam untuk didapatkan padatan oksida logam. Padatan oksida logam dicampur dengan LiOH kemudian dipanaskan secara dua tahap masing-masing pada suhu sekitar 550 °C selama 8 jam dan pada suhu sekitar 750 °C selama 24 jam. Metode ini dapat dianggap sebagai metode yang mudah dan simpel, namun memiliki kelemahan pada lamanya proses sintesis dan pemanasan materialnya (38 jam total)[32][33].

- **Metode sol-gel**

Metode sol-gel adalah metode pembuatan nano-material yang paling umum digunakan. Precursor dapat berasal dari garam anorganik atau senyawa alkoksida. Pembentukan gel pada precursor membutuhkan *gelling*

agent seperti asam sitrat, glisin dan EDTA. Berdasarkan penelitian dari Pengdong *et al.*, agen pembentukan gel terbaik adalah EDTA. Bahan baku pembuatan material aktif memanfaatkan garam nitrat atau garam asetat. Bahan baku dicampurkan dalam larutan etanol dan EDTA hingga membentuk kompleks sol. Setelah terbentuk precursor yang kental melalui proses evaporasi vakum, cairan dikeringkan dalam oven kemudian dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 6 jam dan dipanaskan pada suhu 800 °C selama 24 jam. Walaupun menjanjikan, material yang diperoleh dengan metode ini berukuran sangat kecil. Hal ini dapat memicu reaksi samping selama proses *charge* dan *discharge* antara material aktif dengan elektrolitnya sehingga dapat menurunkan siklus hidup dari baterai[34,35].

- **Metode hidrotermal**

Sintesis hidrotermal adalah metode dalam memperoleh produk kristal dengan memasukkan larutan precursor suatu material pada bejana dengan tekanan dan suhu yang tinggi. Bejana yang digunakan adalah *autoclave*. Penelitian oleh Chen *et al.* menjelaskan prosedur sintesis material aktif dengan metode hidrotermal. Proses hidrotermal berlangsung selama 7.5 jam pada suhu 180 °C. Padatan kristal yang diperoleh dicampur dengan LiOH dan dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 5 jam dan dipanaskan pada suhu 750 °C selama 12 jam. Partikel material aktif yang diperoleh memiliki kekristalan yang tinggi. Kelemahan dari metode ini adalah kondisi operasinya yang ekstrim (P&T tinggi) serta terlibatnya larutan etanol yang mudah terbakar[36].

- **Metode *Spray***

Metode *spray pyrolysis* dapat menjadi kandidat pengganti metode *solid state*. Selain mudah dan praktis, metode ini juga murah karena bisa menggunakan bahan yang bermacam-macam dan menghasilkan homogenitas yang tinggi. Berdasarkan sumber energy (panas), *Spray Pyrolysis* dapat dibagi menjadi 3 :

- i. *Spray Pyrolysis* konvensional
- ii. *Flame-Spray Pyrolysis*
- iii. *Flame-Assisted Spray Pyrolysis*

Metode konvensional telah diteliti oleh Ju, Kim dan Kang dengan bantuan *electric furnace*[37,38]. Walau hasil yang diperoleh memuaskan (diameter partikel seragam, performa bahan baik dan teruji), penggunaan *electric furnace* dianggap kurang efektif. Dengan waktu tinggal yang relatif lama dan pada suhu yang tinggi, partikel yang dihasilkan rusak dan banyak terbentuk aglomerasi, terutama litium (Li), sehingga diperlukan bahan kimia tambahan untuk membuat perlindungan pada partikel. Metode *flame-spray pyrolysis* menjadi metode alternatif menjanjikan, namun keberadaan bahan bakar cair (*alcohol*) dapat meningkatkan resiko penumpahan bahan sehingga dianggap metode yang kurang aman.

Park dan Kang melakukan sintesis material aktif melalui metode *Spray Dry*. Dengan prinsip kerja yang sama seperti penelitian Ju, Kim dan Kang, Proses *spray drying* dilakukan secara dua tahap. Tahap pertama adalah pembentukan precursor kemudian dipanaskan pada *furnace* suhu 700 °C. Tahap kedua adalah tahap *finishing* melalui *spray dry* dan dipanaskan lagi pada suhu 750 °C selama 3 jam. Metode ini sangat cocok diaplikasikan pada industri besar, namun kelemahan dari metode ini adalah dibutuhkannya *excess* Li hingga 20% untuk mengkompensasi hilangnya Li selama proses sintesis berlangsung, sehingga metode ini dianggap kurang menarik apabila diaplikasikan untuk industri[39]. Untuk mengurangi faktor kehilangan lithium selama proses sintesis, proses *spray* dilakukan tanpa adanya lithium[40], metode ini memberikan kapasitas yang tinggi namun performa siklus yang buruk.

- **Metode Ko-presipitasi**

Ko-presipitasi adalah suatu peristiwa mengendapnya berbagai substansi material yang sebelumnya pada kondisi stabil dalam larutan akibat dari adanya agen presipitan sehingga terjadi pengumpulan partikel yang memiliki densitas tinggi. Dalam sintesis material aktif, metode ini merupakan metode yang paling sering digunakan karena kemampuannya menghasilkan material dengan homogenitas baik. Bahan baku yang paling sering digunakan adalah berbasis sulfat.

Pencampuran awal dari bahan sulfat dibantu oleh agen penghelat. Fungsi dari agen penghelat adalah untuk menurunkan kereaktifan logam sebelum bereaksi dengan ion hidroksida atau karbonat. Kereaktifan logam harus diturunkan supaya logam dapat terpresipitasi secara bersamaan. Selain itu, nilai K_{sp} dari logam-logam jauh berbeda sehingga agent penghelat memastikan bahwa distribusi komponen merata. Agent

penghelat yang paling umum digunakan adalah ammonia (NH_4OH)[41,42], namun tidak menutup kemungkinan dapat menggunakan agen penghelat lain seperti asam 5-sulfosalisilat[43] dan EDTA[44]. Setelah logam tercampur sempurna dengan penghelat, maka pH larutan dinaikkan dengan menggunakan presipitan. Presipitan paling ekonomis dan sering digunakan adalah NaOH dan Na_2CO_3 . Selama Ph larutan dinaikkan, proses ko-presipitasi berlangsung. Padatan yang terbentuk disaring, dicuci dengan air panas kemudian dikeringkan dalam oven. Prekursor dicampur dengan LiOH kemudian dipanaskan secara dua tahap. Metode ko-presipitasi adalah metode yang sudah *established* untuk produksi skala besar. Beberapa kelebihan dari metode ini dibanding metode lain antara lain:

i. Prosesnya sederhana

Peralatan dalam sintesis dengan metode ko-presipitasi beroperasi pada tekanan rendah dan tidak melibatkan peralatan yang rumit.

ii. Bahan baku fleksibel

Bahan baku dapat berupa garam sulfat, nitrat, oksalat, asetat dan klorida. Hal ini mengindikasikan bahwa dengan pilihan yang luas, maka dapat diperoleh bahan baku yang paling murah sehingga dapat menurunkan biaya produksi.

iii. Distribusi partikel pada rentang yang sempit

Dengan distribusi yang sempit, maka proses *grinding* dan *mesh* akan lebih mudah dilakukan.

iv. Bentuk Spherical

Partikel dengan bentuk spherical lebih diinginkan karena akan memberikan kontak elektrik yang jauh lebih baik dibandingkan partikel dengan bentuk/morfologi lain.

v. Densitas precursor tinggi

Densitas precursor tinggi menyebabkan mudahnya proses pemisahan dengan cairan, serta menurunkan volume kerja dari peralatan-peralatan yang digunakan.

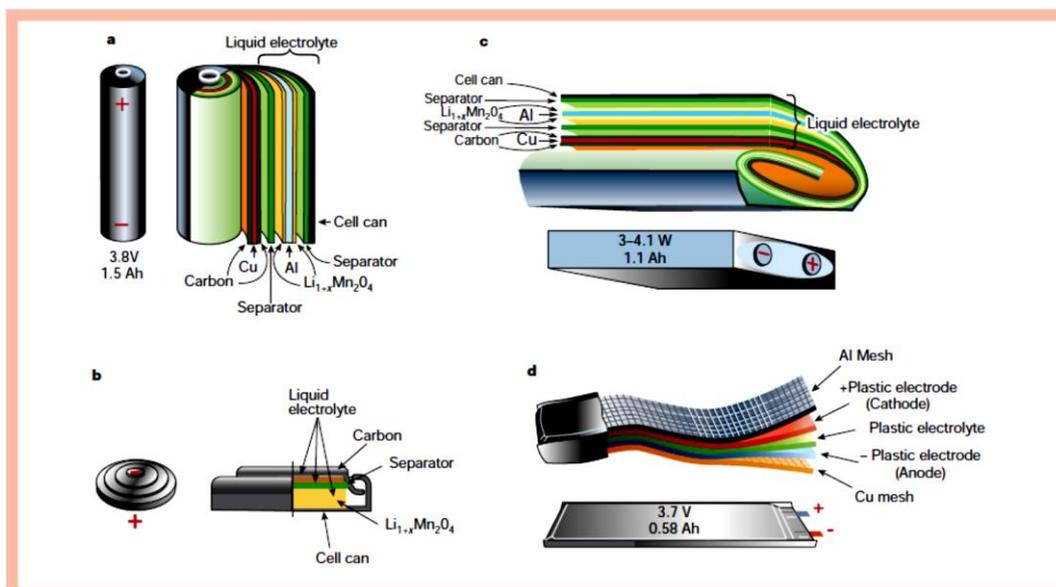
vi. Performa baterai yang baik

Material katoda yang disintesis dengan metode ko-presipitasi memberikan kapasitas tinggi serta siklus yang baik. Sebagai contoh, ko-presipitasi dengan agen penghelat asam 5-sulfosalisilik dapat memberikan kapasitas 235,7 mAh/gram dengan retensi kapasitas sebesar 93,3% setelah disiklus sebanyak 200 kali[43]. Dengan penghelat ammonia, kapasitas yang diperoleh adalah 193,5 mAh/gram dengan retensi kapasitas sebesar 95,1% setelah disiklus sebanyak 50 kali.

Tantangan dalam pengaplikasian dari metode ini adalah pada limbah cair yang terbentuk terutama apabila menggunakan ammonia sebagai agen penghelat. Metode dalam penanganan limbah perlu menjadi perhatian. Selain itu, control selama proses berlangsung harus dilakukan dengan ketat untuk stabilitas kualitas dari produk yang dihasilkan.

Bentuk Baterai dan Teknik Pembuatannya

Berdasarkan desainnya terdapat empat kategori baterai Li-ion yakni litium ion polimer, *coin cell*, *cylinder cell* dan *pouch cell*. Masing-masing desain memiliki keunikan tersendiri serta memiliki aplikasi yang berbeda-beda. Gambar 3.4 menampilkan jenis-jenis baterai Li-ion yang sudah beredar dipasaran[45].



Gambar 3.4. Tipe Baterai Li-ion Berdasarkan Desain[45]

1. PLION (*Plastic Li-ion*)

Baterai PLION adalah baterai yang komponen elektroda dan elektrolitnya berada pada suatu matriks polimer atau plastik. Teknologi ini memanfaatkan mekanisme pada permukaan lapisan yang sangat tipis sehingga memperbesar luas permukaan dan meningkatkan densitas bulk nya. Berbeda dengan baterai jenis litium polimer, baterai ini tidak menggunakan elektroda yang terikat secara langsung dengan separator yang telah dilapisi oleh gel mikropori bahan poliolefin melainkan menggunakan separator berbasis kopolimer dari P(VDF) dan HFP (Heksafluoro propilen). Kelemahan baterai ini adalah lambatnya mekanisme transfer ion Li dalam medium polimer yang tidak memiliki elektrolit bebas[22].

2. Coin Cell/Button Cell

Baterai koin atau kancing adalah desain baterai terkecil yang dimiliki oleh baterai Li-ion. Baterai dengan tipe koin biasa digunakan untuk perangkat-perangkat kecil seperti jam tangan, kalkulator dan baterai CMOS. Dimensi baterai koin sangat beragam, namun struktur dimensi tertera pada klasifikasi baterainya yakni CRXY dengan X sebagai diameter (dalam mm) dan Y sebagai ketebalan (dalam mm). Selain komponen elektroda, separator dan elektrolit, terdapat komponen lain didalam koin sel yakni *spacer* dan *spring* dengan fungsi masing-masing sebagai pengisi ruang kosong dan pemberi efek pegas pada *spacer*. Baterai koin juga sering digunakan untuk menganalisis performa suatu material karena dimensinya yang kecil.

3. Prismatic Cell/Pouch Cell

Aplikasi *prismatic cell/Pouch cell* dan *cylinder cell* memiliki kemiripan. Elektroda-elektroda dalam silinder sel dimasukkan kedalam wadah logam yang tahan terhadap getaran dan panas. Tetapi untuk mencapai kapasitas yang diinginkan, baterai sel perlu disusun secara paralel dan seri. Penyusunan sel dapat menurunkan densitas *bulk* dari baterai pak. Keberadaan *casing* logam juga menambah nilai berat dari *battery pack*. Di sisi lain, baterai prismatic menawarkan desain yang lebih fleksibel dan ringan. Kapasitas baterai dan tegangan output baterai dapat *tuning* sesuai kebutuhan. Selain itu, baterai prismatic dinilai lebih *compact* dan dapat disesuaikan dengan dimana baterai akan ditempatkan[46].

Desain baterai prismatic dengan material katoda dengan densitas energi tinggi didalamnya dinilai sangat fleksibel sehingga membuatnya cocok diaplikasikan pada berbagai perangkat listrik mulai dari telepon genggam hingga kendaraan listrik pribadi dan kendaraan listrik massal. Kendaraan listrik massal seperti bus listrik mayoritas mampu beroperasi dengan dukungan instalasi *battery pack*. Dengan demikian, teknologi *packing* yang baik dari *prismatic cell* dapat mendukung keberlanjutan teknologi transportasi massal[47]. Walaupun demikian, baterai tipe ini dinilai kurang ekonomis dan tidak *reliable*. Apabila terjadi kerusakan pada baterai, maka baterai harus diganti seluruhnya. Baterai

pouch juga rawan mengalami kebocoran atau ekspansi (menggembung) akibat pemakaian terus menerus.

4. *Cylinder Cell*

Dibandingkan dengan sel prismatic, sel silinder bisa diproduksi lebih cepat sehingga lebih ekonomis dari segi proses. Baterai didalam sel dilindungi oleh *casing* dengan bahan *stainless steel* sehingga tidak mudah mengalami kerusakan apabila terjadi benturan eksternal. Secara teknis, daya dan energi luaran dapat dituning dengan melakukan penyusunan sel-sel silinder dalam rangkaian seri dan paralel. Baterai silinder dalam bentuk *battery pack* sudah dipakai sebagai penyimpan energi pada mobil tesla dan lain-lain.

Sama seperti baterai koin, desain baterai silinder diberi kode CRXY0, dengan X sebagai diameter silinder, Y sebagai tinggi silinder dan O sebagai bentuk permukaannya (lingkaran). Sebagai contoh, baterai silinder yang banyak ditemukan adalah tipe CR18650 sehingga dimensi diameternya adalah 18 mm sedangkan tingginya adalah 65 mm. Baterai dengan tipe CR21700 sedang dikembangkan sebagai penyimpan daya pada mobil listrik terbaru[48].

Referensi

1. Linden, D. *Lithium-Ion Batteries*; 2002; ISBN 0071359788. DOI: 10.1016/0378-7753(86)80059-3.
2. Mizushima, K.; Jones, P.C.; Wiseman, P.J.; Goodenough, J.B. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Solid State Ionics* **1981**, 3-4, 171-174. DOI: 10.1016/0167-2738(81)90077-1.
3. DAHN, J.; FULLER, E.; OBROVAC, M.; VONSACKEN, U. Thermal-Stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and Li_xMnO_2 and Consequences for the Safety of Li-Ion Cells. *Solid State Ionics* **1994**, 69, 265-270. DOI: 10.1016/0167-2738(94)90415-4.
4. Yamada, S.; Fujiwara, M.; Kanda, M. Synthesis and properties of LiNiO_2 as cathode material for secondary batteries. *J. Power Sources* **1995**, 54, 209-213. DOI: 10.1016/B978-0-444-41345-1.50007-1.
5. Kalyani, P.; Kalaiselvi, N. Various aspects of LiNiO_2 chemistry: A review. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, 6, 689-703. DOI: 10.1016/j.stam.2005.06.001.
6. Itou, Y.; Ukyo, Y. Performance of LiNiCoO_2 materials for advanced lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2005**, 146, 39-44. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.091.
7. Duan, J.; Wu, C.; Cao, Y.; Du, K.; Peng, Z.; Hu, G. Enhanced electrochemical performance and thermal stability of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ via nano-sized LiMnPO_4 coating. *Electrochim. Acta* **2016**, 221, 14-22. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.10.158.
8. Shi, J.L.; Qi, R.; Zhang, X.D.; Wang, P.F.; Fu, W.G.; Yin, Y.X.; Xu, J.; Wan, L.J.; Guo, Y.G. High-Thermal- and Air-Stability Cathode Material with

- Concentration-Gradient Buffer for Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 42829–42835. DOI: 10.1021/acsami.7b14684.
9. Purwanto, A.; Yudha, C.S.; Ubaidillah, U.; Widiyandari, H.; Ogi, T. NCA cathode material : synthesis methods and performance enhancement efforts NCA cathode material : synthesis methods and performance enhancement efforts. **2018**.
 10. Erickson, E.M.; Schipper, F.; Penki, T.R.; Shin, J.-Y.; Erk, C.; Chesneau, F.-F.; Markovsky, B.; Aurbach, D. Review – Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A6341–A6348. DOI: 10.1149/2.0461701jes.
 11. Islam, M.; Yoon, M.S.; Park, Y.M.; Ur, S.C.. Solid state synthesis of LiFePO_4/C : Using low cost materials. *J. Ceram. Process. Res.* **2015**, *16*, 218–222.
 12. Martha, S.K.; Haik, O.; Zinigrad, E.; Exnar, I.; Drezen, T.; Miners, J.H.; Aurbach, D. On the Thermal Stability of Olivine Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1115. DOI: 10.1149/1.3622849.
 13. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J.T.; Yushin, G. Li-ion battery materials: Present and future. *Mater. Today* **2015**, *18*, 252–264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
 14. Tran, H.Y.; Ta, C.; Fleischhammer, M.; Axmann, P.; Ku, L.; Wohlfahrt-mehrens, M. LiMnO_2O_4 Spinel/ $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$ Blends as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, 556–561. DOI: 10.1149/1.3560582.
 15. Zhao, H.; Li, F.; Liu, X.; Xiong, W.; Chen, B.; Shao, H.; Que, D.; Zhang, Z.; Wu, Y. A simple, low-cost and eco-friendly approach to synthesize single-crystalline LiMn_2O_4 nanorods with high electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *166*, 124–133. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.040.
 16. Dinger, A.; Martin, R.; Mosquet, X.; Rabl, M.; Rizoulis, D.; Russo, M.; Sticher, G. Focus : Batteries for Electric Cars. *Bost. Consult. Gr.* **2010**, *18*. DOI: 10.1162/desi.2006.22.2.27.
 17. Luzendu, G.C. Recovery of Lithium from Spent Lithium Ion Batteries. **2016**, 119.
 18. Zhang, Z.; Zhang, S.S. *Rechargeable Batteries*; 2015; ISBN 9783319154572.
 19. Orendorff, C.J.; Doughty, D.; Editors, G. Lithium Ion Battery Safety. **2012**, 35.
 20. Sawai, K.; Yamato, R.; Ohzuku, T. Impedance measurements on lithium-ion battery consisting of. **2006**, *51*, 1651–1655. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.102.
 21. Ariyoshi, K.; Yamato, R.; Ohzuku, T. Zero-strain insertion mechanism of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for advanced lithium-ion (shuttlecock) batteries. **2005**, *51*,

- 1125–1129. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.05.053.
22. Du Pasquier, A.; Plitz, I.; Menocal, S.; Amatucci, G. A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications. *J. Power Sources* **2003**, *115*, 171–178. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00718-8.
 23. Majumder, S.B.; Nieto, S.; Katiyar, R.S. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.80}(\text{Co}_{0.20-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ ($x = 0.0$ and 0.05) cathodes for Li ion rechargeable batteries. **2006**, *154*, 262–267. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.186.
 24. Li, J.; Daniel, C.; Wood, D. Materials processing for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2452–2460. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.001>.
 25. Yuan, X.; Liu, H.; Zhang, J. *Lithium Ion Batteries*;
 26. Phadke, S.; Anouti, M. Effect of lithium salt concentration on the capacity retention of Lithium rich NMC cathodes. *Electrochim. Acta* **2017**, *223*, 31–38. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.010.
 27. Visbal, H.; Fujiki, S.; Aihara, Y.; Watanabe, T.; Park, Y.; Doo, S. The influence of the carbonate species on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ surfaces for all-solid-state lithium ion battery performance. *J. Power Sources* **2014**, *269*, 396–402. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.021.
 28. Chen, J.; Li, Q.; Song, J.; Song, D.; Zhang, L.; Shi, X. Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO_4 batteries. *Green Chem.* **2016**, *18*, 2500–2506. DOI: 10.1039/C5GC02650D.
 29. Zhu, X.-J.; Liu, H.-X.; Gan, X.-Y.; Cao, M.-H.; Zhou, J.; Chen, W.; Xu, Q.; Ouyang, S.-X. Preparation and characterization of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ as cathode materials for lithium ion batteries. *J. Electroceramics* **2006**, *17*, 645–649. DOI: 10.1007/s10832-006-6705-6.
 30. Xia, S.; Zhang, Y.; Dong, P.; Zhang, Y. Synthesis cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with two step solid-state method under air stream. *Eur. Phys. Journal-Applied Phys.* **2014**, *65*, 1–6. DOI: 10.1051/epjap/2013130328.
 31. Majumder, S.B.; Nieto, S.; Katiyar, R.S. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.80}(\text{Co}_{0.20-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ ($x = 0.0$ and 0.05) cathodes for Li ion rechargeable batteries. *J. Power Sources* **2006**, *154*, 262–267. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.186.
 32. Qiu, Z.; Zhang, Y.; Wang, D.; Xia, S. A ternary oxide precursor with trigonal structure for synthesis. *Solid State Electrochem* **2017**. DOI: 10.1007/s10008-017-3643-y.
 33. Qiu, Z.; Zhang, Y.; Xia, S.; Yao, Y. A facile method for synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material. *Solid State Ionics* **2017**, *307*, 73–78. DOI: 10.1016/j.ssi.2017.04.011.

34. PengDong, P. Influence of Complexing Agents on the Structure and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode Synthesized by Sol-Gel Method: a Comparative Study. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, *12*, 561–575. DOI: 10.20964/2017.01.29.
35. Han, C.J.; Yoon, J.H.; Cho, W. Il; Jang, H. Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ prepared by a sol-gel method. *J. Power Sources* **2004**, *136*, 132–138. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.05.006.
36. Chen, W.; Li, Y.; Yang, D.; Feng, X.; Guan, X.; Mi, L. Controlled synthesis of spherical hierarchical $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x, y < 0.2$) via a novel cation exchange process as cathode materials for High-Performance Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, *190*, 932–938. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.024.
37. Ju, S.H.; Kim, J.H.; Kang, Y.C. Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{(0.8)}\text{Co}_{(0.2-x)}\text{Al}_{(x)}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$) cathode particles prepared by spray pyrolysis from the spray solutions with and without organic additives. *Met. Mater. Int.* **2010**, *16*, 299–303. DOI: 10.1007/s12540-010-0421-0.
38. Ju, S.H.; Jang, H.C.; Kang, Y.C. Al-doped Ni-rich cathode powders prepared from the precursor powders with fine size and spherical shape. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7286–7292. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.05.064.
39. Park, G.D.; Chan Kang, Y. Characteristics of precursor powders of a nickel-rich cathode material prepared by a spray drying process using water-soluble metal salts. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 44203–44207. DOI: 10.1039/c4ra08524h.
40. Yang, H.; Liu, P.; Chen, Q.; Liu, X.; Lu, Y.; Xie, S.; Ni, L.; Wu, X.; Peng, M.; Chen, Y.; et al. Fabrication and characteristics of high-capacity $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with monodisperse yolk-shell spherical precursors by a facile method. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35522. DOI: 10.1039/c4ra04122d.
41. Liu, W.M.; Hu, G.R.; Peng, Z.D.; Du, K.; Cao, Y.B.; Liu, Q. Synthesis of spherical $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries by a co-oxidation-controlled crystallization method. *Chinese Chem. Lett.* **2011**, *22*, 1099–1102. DOI: 10.1016/j.ccllet.2011.01.041.
42. Seo, J.; Lee, J. Fast growth of the precursor particles of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04})\text{O}_2$ via a carbonate co-precipitation route and its electrochemical performance. *J. Alloys Compd.* **2017**, *694*, 703–709. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.062.
43. Xie, H.; Du, K.; Hu, G.; Duan, J.; Peng, Z.; Zhang, Z.; Cao, Y. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with 5-sulfosalicylic acid as a chelating agent and its electrochemical properties. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1–21. DOI: 10.1039/C5TA05266A.
44. Xie, H.; Hu, G.; Du, K.; Peng, Z.; Cao, Y. An improved continuous co-precipitation method to synthesize $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material. *J. Alloys Compd.* **2016**, *666*, 84–87. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.01.064.

45. Tarascon, J.M.; Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359–367. DOI: 10.1038/35104644.
46. Cho, Y.; Hwang, K.; Ho, J.; Kim, J.; Lee, I.; Kim, N. Clarification of performance degradation of 20 ah LIB pouch cell after use in electric bus. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *829*, 35–41. DOI: S1572665718306635.
47. Li, X.; Castellanos, S.; Maassen, A. Emerging trends and innovations for electric bus adoption – a comparative case study of contracting and financing of 22 cities in the Americas, Asia-Pacific, and Europe. *Res. Transp. Econ.* **2018**, 1–12. DOI: 10.1016/j.retrec.2018.06.016.
48. Kim, C.S.; Jeong, K.M.; Kim, K.; Yi, C.W. Effects of capacity ratios between anode and cathode on electrochemical properties for lithium polymer batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *155*, 431–436. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.005.