

KAJIAN APLIKASI BAHAN DENGAN KONDUKTIVITAS LISTRIK TINGGI UNTUK MENINGKATKAN UNJUK KERJA BATERAI ION LITIUUM

STUDY ON THE APPLICATION OF HIGH ELECTRICAL CONDUCTIVITY MATERIALS FOR IMPROVING PERFORMANCE OF LITHIUM-ION BATTERIES

Susanto Sigit Rahardi

Balai Besar Bahan dan Barang Teknik (B4T) – Kementerian Perindustrian
Jl. Sangkuriang No. 14, Bandung, Telp. (022) 2504828, Faksimili (022) 2502027
Email : susantosr@kemenperin.go.id

Diterima : 27 Februari 2017 Direvisi : 30 Maret 2017 Disetujui : 25 April 2017

ABSTRAK

Kajian teknologi bahan baterai ion litium ditujukan untuk mempelajari pengaruh bahan berkonduktivitas listrik yang tinggi, struktur bahan dan konstruksi komposit terhadap peningkatan secara nyata unjuk kerja baterai ion litium. Strategi intrinsik dan ekstrinsik dapat ditempuh untuk mencapai tujuan ini. Perkembangan teknologi secara umum menunjukkan kecenderungan bahwa rekayasa bahan aktif bermorfologi memanjang, penggunaan karbon khusus seperti *carbon nanotubes* dan *graphene*, dan nanokomposit memberikan dampak nyata terhadap unjuk kerja baterai ion litium.

Kata kunci : baterai ion litium, konduktivitas listrik

ABSTRACT

Review on technology of lithium-ion batteries material was aimed to study the effect of high electrical conductivity material, material structure and composite construction on the significant improvement of lithium ion batteries performance. Intrinsic and extrinsic strategies can be potentially applied. In general, there are trends that engineering of longitudinal morphology active materials, the application of specialized carbon-based materials such as carbon nanotubes and graphene, and nanocomposites give significant improvement on the performance of lithium-ion batteries.

Keywords : lithium-ion battery, electrical conductivity

PENDAHULUAN

Beragam penelitian secara intensif berpusat pada tema pengaruh bahan-bahan berkonduktivitas tinggi. Hal ini terutama untuk meningkatkan unjuk kerja baterai ion litium seperti kapasitas, kerapatan energi, kemampuan mensuplai daya yang besar, dan siklus pengisian-pelepasan baterai. Bahan-bahan dengan konduktivitas listrik yang tinggi memegang peranan dalam menentukan unjuk kerja baterai ion litium [1]. Jenis bahan ini memerankan fungsinya pada bagian tertentu di dalam sel baterai ion litium seperti katoda, anoda dan elektrolit. Ketiga bagian ini saling berkaitan

dengan hasil akhir adalah unjuk kerja baterai secara keseluruhan. Salah satunya adalah bahan karbon sebagai bahan aditif konduktif. Bahan karbon umumnya digunakan untuk menghubungkan secara kelistrikan antara bahan aktif dengan elektroda logam sebagai pengumpul muatan listrik negatif [2].

Pada awal pengembangannya, produksi baterai ion litium bergantung pada sifat bahan secara *bulk*. Seiring dengan kemajuan ilmu pengetahuan, teknologi bahan maju (*advanced material technology*) memiliki peranan penting dalam meningkatkan mutu produk baterai ion litium.

Berbagai upaya untuk meningkatkan sifat konduktif ini dimulai dengan merekayasa bahan aktif dan juga aplikasi beragam aditif [3]. Bahan aktif seperti litium fero fosfat (LFP) LiFePO_4 , litium mangan oksida (LMO) LiMn_2O_4 dan berbagai pilihan bahan aktif baterai ion litium dikembangkan untuk meningkatkan konduktivitas dan stabilitasnya, seperti dalam hal ukuran butiran, porositas, bentuk morfologi, dan struktur gabungannya dengan unsur doping [4-13]. Bahan-bahan ini digunakan untuk membuat elektroda baterai ion litium. Pada proses pembuatan elektroda, dibuat *slurry* dari bahan aktif, perekat (*binder*) dan bahan karbon konduktif dicampur kemudian diaduk merata. Setelah homogen, *slurry* dilapiskan pada lembaran logam sehingga membentuk elektroda [14,15]. Pada praktik industri, proses pembuatan elektroda seperti ini termasuk proses yang relatif tidak kompleks [16].

Pada umumnya, beragam bahan karbon konduktif digunakan dalam baterai ion litium sebagai aditif konduktif [17-19]. Bahan karbon yang digunakan telah diolah sehingga sangat halus, memiliki luas permukaan yang tinggi, porositas yang tinggi bahkan dengan struktur dan morfologi tertentu. Jenis bahan karbon yang khas dan mutakhir adalah *carbon nanotubes* (CNT) dan *graphene* [20-25]. Berdasarkan berbagai penelitian, kedua jenis karbon ini dapat meningkatkan unjuk kerja baterai ion litium secara signifikan [26-31].

Perkembangan terbaru menunjukkan bahwa untuk meningkatkan unjuk kerja baterai ion litium terutama konduktivitas listrik, tidak hanya mencampurkan bahan berkonduktivitas tinggi saja, namun juga ditentukan oleh cara, konstruksi dan arsitektur yang dibangun oleh berbagai bahan secara kompleks, bahkan sampai pada skala nanometer [32-44].

Dalam kajian ini, dibahas berbagai strategi untuk meningkatkan unjuk kerja baterai ion litium, terutama dalam hal peningkatan konduktivitas listrik dengan penerapan bahan-bahan khusus. Untuk itu, tujuan dari kajian ini adalah untuk mempelajari penggunaan bahan berkonduktivitas listrik yang tinggi, juga struktur bahan dan konstruksi komposit yang dibuat sehingga memberikan peningkatan unjuk kerja baterai ion litium secara signifikan.

Penelitian ini dapat memberi manfaat bagi peneliti, perekayasa dan pelaku riset dalam industri berbasis teknologi penyimpan energi. Perkembangan dan kecenderungan aplikasi

bahan-bahan khusus yang diterapkan pada baterai dapat ditelusuri lebih jauh. Ide yang disampaikan pada berbagai pustaka dapat memberikan informasi untuk pengembangan produk sejenis di industri, terlebih lagi memunculkan gagasan-gagasan yang maju untuk menggarap potensi sumber daya alam lokal dalam rangka substitusi impor. Pembahasan ini secara mendasar dapat memberikan manfaat bagi peneliti untuk berkontribusi mengembangkan ilmu pengetahuan.

METODE

Pada kajian ini, topik bahasan dibagi menjadi tiga kategori, yaitu (1) bahan aktif yang digunakan, (2) bahan aditif berbasis karbon dan komposisinya, (3) bahan perekat (*binder*) dan polimer untuk meningkatkan konduktivitas listrik. Pendalaman pembahasan atas ketiga kategori ini dipaparkan dalam sub-bagian terpisah pada bagian hasil dan pembahasan. Cara pembahasan adalah pemaparan bahan-bahan khusus apa yang diaplikasikan pada baterai, seberapa jauh peningkatan unjuk kerja baterai akibat aplikasi bahan tersebut dan bagaimana metode tersebut dikontraskan dengan penelitian yang lain dengan bahan dan metode yang lain.

Unjuk kerja baterai yang menjadi bahasan pada penelitian ini adalah (1) kemampuan sel baterai dalam mensuplai arus listrik (*rate capacity*) atau juga disebut juga *current rate*, (2) kapasitas listrik (*capacity*) pada arus pelepasan (*discharge*) tertentu, dan (3) siklus hidup (*life cycle*) baterai. Bersama dengan tegangan sel baterai, *rate capacity* juga berhubungan dengan kemampuan baterai mensuplai daya listrik (*power rate*).

Sistematika penelusuran pustaka atau rujukan pustaka utama adalah dengan terlebih dahulu mendapatkan perkembangan mutakhir di bidang baterai ion litium dengan beberapa makalah ilmiah inti (makalah-makalah yang dimuat oleh *Nature*). Kemudian dari makalah tersebut ditelusuri makalah-makalah lain yang disitasi oleh makalah tersebut, atau semua kata kunci terkait yang dinyatakan penulis dekat abstrak. Penelusuran ini menggunakan mesin pencarian Google.com. Penelusuran lanjutan ini mempertimbangkan jurnal dengan reputasi baik di bidang ini. Selain itu, penulis juga terbantu dengan sumber-sumber informasi pada forum ilmiah daring (*on-line*) seperti *researchgate.net*. Langkah-langkah pada penelusuran daring ini

dilakukan secara berantai sehingga terkumpul materi-materi yang telah divalidasi.

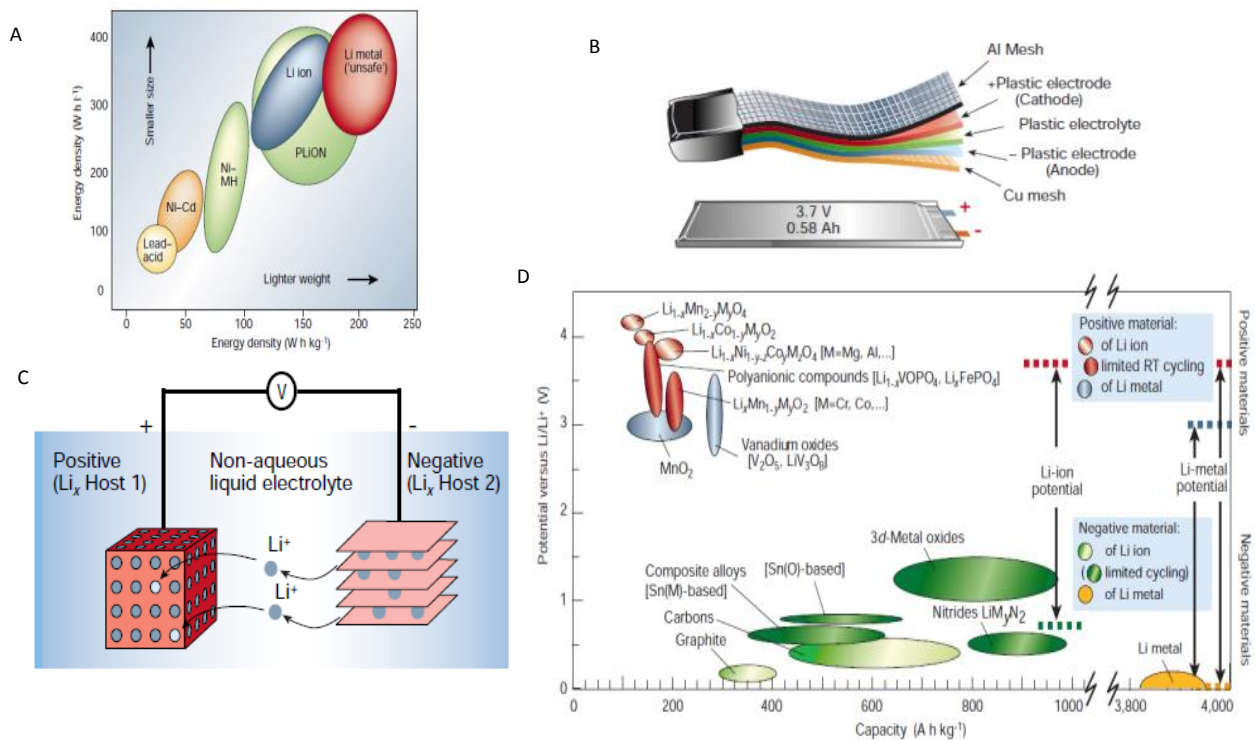
Sumber-sumber pustaka diambil dari beberapa jurnal internasional yang mempunyai reputasi yang baik, berdasarkan aplikasi di internet yaitu portal daring SCIMAGO yang memberikan indikator, analisis dan peringkat terhadap jurnal-jurnal ilmiah daring (on-line) internasional di seluruh dunia dan juga terhadap jurnal-jurnal yang masuk dalam database SCOPUS. Adapun jurnal-jurnal yang menjadi rujukan kajian (review) ini seperti *Nature*, *Journal of Power Source*, *Journal of The Electrochemical Society*, *Royal Society of Chemistry*, *Nanoscale Research Letters*. Sedangkan untuk jurnal nasional terakreditasi, jurnal yang menjadi rujukan adalah Jurnal Teknologi Bahan dan Barang Teknik (JTBBT). Dengan demikian, langkah validasi makalah mencakup (1) disitasi oleh makalah yang bereputasi, (2) jurnalnya bereputasi baik dari

indikator SCIMAGO, (3) masuk dalam forum seperti researchgate.com

Secara pandangan selintas (overview), invensi-invensi yang dipublikasikan di *Nature* memberikan latar belakang dan gambaran terkini mengenai kemajuan teknologi bahan maju yang diterapkan pada baterai ion litium. *Journal of Power Source* adalah jurnal internasional yang mendedikasikan untuk kemajuan teknologi penyimpanan dan pembangkit energi seperti baterai, kapasitor dan *fuel cell*. Biasanya, forum ilmiah bidang baterai merujuk pada jurnal ini.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk membahas lebih jauh peran bahan yang dikaji ini pada baterai ion litium, Gambar 1 memaparkan posisi baterai ion litium dibandingkan dengan jenis baterai lain dalam hal kandungan energi, mekanisme internal baterai ion litium, konstruksi baterai ion litium dan bahan aktif yang dapat digunakan pada elektroda baterai ion litium.



Gambar 1. A. Ilustrasi posisi jenis baterai ion litium dibandingkan dengan jenis baterai lain seperti baterai Ni-MH dan baterai aki (*lead acid*) berdasarkan rapat energi dan rapat daya, B. Konstruksi baterai ion litium jenis *pouch*, C. Konsep mekanisme transport ion litium pada saat pelepasan (*discharge*) yaitu ion litium berpindah dari bahan aktif pada anoda ke katoda, D. Grafik posisi jenis bahan aktif yang dapat digunakan pada katoda dan anoda berdasarkan potensial dan kapasitas per kilogram [67].

Baterai ion litium mengandalkan interaksi antara ion litium dengan elektron. Dalam hal unjuk kerja secara dinamik sebagai produk elektronik, baterai ion litium tergantung pada transport elektron dan transport ion litium [1,25,46]. Kedua jenis transport ini tidak dapat berdiri sendiri dan merupakan basis dalam pengembangan bahan-bahan untuk meningkatkan unjuk kerja [44]. Unjuk kerja baterai ion litium terdiri dari kapasitas pada arus tertentu, rapat energi, rapat daya, umur baterai yang dikuantisasi dengan siklus hidup, dan faktor keselamatan.

Rapat energi ditentukan oleh jenis bahan aktif yang digunakan dalam baterai ion litium. Sebagai contoh LiMn_2O_4 mempunyai rapat energi yang lebih tinggi dari pada MnO_2 . Rapat daya ditentukan oleh seberapa besar arus yang dapat dikeluarkan oleh baterai. Hal ini ditentukan oleh transport elektron secara internal pada elektroda, yaitu anoda maupun katoda [32,49]. Untuk itu, biasanya bahan aktif pada katoda (misalnya LiMn_2O_4) memiliki transport ion yang relatif besar namun tidak untuk transport elektron, sehingga ditambahkan karbon sebagai bahan aditif untuk meningkatkan konduktivitas elektron. Untuk anoda yang menggunakan grafit, sudah memiliki konduktivitas elektron yang besar. Siklus hidup ditentukan oleh ketahanan bahan aktif selama proses pengisian dan pelepasan. Bahan aktif bisa berubah menjadi pasif bila terjadi kerusakan, perubahan kristal dan atau struktur kimiawinya yang tanpa-balik (*irreversible*) [47,48].

Strategi yang biasanya digunakan untuk meningkatkan unjuk kerja adalah:

- Strategi intrinsik, yaitu merekayasa bahan aktif dalam hal struktur kristal, ukuran partikel, morfologi (bentuk partikel), struktur nano, dan dengan doping.
- Strategi ekstrinsik, yaitu rekayasa bahan dengan penambahan bahan lain yang lebih konduktif seperti pelapisan karbon, bahan matrik atau perekat yang lebih konduktif, dan penggunaan bahan-bahan karbon yang khusus seperti contohnya adalah *carbon nanotubes* dan *graphene* [68].

Penggunaan bahan aktif

Penggunaan bahan aktif dan rekayasa bahan bahan aktif termasuk dalam strategi intrinsik.

Bahan litium mangan oksida (LMO) sebagai bahan aktif pada katoda merupakan bahan katoda berenergi tinggi berdasarkan

letaknya pada Gambar 1.D. Yazhou dkk. pada tahun 2013 berhasil mensintesis litium mangan oksida LiMn_2O_4 dengan morfologi partikel bulat melalui tiga tahap proses. Dengan morfologi ini, baterai ion litium dapat memiliki unjuk kerja 98 mAh/g pada arus pelepasan 10 C, 83 mAh/g pada arus pelepasan 20 C dan efisiensi Coulombic (rasio kapasitas pelepasan dan kapasitas pengisian) bertahan 94% pada arus 1C dan pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) ke-100 [4]. Kemudian, pada tahun 2015, Yuan Xue dkk. mempublikasikan bahwa tim mereka telah berhasil mensintesis LiMn_2O_4 dengan tambahan nikel sehingga menjadi $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ dengan berbagai morfologi partikel seperti bulat berrongga dengan diameter partikel sekitar 4 mikrometer dan beragam bentuk sejenis. Hasilnya adalah unjuk kerja baterai yang lebih tinggi yaitu 110 mAh/g pada arus 10 C pada 50 siklus [6]. Pada tahun yang sama, Wei Bo Hua dkk. Telah berhasil dilakukan sintesis $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ dengan bentuk morfologi partikel seperti bunga dengan ukuran dalam orde nanometer (*nanoflowers*). Hasilnya adalah peningkatan yang signifikan yaitu 126 mAh/g pada arus 20C [5]. Pada tahun 2016, Ting Feng Yi dkk. telah berhasil mensintesis $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,08$) dengan nilai x yang dapat diatur untuk optimasi. Pada $x=0,05$ didapatkan 123 mAh/g pada arus 2C dan pada 100 siklus bertahan 99% dengan kapasitas 122 mAh/g. Pada tahun yang sama, Xi Ke dkk. mensintesis litium mangan oksida dengan pelapisan AlF_3 pada permukaan partikel litium mangan oksida tersebut dengan hasil 109 mAh/g pada arus 10C, dan efisiensi Coulombic bertahan di 92% pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) ke 100 [7].

Bahan litium mangan oksida ini dimodifikasi dengan penambahan nikel dan kobal untuk meningkatkan konduktivitas listrik karena nikel dan kobal mempunyai nilai elektron valensi yang berbeda dengan kisi kristal litium mangan oksida sekitarnya, sehingga rapat energi elektron di atas level Fermi lebih meningkat, tanpa mengubah struktur kristal awalnya yaitu spinel. Prinsip ini sama dengan doping pada bahan semikonduktor.

Hasil yang sesuai terjadi pada bahan aktif katoda yang lain, yang biasanya digunakan untuk aplikasi otomotif, yaitu litium fero fosfat LiFePO_4 (LFP). Setelah didoping dengan unsur Nb sebanyak 1% saja dapat menghasilkan unjuk

kerja 110 mAh/g pada arus pelepasan 10 C, dibandingkan dengan LFP yang lain hanya 88 mAh/g pada arus pelepasan 10 C [9].

Selain teknik penambahan unsur seperti ini, morfologi juga mempengaruhi porositas. Semakin tinggi porositas suatu bahan, semakin tinggi kemampuan memberikan unjuk kerja pada arus yang lebih besar [45]. Sintesis bahan dengan morfologi yang khusus umumnya dengan proses kimia basah seperti metode sol gel, hidrotermal, *anodic ionization* atau solvothermal. Metode kimia basah sol gel dapat dikembangkan dengan menggunakan template seperti *polyethylene glycol*, *polyethylene oxide*, berbagai surfaktan atau polimer alam yang dapat membentuk morfologi tertentu misalnya berbagai tepung-tepungan atau bahan-bahan berbasis selulosa [69,70]. Partikel bermorfologi anisotropik diprediksi memberikan kontribusi kinerja yang lebih baik, seperti dipaparkan pada pemodelan dan simulasi bahan aktif berbentuk fiber oleh Susanto [71]. Penggunaan proses sol gel dengan bio-template yang membentuk morfologi partikel bahan aktif litium mangan oksida anisotropik telah dibuktikan memberikan unjuk kerja lebih baik dari pada bahan komersial yang berbentuk bulat [72].

Bahan aktif pada anoda selain grafit adalah titania atau TiO_2 . Pada tahun 2012, Hyungkyu dkk. berhasil mensintesis TiO_2 nanotubes dengan arah orientasi acak dengan yang *direct-grown*. Sesuai dengan intuisi dan prediksi, TiO_2 *direct-grown* lebih baik, yaitu 140 mAh/g pada arus pelepasan 10 C, pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) ke-25. Sedangkan yang berorientasi acak lebih kecil, yaitu 70 mAh/g pada arus pelepasan 10 C, pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) 25 [50]. Yi Cai dkk. pada tahun 2012 menyatakan bahwa tim mereka berhasil membuat TiO_2 dengan morfologi *nanotubes* dan memiliki porositas yang tinggi. Hasilnya adalah 221 mAh/g pada arus 10 C dan efisiensi Coulombic bertahan 70% pada arus 10 C pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) ke-100 [26]. Tauseef dkk. pada tahun 2016 mempublikasikan bahwa bahan TiO_2 dapat dimodifikasi dengan MoO_3 dengan struktur partikel *nanotube arrays*, melalui proses *anodic ionization* dan *hydrothermal*. Hasilnya adalah 797 $\mu\text{Ah/cm}$ yang jauh lebih besar daripada anatase TiO_2 (287 $\mu\text{Ah/cm}$) dan jenis bahan porous MoO_3 (234 $\mu\text{Ah/cm}$) [8].

Bahan aktif lain untuk anoda seperti kobal-kobal oksida, nikel oksida dan tembaga oksida

juga memberikan hasil yang selaras [10,39,53]. Untuk bahan silikon, percobaan Sternad dkk membuktikan bahwa struktur yang terorientasi memberikan unjuk kerja yang lebih baik [12].

Penggunaan bahan perekat (binder) dan polimer

Penggunaan bahan perekat (*binder*), bahan polimer, dan rekayasanya termasuk dalam strategi ekstrinsik.

Elektroda pada baterai ion litium pada umumnya dibentuk dari setidaknya tiga jenis bahan, yaitu bahan aktif, bahan perekat (*binder*), dan bahan aditif. Proses awalnya adalah pencampuran (*mixing*), pelapisan (*coating*), pemadatan dengan proses kalendering (*calendering*), dan pengeringan (*drying*). Proses-proses ini dibahas oleh Darjen Liu dkk. untuk menghasilkan elektroda dengan efektif [16]. Pada umumnya, yang digunakan sebagai bahan perekat adalah *polyvinylidene fluoride* (PVdF) yang berkisar antara 4% (b/b) sampai 5% (b/b). Bahan perekat lain yang dapat digunakan adalah *polyethylene oxide* (PEO), *polyacrylonitrile* (PAN), dan *polymethyl methacrylate* (PMMA). Berbagai bahan-bahan ini dapat dibuat semi-padat atau jeli, dan dapat ditambahkan aditif partikel-partikel logam yang konduktif atau serbuk karbon halus [64].

Untuk meningkatkan unjuk kerja pada arus yang besar, dapat digunakan beragam alternatif perekat misalnya kitosan dan *polypyrrole*. Kitosan mempunyai konduktivitas lebih tinggi dari pada PVdF, karena memiliki gugus fungsi amine di setiap monomernya [65]. Sedangkan *polypyrrole* memiliki gugus berbasis unsur nitrogen yang kuat di setiap monomernya [66].

Pada sistem elektroda berbasis silika, Haijun Huang dkk. menggunakan beragam perekat seperti PVdF, *polyacrylonitrile-polyacrylic acid* (PAN-PAA) dan LA123. Dengan menggunakan PAN-PAA dan LA123, baterai memberikan kestabilan yang baik sampai dengan rapat arus 80 mA/g dibandingkan dengan PVdF selama siklus pengisian dan pelepasan (*charge-discharge*) berulang-ulang. Hal ini disebabkan adanya pembesaran volume seiring dengan proses interkalasi ion litium pada kisi-kisi kristal silika yang bisa mengembang sampai 4 kali lipat. Dua perekat yang diteliti tersebut lebih mampu mempertahankan elektroda dari pada PVdF, dan juga memiliki konduktivitas listrik yang lebih tinggi [15].

Pencampuran (*mixing*) dan komposisi antara bahan aktif, karbon konduktif dan perekat menentukan mutu elektroda. Xing Teng dkk menggunakan Super-P, sejenis karbon konduktif komersial, yang dicampur dengan dua jenis perekat untuk membandingkan pengaruh parameter komposisi bahan yang dicampur terhadap unjuk kerja baterai [14]. Berdasarkan penelitiannya, penambahan asam akrilik bersama dengan *styrene butadiene rubber* memberikan mutu elektroda yang lebih baik dibandingkan dengan hanya menggunakan SBR saja sebagai perekat.

Penggunaan bahan aditif berbasis karbon

Penggunaan bahan aditif berbasis karbon dan rekayasa bahan karbon termasuk dalam strategi ekstrinsik.

Pada umumnya, karbon dalam jenis grafit berperan sebagai bahan aktif pada anoda, dengan fungsi media interkalasi (*host*) tempat ion litium menyisip di antara kisi-kisi kristal grafit pada proses pengisian (*charging*). Pada saat yang sama, elektron dari luar baterai ion litium masuk ke dalam kisi grafit dan bereaksi mengubah ion litium menjadi logam litium. Gabungan logam litium di dalam grafit ini adalah paduan LiC_6 (*alloy*).

Jenis grafit dengan morfologi partikel pipihan berukuran sub-mikron (*kish graphite*) memiliki kapasitas teoretik yaitu 380 mAh/g pada arus C/10 pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) ke-200, lebih tinggi dibandingkan dengan grafit biasa sekitar 372 mAh/g. Peran serat karbon juga diteliti oleh Weihan Li dkk, yang dibuat menggunakan metode *electrospinning* [43]. Serat karbon sintetik memberikan insersi bagi litium yang lebih baik yaitu 633 mAh/g, sedangkan *single wall carbon nanotubes* (SWNT) memberikan kapasitas teoretik yang lebih baik, yaitu lebih dari 600 mAh/g pada arus pelepasan 24 jam, dan efisiensi Coulombic yang hampir 100%, menjadikan baterai dengan siklus hidup yang panjang. Selain itu, *carbon nanotube* (CNT) memiliki konduktivitas listrik (10^6 S/m) yang tinggi sehingga umum digunakan pada baterai ion litium daya-tinggi (*high-power lithium-ion batteries*) [20]. *Graphene* secara ideal adalah seperti CNT namun berupa lembaran/planar setipis satu atom karbon. *Graphene* mempunyai aspek rasio yang tinggi, dengan jenis ikatan karbon sp^2 , dengan luas permukaan spesifik mencapai 2630 m²/g. [2,21,25,46].

Bahan karbon pada katoda berperan untuk meningkatkan konduktivitas listrik karena umumnya bahan aktif katoda bersifat isolator. Terdapat permasalahan pada teknik pencampuran biasa. Untuk meningkatkan rapat daya diperlukan penambahan bahan karbon lebih banyak. Namun, penambahan karbon lebih banyak juga berarti mengurangi komposisi bahan aktif yang lain, sehingga mengurangi rapat energi. Untuk itu diperlukan teknik lain selain pencampuran (*mixing*) biasa seperti pada Darjen dkk [16], dan Benedicte dkk [18].

Menurut penelitian yang dilakukan oleh Ellis dkk pada tahun 2006, dinyatakan bahwa konduktivitas permukaan lebih dominan dari pada konduktivitas *bulk* [49]. Berdasarkan penelitian ini, rekayasa permukaan menjadi prioritas utama seperti mengecilkan ukuran partikel yang berpengaruh langsung terhadap luas permukaan total bahan. Hal ini juga berkaitan dengan proses oksidasi dan reduksi pada elektroda yang merupakan reaksi permukaan, juga berkaitan langsung dengan porositas [45].

Chen dkk. mengemukakan teknik yang menarik yaitu pelapisan karbon yang tipis pada permukaan partikel berbasis LMO dan LFP [3]. Teknik ini ternyata meningkatkan konduktivitas karena jalur transport elektron yang lebih singkat dari pada teknik pencampuran biasa. Hal ini juga dikonfirmasi dengan penelitian yang serupa oleh Nam Hee Kwon yang membahas mengenai pengaruh morfologi terhadap unjuk kerja baterai [17]. Chun-Chen yang dkk dengan bahan $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ yang digabung dengan karbon membentuk komposit. Dasar penelitian ini adalah bahwa bahan LiMnPO_4 (LMP) mempunyai konduktivitas kurang dari 10^{-10} S/cm, sedangkan LiFePO_4 (LFP) adalah $1,8 \times 10^{-8}$ S/cm. Kemudian, untuk meningkatkan konduktivitas, dilakukan teknik penggabungan kedua bahan dengan metode reaksi fasa padat (*solid state method*) sehingga membentuk $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$. Teknik berikutnya adalah pelapisan sangat tipis bahan ini dengan menggunakan karbon. Hasilnya adalah dapat dicapai 120 mAh/h pada arus pengisian 0,2 C dan arus pelepasan yang tinggi yaitu 20 C, dengan komposisi karbon maksimum 4% (b/b) [35].

Aspek nanokomposit terhadap unjuk kerja baterai menjadi topik penelitian utama pada masa kini. Zhenhai dkk meneliti pengaruh aplikasi CNT yang permukaannya dideposisi dengan TiO_2 terhadap unjuk kerja baterai [55]. Jianjun dkk mencoba membuat komposit LFP dengan CNT

dan mendapatkan peningkatan unjuk kerja yang signifikan pada arus besar [59].

Yinglin dkk pada tahun 2014 juga mempertegas bahwa paduan kobal-besi oksida yang dibuat komposit dengan *graphene* memperpanjang siklus hidup baterai, begitu pula untuk litium titanium oksida komposit dengan karbon, dan LMO komposit dengan karbon [51,52,56]. Yang Yang dkk menyatakan bahwa berdasarkan penelitian yang mereka lakukan, timnya telah dapat mensintesis litium vanadium oksida Li_3VO_4 yang dikenal memiliki karakteristik tegangan lebih tinggi dari bahan aktif berbasis LMO. Li_3VO_4 ini berwujud bola dengan ukuran sub-mikron dan di dalamnya terdapat gabungan Li_3VO_4 , karbon dan CNT. Hasilnya adalah kapasitas pelepasan relatif lebih tinggi, yaitu 272 mAh/g pada arus pelepasan 10C dan dapat bertahan sampai pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) ke-500 [30].

Penggunaan *graphene* menjadi topik penelitian yang populer pada masa kini dan banyak teknik menggunakan *graphene* [22,27,41,42,61,62], walaupun untuk industrialisasinya bahan ini masih mahal. Medina dkk pada tahun 2015 menyatakan bahwa timnya telah berhasil menggabungkan litium titanium oksida (LTO) dengan *graphene* dan menghasilkan 142 mAh/g pada arus 5C yang jauh lebih tinggi dari LTO murni yaitu 71 mAh/g. Selain itu, campuran LTO-*graphene* ini memiliki rapat arus $1,1 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ yang 20 kali lipat dari LTO murni yaitu $2,38 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ [60].

Untuk anoda berbasis silika, penambahan karbon merupakan keharusan karena sifat silika yang isolator. Jenis elektroda berbasis silika ini juga dapat digabung dengan grafit menghasilkan elektroda hibrid, antara silika dan grafit dengan unjuk kerja kapasitas pelepasan lebih dari 500 mAh/g pada arus pelepasan C/2 pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) ke-100 [27]. Hasil ini jauh lebih baik dari pada grafit murni yang sekitar 350 mAh/g dan silika murni yang mempunyai kapasitas pelepasan sama namun siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) terbatas hanya 50 siklus yang mempunyai efisiensi Coulombic baik. Hasil yang serupa juga ditemukan oleh Yeru Liang dkk dengan mensintesis silika berukuran nano yang saling terhubung di dalam karbon mesoporous. Hasilnya lebih stabil dari berbagai pembanding, yaitu dicapai 658 mAh/g

pada 200 mA/g pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) ke-100 [34].

Untuk bahan anoda berbasis timah oksida, teknik sejenis dengan hibrid seperti silika juga dapat diterapkan seperti yang diteliti oleh Mengdi Cao dkk, yaitu nanokomposit timah oksida nanopartikel yang ditempelkan pada lembaran karbon [29]. Hasilnya adalah kapasitas 421 mAh/g pada 20C, bahkan sampai pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) ke-2000. Lebih jauh lagi, pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) ke-5000 kapasitas pelepasan masih tinggi, yaitu 135 mAh/g pada arus pelepasan 15C.

Namun demikian, penambahan ini dilakukan dengan teknik *nano-coating* dan *nano-composite* sehingga mempertahankan kestabilan elektroda pada kondisi pengisian dan pelepasan berulang-ulang pada waktu yang lama dengan arus listrik yang besar [36-38].

Zhengjiao Liu dkk menyatakan bahwa mereka telah berhasil melapisi (*coating*) nanosilika dengan lapisan karbon yang tipis. Bahan ini kemudian dijangkarkan pada lapisan-lapisan *graphene* yang telah direduksi (*reduced graphene oxide*) agar dapat ditempel dengan bahan lain, sehingga membentuk struktur nanokomposit jaringan 3-dimensi yang terhubung satu dengan lainnya. Hasilnya adalah kapasitas yang terukur mencapai 800 mAh/g pada rapat arus 2 A/g pada siklus pengisian-pelepasan (*charge-discharge*) ke-350 [31].

KESIMPULAN

Dalam kajian ini, telah dibahas tiga kategori aplikasi dan pengembangan bahan maju yang digunakan untuk meningkatkan unjuk kerja baterai ion litium. Kategori pertama adalah penerapan rekayasa bahan pada bahan aktif yaitu doping dengan unsur tertentu, struktur partikel tertentu, morfologi partikel dan pelapisan nano. Kategori kedua adalah aplikasi bahan perekat, terutama biopolimer. Kategori ketiga adalah aplikasi bahan aditif berbasis karbon, terutama penggunaan mesokarbon, *carbon nanotubes* dan *graphene*.

Strategi pengembangan bahan maju mengarah pada rekayasa morfologi, penggunaan bahan karbon yang khusus dengan morfologi 3-dimensi, penggunaan *carbon nanotubes*, atau menggunakan *graphene*, dan pelapisan karbon pada bahan aktif.

Penggunaan *graphene* dan turunannya memungkinkan deposisi bahan-bahan aktif atau unsur-unsur penunjang sepanjang permukaan *graphene*. Kecenderungan rekayasa bahan aktif mengarah pada morfologi bentuk memanjang (1-dimensi, 2-dimensi, atau 3-dimensi) karena lebih konduktif secara ionik dan mempunyai siklus hidup (*charge-discharge*) yang lebih panjang karena lebih dapat bertahan dalam kondisi pengisian dan pelepasan berulang.

Pengembangan struktur tiga dimensi yang lebih kompleks dan yang memungkinkan keterhubungan antar struktur memberikan indikasi yang meyakinkan dengan mempertahankan kestabilan elektroda pada kondisi pengisian dan pelepasan berulang-ulang pada waktu yang lama dengan arus listrik yang besar. Walaupun demikian, menurut pendapat penulis dari semua sumber kajian ini, belum didapatkan kaitan yang tegas hubungan antara unjuk kerja konduktivitas dengan unjuk kerja siklus hidup sehingga dianggap merupakan fenomena yang berbeda.

Perekat dengan konduktivitas lebih tinggi dan mampu memberikan stabilitas lebih baik terutama pada sistem elektroda berbasis silika yang sedang populer saat ini.

Secara umum, nanokomposit menunjukkan dampak yang signifikan terhadap unjuk kerja baterai ion litium terutama untuk arus yang lebih besar.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Zhang YiDi, LI Yi, Xia Xinhui, Wang XiuLi, Gu ChangDong, Tu JiangPing "High Energy Cathode Materials for Li-ion Batteries: A Review of Recent Development", *Science China, Technological Sciences*, vol.58, No.11 , pp. 1809-1828, 2015.
- [2] Prem Kumar, Sri Devi Kumari, Manuel Stephan, "Carbonaceous Anode Materials for Lithium-ion Batteries – The Road Ahead", *Journal of The Indian Institute of Science*, vol.89:4, pp. 393-424, 2009.
- [3] Y.H. Chen, C.W. Wang, G. Liu, X.Y. Song, V.S. Battaglia, A.M. Sastry, "Selection of Conductive Additives in Li-ion Battery Cathodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 154(10), A978-A986, 2007.
- [4] YaZhou Wang, Xuan Shao, Haiyan Xu, Ming Xie, SiXu Deng, Hao Wang, JingBing Liu, Hui Yan, "Facile Synthesis of Porous LiMn_2O_4 Spheres as Cathode Materials for High Power Lithium Ion Batteries", *Journal of Power Sources*, vol.226, pp. 140-148, 2013.
- [5] Wei Bo Hua, Xiao Dong Guo, Zhuo Zheng, Yan Jie Wang, Ben He Zhong, Baizeng Fang, Jia Zhao Wang, Shu Lei Chou, Heng Liu, "Uncovering a Facile Large Scale Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Nanoflowers for High Power Lithium-ion Batteries", *Journal of Power Sources*, vol.275, pp. 200-206, 2015.
- [6] Yuan Xue, Zhenbo Wang, Lili Zheng, Fuda Yu, Baosheng Liu, Yin Zhang, Ke Ke, "Investigation on Preparation and Performance of Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with Different Microstructures for Lithium-ion Batteries", *Nature-Scientific Reports*, 5:13299, pp. 1-11, 2015.
- [7] Xi Ke, ZhuoZhuo Zhao, Jun Liu, Liying Liu, Zhicong Shi, Yunyong Li, Lingyu Zhang, Haiyan Zhang Zaiping Guo, "Spinel Oxide Cathode Material for High Power Lithium Ion Batteries for Electrical Vehicles", *Energy Procedia*, 88, pp. 689-692, 2016.
- [8] Tauseef Anwar, L Wang, Li Jiaoyang, Wang Chen, Rizwan Ur Rehman Sagar, Liang Tongxiang, "Lithium Storage Study on MoO_3 -grafted TiO_2 Nanotube Arrays", *Applied NanoScience*, 6, pp. 1149-1157, 2016.
- [9] Ian D. Johnson, Ekaterina Blagovidova, Paul A. Dingwall, Dan J.L. Brett, Paul R. Shearing, Jawwad A. Darr, "High Power Nb-doped LiFePO_4 Li-ion Batteries Cathodes; Pilot Scale Synthesis and Electrochemical Properties", *Journal of Power Sources*, vol.326, pp. 476-481, 2016.
- [10] Chueh Liu, Changling Li, Kazi Ahmed, Zefer Mutlu, Cengiz S. Ozkan, Mihrimah Ozkan, "Template Free and Binderless NiO Nanowire Foam for Li-ion Battery Anodes with Long Cycle Life and Ultrahigh Rate Capability", *Nature-Scientific Reports*, 6:29183, pp. 1-8, 2016.
- [11] Ting Feng Yi, Xiao Han, Shuang Yuan Yang, Yan Rong Zu, "Enhanced Electrochemical Performance of Li-rich Low-Co $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) as Cathode Materials", *Science*

- [12] *China Materials*, Science China Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 59(8), pp. 618-628, 2016.
- [13] M. Sternad, M. Foster, M. Wilkening, "The Microstructure Matters: Breaking Down The Barrier with Single Crystalline Silicon as Negative Electrode in Li-ion Batteries", *Nature - Scientific Reports*, 6:31712, pp. 1-8, 2016.
- [14] Pan Han, Tao Yuan, Long Yao, Zhuo Han, Junhe Yang, Shiyong Zheng, "Copper Nanoparticle-incorporated Carbon Fiber as Free-standing Anodes for Lithium-ion Batteries", *Nanoscale Research Letters*, 11:172, pp. 1-8, 2016.
- [15] Xing Teng, Yusheng Yang, Qi Liu, Hongliang Xu, Lei Wang, Borong Wu, Chuan Wu, Feng Wu, "Influence of Adhesive System on Performance of SiO/C Lithium-ion Battery", *EDP Sciences*, MATEC Web of Conferences, 34, 01007, pp.01007-p.1-01007-p.6, 2015.
- [16] Haijun Huang, Guangshuai Han, Jingying Xie, Quansheng Zhang, "The Effect of Commercialized Binders on Silicon Oxide Anode Material for High Capacity Lithium Ion Batteries", *International Journal of Electrochemical Science*, 11, pp. 8697-8708, 2016.
- [17] Darjen Liu, Li Chun Chen, Ta Jo Liu, Tan Fan, Erh Yeh Tsou, Carlos Tiu, "An Effective Mixing for Lithium Ion Battery Slurries", *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4, pp. 515-528, 2014.
- [18] Nam Hee Kwon, "The Effect of Carbon Morphology on The LiCoO₂ Cathode of Lithium Ion Batteries", *Solid State Sciences*, 21, pp. 59-65, 2013.
- [19] Benedicte Eikeland Nilssen, "Stability of Conductive Carbon Additives for High-voltage Li-ion Battery Cathodes, Master Thesis, Chemical Engineering and Biotechnology, Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology", Norway, 2014.
- [20] C-ENERGY TIMCAL Graphite, "Specialty Graphite for Positive Electrodes of Lithium-ion Batteries", IMERYS Graphite & Carbon Switzerland Ltd., 2016.
- [21] Seung Woo Lee, Naoaki Yabuuchi, Betar M. Gallant, Shuo Chen, Byeong Su Kim, Paula T. Hammond, Yang Shao Horn, "High-power Lithium Batteries from Functionalized Carbon-nanotube Electrodes", *Nature Nanotechnology*, vol.5, pp. 531-537, 2010.
- [22] Zhili Xioang, Young Soo Yun, Hyoung Joon Jin, "Application of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes, Materials", *MDPI Open Access Switzerland*, 3, pp. 1138-1158, 2013.
- [23] Xiao Tang, S. Savut Jan, Yanyan Qian, Hui Xia, Jiangfeng Ni, Serguei V. Saviolov, Serguei M. Aldoshin, "Graphene Wrapped Ordered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Nanorods as Promising Cathode Material for Lithium-ion Batteries", *Nature - Scientific Reports*, 5:11958, pp. 1-10, 2015.
- [24] Xiaofei Zhang, Ruben Simon Kühnel, Huating Hu, Dominik Eder, Andrea Balducci, "Going Nano with Protic Ionic Liquids – The Synthesis of Carbon Coated Li₃V₂(PO₄)₃ Nanoparticles Encapsulated in A Carbon Matrix for High Power Lithium-ion Batteries", *Nano Energy*, 12, pp. 207-214, 2015.
- [25] Xin Fang, Chenfei Shen, Mingyuan Ge, Jiepeng Rong, Yihang Liu Anyi Zhang, Fei Wei, Chongwu Zhou, "High-power Lithium Ion Batteries Based on Flexible and Light-weight Cathode of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Carbon Nanotube Film", *Nano Energy*, 12, pp.43-51, 2015.
- [26] Bin Wang, Chuangang Hu, Liming Dai, "Functionalized Carbon Nanotubes and Graphene-based Materials for Energy Storage", *Chemical Communication, Royal Society of Chemistry*, vol.89:4, pp. 393-424, 2016.
- [27] Yi Cai, Hong En Wang, Shao Zhuan Huang, Jun Jin, Chao Wang, Yong Yu, Yu Li, Bao Lian Su, "Hierarchical Nanotube-constructed Porous TiO₂-B Spheres for High Performance Lithium Ion Batteries", *Nature - Scientific Reports*, 5:11557, pp. 1-8, 2015.
- [28] Ying Liu, Alessandro Palmieri, Junkai He, Yongtao Meng, Nicole Beauregard, Steven L. Suib, William E. Mustain, "Highly Conductive In-SnO₂/RGO Nano-heterostructures with Improved Lithium-ion Battery Performance", *Nature - Scientific Reports*, 6:25860, pp. 1-8, 2016.
- [29] Yu Liu, Yefeng Yang, "Recent Progress of TiO₂-based Anodes for Li Ion Batteries", *Journal of Nanomaterials, Hindawi*

- Publishing Corporation, Article ID: 8123652, pp. 1-15, 2016.
- [30] Mengdi Cao, Man Zhang, Lili Xing, Qiang Wang, Xin-Yu Xue, "One-step Preparation of Pomegranate Sn/SnO_x/nanocarbon Composites for Fabricating Ultrafast-charging/long-life Lithium-ion Battery", *Journal of Alloys and Compounds*, 694, pp. 30-39, 2017.
- [31] Yang Yang, Jiaqi Li, Dingqiong Chen, Jinbao Zhao, "Spray Drying-assisted Synthesis of Li₃VPO₄/C/CNTs Composites for High-performance Lithium Ion Battery Anodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1), pp. A6001-A6006, 2017.
- [32] Zhengjiao Liu, Pengqian Guo, Boli Liu, Wenhe Xie, Dequan Liu, Deyan He, "Carbon-coated Si Nanoparticles/reduced Graphene Oxide Multilayer Anchored to Nanostructured Current Collector as Lithium-ion Battery Anode", *Applied Surface Science*, 396, pp. 41-47, 2017.
- [33] Ying Wang, Guozhong Cao, "Developments in Nanostructured Cathode Materials for High-performance Lithium-ion Batteries", *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 20, pp. 2251-2269, 2008.
- [34] Xuning Leng, Sufeng Wei, Zhonghao Jiang, Jianshe Lian, Guoyong Wang, Qing Jiang, "Carbon-encapsulated Co₃O₄ Nanoparticles as Anode Materials with Super Lithium Storage Performance", *Nature - Scientific Reports*, 5:16629, pp. 1-11, 2015.
- [35] Yeru Liang, Lifeng Cai, Luyi Chen, Xidong Lin, Ruowen Fu, Mingqiu Zhang, Dingcai Wu, "Silica Nanonetwork Confined in Nitrogen-doped Ordered Mesoporous Carbon Framework for High-performance Lithium-ion Battery Anodes", *Electronic Supplementary Material (ESI) for Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, DOI:10.1039/C4NR06611A, 2015.
- [36] Chun Chen Yang, Yen Wei Hung, Shinjiang Jessie Lue, "The Carbon Additive Effect on Electrochemical Performance of LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄/C Composite by A Simple Solid-state Method for Lithium Ion Batteries", *Batteries, MDPI Open Access Switzerland*, 2, 18, pp. 1-12, 2016.
- [37] Chenxiang Wang, Jie Wang, Hanxing Chen, Ming Wen, Ke Xing, Shipai Chen, Qingsheng Wu, "An Interlayer Nanostructure of rGO/Sn₂Fe-NRs Array/rGO with High Capacity for Lithium Ion Battery Anodes", *Science China Materials, Science China Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, vol.59, No.11, pp. 927-937, 2016.
- [38] Minseong Ko, Sujong Chae, Jiyoung Ma, Namhyung Kim, Hyun Wook Lee, Yi Cui, Jaephil Cho, "Scalable Synthesis of Silicon-nanolayer-embedded Graphite for High-energy Lithium-ion Batteries", *Nature Energy*, Article Number: 16113, pp. 1-8, 2016.
- [39] Qian Zhang, Shao Zhuan Huang, Jun Jin, Jing Liu, Yu Li, Hong En Wang, Li Hua Chen, Bin Jie Wang, Bao Lian Su, "Engineering 3D Bicontinuous Hierarchially Macro-mesoporous LiFePO₄/C Nanocomposite for Lithium Storage with High Rate Capability and Long Cycle Stability", *Nature - Scientific Reports*, 6:25942, pp. 1-12, 2016.
- [40] Wanfeng Yang, Jiawei Wang, Wensheng Ma, Chaoqun Dong, Guanhua Cheng, Zhonghua Zhang, "Free-standing CuO nanoflake Arrays Coated Cu Foam for Advanced Lithium Ion Battery Anodes", *Journal of Power Sources*, vol.333, pp. 88-98, 2016.
- [41] Yujing Sha, Xiaomin Xu, Li Li, Rui Cai, Zongping Shao, "Hierarchical Carbon-coated Acanthosphere-like Li₄Ti₅O₁₂ Microspheres for High-power Lithium-ion Batteries", *Journal of Power Sources*, vol.314, pp. 18-27, 2016.
- [42] Zunxian Yang, Kun Qian, Jun Lv, Wenhuan Yan, Jiahui Liu, Jingwei Ai, Yuxiang Zhang, Tailiang Guo, Xiongtu Zhou, Sheng Xu, Zaiping Guo, "Encapsulation of Fe₃O₄ Nanoparticles into N,S co-Doped Graphene Sheets with Greatly Enhanced Electrochemical Performance", *Nature - Scientific Reports*, 6:27957, pp. 1-10, 2016.
- [43] You Guo Huang, Qi Chang Pan, Hong Qiang Wang, Zhi Xiong Yang, Guan Hua Yang, Yu Hua Chen, Qiang Wu, Qing Yu Li, "Sn/SnO_x Embedded in Carbon Nanosheets as High-performance Anode Material for Lithium Ion Battery", *Ceramics International*, 42, pp.4586-4593, 2016.

- [44] Weihan Li, Linchao Zeng, Ying Wu, Yan Yu, "Nanostructured Electrode Materials for Lithium-ion and Sodium-ion Batteries via Electrospinning", *Science China Materials, Science China Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 59(4), pp. 287-321, 2016.
- [45] Breitkopt, Swider Lyons, "Springer Handbook of Electrochemical Energy", XXVI, 1016, ISBN: 978-3-662-46656-8, 2017.
- [46] Jelle Smekens, Rahul GopalaKrishnan, Nils Van den Steen, Noshin Omar, Omar Hegazy, Annick Hubin, Joeri Van Mierlo, "Influence of Electrode Density on The Performance of Li-ion Batteries: Experimental and Simulation Results", *Energies, MDPI Open Access Switzerland*, 9, 104, pp. 1-12, 2016.
- [47] Ajon Kumar Mondal, "Electrode Materials for Lithium-ion Batteries and Supercapacitors, Thesis, Center for Clean Energy Technology, Faculty of Science", *University of Technology Sidney, Sidney, Australia*, 2015.
- [48] Rahul Mukherjee, Rahul Krishnan, Toh Ming Lu, Nikhil Koratkar, "Nanostructured Electrodes for High-power Lithium Ion Batteries", *Nano Energy*, 1, pp.518-533, 2012.
- [49] Paul V. Braun, Jiung Cho, James H. Pikul, William P. King, Huigang Zhang, *High "Power Rechargeable Batteries"*, *Current opinion in Solid State and Materials Science*, 16, pp. 186-198, 2012.
- [50] B. Ellis, P. Subramanya Herle, Y.H. Rho, L. F. Nazar, R. Dunlap, Laura K. Perry, D. H. Ryan, "Nanostructured Materials for Lithium-ion Batteries: Surface Conductivity vs. Bulk Ion/Electron Transport, Faraday Discussion", *The Royal Society of Chemistry*, 134, pp.119-141, DOI:10.1039/b602698b, 2007.
- [51] Hyungkyu Han, Taeseup Song, Eung Kwan Lee, Anitha Devadoss, Yeryung Jeon, Jaehwan Ha, Yong Chae Chung, Young Min Choi, Yeon Gil, Jung, Ungyu Paik, "Dominant Factors Governing The Rate Capability of a TiO₂ Nanotube Anode for High Power Lithium Ion Batteries", *Journal of American Chemical Society*, 6(9), 8308-8315, 2012.
- [52] Dincer, Colpan, Kizilkan, Ezan, "Progress in Clean Energy: Novel Systems and Applications", XVI, volume 2, 1184, ISBN: 978-3-319-17030-5, 2015.
- [53] Chahwan Hwang, Taejin Kim, Joongpyo Shim, Kyungwon Kwak, Kang Min Ok, Kyung Koo Lee, "Fast Ultrasound-assisted Synthesis of Li₂MnSiO₄ Nanoparticles for A Lithium-ion Battery", *Journal of Power Sources*, 294, 522-529, 2015.
- [54] Liang Zhan, Suqing Wang, Liang Xin Ding, Zhong Li, Haihui Wang, "Binder-free Co-CoO_x Nanowire Arrays for Lithium Ion Batteries with Excellent Rate Capability and Ultra-long Cycle Life", *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 19711-19717, 2015.
- [55] Melanie Chantal Adams, "Highly-conductive Cathode for Lithium-ion Battery Using M13 Phage – SWCNT Complex, Bachelor of Science Thesis Document, Department of Materials Science and Engineering", *Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, United States of America*, 2013.
- [56] Zhenhai Wen, Suqin Ci, Shun Mao, Shumao Cui, Zhen He, Junhong Chen, "CNT@TiO₂ Nanohybrids for High-performance Anode of Lithium-ion Batteries", *Nanoscale Research Letters*, 8:449, 1-6, 2013.
- [57] Yinglin Xiao, Xiaomin Li, Jiantao Zai, Kaixue Wang, Yong Gong, Bo Li, Qianyan Han, Xuefeng Qian, "CoFe₂O₄-Graphene Nanocomposites Synthesized Through An Ultrasonic Method with Enhanced Performances as Anode Materials for Li-ion Batteries", *Nano-Micro Letters*, 6(4), 307-315, 2014.
- [58] Arlavinda Rezqita, Raad Hamid, Sabine Schwarz, Hermann Kronberger, Atanaska Trifonova, "Conductive Additive for Si/Mesoporous Carbon Anode for Li-ion Batteries: Commercial Graphite vs Super C65", *The Electrochemical Society Transactions*, 66(9), 17-27, 2015.
- [59] Chaojiang Niu, Meng Huang, Peiyao Wang, Jiashen Meng, Xiong Liu, Xuanpeng Wang, Kangning Zhao, Yang Yu, Yuzhu Wu, Chao Lin, Liqiang Mai, "Carbon-supported and Nanosheet-assembled Vanadium Oxide Microspheres for Stable Lithium-ion Battery Anodes", *Nano Research, Tsinghua University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 12274, 1-11, 2015.

- [60] Jianjun Song, Guangjie Shao, Zhipeng Ma, Guiling Wang, Jing Yang, "Synthesis of Hierarchical Conductive C/LiFePO₄/Carbon Nanotubes Composite with Less Antisite Defects for High Power Lithium-ion Batteries", *Electrochimica Acta*, 178, 504-510, 2015.
- [61] P. A. Medina, H. Zheng, B.D. Fahlman, P. Annamalai, A. Swartbooi, L. Le Roux, M.K. Mathe, "Li₄Ti₅O₁₂ / Graphene Nanoribbons Composite as Anodes for Lithium Ion Batteries", *Springer Plus*, 4:643, 1-7, 2015.
- [62] A. Shahul Hameed, M.V. Reddy, M. Nagarathinam, Tomce Runcevski, Rober E. Dinnebier, Stefan Adams, B.V.R. Chowdari, Jagadese J. Vittal, "Room Temperature Large-scale Synthesis of Layered Frameworks as Low-cost 4V Cathode Materials for Lithium Ion Batteries", *Nature - Scientific Reports*, 5:16270, 1-11, 2015.
- [63] Shun Mao, Xingkang Huang, Jingbo Chang, Shumao Cui, Guihua Zhou, Junhung Chen, "One-step Continuous Synthesis of A Spherical Li₄Ti₅O₁₂/Graphene Composite as An Ultra-long Cycle Life Lithium-ion Battery Anode", *Nature - NPG Asia Materials*, 7:e224, 1-8, 2015. DOI:10.1038/am.2015.120.
- [64] Sungun Wi, Hyungsub Woo, Sangheon Lee, Joonhyeon Kang, Jaewon Kim, Subin An, Chohui Kim, Seunghoon Nam, Chunjoong Kim, Byungwoo Park, "Reduced Graphene Oxide/Carbon Double-coated 3-D porous ZnO Aggregates as High-performance Li-ion Anode Materials", *Nanoscale Research Letters*, 10(204), 1-8, 2015. DOI:10.1186/s11671-015-0902-7.
- [65] Ruisi Zhang, "Advanced Gel Polymer Electrolyte for Lithium-ion Polymer Batteries", Master Thesis, *Mechanical Engineering*, Iowa State University, Ames, Iowa, United States of America, 2013.
- [66] K. Prasanna, T. Subburaj, Yong Nam Jo, Won Jong Lee, Chang Woo Lee, "Environment-friendly Cathodes Using Biopolymer Chitosan with Enhanced Electrochemical Behavior for Use in Lithium Ion Batteries", *Applied Materials and Interfaces, Journal of American Chemical Society*, 7, 7884-7890, 2015. DOI:10.1021/am5084094.
- [67] Tianxiang Gao, "Conductive Polymeric Binder for Lithium-ion Battery Anode", Master Thesis, Arizona State University, Tempe, Arizona, Unites States of America, 2015.
- [68] J.M. Tarascon, M. Armand, "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries", *Nature*, 414, 359-367, 2001.
- [69] Yanyan Zhang, Yuxin Tang, Wenlong Li, Xiaodong Chen, "Nanostructured TiO₂-Based Anode Materials for High-performance Rechargeable Lithium-ion Batteries", *Chemistry Nano Materials*, 00, pp. 1-13, 2016.
- [70] Susanto Sigit Rahardi, Abdul Halim Daulay, Syarif Hidayatullah, Bambang Sunendar Purwasasmita, "Pengembangan Sintesis Serbuk Lithium Manganat untuk Bahan Katoda Baterai Lithium-ion," *Prosiding Seminar Nasional Keramik XII tahun 2013*, Balai Besar Keramik, ISSN: 1693-7163, Kota Bandung, 57-62, 2013.
- [71] Bob Sianipar, Abdul Halim Daulay, Susanto Sigit Rahardi, Bambang Sunendar Purwasasmita, "Sintesis Lithium Titanium Aluminium Phosphate sebagai Elektrolit Padat untuk Baterai Lithium-ion Menggunakan Metode Sol-Gel," *Prosiding Seminar Nasional Keramik XII tahun 2013*, Balai Besar Keramik, ISSN: 1693-7163, Kota Bandung, 134-142, 2013.
- [72] Susanto Sigit Rahardi, "Pemodelan dan Simulasi Distribusi Muatan Pembawa Ionik pada Zat Padat Anisotropik Fiber Dua Dimensi," *Jurnal Teknologi Bahan dan Barang Teknik*, 5(2), Balai Besar Bahan dan Barang Teknik, Kota Bandung, 67-74, 2015.
- [73] Susanto Sigit Rahardi, "Sintesis Litium Mangan Oksida melalui Metode Sol Gel dengan Bio-Template Selulosa- Bakteri sebagai Bahan Katoda Baterai Ion Litium," Tesis Program Studi Magister Teknik Fisika, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung, Kota Bandung, 2017.