

**ANALISIS SIFAT LISTRIK BAHAN POLIANION $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ YANG
DISINTESIS DARI SILIKA SEKAM PADI DAN PRODUK DAUR ULANG
KATODE BATERAI ION LITIUM**

(Skripsi)

Oleh
NI'MATIL MABARROH



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2019**

ABSTRAK

ANALISIS SIFAT LISTRIK BAHAN POLIANION $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ YANG DISINTESIS DARI SILIKA SEKAM PADI DAN PRODUK DAUR ULANG KATODE BATERAI ION LITIUM

Oleh

NI'MATIL MABARROH

Studi ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh perlakuan termal terhadap sifat listrik bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ berbasis silika sekam padi dan produk daur ulang katode BIL yang meliputi energi *band gap*, konduktivitas, konstanta dielektrik, dan faktor rugi dielektrik. Daur ulang katode BIL dilakukan menggunakan metode hidrometalurgi, prosesnya meliputi dekomposisi lempeng katode BIL dan *acid leaching* untuk menghasilkan produk Li_2CO_3 dan Co(OH)_2 . Ekstraksi silika sekam padi dilakukan dengan metode ekstraksi alkalis. $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dipreparasi dengan menggunakan metode *solid-state* dengan perbandingan 1:1 kemudian disintering pada suhu 600, 700, 800 dan 900 °C. Energi *band gap* dikarakterisasi menggunakan UV-Vis DRS. Sedangkan, konduktivitas, konstanta dielektrik dan faktor rugi dielektrik diukur menggunakan LCR Meter. Nilai energi *band gap* yang diperoleh pada suhu 600, 700, 800 dan 900 °C masing-masing sebesar 5,09; 5,04; 5,00 dan 4,97 eV. Nilai tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu sintering, energi *band gap* pada sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ semakin kecil. Hal ini dimungkinkan adanya perubahan struktur kristal dari fasa β_1 ke γ_0 . Menurunnya nilai energi *band gap* diikuti dengan peningkatan nilai konduktivitas listrik, penurunan konstanta dielektrik dan karakteristik yang berbeda ditunjukkan pada faktor rugi dielektrik. Pada frekuensi rendah, cenderung ada peningkatan dan pada frekuensi yang lebih tinggi, cenderung mengalami penurunan.

Kata Kunci: limbah baterai, katode $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$, sifat listrik, silika sekam padi

ABSTRACT

ANALYSIS OF ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYANION MATERIAL $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ SYNTHESIZED FROM RICE HUSK SILICA AND RECYCLING PRODUCT OF LITHIUM ION BATTERY CATHODE

By

NI'MATIL MABARROH

This study aims to determine the effect of thermal treatment on the electrical properties of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ based silica rice husks and Lithium-Ion Battery (LIB) cathode recycling products which include band gap energy, conductivity, dielectric constant, and dielectric loss factor. LIB cathode recycling was carried out by the hydrometallurgical method, the process includes the decomposition of LIB cathode scraps and acid leaching to produce Li_2CO_3 and Co(OH)_2 products. Extraction of silica rice husk was carried out by the alkalis extraction method. $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ was prepared by the solid-state method with a ratio of 1:1 then sintered at temperatures of 600, 700, 800 and 900 °C. The band gap energy was characterized using DRS UV-Vis. Meanwhile, conductivity, dielectric constant and dielectric loss factor were measured using LCR Meter. The band gap energy values obtained at temperatures of 600, 700, 800 and 900 °C were 5.09; 5.04; 5.00 and 4.97 eV, respectively. This value shows that the higher the sintering temperature, the band gap energy in the $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ sample is getting smaller. This indicates a change from the β_1 phase to γ_0 . Decreasing the band gap energy value is followed by an increase in the value of electrical conductivity, a decrease in the dielectric constant and different characteristics shown in the dielectric loss factor. At low frequencies, there tends to be an increase and at higher frequencies, it tends to decrease.

Keywords: Battery waste, electrical properties, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ cathode, rice husk silica

**ANALISIS SIFAT LISTRIK BAHAN POLIANION $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ YANG
DISINTESIS DARI SILIKA SEKAM PADI DAN PRODUK DAUR ULANG
KATODE BATERAI ION LITIUM**

Oleh

NI'MATIL MABARROH

Skripsi

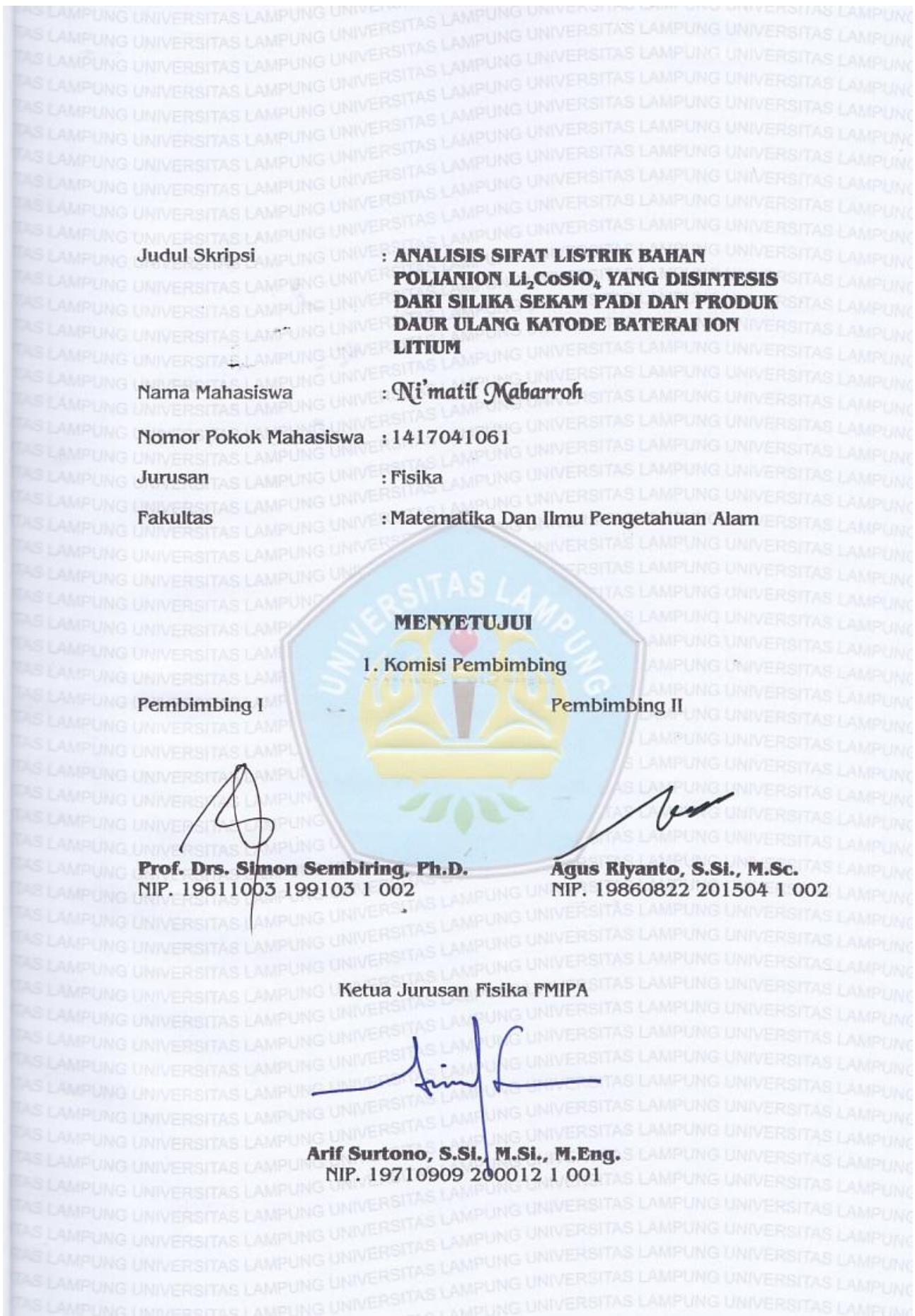
**Sebagai Salah Satu Syarat untuk Mencapai Gelar
SARJANA SAINS**

Pada

**Jurusan Fisika
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam**



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2019**



MENGESAHKAN

1. Tim Pengaji

Ketua

: Prof. Drs. Simon Sembiring, Ph.D.

Sekretaris

: Agus Riyanto, S.Si., M.Sc.

Pengaji

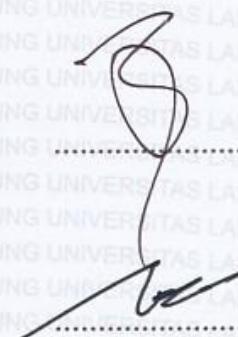
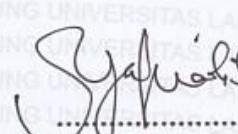
Bukan Pembimbing : Drs. Syaafriadi, M.Si.



Prof. Dr. Sutopo Hadi, S.Si., M.Sc.

NIP. 19710415 199512 1 001

Tanggal Lulus Ujian Skripsi : 21 Februari 2019

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa dalam skripsi ini tidak terdapat karya yang pernah dilakukan orang lain dan sepengetahuan saya tidak ada karya atau pendapat yang ditulis atau diterbitkan oleh orang lain kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini sebagaimana disebutkan dalam daftar pustaka. Selain itu, saya menyatakan pula bahwa skripsi ini dibuat oleh saya sendiri.

Apabila ada pernyataan saya yang tidak benar, maka saya bersedia dikenai sanksi sesuai dengan hukum yang berlaku.

Bandar Lampung, Februari 2019



RIWAYAT HIDUP



Penulis dilahirkan di Kota Cilegon, Provinsi Banten pada 15 Februari 1996 sebagai anak kedua dari dua bersaudara pasangan Mas'udi Syah dan Jubaedah. Penulis yang sering disapa “Nining” ini pernah memulai pendidikan di TK Pembangunan Anyer pada tahun 2001. Kemudian menempuh pendidikan di SD Negeri 1 Anyar Kabupaten Serang dan lulus pada tahun 2008. Pada tahun 2011, lulus sekolah menengahnya di SMP Negeri 1 Anyar Kabupaten Serang. Setelah itu, melanjutkan kembali masa pendidikannya di SMA Negeri 5 Kota Cilegon. Selama menempuh pendidikan menengah atas penulis aktif dalam kegiatan Organisasi Siswa Intra Sekolah (OSIS) SMAN 5 Cilegon.

Pada tahun 2014, penulis melanjutkan jenjang pendidikan tinggi tepatnya di Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA), Universitas Lampung (Unila) melalui jalur Seleksi Bersama Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SBMPTN). Selama menjalani pendidikan formal tersebut, penulis juga aktif dalam organisasi Himpunan Mahasiswa Fisika (Himafi) sebagai pengurus di bidang kaderisasi tahun 2015 dan pernah menjabat sebagai Bendahara Umum pada kepengurusan tahun 2016. Dalam bidang penelitian, pada tahun 2017 menempuh

Praktik Kerja Lapangan (PKL) di Loka Penelitian Teknologi Bersih (LPTB) Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Bandung. Pengalaman menulis ilmiahnya yakni laporan PKL tentang “Sintesis Katalis Pt/CNT dengan Penambahan Kitosan Dan Pemanasan *Microwave*”.

MOTTO

“...ALLAH SWT AKAN MENINGGIKAN ORANG-ORANG YANG BERIMAN
DIANTARAMU DAN ORANG-ORANG YANG DIBERIKAN ILMU
PENGETAHUAN BEBERAPA DERAJAT...” - Q.S. AL-MUJADALAH:11

“TRY NOT TO BECOME A MAN OF SUCCESS, RATHER THAN
BECOMING A MAN OF VALUE” - EINSTEIN

“JANGAN PERNAH MERASA JADI ORANG YANG PALING LELAH”

PERSEMBAHAN

Dengan penuh rasa syukur kepada Allah SWT , Karya ini dipersembahkan kepada:

Kedua orang tuaku, yang senantiasa memberikan pendidikan yang terbaik untuk anaknya, selalu mendo'akan, selalu sabar dan menjadi motivator terbaik sehingga mampu menghantarkan anaknya menyelesaikan pendidikan di tingkat Universitas sebagai Sarjana.

Kakakku, pemicu semangatku.

Sahabat Seperantauanku. yang senantiasa menjadi teman terbaik, yang telah memberi makna akan pribahasa “dimana bumi dipijak, disitu langit dijunjung” .

Almamaterku Tercinta

UNIVERSITAS LAMPUNG

KATA PENGANTAR

Puji Syukur penulis ucapkan atas karunia dan kesempatan yang Allah SWT berikan hingga akhirnya dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Analisis Sifat Listrik Bahan Polianion $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ yang Disintesis dari Silika Sekam Padi dan Produk Daur Ulang Katode Baterai Ion Litium”**. Tujuan penulisan skripsi ini sebagai salah satu persyaratan untuk mendapatkan gelar S1 dan juga melatih mahasiswa untuk berpikir cerdas dalam penulisan karya ilmiah ini.

Penulis menyadari adanya kekurangan dalam penelitian maupun penulisan skripsi ini. Oleh karena itu, adanya kritik dan saran dari pembaca sangat diharapkan untuk memperbaiki kekurangan tersebut. Semoga skripsi ini dapat menambah wawasan literasi keilmuan serta rujukan untuk mengembangkan riset selanjutnya yang lebih baik.

Bandar Lampung, Februari 2019

Penulis

Ni'matil Mabarroh

SANWACANA

Puji syukur penulis ucapkan atas karunia dan kesempatan yang Allah SWT berikan hingga akhirnya dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Analisis Sifat Listrik bahan Polianion Li₂CoSiO₄ yang Disintesis dari Silika Sekam Padi dan Produk Daur Ulang Katode Baterai Litium”**. Berhasilnya penelitian dan penulisan skripsi ini tidak hanya dilakukan oleh penulis sendiri namun adanya kontribusi beberapa pihak yang turut menyukseskan dan membuat hasil karya ini menjadi lebih baik. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada pihak-pihak yang telah ikut serta membantu penulis, diantaranya:

1. Bapak Prof. Simon Sembiring, Ph.D. selaku Dosen Pembimbing I dan Pembimbing akademik, yang telah memberikan ilmu serta masukkanya dalam pelaksanaan penelitian dan penulisan skripsi.
2. Agus Riyanto, S.Si., M.Sc. selaku Dosen Pembimbing II atas segala ilmu, saran dan bimbingannya selama pelaksanaan penelitian dan penulisan skripsi.
3. Bapak Drs. Syafriadi, M.Si. selaku dosen penguji atas masukan yang telah diberikan sehingga penulisan skripsi ini dapat lebih baik.
4. Rekan penelitian, Megawati, Citra Widystuti dan Muhammad Tia Rangga atas kerja samanya selama melaksanakan penelitian ini.
5. Bapak Arif Surtono, S.Si., M.Si., M.Eng. sebagai Ketua Jurusan Fisika.

6. Bapak Prof. Dr. Sutopo Hadi, S.Si., M.Si., sebagai Wakil Dekan Bidang Akademik dan Kerjasama serta staf dan karyawan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.
7. Para Dosen Jurusan Fisika atas ilmu pengetahuan yang diberikan sebagai penunjang bagi penulis dalam menyelesaikan pendidikan di Universitas Lampung dan bekal untuk masa mendatang.
8. Keluarga khususnya kedua Orang Tuaku yang telah banyak memberikan dukungan secara moril dan materil, senantiasa terus mendo'akan dan memberi semangat.
9. Sahabat seperantauan Devi Tri Lestari, Heni Nur L., Ario Prabowo, dan Shabrine Nur Alifah yang sudah berjuang sama-sama, saling memberi motivasi dan selalu membantu.
10. Teman terdekat Yuliyan D.P. dan Nola Fricilia yang telah saling menyemangati dan saling membantu.
11. #SahabatHimafi, terimakasih sudah memberi makna solidaritas, kerjasama dan kepedulian.

Serta berbagai pihak yang telah ikut serta membantu dalam menyelesaikan skripsi dan masa studi penulis yang tidak dapat disebutkan satu-persatu. Semoga Allah SWT membalas dengan kebaikan dan kemudahan dalam segala urusanya.

Bandar lampung, Februari 2019

Penulis

Ni'matil Mabarroh

DAFTAR ISI

	Halaman
ABSTRAK	i
ABSTRACT	ii
HALAMAN JUDUL	iii
LEMBAR PERSETUJUAN	iv
LEMBAR PENGESAHAN	v
HALAMAN PERNYATAAN.....	vi
RIWAYAT HIDUP	vii
MOTTO	ix
PERSEMBAHAN.....	x
KATA PENGANTAR.....	xi
SANWACANA	xii
DAFTAR ISI.....	xiv
DAFTAR GAMBAR.....	xvi
DAFTAR TABEL	xviii
I. PENDAHULUAN	
A. Latar Belakang	1
B. Rumusan Masalah	3
C. Tujuan Penelitian	3
D. Batasan Masalah.....	3
E. Manfaat Penelitian	4

II. TINJAUAN PUSTAKA	
A. Polianion $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$	5
B. Silika Sekam Padi.....	8
C. Sintesis $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$	10
D. Daur Ulang Baterai Litium.....	11
E. Analisis Sifat Listrik.....	13
III. METODOLOGI PENELITIAN	
A. Waktu dan Tempat	20
B. Alat dan Bahan.....	20
C. Prosedur	21
D. Diagram Alir	27
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
A. Pengantar.....	30
B. Analisis Sifat Optik dan Energi <i>Band Gap</i>	34
C. Analisis Konduktivitas, Konstanta Dielektrik dan Faktor Rugi Dielektrik	38
V. KESIMPULAN DAN SARAN	
A. Kesimpulan	45
B. Saran.....	46

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1. Skematik struktur kristal $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ polimorf. a) β_{II} , b) β_{I} , c) γ_0 . Tetrahedra abu sebagai XO_4 , hijau LiO_4 dan biru MO_4	6
2.2. Konduktivitas lisrik suhu tinggi Li_2CoSiO	7
2.3. Susunan atom silikon dan oksigen pada sel satuan cristobalite, bentuk polimorf SiO	9
2.4. Bentuk dan komponen baterai laptop.....	12
2.5. Struktur pita elektron (a) konduktor, (b) isolator, dan (c) semikonduktor....	14
2.6. Alat UV-Vis DRS Shimadzu 245	14
2.7. Sinar monokromatik terefleksi dari sampel serbuk.....	15
2.8. Diagram penampang melintang lapisan serbuk pada UV-DRS	15
2.9. Alat LCR Meter	18
3.1. Lembar katode baterai litium bekas	22
3.2. Diagram alir ekstraksi sekam padi	27
3.3. Diagram alir proses daur ulang BIL.....	28
3.4. Diagram alir proses solid state dan karakterisasi.	29
4.1. Spektrum FTIR suhu sintering $600\text{ }^{\circ}\text{C}$	31
4.2. Difraktogram sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ suhu $600\text{ }^{\circ}\text{C}$	33
4.3. Hubungan λ terhadap nilai absorbansi sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ (a) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan (d) $900\text{ }^{\circ}\text{C}$	35

4.4. Hubungan λ terhadap nilai reflektansi sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C dan (d) 900°C	35
4.5. Nilai energi band gap pada sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ pada suhu sintering (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C dan (d) 900°C.....	36
4.6. Nilai konduktivitas listrik sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ pada rentang frekuensi 1 Hz – 100 kHz (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C dan (d) 900°C.....	39
4.7. Nilai konstanta dielektrik sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ pada rentang frekuensi 1 Hz – 100 kHz (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C dan (d) 900°C.	41
4.8. Grafik hubungan frekuensi dan faktor rugi dielektrik bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ variasi suhu sintering 600, 700, 800 dan 900 °C.	44

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.1. Karakteristik elektrik bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$	7
2.2. Kadar silika sekam padi yang dikalsinasi	10
2.3. Klasifikasi material berdasarkan konduktivitas listrik.....	17
4.1. Nilai konduktivitas listrik sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ pada frekuensi 100 kHz	39
4.2. Nilai konstanta dielektrik sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ pada rentang frekuensi 1 Hz – 100 kHz	42

I. PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Baterai Ion Litium (BIL) merupakan baterai yang sangat potensial untuk dikembangkan karena memiliki rapat energi 2-3 kali lebih tinggi dari baterai Ni-MH, Ni-Cd dan Pb, memiliki siklus hidup yang panjang, energi spesifik dan efisiensi yang tinggi (Scrosati and Garche, 2010; Zhang *et al.*, 1999). Keunggulan tersebut menjadikan BIL banyak diaplikasikan pada berbagai alat elektronik dan kendaraan listrik. Elemen terpenting dari BIL adalah katode. Oleh sebab itu, banyak penelitian diarahkan pada pengembangan material katode. Saat ini, material berbasis polianion menjadi pilihan, karena memiliki stabilitas termal yang tinggi, lebih aman, rendah biaya dan mampu menyimpan energi dengan kapasitas tinggi. Salah satu yang menjadi fokus pengembangan bahan polianion adalah bahan litium kobalt silikat ($\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$) (Gong and Yang, 2011; Wang, 2012).

$\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ merupakan bahan polianion dalam jenis litium metal silikat (Li_2MSiO_4) (M = logam transisi) yang memiliki potensial sel *charging* (pengisian) dan *discharging* (pemakaian) paling tinggi. Selain itu, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ memiliki rapat energi yang tinggi dan kapasitas teoretis sebesar 325 mAh/g (Gong *et al.*, 2007). Struktur tetrahedral SiO_4^{4-} pada $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ memiliki ikatan kovalen yang sangat kuat, hal tersebut memberikan stabilitas kimia yang tinggi sehingga sangat sangat potensial untuk

diaplikasikan sebagai katode baterai (Świętosławski *et al.*, 2014). Selama ini, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ disintesis dengan kandidat prekursor komersil diantaranya $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , tetraethyl ortosilikat (TEOS), $\text{CoCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan CoCO_3 . (Avdeev *et al.*, 2014; Gong *et al.*, 2007; Lyness *et al.*, 2007 ; Z. Zhang *et al.*, 2018). Namun, bahan-bahan tersebut relatif mahal dan sulit didapatkan.

Keterbatasan dan mahalnya bahan baku dapat disiasati dengan upaya daur ulang katode BIL dan pemanfaatan limbah sekam padi. Katode BIL mampu di daur ulang dengan mudah menggunakan metode hidrometalurgi. Metode hidrometalurgi dinilai lebih tepat karena menghasilkan tingkat pemulihan logam yang tinggi, minim biaya, rendah konsumsi energi dan limbah cair, serta tidak ada emisi gas. Dari serangkaian prosesnya dapat dihasilkan senyawa produk LiCO_3 dan Co(OH)_2 (Nayl *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2012). Disisi lain, SiO_2 yang digunakan sebagai senyawa silikat dapat dihasilkan dari limbah sekam padi (Kamon-in *et al.*, 2018). Sekam padi mengandung 20% silika (Chandrasekhar *et al.*, 2003), dan mampu mencapai tingkat kemurnian 99,66% (Yalçın and Sevinç, 2001). Silika juga dapat dengan mudah diperoleh melalui metode ekstraksi alkalis (Kalapathy *et al.*, 2000). Adanya peluang pemanfaatan ini diharapkan mampu dijadikan alternatif prekursor untuk diperoleh material polianion $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ yang ekonomis dan ramah lingkungan.

Dari uraian tersebut, maka pada penelitian ini akan dilakukan sintesis $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dengan prekursor berasal dari hasil daur ulang limbah BIL dan silika dari sekam padi dengan variasi suhu sintering pada 600, 700, 800 dan 900°C. Proses preparasi $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dilakukan dengan metode reaksi padatan (*solid state*). Metode ini paling ekonomis, efisien dan mudah untuk menyintesis senyawa polianion (Gong and

Yang, 2011). Tujuan dilakukanya penelitian ini untuk mengetahui pengaruh perlakuan termal terhadap sifat listrik bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ meliputi energi *band gap*, konduktivitas, konstanta dielektrik, dan faktor rugi dielektrik. Pengujian sampel akan dilakukan dengan menggunakan *ultraviolet visible diffuse reflectance spectroscopy* (UV-Vis DRS) dan LCR meter pada rentang frekuensi 1 Hz sampai 100 kHz.

B. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan, rumusan masalah pada penelitian ini adalah bagaimana pengaruh perlakuan termal terhadap sifat listrik bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ berbasis silika sekam padi dan produk daur ulang katode BIL yang meliputi energi *band gap*, konduktivitas, konstanta dielektrik dan faktor rugi dielektrik.

C. Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukanya penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh perlakuan termal terhadap sifat listrik bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ berbasis silika sekam padi dan produk daur ulang katode BIL yang meliputi energi *band gap*, konduktivitas, konstanta dielektrik, dan faktor rugi dielektrik.

D. Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini adalah:

1. Katode BIL berasal dari baterai laptop merk ASUS ICR 18650-22F Samsung SDI, dan proses daur ulang menggunakan metode hidrometalurgi.

2. Silika yang digunakan adalah silika dari sekam padi, diekstraksi dengan metode ekstraksi alkali menggunakan larutan NaOH 5% dan HNO₃ 10%.
3. Pembentukan Li₂CoSiO₄ menggunakan metode *solid state*
4. Suhu sintering 600, 700, 800 dan 900 °C.
5. Pengujian dilakukan dengan alat UV-Vis DRS dan LCR Meter pada rentang frekuensi 1 Hz sampai 100 kHz.

E. Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah:

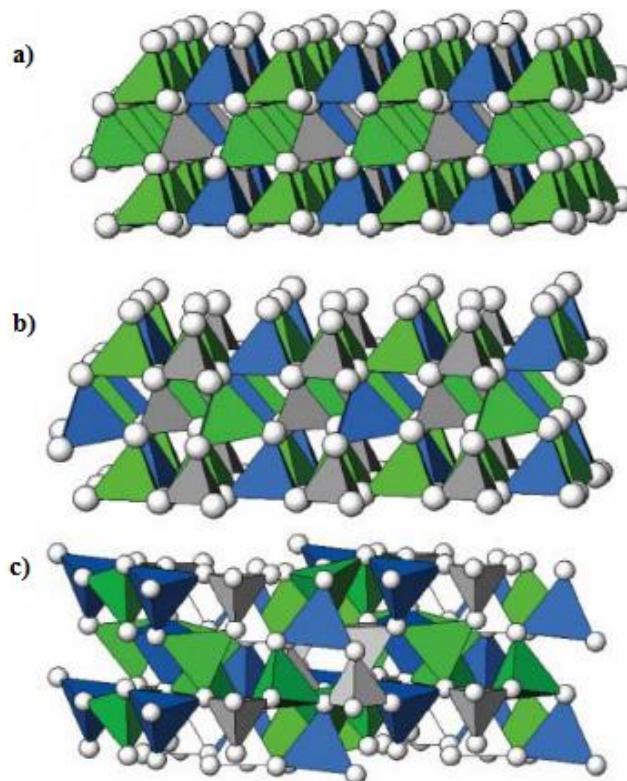
1. Dapat memanfaatkan limbah BIL agar tidak membahayakan lingkungan dan memiliki nilai jual.
2. Dapat memanfaatkan limbah sekam padi yang memiliki kandungan silika yang cukup tinggi.
3. Sebagai referensi untuk penelitian selanjutnya yang berkaitan dengan daur ulang BIL.
4. Sebagai alternatif dalam pemilihan elektrode yang dapat digunakan pada BIL.

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Polianion $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$

1. Struktur $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$

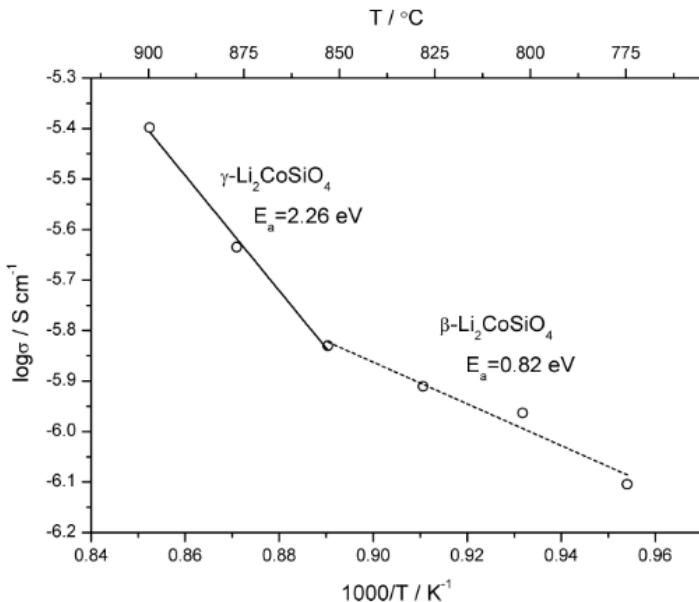
Senyawa polianion Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe, Mn, Co}$) memiliki struktur tetrahedral. Struktur tetrahedral menunjukkan sifat polimorf (banyak bentuk struktur kristal). Lebih dari 8 polimorf Li_2MSiO_4 yang diketahui, dan secara umum dikelompokkan menjadi 2 fasa yakni β dan γ . (Gong and Yang, 2011). Penelitian Armstrong *et al.*, (2010) dan Lyness *et al.*, (2007) menunjukkan bahwa fasa yang muncul adalah β_I ($\text{Pbn}2_1$), β_{II} ($\text{Pmn}2_1$), dan γ_0 ($\text{P}2_1/n$). β_{II} terbentuk oleh reaksi hidrotermal awal pada suhu 150 °C selama 72 jam. Kemudian dipanaskan (dengan udara) pada suhu 700 °C selama 2 jam maka terbentuklah fasa β_I . Fasa γ_0 terbentuk dengan memanaskan β_{II} polimorf pada suhu 1100°C selama 2 jam, kemudian diturunkan sampai suhu 850 °C dan didingin secara cepat (*quenching*) sampai suhu ruang. Kestabilan terbentuk pada suhu tinggi, hal ini dikarenakan adanya transformasi dari β ke γ yang melibatkan inversi setengah lokasi tetrahedral. Struktur β_{II} , β_I , dan γ_0 ditunjukkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Skematik struktur kristal $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ polimorf. a) β_{II} , b) β_{I} , c) γ_0 . Tetrahedra abu sebagai XO_4 , hijau LiO_4 dan biru MO_4 . (Lyness *et al.*, 2007)

2. Konduktivitas Listrik $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$

Besarnya konduktivitas listrik bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dipengaruhi oleh suhu sintering. Hal tersebut ditunjukkan pada Gambar 2.2 yang menampilkan hubungan antara $\log \sigma$ dan $1/T$ untuk melihat hubungan suhu terhadap konduktivitas dan untuk menentukan nilai energi aktivasi (E_a). Semakin besar suhu sintering, konduktivitas listriknya semakin meningkat. Nilai E_a yang merupakan besarnya energi yang diperlukan ion dalam padatan untuk berpindah menunjukkan saat $\beta\text{-Li}_2\text{CoSiO}_4$ ($775\text{-}850\text{ }^{\circ}\text{C}$) sebesar $0,82\text{ eV}$ dan $\gamma\text{-Li}_2\text{CoSiO}_4$ ($>850\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$) sebesar $2,26\text{ eV}$.



Gambar 2.2. Konduktivitas lisrik suhu tinggi $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ (Świętosławski *et al.*, 2014)

Beberapa penelitian telah menunjukkan kemampuan elektrokimia dari bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ yang telah diringkas pada Tabel 2.1. Karakteristik kemampuan listrik suatu bahan katode sangat penting untuk menunjukkan performa bahan tersebut.

Tabel 2.1. Karakteristik elektrik bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$

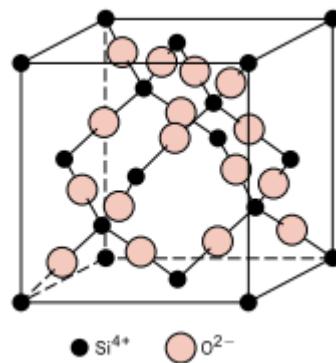
Karakteristik	Nilai	Satuan	Sumber
Kapasitas teoretis	325	mAh g^{-1}	Gong and Yang, (2011)
Kapasitas <i>charge/discharge</i>	235/75	mAh g^{-1}	Gong <i>et al.</i> , (2007)
Potensial sel <i>charge/discharge</i>	4,3/4,1	V	Gong <i>et al.</i> , (2007)
Konduktivitas listrik	$<10^{-12}$	S cm^{-1}	Świętosławski <i>et al.</i> , (2012)
Energi <i>band gap</i>	$>3,5$	eV	Zhang <i>et al.</i> (2018), Wu <i>et al.</i> (2009)
Difusi ion lithium	1×10^{-14}	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Thayumanasundaram <i>et al.</i> , (2017)

B. Silika Sekam Padi

Salah satu sumber penghasil silika adalah sekam padi. Sekam padi dikembangkan karena ketersediaanya melimpah khususnya di Indonesia, memiliki kandungan silika yang tinggi, dan cara memperolehnya yang mudah. Menurut berbagai sumber silika dari sekam padi telah banyak diaplikasikan sebagai bahan pembuat material keramik diantaranya cordierit (Kurama and Kurama, 2008; Sembiring *et al.*, 2016), mullit (Nevilantti *et al.*, 2010; Sembiring *et al.*, 2013), borosilikat (Riyanto dkk., 2009), aluminosilikat (Riyanto dkk., 2017) dan karbosil (Simanjuntak *et al.*, 2012). Silika sekam padi dapat diperoleh dengan metode ekstraksi alkalis (Daifullah *et al.*, 2004; Kalapathy *et al.*, 2000; Simanjuntak *et al.*, 2016) dan silika pengabuan (Della *et al.*, 2002; Siriluk and Yuttpong, 2005; Yalçın and Sevinç, 2001).

Metode ekstraksi alkalis didasarkan pada kelarutan silika amorf yang besar dalam larutan alkali seperti NaOH, KOH dan NH₄OH, serta proses pengendapan silika terlarut menggunakan asam seperti H₂SO₄, HCl dan HNO₃. Sekam padi tidak larut dalam larutan alkali pH <10. Oleh karena itu, tinggi rendahnya konsentrasi dapat mempengaruhi jumlah silika yang dihasilkan. Proses ekstraksi alkalis dengan menggunakan NaOH pada konsentrasi 1 N menghasilkan filtrat silika dengan pH 11.4. Kemudian dilanjutkan dengan proses pengendapan gel silika dengan proses titrasi asam HCl 1 N sampai pH 7. Gel silika sudah mulai mengendap saat filtrat berada pada pH <10. Hasil akhir yang diperoleh yakni silika dalam bentuk amorf dengan kemurnian 91%. Menurut penelitian Sembiring *et al.*, (2007), silika amorf dapat mengalami transformasi ke fasa kristobalit dan tridimit dengan perlakuan suhu sintering dimulai dari 750°C sampai 1050°C. Keuntungan yang diperoleh

menggunakan metode ini yakni suhu yang diperlukan tidak terlalu tinggi untuk menghasilkan silika amorf, dan homogenitas bahannya tinggi.



Gambar 2.3. Susunan atom silikon dan oksigen pada sel satuan *cristobalite*, bentuk polimorf SiO_2 (Callister, 2001)

Metode pengabuan didasarkan pada pengaruh perlakuan termal dengan suhu terkontrol dalam pembentukan struktur silika. Pengontrolan pada suhu pembakaran (sintering) berkisar 300-700 °C didapatkan silika dengan fasa amorf. Sedangkan untuk suhu diatas 700 °C fasa amorf berubah menjadi fasa kristobalit dan tridimit. Berbeda dengan proses ekstraksi alkalis, pada metode ini silika yang diperoleh langsung dalam bentuk padatan. Oleh karena itu, kemurnian silika yang dihasilkan merupakan hal penting yang juga perlu diperhatikan. Della *et al.*, (2002) telah melakukan penelitian pada rentang suhu 400-700 °C dengan waktu 1, 3 dan 6 jam, hasilnya menunjukkan silika dengan suhu pembakaran 700 °C selama 6 jam memiliki kandungan silika amorf paling tinggi yakni 94,95%. Selain itu, Yalçın and Sevinç (2001) melakukan pemanasan selama 4 jam pada sekam padi tanpa *treatment*, diperoleh data pada Tabel 2.2. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa waktu pemanasan juga merupakan faktor yang mempengaruhi kemurnian silika yang dihasilkan.

Tabel 2.2. Kadar silika sekam padi yang dikalsinasi

Temperatur (°C)	SiO ₂ (wt%)
Tanpa perlakuan termal	25,81
500	83,66
600	91,50
700	91,85
800	92,90

C. Sintesis Li₂CoSiO₄

Sintesis Li₂CoSiO₄ dapat dilakukan melalui beberapa metode diantaranya reaksi hidrotermal, *solid state*, dan *sol-gel*. Pada proses hidrotermal, reaktan dilarutkan dalam pelarut dan diproses dalam *autoclave* dengan suhu diatas titik didih pelarut pada tekanan tinggi. Prosesnya berlangsung lama tetapi sangat efektif untuk mencegah adanya kontaminasi dari luar. Hasilnya masih terdapat pengotor yang tidak terdeteksi senyawanya (Armstrong *et al.*, 2010; Z. L. Gong *et al.*, 2007; Z. Zhang *et al.*, 2018). Proses *solid state* didasarkan pada penggilingan dan sintering. Metode ini dinilai paling mudah dan efektif, namun kelemahanya adalah masih munculnya pengotor seperti Li₂SiO₃ dalam jumlah kecil (Avdeev *et al.*, 2014). Sedangkan proses *sol-gel* didasarkan pada tahap *sol* (larutan) kemudian secara perlahan diubah dalam kondisi *gel*. Untuk menghasilkan produk murni Li₂CoSiO₄, beberapa cara dibutuhkan seperti pencucian produk akhir atau penambahan agen pengkelat (*Chelating agent*) seperti asam poliakrilik (PAA). Proses ini cukup efektif untuk dicapai kemurnian yang tinggi (Świętosławski *et al.*, 2014; Thayumanasundaram *et al.*, 2014).

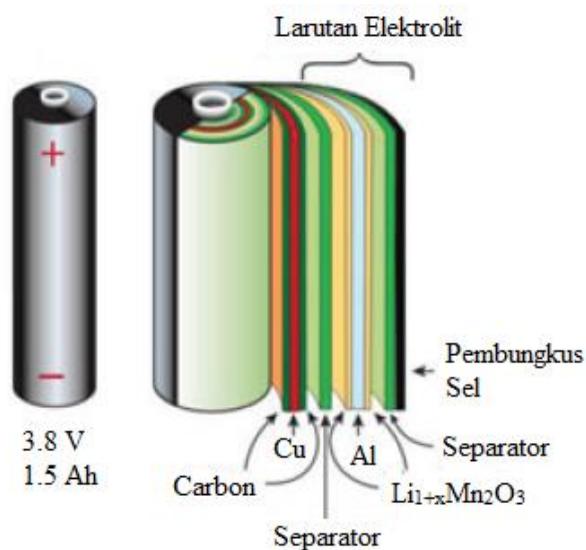
Prekursor silika komersil yang selama ini digunakan dalam sintesis senyawa polianion Li_2MSiO_4 ternyata mampu digantikan oleh silika sintetis limbah sekam padi. Kamon-in *et al.*, (2018) telah menyintesis $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ menggunakan nanosilika sekam padi sebagai pengganti komponen silikat. Prekursor lainnya yang digunakan yakni besi(III) nitrat, litium asetat dihidrat dan pelarut yang digunakan adalah air dan etanol. Pemanasan dilakukan pada suhu 650°C selama 10 jam. Hasilnya menunjukkan bahwa $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ mampu diperoleh meskipun beberapa pengotor tetap ada seperti LiFeO_2 , Li_2SiO_3 dan *ferrite*.

D. Daur Ulang Baterai Litium

Skenario daur ulang menghasilkan penghematan 51,3%, tidak hanya ketergantungan mineral yang berkurang, namun juga karena berkurangnya sumber daya fosil (45,3% pengurangan) dan permintaan energi nuklir (57,2%) (Dewulf *et al.*, 2010). Beberapa peneliti telah mendaur baterai litium berasal dari baterai telepon selular (Ferreira *et al.*, 2009; Nayl *et al.*, 2017) dan baterai laptop (Heydarian *et al.*, 2018). Persentase komponen pada baterai laptop meliputi 35% lapisan pelindung luar, 35% katode, 15% anode, 5% plastik, 12% elektrolit dan 3% lain-lain. Bentuk dan komponen baterai laptop ditunjukkan pada Gambar 2.4. Bahan katoda melekat pada plat Al dan anoda pada plat Cu. Bahan katode BIL umumnya yakni LiCoO_2 , LiNiO_2 dan LiNiMnCo_2 , bahan ini kemudian diproses dengan beberapa metode sehingga menghasilkan produk daur ulang yang diinginkan (Heydarian *et al.*, 2018).

Dalam mendaur ulang BIL terdapat beberapa metode diantaranya pirometalurgi, hidrometalurgi (Ferreira *et al.*, 2009; Nayl *et al.*, 2017; Shin *et al.*, 2005; Zhu *et al.*,

2012) dan biometalurgi (Heydarian *et al.*, 2018; Mishra *et al.*, 2008). Metode pirometalurgi berfokus pada proses sintesis dengan menggunakan suhu tinggi, mudah untuk dilakukan dan sederhana. Namun, proses ini memiliki konsumsi energi yang tinggi dan menimbulkan emisi gas yang berbahaya bagi lingkungan (Zhang *et al.*, 2013). Biometalurgi prosesnya menggunakan bakteri sebagai pengendali/agen pengurai. Proses ini memiliki konsumsi energi yang rendah. Namun, memiliki waktu reaksi yang lama pada kisaran 7-336 jam, bakteri sulit di inkubasi (Zhang *et al.*, 2013) dan keterbatasan sensitivitas dari mikroorganisme terhadap *pulp* limbah (Heydarian *et al.*, 2018). Sedangkan hidrometalurgi merupakan proses yang didasarkan pada langkah-langkah pencucian (*leaching*) selektif menggunakan cairan untuk memisahkan logam-logam penting seperti Li, Al, Co dan Mn dari katode baterai litium (Barik *et al.*, 2017; Mantuano *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2012).



Gambar 2.4. Bentuk dan komponen baterai laptop (Zeng *et al.*, 2014)

Pada proses hidrometalurgi penguraian Al dilakukan dengan larutan basa umumnya NaOH (Ferreira *et al.*, 2009) dan NH₄OH (Nayl *et al.*, 2017). Sedangkan, proses

pemulihan logam Li, Co, dan Mn dilakukan dengan proses *acid leaching* menggunakan asam kuat organik atau anorganik, dan reduktan (H_2O_2 , Glukosa, NaHSO_3). Reduktan menyebabkan proses *leaching* dengan menggunakan asam semakin meningkat, ion logam direduksi dari valensi tinggi (Co^{3+} , Mn^{4+}) ke valensi rendah (Co^{2+} , Mn^{2+}) yang lebih stabil dalam larutan. Jenis asam (*leachant*), konsentrasi, rasio *solid/liquid* (S/L), reduktan, dan suhu reaksi merupakan hal penting yang mempengaruhi efisiensi proses *leaching* (Gao *et al.*, 2018). Nayl *et al.*, (2017) dan Zhu *et al.*, (2012) menggunakan H_2SO_4 sebagai *leachant*, hasilnya cukup signifikan logam seperti Al, Cu, Mn, Co, Ni dan Li mampu dipulihkan mencapai 99% dan proses akhir mampu diperoleh berbagai prekursor diantaranya MnCO_3 , NiCo_3 , Co(OH)_2 dan Li_2CO_3 .

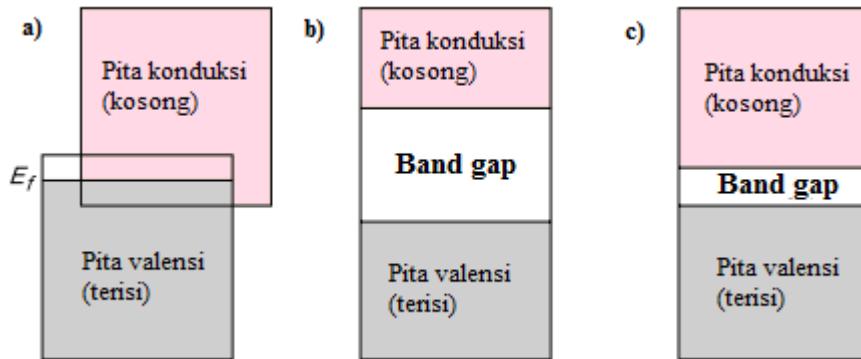
E. Analisis Sifat Listrik

Salah satu karakteristik yang penting pada suatu material adalah sifat listrik. Adanya sifat listrik merupakan akibat dari aktivitas elektrokimia pada suatu bahan. Adapun beberapa sifat yang perlu diketahui diantaranya energi *band gap*, konduktivitas listrik, konstanta dielektrik dan faktor rugi dielektrik.

1. Energi *Band Gap*

Energi *band gap* merupakan rentang energi antara pita konduksi dan pita valensi pada semikonduktor atau isolator (Lopez and Gomez 2012; Wells, 2015). Sedangkan untuk konduktor, pita valensi dan pita konduksi saling tumpang tindih. Untuk melihat perbedaannya digambarkan pada Gambar 2.5. Penentuan energi *band gap* bertujuan untuk mengetahui besarnya energi yang dibutuhkan elektron untuk berpindah dari pita valensi ke pita konduksi. Perpindahan elektron tersebut

disebabkan karena adanya pengaruh radiasi sinar ultra violet (UV) dan sinar tampak (*visible light*) yang mampu berinteraksi dengan materi.



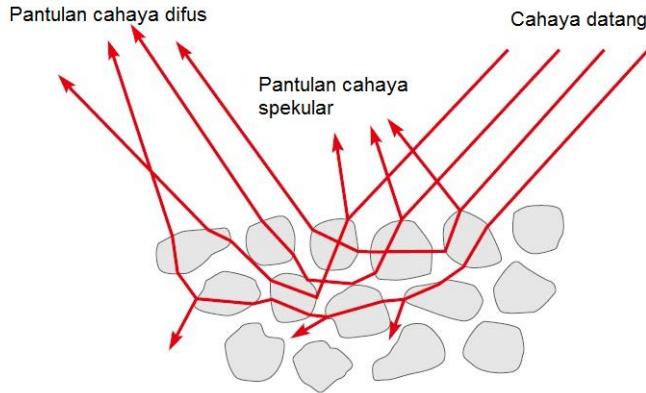
Gambar 2.5. Struktur pita elektron (a) konduktor, (b) isolator, dan (c) semikonduktor (Callister, 2001)



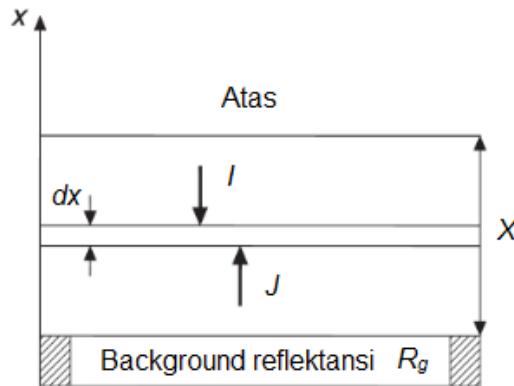
Gambar 2.6. Alat UV-Vis DRS Shimadzu 2450 (Shimadzu brochure)

Energi *band gap* dapat dikarakterisasi menggunakan UV-Vis DRS. Teknik karakterisasinya menggambarkan perilaku elektronik yang hadir dalam struktur padatan melalui spektrum serapan atau absorbansi (Lopez and Gomez, 2012). Nilai absorbansi menunjukkan suatu elektron dalam menyerap energi untuk berpindah dari keadaan dasar (*ground state*) sampai ke keadaan energi tertinggi (*high energy state*). Absorbansi tersebut sebagai pengaruh dari adanya interaksi radiasi sinar ultraviolet (UV) dan sinar tampak terhadap materi. Radiasi sinar UV dan sinar tampak yang bekerja pada alat UV- Vis DRS memiliki panjang gelombang 200-

800 nm, panjang gelombang tersebut memiliki besar energi tertentu berdasarkan $E = hv$. Panjang gelombang 200 nm memiliki energi sebesar 6,2 eV dan panjang gelombang 800 nm memiliki energi sebesar 1,5 eV. Semakin besar panjang gelombang maka energinya semakin kecil.



Gambar 2.7. Sinar monokromatik terefleksi dari sampel serbuk (Shimadzu, 2014)



Gambar 2.8. Diagram penampang melintang lapisan serbuk pada UV-DRS (Torrent and Barrón, 2008)

Dalam pengukurannya, terdapat dua jenis cahaya yang dipantulkan sampel serbuk yakni pantulan cahaya spekular dan pantulan cahaya difus. Pantulan cahaya spekular merupakan cahaya yang dipantulkan dari permukaan sampel, sedangkan pantulan cahaya difus merupakan cahaya yang dipancarkan keluar dari permukaan setelah refraksi, transmisi, dan hamburan di dalam sampel. Prinsip UV-Vis DRS

berdasarkan teori Kubelka-Munk. Teori ini mengasumsikan bahwa jika suatu lapisan material dengan ketebalan x diradiasi dengan sejumlah energi foton, maka material tersebut akan menyerap atau menghamburkan foton. Fluks radiasi dapat berada dalam arah positif (I) atau negatif (J). Jika radiasi foton melewati lapisan material setebal dx , maka fluks radiasi I akan berkurang sebesar $KIdx$ karena adanya absorpsi, dan akan bertambah sebesar $SIdx$ karena adanya hamburan. Hal ini juga terjadi untuk fluks radiasi J . Ketebalan sampel tidak mempengaruhi nilai reflektansi sehingga nilai reflektansi yang ditandai dengan R dalam Kubelka-Munk diberikan pada persamaan (1).

$$F(R) = \frac{K}{S} = (1 - R)^2 / 2R \quad (1)$$

$F(R)$ merupakan faktor Kubelka-Munk, K koefisiensi absorpsi, S koefisien hamburan, dan R nilai reflektansi. Dalam penentuan energi *band gap* cara yang dinilai paling akurat yakni dengan menggunakan elaborasi matematika melalui Tauc Plot. Tauc plot menggambarkan hubungan antara nilai $F(R)$ dan energi foton melalui persamaan (2).

$$[F(R)hv] = C (hv - E_g)^n \quad (2)$$

hv merupakan energi foton (eV), E_g optikal energi *band gap* (eV), C konstanta, dan n koefisien transisi *band gap*. Energi *band gap* ditentukan dengan memplot atau menarik garis lurus hv terhadap $F(R) = 0$ (Morales *et al.*, 2007; Torrent and Barrón, 2008).

2. Konduktivitas Listrik (σ)

Konduktivitas listrik (σ) merupakan kemampuan suatu bahan untuk menghantarkan arus listrik. Satuan dari σ adalah resiprokal dari ohm-meter yakni $(\Omega \cdot m)^{-1}$ atau S/cm. Berdasarkan besarnya konduktivitas listrik, secara umum suatu bahan dapat diklasifikasi menjadi 3, ditunjukkan pada Tabel 2.3 (Callister, 2001).

Tabel 2.3. Klasifikasi material berdasarkan konduktivitas listrik

Jenis	Sifat Konduktor	Nilai Konduktivitas (S/m)
Konduktor	Baik	10^7
Semikonduktor	Sedang	$10^{-6} - 10^4$
Isolator	Lemah	$10^{-10} - 10^{-20}$

Konduktivitas listrik dihitung menggunakan persamaan (3)

$$\sigma = G \frac{d}{A} \quad (3)$$

σ merupakan konduktivitas listrik (S/m atau dikonversi menjadi S/cm), G merupakan konduktansi (S), d ketebalan sampel (m) dan A merupakan luas permukaan sampel (m^2). Nilai konduktivitas berbanding terbalik dengan nilai resistivitas. Hal itu disebabkan karena adanya hambatan yang diberikan pada setiap material. Semakin besar hambatan maka konduktivitas listriknya semakin kecil.

3. Konstanta Dielektrik atau permitivitas relatif riil (ϵ_r)

ϵ_r berkaitan dengan jumlah energi yang disimpan dalam material yang mengalami polarisasi. Konstanta dielektrik dihitung dengan menggunakan persamaan (4).

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (4)$$

dengan C merupakan kapasitansi sampel (F), ε_0 permitivitas vakum ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m), A luas permukaan sampel (m^2).

4. Faktor Rugi Dielektrik ($\tan \delta$)

$\tan \delta$ menentukan kemampuan material untuk mengubah energi elektromagnetik menjadi panas pada frekuensi dan suhu tertentu (Salema *et al.*, 2013; Tripathi *et al.*, 2015). Nilainya dapat dihitung menggunakan persamaan (7).

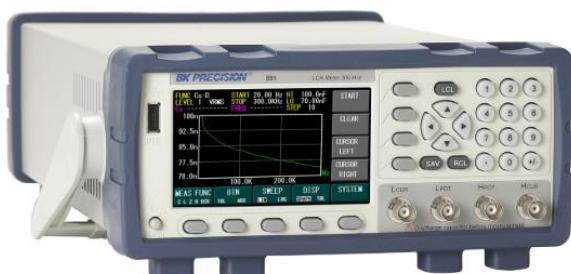
$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \omega \quad (5)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (6)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r} \quad (7)$$

ε_r'' merupakan permitivitas bagian imaginer (F/m). ε_r'' dapat dihitung melalui persamaan (7) dan (8). ε_0 merupakan permitivitas vakum ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m), ω merupakan frekuensi sudut (rad/s), dan f merupakan frekuensi linier (Hz).

Untuk mendapatkan nilai konduktivitas, konstanta dielektrik, dan faktor rugi dielektrik alat yang digunakan untuk pengujian yakni LCR meter. LCR meter merupakan perangkat instrumentasi yang digunakan untuk mengukur induktansi (L), kapasitansi (C), dan resistansi (R) pada suatu komponen atau sirkuit dengan berbagai frekuensi.



Gambar 2.9. Alat LCR Meter (LCR Meter Guide)

Selain untuk menampilkan 3 sifat tersebut, LCR Meter juga dapat menunjukkan impedansi (Z), sudut phasa (θ), faktor disipasi (D), faktor kualitas (Q), dan resistansi seri (ESR).

III. METODOLOGI PENELITIAN

A. Waktu dan Tempat

Penelitian dilakukan pada bulan Oktober sampai bulan Desember 2018 bertempat di Laboratorium Fisika Material FMIPA Unila, laboratorium analitik dan instrumentasi kimia FMIPA Unila, dan Laboratorium Terpadu dan Sentra Inovasi Teknologi Unila. Karakterisasi UV-Vis DRS dilakukan di Laboratorium Unichem Universitas Indonesia, dan LCR Meter di Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM) Batan, Serpong.

B. Alat dan Bahan

1. Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya neraca analitik, *Beaker glass Pyrex USA* 500 dan 1000 ml, labu ukur 100 ml, gelas ukur 100 ml, pipet tetes, spatula kaca, saringan, kertas saring, corong kaca, botol sampel, indikator universal, *hot plat magnetic stirrer*, *mortar*, ayakan 250 mesh, alat *press*, *oven*, *furnace*, LCR Meter Hioki 3520-52 dan UV-Vis DRS Shimadzu 2450.

2. Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini diantaranya sekam padi (dari penggilingan padi di wilayah Pringsewu, Lampung), katode BIL tipe ICR18650-22F Samsung SDI dengan kandungan katode berupa litium oksida logam (kobalt,

nikel, magnesium), aquades, Natrium Hidroksida (NaOH) 99% (Rp Chemical Product), Asam Nitrat (HNO₃) 68% (Rp Chemical Product), Amonium Hidroksida (NH₄OH) 25% (Merck), Hidrogen Peroksida (H₂O₂) 50% (Rp Chemical Product), Natrium Karbonat (Na₂CO₃) 99% (Rp Chemical Product), asam sulfat 98% (H₂SO₄), dan etanol teknis 96%.

C. Prosedur

1. Preparasi Bahan

a. Sekam padi

Sebelum diekstraksi, sekam padi yang diperoleh dari tempat penggilingan padi perlu dipreparasi terlebih dahulu untuk menghilangkan zat-zat pengotor. Preparasi diawali dengan merendamnya dalam air dingin 1 jam. Dalam proses perendaman, sekam padi yang mengapung dibuang, yang digunakan hanya sekam padi yang tenggelam. Kemudian dibuang airnya dan direndam kembali menggunakan air panas selama 6 jam untuk menghilangkan kotoran-kotoran seperti tanah, pasir, kutu, dan kotoran lainnya. Setelah direndam kemudian ditiriskkan dan dikeringkan di bawah sinar matahari selama kurang lebih 2 hari dan dilakukan pengeringan kembali di dalam oven selama 30 menit, agar sekam padi benar-benar kering merata.

b. Baterai Litium Bekas

Dalam penelitian ini digunakan limbah baterai laptop sebagai sumber litium. Baterai dibongkar untuk mengelurkannya dari komponen luar pembungkus. Dalam 1 baterai laptop tersusun oleh 6 buah sel baterai sekunder. Baterai dibuka

menggunakan grinda untuk melepas pembungkus luar baterai. Kemudian diambil bagian katode seperti Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Lembar katode baterai litium bekas

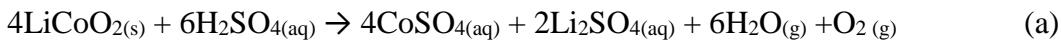
Lembar katode dipotong dengan ukuran ± 5 mm untuk memudahkan proses *leaching*. *Scrap* katode dicuci menggunakan air untuk menghilangkan elektrolit kemudian di oven hingga kering.

2. Ekstraksi Silika Sekam Padi

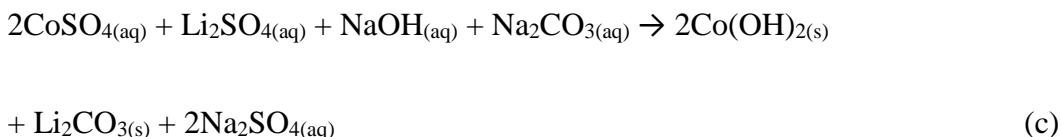
Ekstraksi silika sekam padi dilakukan dengan metode ekstraksi alkalis. Sekam padi ditimbang sebanyak 50 gram, kemudian larutan NaOH 5% dimasukkan ke dalam *beaker glass* yang berisi sekam padi tersebut, lalu dipanaskan pada kompor listrik 600 Watt selama 30 menit. Kemudian didiamkan selama 24 jam. Setelah itu, disaring menggunakan saringan teh dan kertas saring agar kotoran-kotoran hasil pemanasan tidak terbawa dalam filtrat. Setelah itu dibuat gel dengan memberi larutan HNO₃ 10% tetes demi tetes ke dalam filtrat sambil distirer. Setelah itu gel dijenuhkan selama semalam kemudian dicuci dengan menggunakan air hangat sampai gel benar-benar bersih. Kemudian dioven selama ± 3 -4 jam. Setelah kering, padatan silika digerus dengan menggunakan *mortar* dan *pastle* agar menjadi serbuk.

3. Daur Ulang BIL

Daur ulang BIL dilakukan dengan metode hidrometalurgi dengan mengacu pada penelitian Nayl *et al.*, (2017). Tahapannya dimulai dengan proses dekomposisi. Pada proses ini lempeng katode dilarutkan dalam larutan NH₄OH 4M dengan perbandingan *liquid/solid* (L/S) 15/1 pada suhu 60 °C, kemudian difiltrasi untuk menghilangkan logam Al dan Cu. Setelah itu pasta dikeringkan pada suhu 80°C selama 120 menit. Selanjutnya proses *acid leaching*, lempeng hasil dekomposisi dilarutkan pada larutan H₂SO₄ 4M dan 4% hidrogen peroksida (H₂O₂), distiring pada suhu 70 °C selama 120 menit.



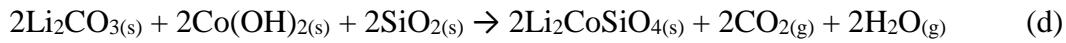
Kemudian ditambah larutan NaOH 4M sampai rentang pH 7-8 dan diberi Na₂CO₃ 4M sampai larutan memiliki rentang pH 10-11 untuk mendapatkan endapan Li₂CO₃ sambil distir pada kecepatan 250 rpm selama 1 jam. Endapan dicuci menggunakan air hangat untuk menghilangkan natrium. Selanjutnya dikeringkan pada suhu 100 °C dan digerus menjadi serbuk. Didapatkan bahan LiCO₃ dan Co(OH)₂.



4. Preparasi Li₂CoSiO₄

Preparasi Li₂CoSiO₄ dilakukan dengan metode *solid state*. Serbuk Li₂CO₃, Co(OH)₂ dan serbuk SiO₂ dicampur dan dilakukan penggerusan agar semua tercampur dengan perbandingan berat 1:1. Setelah itu diayak dengan ayakan 250

mesh. Selanjutnya digerus kembali dan dilarutkan pada etanol 96% pada suhu 60°C selama 1 jam, di oven pada suhu 70°C. Setelah kering sampel digerus dan dilarutkan kembali dengan etanol 96% dan distiring selama 6 jam, dilanjutkan dengan pemanasan 60°C selama 2 jam. Sampel berbentuk pasta dan dikeringkan pada oven suhu 70°C.



Sampel selanjutnya disintering dengan kenaikan 3 °C/menit sampai suhu 350 °C dan ditahan selama 3 jam (proses kalsinasi), kemudian dinaikkan kembali 3°C/menit sampai suhu pemanasan 600, 700, 800 atau 900°C (proses sintering) dan dilakukan penahanan selama 12 jam selanjutnya didinginkan sampai suhu ruang.

5. Karakterisasi

a. Karakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Langkah-langkah untuk melakukan uji gugus fungsi dengan alat FTIR sebagai berikut:

1. Sampel dipreparasi dengan cara digiling sejumlah bubuk sampel dan KBr secara bersama hingga tercampur rata dan ukuran partikel tidak lebih dari 5 mm.
2. Sejumlah sampel bubuk (sekitar 0,1 – 2% dari jumlah KBr) digiling kembali selama 3-5 menit dan dimasukkan ke dalam sampel holder.
3. Data serapan bilangan gelombang yang diperoleh dianalisis dengan metode *search-match*, yaitu dengan mencocokan data tersebut dengan *data base*

serapan bilangan gelombang yang bersumber dari referensi jurnal penelitian lainnya.

b. Karakterisasi dengan *X-Ray Difraction* (XRD)

Langkah-langkah untuk melakukan uji struktur kristal dengan XRD adalah sebagai berikut.

1. Menyiapkan sampel berupa serbuk.
2. Menempatkan sampel serbuk pada suatu plat kaca dalam difraktometer.
3. Memasukkan sampel ke dalam difraktogram untuk kemudian dilakukan penembakan dengan sinar-X.
4. Memulai pengujian difraksi (menekan tombol *start* pada menu di komputer), sinar-X akan meradiasi sampel yang terpancar dari target Cu dengan panjang gelombang 1,5606 Å.
5. Setelah pengukuran selesai, akan diperoleh data hasil difraksi dalam bentuk *soft* data yang dapat disimpan dalam bentuk xrdml.
6. Data yang diperoleh akan diolah menggunakan *software high score plus* v.3.0.5 untuk mengetahui fasa yang terbentuk dari sampel.

c. Karakterisasi dengan UV-Vis DRS

Langkah-langkah untuk melakukan uji absorbansi dan reflektansi dengan spektroskopi UV-Vis DRS sebagai berikut:

1. Menyiapkan sampel yang akan diukur.
2. Membersihkan *sample holder* terlebih dahulu.
3. Menghidupkan dan mengatur alat pada fungsi uji absorbansi atau reflektansi .

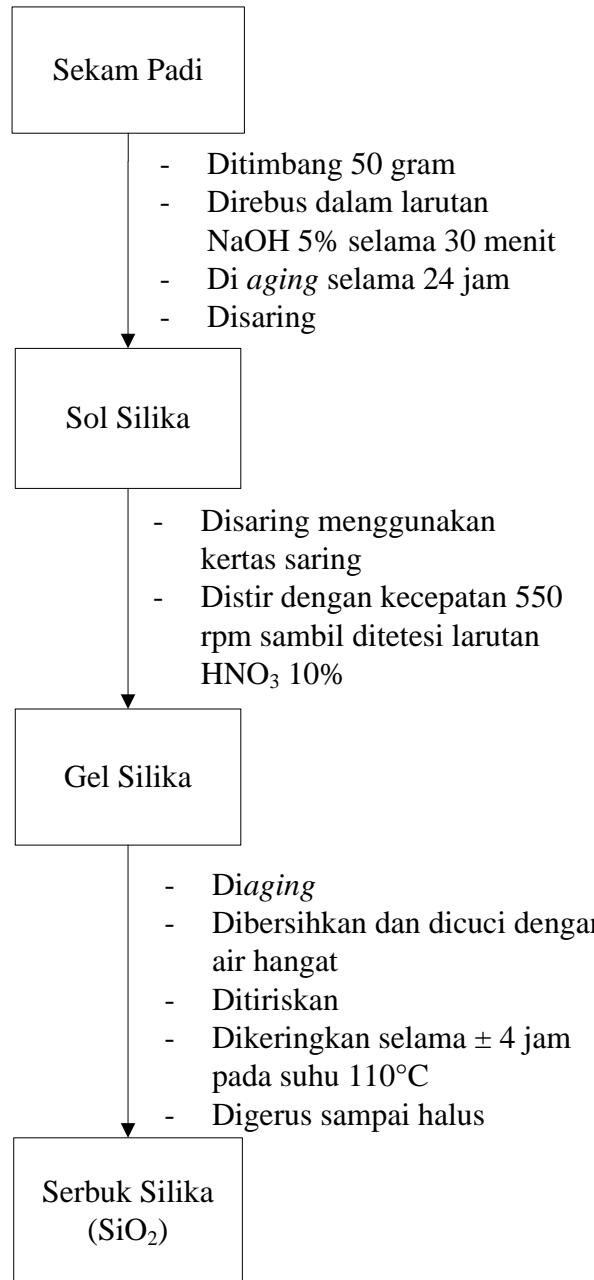
4. Menentukan panjang gelombang
 5. Memasukan sampel pada *sample holder*.
 6. Menekan *enter* untuk memulai pengukuran yang tampak pada layar yaitu berupa nilai absorbansi (A) atau reflektansi (R).
 7. Dihasilkan data dan dianalisis. Nilai A dan R yang diperoleh hasil pengukuran dihitung menggunakan persamaan (1) untuk memproleh $F(R)$. Sesuai dengan persamaan (2), maka $F(R)hv$ diplot dengan hv dan diperoleh nilai energi *band gap* pada $F(R) = 0$.
- d. Karakterisasi dengan LCR Meter

Langkah-langkah untuk melakukan uji kelistrikan dengan LCR Meter ini adalah sebagai berikut.

1. Sampel disiapkan dalam bentuk *pellet*
2. Perangkat pengukuran konduktivitas listrik dengan program LCR pada komputer disiapkan dan LCR tester dalam kondisi hidup.
3. Sampel yang akan diukur dipasang pada *simple holder*.
4. Kabel dari perangkat LCR tester yang terhubung langsung pada komputer dipasang dengan dua elektrode di kedua sisi *sample holder*.
5. Program LCR pada frekuensi listrik yang diinginkan dijalankan.
6. Dihasilkan data dan dianalisis. Untuk menghitung konduktivitas listrik digunakan persamaan (3), konstanta dielektrik persamaan (4) dan faktor rugi dielektrik persamaan (7). Kemudian ditampilkan dalam grafik hubungan antara hasil perhitungan terhadap frekuensi pengukuran.

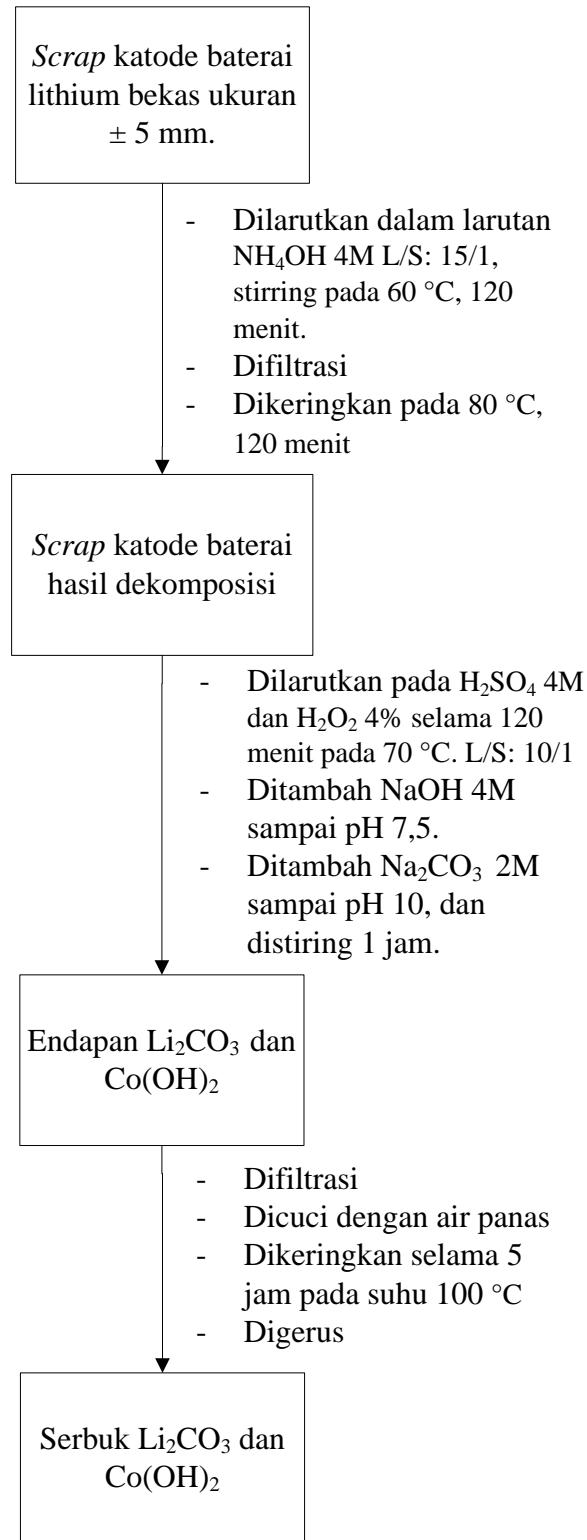
D. Diagram Alir

Proses ekstraksi silika sekam padi pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 3.2.



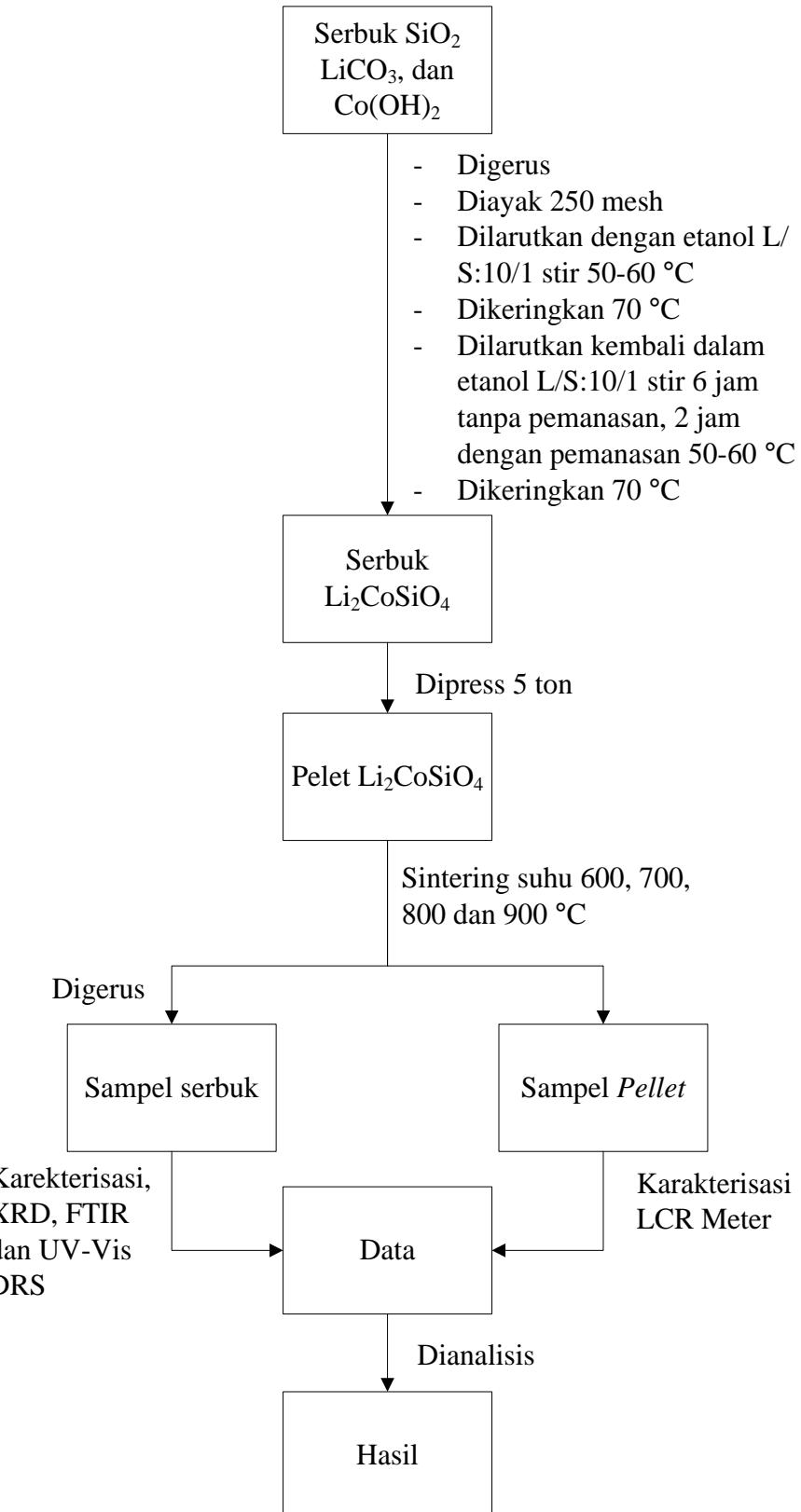
Gambar 3.2. Diagram alir ekstraksi sekam padi

Setelah diperoleh SiO_2 , dilanjutkan dengan proses daur ulang BIL ditunjukkan pada Gambar 3.3.



Gambar 3.3. Diagram alir proses daur ulang BIL

Proses preparasi $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dan karakterisasi ditunjukkan pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4. Diagram alir proses *solid state* dan karakterisasi.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Dari hasil penelitian tentang bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ yang disintesis dari silika sekam padi dan produk daur ulang BIL, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Seiring meningkatnya suhu sintering, nilai energi *band gap* semakin kecil. Nilai yang diperoleh pada suhu 600, 700, 800 dan 900 °C masing-masing sebesar 5,09 eV, 5,04 eV, 5,00 eV dan 4,97 eV. Karakteristik yang sama ditunjukkan pada nilai konstanta dielektrik. Sementara itu, nilai konduktivitas listrik dan faktor rugi dielektrik cenderung semakin besar.
2. Seiring meningkatnya frekuensi nilai konduktivitas listrik semakin meningkat. Namun, konstanta dielektrik memiliki karakteristik yang sebaliknya. Sementara itu, faktor rugi dielektrik memiliki karakteristik yang berbeda. Pada frekuensi rendah cenderung ada peningkatan dan pada frekuensi yang lebih tinggi cenderung mengalami penurunan. Sampel dengan sintering yang lebih tinggi laju penurunannya jauh lebih cepat dibanding dengan sampel lainnya.

B. Saran

Untuk meningkatkan sifat listrik pada bahan polianion $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ hasil sintesis silika sekam padi dan produk daur ulang BIL, disarankan pada penelitian selanjutnya untuk menggunakan doping tambahan seperti Na atau senyawa lain agar karakteristik sifat listriknya lebih baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Armstrong, A. R., Lyness, C., Ménétrier, M., and Bruce, P. G. 2010. Structural polymorphism in $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ intercalation electrodes: A combined diffraction and NMR Study. *Chemistry of Materials*. 22(5): 1892–1900.
- Avdeev, M., Mohamed, Z., and Ling, C. D. 2014. Magnetic structures of β - $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ and γ_0 - $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$: Crystal structure type vs. magnetic topology. *Journal of Solid State Chemistry*. 216: 42–48.
- Barik, S. P., Prabaharan, G., and Kumar, L. 2017. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study. *Journal of Cleaner Production*. 147: 37–43.
- Callister, W. D. 2001. *Fundamentals of Material Science and Engineering/an Interaktive*. Utah: John Wiley & Sons, Inc.
- Cha, J. H., Hong, W., Noh, S., Cho, S., Company, H. M., and Korea, S. 2018. Pore-size effect on thermal conductivity of SiO_2 quartz using non-equilibrium molecular dynamics simulations. *World Scientific*. 17(1): 1–11.
- Chandrasekhar, S., Satyanarayana, K. G., Pramada, P. N., Raghavan, P., and Gupta, T. N. 2003. Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk-an overview. *Journal of Materials Science*. 38(15): 3159–3168.
- Daifullah, A. A. M., Awwad, N. S., and El-Reefy, S. A. 2004. Purification of wet phosphoric acid from ferric ions using modified rice husk. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 43(2):193–201.
- Della, V., Kuhn, I., and Hotza, D. 2002. Rice husk ash as an element source for active silicaproduct. *Mater. Lett.* 57(4): 818–821.
- Dewulf, J., Van der Vorst, G., Denturck, K., Van Langenhove, H., Ghysot, W., Tytgat, J., and Vandepitte, K. 2010. Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings. *Resources, Conservation and Recycling*. 54(4): 229–234.
- El-diasty, F., Wahab, F. A. A., Abdel-baki, M., El-diasty, F., and Wahab, F. A. A. 2008. Optical band gap studies on lithium aluminum silicate glasses doped with Cr^{3+} ions Optical band gap studies on lithium aluminum silicate glasses doped with Cr^{3+} ions. 093511.

- Ferreira, D. A., Martins, L., Prados, Z., Majuste, D., and Mansur, M. B. 2009. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. 187:238–246.
- Gao, W., Liu, C., Cao, H., Zheng, X., Lin, X., Wang, H., and Sun, Z. 2018. Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Management*.
- Gong, Z. L., Li, Y. X., and Yang, Y. 2007. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ as cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 174(2): 524–527.
- Gong, Z., & Yang, Y. 2011. Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*. 4(9): 3223.
- Handke, M., and Kwaśny, M. 2014. Infrared spectroscopic study of octahydridoctasilsesquioxane hydrolytic polycondensation. *Vibrational Spectroscopy*. 74:127–131.
- He, J., Chu, X., He, Y.-B., Liu, D., Liu, Y., Wu, J., and Kang, F. 2016. Li_2SiO_3 coating to improve the high-voltage performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode. *International Journal Electrochemical Science*. 11:6902–6913.
- He, J. J., Jiang, L., Sun, J. H., and Lo, S. 2016. Thermal degradation study of pure rigid polyurethane in oxidative and non-oxidative atmospheres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 120:269–283.
- Heyd, J., Peralta, J. E., Scuseria, G. E., Martin, R. L., Heyd, J., Peralta, J. E., and Martin, R. L. 2005. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd- Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd- Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. 174101.
- Heydarian, A., Mousavi, S. M., Vakilchap, F., and Baniyasadi, M. 2018. Application of a mixed culture of adapted acidophilic bacteria in two-step bioleaching of spent lithium-ion laptop batteries. *Journal of Power Sources*. 378:19–30.
- Jayaprakash, N., Kalaiselvi, N., and Periasamy, P. 2007. A preliminary investigation into the new class of lithium intercalating LiNiSiO_4 . *Nanotechnology*. 025603:1–5.
- Jlassi, I., Sdiri, N., and Elhouichet, H. 2017. Electrical conductivity and dielectric properties of MgO doped lithium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 466–467:45–51.
- Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J. 2000. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. 73:257–262.
- Kamon-in, O., Srivilomsak, S., and Meethong, N. 2018. The utility of rice husk ash from biomass power plant of nakhon ratchasima province for synthesis of nano-silica for using cathode material of lithium ion battery. *Key Engineering Materials*. 766:51–57.

- Khan, M. S., Sohail, M., Khattak, N. S., and Sayed, M. 2016. Industrial ceramic waste in Pakistan, valuable material for possible applications. *Journal of Cleaner Production*. 139:1520–1528.
- Kurama, S., and Kurama, H. 2008. The reaction kinetics of rice husk based cordierite ceramics. *Ceramics International*. 34(2): 269–272.
- Lopez, R., and Gomez, R. 2012. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *J Sol-Gel Sci Technol*. 61:1–7.
- Ludvigsson, M., and Lindgren, J. 2001. Incorporation and characterisation of oxides of manganese, cobalt and lithium into Nafion 117 membranes, 1269–1276.
- Lyness, C., Delobel, B., Armstrong, A. R., and Bruce, P. G. 2007. The lithium intercalation compound Li₂CoSiO₄ and its behaviour as a positive electrode for lithium batteries. *Chemical Communications*. (46): 4890.
- Mantuano, D. P., Dorella, G., Cristina, R., Elias, A., and Mansur, M. B. 2006. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. 159: 1510–1518.
- Mishra, D., Kim, D. J., Ralph, D. E., Ahn, J. G., and Rhee, Y. H. 2008. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using Acidithiobacillus ferrooxidans. *Waste Management*. 28(2): 333–338.
- Molenda, M., Świętosławski, M., and Dziembaj, R. 2012. Cathode Material for Li-Ion Batteries.
- Morales, E. A., Mora, S. E., and Pal, U. 2007. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física S*. 53(5): 18–22.
- Nayl, A. A., Elkhashab, R. A., Badawy, S. M., and El-Khateeb, M. A. 2017. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry*. 10: S3632–S3639.
- Nevilanti, S., Venia, F., dan Sembiring, S. 2010. Karakteristik Keramik Mullite Dari Silika Sekam Padi Akibat Perlakuan Kalsinasi. *Prosiding SN SMAP*. 8-9 Desember. Universitas Lampung.
- Nocun, M., and Handke, M. 2001. Identification of Li-O absorption bands based on lithium isotope substitutions. 596: 145–149.
- Rao, G., Rekha, L., Kumar, A., Kumar, K. N. C., Praveena, G., and Dasari, M. 2018. Studies on structural, dielectric, conductivity, magnetic and magnetoelectric properties of barium titanate doped with lithium ferrite. *Physica B: Physics of Condensed Matter*. 543: 38–45.
- Rayssi, C., Kossi, S. El, Dhahri, J., and Khirouni, K. 2018. Colossal dielectric constant and non-debye type relaxor in. *Journal of Alloys and Compounds*, 759: 93–99.

- Riyanto, A., Ginting, O. M., dan Sembiring, S. 2009. Pengaruh suhu sintering terhadap pembentukan gugus borosilosan (B-O-Si) bahan keramik borosilikat berbasis. *Prosiding SN SMAP 09*. 16–17 September. Universitas Lampung.
- Riyanto, A., Sembiring, S., dan Junaidi. 2017. Karakteristik Fisis Aluminosilikat Geopolimer Berbasis Silika Sekam Padi untuk Aplikasi Fast Ionic Conductor. *Reaktor*. 17(2): 96–103.
- Salema, A. A., Yeow, Y. K., Ishaque, K., Nasir, F., Afzal, M. T., and Hassan, A. 2013. Dielectric properties and microwave heating of oil palm biomass and biochar. *Industrial Crops & Products*. 50: 366–374.
- Scrosati, B., and Garche, J. 2010. Lithium batteries : Status, prospects and future, 195: 2419–2430.
- Sembiring, S., dan Karo-karo, P. 2007. Pengaruh suhu sintering terhadap karakteristik termal dan mikrostruktur silika sekam padi. *J. Sains MIPA*. 13(3): 233–239.
- Sembiring, S., Simanjuntak, W., Manurung, P., Asmi, D., and Low, I. M. 2013. Synthesis and characterisation of gel-derived mullite precursors from rice husk silica. *Ceramics International*. 1–6.
- Sembiring, S., Simanjuntak, W., Situmeang, R., and Riyanto, A. 2016. Preparation of refractory cordierite using amorphous rice husk silica for thermal insulation purposes. *Ceramics International*. 42(7): 8431–8437.
- Shimadzu. (n.d.). UV-VIS Series Accessories Con tents. *UV-Vis Series Accessories*. 2.
- Shimadzu. (2014). UV Talk Latter. 14: 2–8.
- Shin, S. M., Kim, N. H., Sohn, J. S., Yang, D. H., and Kim, Y. H. 2005. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy*. 79(3–4): 172–181.
- Simanjuntak, W., Sembiring, S., Pandiangan, D., Syani, F., and Situmeang, T. M. 2016. The use of liquid smoke as a substitute for nitric acid for extraction of amorphous silica from rice husk through sol-gel route. 32(4); 2079–2085.
- Simanjuntak, W., Sembiring, S., and Sebayang, K. 2012. Effect of pyrolysis temperatures on composition and electrical conductivity of carbosil prepared from rice husk. 12(2): 119–125.
- Siriluk, C., and Yuttapong, S. 2005. Structure of mesoporous MCM-41 Prepared from rice husk ash. *Symposium A Quarterly Journal In Modern Foreign Literature*. 23–27.
- Sivavishnu, D., Srineevasan, R., and Johnson, J. 2018. Synthesis, Growth, Optical, band gap energy and mechanical properties of semiorganic nonlinear optical material: 2-Aminopyridine Potassium Dihydrogen Orthophosphate Lithium Chloride (2APKDPL) Crystal. *Materials Science for Energy Technologies*.

- Świętosławski, M., Molenda, M., Natkański, P., Kuśtrowski, P., Dziembaj, R., and Gajewska, M. 2014. Sol-gel synthesis, structural and electrical properties of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ cathode material. *Functional Materials Letters*. 07(06): 1440001.
- Thayumanasundaram, S., Rangasamy, V. S., and Seo, J. W. 2017. Effect of doping functionalized MWCNTs on the electrochemical performances of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ for lithium-ion batteries.
- Thayumanasundaram, S., Rangasamy, V. S., Seo, J. W., and Locquet, J.-P. 2014. Synthesis and electrochemical behavior of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ cathode with pyrrolidinium-based ionic liquid electrolyte for lithium ion batteries. *Ionics*, 20(7):935–941.
- Torrent, J., and Barrón, V. 2008. Diffuse reflectance spectroscopy. *Methods of Soil Analysis. Part. (5)*. 367–385.
- Tripathi, M., Sahu, J. N., Ganesan, P., Monash, P., and Dey, T. K. 2015. Effect of microwave frequency on dielectric properties of oil palm shell (OPS) and OPS char synthesized by microwave pyrolysis of OPS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 112: 306–312.
- Wang, C., Xu, Y., Sun, X., Zhang, B., Chen, Y., and He, S. 2018. Enhanced electrochemical properties of F-doped $\text{Li}_{2\text{MnSiO}_4}/\text{C}$ for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 378:345–352.
- Wang, Y. 2012. *Design of Nanostructured Materials for Advanced Lithium Ion Batteries*. University of Technology, Sydney.
- Wells, B. 2015. *Bandgap measurements of nonspecular materials using a bifurcated fiber optic method of diffuse reflectance*. Oregon State University.
- Wu, S. qing, Zhu, Z. zhong, Yang, Y., and Hou, Z. feng. 2009. Effects of Na-substitution on structural and electronic properties of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ cathode material. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 19(1): 182–186.
- Yalçın, N., and Sevinç, V. 2001. Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics International*, 27(2), 219–224.
- Zeng, X., Li, J., and Singh, N. 2014. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery : A Critical Review. *Environmental Science and Technology*. 44(10):37–41.
- Zhang, H., Yu, S., and Duan, H. 2018. A hybrid crystal with high dielectric constant and relaxation dielectric behavior. *Inorganic Chemistry Communications*. (2017):1–10.
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T. M., and Inoue, K. 1999. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*. 80(1), 112–115.
- Zhang, X., Xie, Y., and Lin, X. 2013. An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries. (1):420–430.

- Zhang, Z., Chen, Z., Zhang, X., Wu, D., and Li, J. 2018. P-doping $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4/\text{C}$ cathode material: A joint experimental and theoretical study. *Electrochimica Acta*. 264: S112–S139.
- Zhu, S. G., He, W. Z., Li, G. M., Zhou, X., Zhang, X. J., and Huang, J. W. 2012. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 22(9): 2274–2281.