



Analisis Transisi Fasa dan Sifat Dielektrik Pada $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ yang Dipreparasi dari Silika Sekam Padi dan Produk Daur Ulang Katoda Baterai Ion Litium Bekas

Agus Riyanto*, Simon Sembiring, Megawati Megawati, Ni'matil Mabarroh, Junaidi Junaidi, Ediman Ginting

Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Lampung, Jl. Prof. Dr. Soemantri Brodjonegoro No. 1, Bandarlampung 35145 telp. (0721) 704625

* Corresponding author

E-mail: agus.riyanto@fmipa.unila.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.15.1.24622.89-103

Received 14 October 2018, Accepted 29 January 2019, Published 01 March 2019

ABSTRAK

Studi ini mendeskripsikan analisis transisi fasa dan sifat dielektrik pada bahan litium kobalt silikat ($\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$) yang dipreparasi dari silika sekam padi dan produk daur ulang katoda baterai ion litium bekas dengan perbandingan massa 1:1. Transisi fasa pada sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dipelajari menggunakan teknik *termogravimetry/differential thermal analysis* (TG/DTA). Sedangkan, nilai konstanta dielektrik pada sampel yang telah disinter pada suhu 600 – 900 °C dikarakterisasi menggunakan *inductance, capacitance, dan resistance* (LCR) *meter*. Hasilnya, pada rentang suhu 410 – 850 °C terjadi transisi polimorfik fasa β_I menjadi fasa β_{II} . Suhu 850 °C juga merupakan titik transisi dimana fasa β_{II} berubah menjadi fasa γ_{II} . Transisi fasa yang terjadi pada sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ diikuti dengan peningkatan nilai konstanta dielektrik dalam rentang frekuensi 450 – 100.000 Hz.

Kata kunci: katoda, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$, silika, transisi fasa, konstanta dielektrik

ABSTRACT

Analysis of Phase Transition and Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ Prepared from Rice Husk Silica and The Recycling Product of Used Lithium Ion Batteries Cathode. This study describes the analysis of the phase transition and dielectric properties of lithium cobalt silicate ($\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$) prepared from rice husk silica and the recycling product of used lithium ion batteries cathode with mass ratio of 1:1. Phase transition in $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ sample was studied using *thermogravimetry/differential thermal analysis* (TG/DTA) techniques. Meanwhile, the dielectric constant value in the samples sintered at temperature of 600 – 900 °C were characterized using *inductance, capacitance, and resistance* (LCR) *meter*. As a result, a polymorphic transition from β_I phase to β_{II} phase was occurred in the temperature range of 410 – 850 °C. Temperature of 850 °C is a transition point from β_{II} phase to γ_{II} phase. The phase transitions occurred in the $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ was followed by the increasing of the dielectric constant in the frequency range of 450 – 100,000 Hz.

Keywords: cathode, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$, silica, phase transition, dielectric constant

PENDAHULUAN

Litium kobalt silikat ($\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$) merupakan salah satu jenis senyawa polianion Li_2MXO_4 ($M =$ logam transisi dan $X = \text{Si, P, Ge, As, B, dll}$). Material ini memiliki unit sel *orthorhombic* yang tersusun atas unit tetrahedral LiO_4 , CoO_4 , dan SiO_4 yang saling terkoneksi satu dengan yang lain, dimana atom oksigen yang terletak pada sudut tetrahedral merupakan penghubung unit-unit tersebut (Islam *et al.*, 2011; Yamaguchi *et al.*, 1979). Dalam satu unit sel *orthorhombic* terdapat dua unit formula $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ sehingga setiap unit sel tersusun atas 4 atom litium, 2 atom kobalt, 2 atom silikon, dan 8 atom oksigen. Setiap atom dalam struktur $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ terikat secara kovalen (Shun-qing *et al.*, 2009). Oleh sebab itu, material $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ memiliki stabilitas termal dan kimiawi yang sangat baik (Gong and Yang, 2011). Namun demikian, menurut literatur, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ setidaknya memiliki empat bentuk polimorf yang disebut dengan β_I , β_{II} , γ_{II} , dan γ_0 . Transisi fase β_I menjadi β_{II} terjadi pada kisaran suhu 540 °C dan transisi fase β_{II} menjadi γ_{II} terjadi pada kisaran suhu 850 °C, sedangkan transisi γ_{II} menjadi γ_0 dapat terjadi dengan mekanisme pendinginan secara cepat dari 1000 °C (Nakayama *et al.*, 2011).

Saat ini, bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ banyak dikaji potensinya sebagai kandidat katoda pada sistem baterai ion litium karena dapat menyimpan energi dengan kerapatan yang tinggi (Islam *et al.*, 2011). Secara teoritis, baterai dengan katoda $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dapat menyimpan energi dengan kerapatan sekitar 325 mAh/g. Nilai tersebut sekitar dua kali lebih besar jika dibandingkan dengan rapat energi yang dapat disimpan oleh sistem baterai ion litium dengan katoda material polianion lain berbasis pospat, sulfat, maupun borat (Gong and Yang, 2011). Hal tersebut disebabkan oleh karena pada struktur $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ memungkinkan terjadinya penyisipan dua ion litium per formula $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ secara reversibel, sedangkan pada material polianion lain mekanisme tersebut tidak dapat terjadi (Xu *et al.*, 2012; Chen., 2013).

Salah satu kendala yang dihadapi dalam pengembangan material katoda $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ khususnya di Indonesia ialah ketersediaan bahan baku yang terbatas serta harganya yang relatif mahal terutama unsur logam transisi dan litium. Oleh sebab itu, upaya pemanfaatan produk daur ulang katoda bekas baterai ion litium dapat menjadi alternatif dalam pengembangan material tersebut. Beberapa studi melaporkan bahwa litium dan elemen logam transisi dapat diperoleh kembali dari katoda baterai ion litium bekas. Menurut studi yang dilakukan oleh Shu-guang *et al.* (2012), unsur kobalt (Co) dan litium (Li) dapat diperoleh kembali dalam bentuk senyawa $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan Li_2CO_3 dengan mendaur

ulang katoda LiCoO_2 baterai litium bekas melalui metode *acid leaching*. Prinsipnya ialah dengan mendekomposisi katoda LiCoO_2 menggunakan larutan H_2SO_4 dan H_2O_2 dan mengontrol pH larutan hingga diperoleh larutan *leaching*. Penambahan $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ pada larutan *leaching* dapat mengendapkan senyawa $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dan penambahan Na_2CO_3 pada sisa filtrat dapat mengendapkan senyawa Li_2CO_3 . Disisi lain, riset yang dilakukan Nayl *et al.* (2014) dengan menerapkan metode yang sama melaporkan bahwa dari berbagai katoda bekas yang berbeda dapat diperoleh sejumlah senyawa penting seperti MnCO_3 , NiCO_3 , Li_2CO_3 , dan $\text{Co}(\text{OH})_2$ melalui penambahan Na_2CO_3 ke dalam larutan *leaching* serta dengan mengontrol pH larutan tersebut.

Silika (SiO_2) sebagai salah satu senyawa penting dalam pembentukan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dapat diperoleh dari sumber daya alam lokal terbarukan seperti sekam padi. Sejumlah riset terdahulu melaporkan bahwa silika amorf dengan tingkat kemurnian yang tinggi di atas 98 % dapat diekstrak dari limbah pertanian tersebut (Bakar *et al.*, 2016; Fernandes *et al.*, 2017). Metode ekstraksi alkalis merupakan salah satu metode yang banyak diterapkan untuk mendapatkan ekstrak silika amorf dari sekam padi (Sousa *et al.*, 2009; Yuvakkumar *et al.*, 2014). Metode ini didasarkan pada kelarutan silika amorf sekam padi yang sangat rendah pada $\text{pH} < 10$ dan meningkat signifikan pada $\text{pH} > 10$. Karakteristik tersebut memungkinkan silika dapat diekstrak dari sekam padi dengan melarutkannya pada larutan alkali yang diikuti dengan presipitasi pada pH rendah (Kalapathy *et al.*, 2000). Dalam sejumlah penelitian, silika sekam padi telah dimanfaatkan sebagai material awal untuk memproduksi berbagai jenis material. Dalam penelitian kami sebelumnya, silika sekam padi telah berhasil dimanfaatkan untuk memproduksi sejumlah material keramik dengan kemurnian yang tinggi, seperti *cordierite* (Sembiring *et al.*, 2016; Sembiring *et al.*, 2017a; Sembiring *et al.*, 2018), *forsterite* (Sembiring *et al.*, 2017b), dan aluminosilikat geopolimer (Riyanto *et al.*, 2017). Dalam penelitian lain, silika sekam padi juga telah dimanfaatkan dalam pembuatan material *mullite* (Sembiring and Simanjuntak, 2012), *borosilicate* (Sembiring *et al.*, 2011), dan karbosil (Simanjuntak *et al.*, 2012).

Artikel ini menyajikan hasil penelitian pemanfaatan silika sekam padi dan produk daur ulang dari katoda baterai litium bekas sebagai bahan baku pembuatan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$. Silika dipreparasi menggunakan metode ekstraksi alkalis, sedangkan bahan awal sebagai sumber litium dan kobalt didaur ulang dari katoda baterai ion litium tipe ICR18650-22F Samsung SDI bekas menggunakan metode *leaching* dengan mengontrol pH larutan *leaching* dan menambahkan Na_2CO_3 sehingga terbentuk produk daur ulang berupa

campuran senyawa Li_2CO_3 dan $\text{Co}(\text{OH})_2$. Sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ disintesis dengan metode reaksi padatan dari silika dan produk daur ulangan dengan perbandingan massa 1:1. Secara spesifik, pada artikel ini dipaparkan mengenai transisi fasa pada sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dengan menerapkan teknik *termogravimetry/differential thermal analysis* (TG/DTA), struktur kristal sampel, dan dipaparkan pula mengenai sifat dielektrik sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ yang *disintering* pada suhu yang berbeda (600 – 900 °C).

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: limbah katoda litium oksida logam baterai bekas dengan tipe ICR18650-22F Samsung SDI, sekam padi, NH_4OH (*Merck*), H_2SO_4 (*Chemical Product*), H_2O_2 (*Chemical Product*), NaOH (*Chemical Product*), HNO_3 (*Chemical Product*), Na_2CO_3 (*Chemical Product*), dan akuades. Sementara itu, alat-alat utama yang digunakan dalam penelitian ini ialah: *Fourier Transform Infrared* (FTIR Pestic 21 Shimadzu), LCR meter (HIOKI 3520-52), *x-ray diffractometer* (X'Pert Powder PANalytical PW 30/40), dan *Thermal Gravimetry/Differential Thermal Analysis* (Exstar TG/DTA7300).

Daur Ulang Campuran Senyawa Li_2CO_3 dan $\text{Co}(\text{OH})_2$ dari Limbah Katoda Baterai Ion Litium

Mekanisme daur ulang senyawa Li_2CO_3 dan $\text{Co}(\text{OH})_2$ dilakukan secara simultan dengan menerapkan metode *leaching* yang mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Nayl *et al.* (2014). Metode ini dibagi ke dalam empat tahap utama yaitu: preparasi katoda dari limbah baterai ion litium, dekomposisi, *leaching*, dan pembentukan senyawa Li_2CO_3 dan $\text{Co}(\text{OH})_2$ secara simultan. Preparasi katoda bekas dilakukan dengan membuka baterai ion litium tipe ICR18650-22F Samsung SDI bekas dan memisahkan bagian katoda dari bagian yang lainnya yang tidak digunakan. Katoda yang diperoleh selanjutnya dibersihkan dari bahan-bahan elektrolit yang masih menempel, dikeringkan, dan dipotong-potong dengan ukuran sekitar 50 mm x 50 mm. Proses dekomposisi dilakukan dengan menambahkan 300 ml NH_4OH 4 M ke dalam 20 g potongan katoda dan kemudian diaduk menggunakan *hot plate magnetic stirrer* pada suhu 60 °C selama 1 jam. Endapan yang diperoleh dari proses dekomposisi ini selanjutnya disaring dan dikeringkan pada suhu 80 °C selama 2 jam. Proses *leaching* dilakukan dengan melarutkan 10 g produk dekomposisi ke dalam 92 ml larutan H_2SO_4 4 M dan 8 ml larutan H_2O_2 4 % dan diikuti dengan pengadukan menggunakan *hot plate magnetic stirrer* pada suhu 70 °C selama

2 jam. Pembentukan senyawa Li_2CO_3 dan $\text{Co}(\text{OH})_2$ secara simultan dilakukan dengan mengontrol pH larutan yang dihasilkan dari proses *leaching* yaitu dengan menambahkan larutan NaOH 4 M hingga pH larutan menjadi 7 dan kemudian ditambahkan larutan Na_2CO_3 4 M hingga diperoleh pasta dengan pH 11. Pasta tersebut dicuci dengan menggunakan akuades dan kemudian dikeringkan pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam hingga diperoleh sampel padatan dan selanjutnya digerus hingga diperoleh serbuk halus (produk daur ulang).

Ekstraksi Silika dari sekam padi

Ekstraksi silika dari sekam padi mengacu pada penelitian kami sebelumnya (Riyanto *et al.*, 2017). Prosedur ekstraksi silika dilakukan dengan mendidihkan sebanyak 50 g sekam padi dalam 500 ml larutan NaOH 5 % hingga diperoleh larutan ekstrak atau disebut dengan silika sol. Sol silika didiamkan dalam suhu ruang selama 24 jam dan kemudian disaring agar terbebas dari pengotor. Untuk mendapatkan silika gel, ke dalam silika sol ditambahkan larutan HNO_3 10 % secara bertahap hingga mencapai pH 7. Selanjutnya, silika gel dicuci dengan akuades panas hingga bersih dan kemudian dikeringkan pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam hingga diperoleh padatan silika dan kemudian digerus hingga halus.

Sintesis $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$

Sintesis bahan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dilakukan dengan metode reaksi padatan (*solid state reaction*) yaitu dengan mencampurkan 5 g serbuk produk daur ulang katoda dan 5 g silika sekam padi. Campuran tersebut kemudian digerus dan diayak dengan menggunakan saringan 250 mesh sehingga diperoleh partikel dengan ukuran yang homogen. Kemudian, campuran tersebut dilarutkan dalam 100 ml etanol 96 % dan diaduk menggunakan *hot plate magnetic stirrer* pada suhu ruang selama 6 jam dan dilanjutkan dengan pengadukan pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam. Selanjutnya, sampel tersebut digerus dan kemudian sebanyak 1,5 g serbuk sampel dikompaksi dengan tekanan 5 MPa hingga menjadi pelet dengan diameter 2 cm dan tebal 0,3 cm. Pelet yang terbentuk dikalsinasi pada suhu $300\text{ }^\circ\text{C}$ dengan waktu tahan selama 3 jam kemudian dilanjutkan dengan proses *sintering* pada suhu yang bervariasi yaitu 600, 700, 800 dan $900\text{ }^\circ\text{C}$ dengan waktu penahanan selama 12 jam. Perlakuan termal tersebut dilakukan dengan laju perubahan suhu sebesar $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$.

Identifikasi Gugus Fungsi

FTIR (Perkin Elmer) digunakan untuk mempelajari gugus fungsi pada sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$. Proses pengukuran dilakukan dengan mempersiapkan sampel yaitu dengan

menggerus sekitar 2 mg serbuk $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dengan 300 mg potasium bromida (KBr) dalam mortar dan kemudian campuran tersebut dicetak hingga diperoleh pelet KBr. Spektrum FTIR diperoleh dengan memindai sampel pada bilangan gelombang dengan rentang 4000 hingga 300 cm^{-1} .

Analisis Struktur Kristal

Analisis struktur kristal dilakukan dengan menggunakan *x-ray diffractometer* (X'Pert Powder PANalytical PW 30/40) dengan radiasi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418\text{ \AA}$) yang diproduksi pada tegangan listrik 40 kV dan kuat arus listrik 30 mA. Difraktogram direkam pada rentang 2θ $10^\circ - 100^\circ$. Data yang diperoleh dianalisis menggunakan *search-match* menggunakan program *x'pert highscore plus*.

Termogravimetry/Differential Thermal Analysis

Termogravimetry/differential thermal analysis pada sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ non-sintering dilakukan pada rentang suhu pada $30 - 1313\text{ }^\circ\text{C}$. Analisis ini dilakukan untuk menganalisis dekomposisi dan transisi fasa.

Analisis Sifat Dielektrik

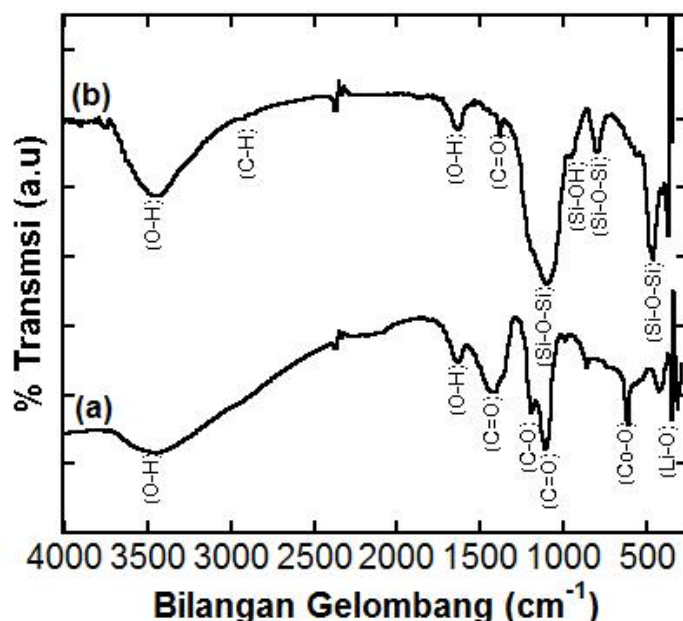
Analisis sifat dielektrik (konstanta dielektrik (ϵ_r)) sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dilakukan dengan menggunakan LCR meter pada rentang frekuensi $1 - 1 \times 10^5\text{ Hz}$ pada sampel *pellet* yang telah disinter pada suhu $600 - 900\text{ }^\circ\text{C}$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Gugus Fungsi Bahan Awal Sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$

Hasil analisis gugus fungsi sampel awal pada pembuatan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ berupa produk daur ulang katoda baterai dan silika dari sekam padi ditunjukkan pada Gambar 1. Grafik 1(a) memperlihatkan spektrum FTIR sampel produk daur ulang katoda baterai. Kemunculan beberapa puncak serapan mengindikasikan terbentuknya senyawa $\text{Co}(\text{OH})_2$ seperti puncak signifikan pada bilangan gelombang $617,22\text{ cm}^{-1}$ dan puncak $540,07\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan mode *stretching* gugus Co-O (Julien and Massot, 2002) serta puncak pada bilangan gelombang $3448,72\text{ cm}^{-1}$ yang berkaitan dengan mode *stretching* gugus O-H (hidroksil) serta puncak pada bilangan $1635,64\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan mode *bending* gugus O-H (Sanaeishor *et al.*, 2015; Kandalkar *et al.*, 2008). Disamping itu, kemunculan beberapa gugus juga mengindikasikan terbentuknya senyawa Li_2CO_3 seperti puncak signifikan pada bilangan gelombang $432,05\text{ cm}^{-1}$, $354,90\text{ cm}^{-1}$, dan $316,33\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan mode vibrasi gugus Li-O (Julien and Massot, 2002; Jayaprakash *et al.*, 2008;

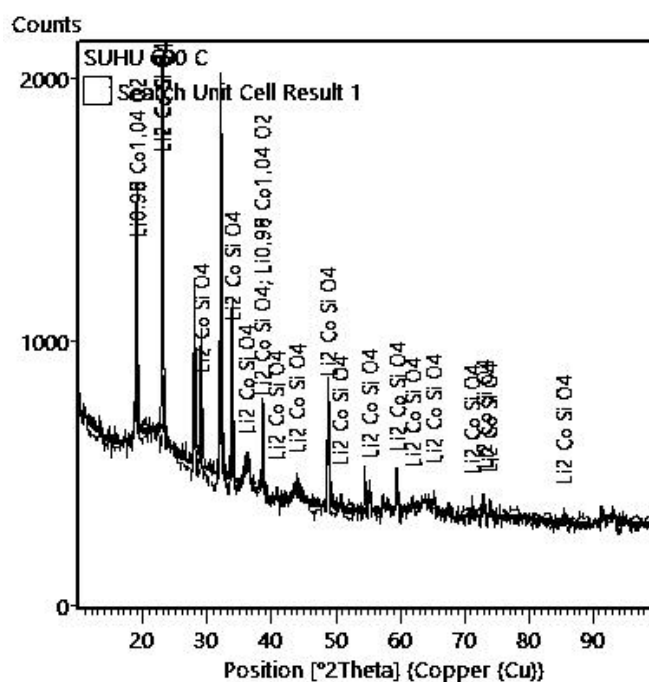
Khalilzadeh *et al.*, 2016). Selain itu, kemunculan puncak signifikan pada bilangan gelombang 1195,87 cm^{-1} yang menunjukkan mode vibrasi gugus C-O (Shu *et al.*, 2017; Rodríguez *et al.*, 2004, Farahani *et al.*, 2016) serta 1419,61 cm^{-1} dan 1111 cm^{-1} yang menunjukkan mode vibrasi C=O memperkuat prediksi terbentuknya Li_2CO_3 (Husain *et al.*, 2011).



Gambar 1. Hasil analisis FTIR material awal, (a) produk daur ulang, dan (b) silika sekam padi.

Spektrum FTIR pada sampel silika sekam padi (Grafik 1(b)) memperlihatkan beberapa puncak signifikan yang berkaitan vibrasi ikatan atom-atom (gugus fungsi) pada silika, puncak-puncak tersebut terletak pada bilangan gelombang 1103,03 cm^{-1} dan 802,39 cm^{-1} yang beturut-turut merupakan mode *stretching* asimetri dan mode *stretching* simetri gugus Si-O-Si (siloksan) (Ghorbani *et al.*, 2015; Jayaprakash *et al.*, 2008 ; Wang *et al.*, 2015). Selain itu, pada bilangan gelombang 462,92 cm^{-1} terdapat puncak serapan yang berkaitan dengan vibrasi mode *bending* gugus Si-O-Si (Yuvakkumar *et al.*, 2014). Silika yang diperoleh dari proses sintesis ini masih berikatan dengan molekul air sebagaimana teridentifikasi pada kurva FTIR yang memperlihatkan puncak vibrasi Si-OH pada bilangan gelombang 964,41 cm^{-1} (Sanaeishor *et al.*, 2015) dan diperkuat dengan kemunculan puncak signifikan pada bilangan gelombang 3448,72 cm^{-1} yang berkaitan dengan mode *stretching* gugus O-H (hidroksil) (Sanaeishor *et al.*, 2015, Kalapathy *et al.*, 2000). Terindikasinya puncak-puncak yang menjadi ciri vibrasi gugus Si-O-Si, Si-OH, dan O-H menunjukkan bahwa proses sintesis dilakukan menghasilkan silika. Namun, silika yang dihasilkan masih tercampur dengan sedikit senyawa organik yang ditandai dengan

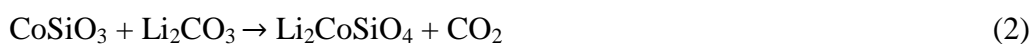
kehadiran puncak tak signifikan pada bilangan gelombang $1381,03 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan mode *stretching* gugus C=O yang diprediksi berasal dari selulosa atau hemiselulosa yang terlarut (Trivedi *et al.*, 2015).



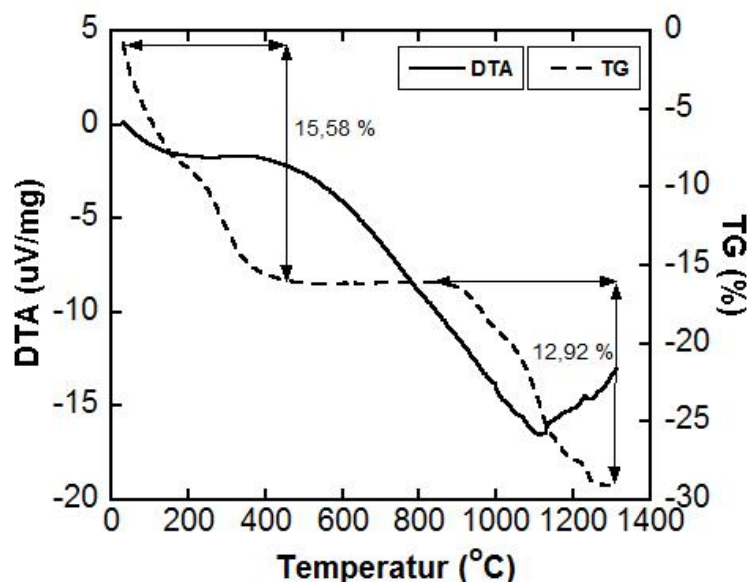
Gambar 2. Hasil identifikasi struktur kristal $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ yang disinter pada suhu 600°C menggunakan program *x'pert highscore plus*.

Analisis Struktur Kristal dan Transisi Fasa Sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$

Untuk mengidentifikasi struktur kristal yang terbentuk pada sampel yang telah dipreparasi dari produk daur ulang katoda baterai ion litium bekas dan silika sekam padi maka sampel dikarakterisasi menggunakan XRD. Gambar 2 memperlihatkan difraktogram sampel yang telah mendapat perlakuan termal (*sintering*) pada suhu terendah yaitu 600°C . Hasil identifikasi menunjukkan indikasi terbentuknya struktur $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ yang ditandai dengan kemunculan puncak difraksi dengan intensitas terbesar pada sudut $2\theta \approx 23^\circ$ serta beberapa puncak minor seperti ditunjukkan pada Gambar 2 yang merupakan puncak-puncak khas dari fasa $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ (ICDD card 01-070-2351; Nakayama *et al.*, 2011). Teridentifikasinya puncak difraksi yang berkaitan dengan fasa $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ menunjukkan bahwa silika sekam padi dan produk daur ulang katoda baterai litium ion bekas dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$. Reaksi pembentukannya diperkirakan memenuhi persamaan reaksi seperti ditunjukkan pada persamaan 1 dan 2.



Selain fasa $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ sebagai fasa utama, difraktogram sampel juga memperlihatkan puncak difraksi yang berkaitan dengan fasa lain yaitu pada sudut $2\theta \approx 18,98^\circ$. Puncak tersebut mengindikasikan terbentuknya fasa litium kobalt silikat ($\text{Li}_{0,98}\text{Co}_{1,4}\text{O}_2$) pada sampel (ICDD card 01-075-0532). Terbentuknya fasa tersebut diprediksi berasal dari produk daur ulang katoda yang tidak habis bereaksi dengan silika.



Gambar 3. DTA/TG sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$.

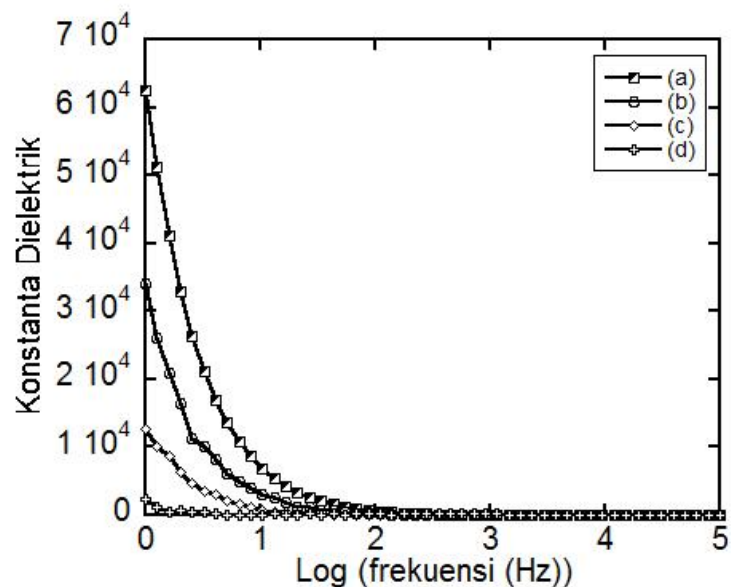
Investigasi transisi fasa yang terjadi pada sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dilakukan melalui analisis TG/DTA. Hasil analisis TG/DTA sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ ditunjukkan pada Gambar 3. Kurva DTA (garis *solid*) memperlihatkan proses endotermik pada rentang suhu 30 – 410 °C dengan puncak endotermik terletak pada 334,98 °C. Proses endotermik ini diikuti kehilangan massa sekitar 15,58 % seperti yang ditunjukkan pada kurva TG (garis putus-putus). Proses ini berkaitan dengan terjadinya dehidrasi molekul air dan pelepasan senyawa organik seperti senyawa karbon maupun karbonat (Saad *et al.*, 2014; Khalilzadeh *et al.*, 2016; Fröhlich *et al.*, 2017). Sebagaimana teridentifikasi pada spektrum FTIR, pada sampel bahan awal yang memperlihatkan kemunculan sejumlah gugus hidroksil (O-H) dari molekul air maupun gugus dari senyawa karbon seperti C–O dan C=O yang mencirikan keberadaan molekul air dan senyawa karbon di dalam sampel. Dari suhu 410 °C hingga kisaran 850 °C, kurva DTA memperlihatkan proses endotermik namun tidak disertai dengan kehilangan massa. Proses ini mengindikasikan terjadinya transisi polimorfik (Setiabudi *et al.*, 2012). Hasil pengukuran ini sangat sesuai dengan hasil penelitian Nakayama *et al.* (2011) yang melaporkan bahwa pada kisaran suhu tersebut terjadi transisi $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ fasa β_I menjadi fasa β_{II} dengan titik transisi terjadi pada suhu 540 °C. Dari

suhu 850 – 1313 °C, kurva DTA masih memperlihatkan efek endotermik dengan puncak endotermik terletak pada 1117 °C yang diikuti dengan kehilangan massa sekitar 12,92 %. Proses ini berkaitan dengan pembentukan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ fasa γ_{II} , dimana pada kisaran suhu 850 °C merupakan titik transisi fasa β_{II} menjadi γ_{II} sebagaimana hasil riset yang dilaporkan oleh Świątosławski *et al.* (2014).

Analisis Sifat Dialektrik Sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$

Hasil pengukuran konstanta dielektrik sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dengan suhu *sintering* berbeda sebagai fungsi logaritma frekuensi tegangan listrik ditunjukkan pada Gambar 4. Konstanta dielektrik melambangkan rapat fluks elektrostatik (tingkat polarisasi muatan listrik) pada sebuah material bila diberikan beda potensial atau medan listrik. Nilai konstanta dielektrik seluruh sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ memperlihatkan tren penurunan secara gradual seiring dengan meningkatnya frekuensi. Fenomena ini merupakan salah satu karakteristik material dielektrik, dimana pada frekuensi rendah berbagai jenis polarisasi pada material (polarisasi dipolar, ionik, elektronik, dan antarmuka) dapat dibangkit dengan mudah oleh pengaruh medan listrik/beda potensial. Namun pada yang lebih frekuensi tinggi, hanya jenis polarisasi tertentu saja yang dapat dibangkitkan (Riyanto *et al.*, 2017). Sementara itu, pada frekuensi rendah terlihat bahwa sampel yang *disintering* pada suhu lebih rendah memiliki nilai konstanta dielektrik lebih tinggi dibandingkan dengan sampel yang *disintering* pada suhu tinggi. Namun sebaliknya, mulai dari frekuensi 450 – 100.000 Hz nilai konstanta dielektrik sampel yang *disintering* pada suhu rendah memiliki nilai konstanta dielektrik lebih kecil dibanding pada sampel yang dikasinasi pada suhu yang lebih tinggi. Nilai konstanta dielektrik pada frekuensi 1 Hz, 450 Hz, dan 100.000 Hz berturut-turut ditunjukkan pada Tabel 1. Tingginya nilai konstanta dielektrik pada frekuensi rendah (1 – 450 Hz) pada sampel yang *disintering* pada suhu rendah lebih disebabkan karena pada sampel yang *disintering* pada suhu yang lebih rendah memiliki kandungan molekul air yang lebih tinggi sehingga memperbesar efek polarisasi muatan listrik pada sampel tersebut (Riyanto *et al.*, 2017). Namun, tingginya nilai konstanta dielektrik sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ pada sampel yang *disintering* pada suhu yang lebih tinggi utamanya disebabkan oleh perbedaan fasa sebagaimana hasil identifikasi TG/DTA. Fakta ini diperkuat oleh hasil riset yang dilaporkan oleh Świątosławski *et al.* (2014), $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dengan fasa γ_{II} memiliki konduktivitas listrik lebih kecil dibandingkan dengan $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ dengan fasa β_I maupun β_{II} . Oleh sebab itu, sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ yang *disintering* pada suhu yang lebih tinggi lebih bersifat insulatif. Berbasis pada fakta tersebut, maka polarisasi lebih

mudah dibangkitkan pada sampel yang *disintering* pada suhu lebih tinggi. Akibatnya, pada frekuensi tinggi (450 – 100.000 Hz), sampel yang *disintering* pada suhu yang lebih tinggi memiliki nilai konstanta dielektrik yang lebih tinggi dibanding dengan sampel yang *disintering* pada suhu rendah.



Gambar 4. Konstanta dielektrik sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ pada suhu *sintering* yang berbeda, (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, dan (d) 900 °C.

Tabel 1. Nilai konstanta dielektrik sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ pada suhu dan frekuensi yang berbeda.

Sampel	Konstanta Dielektrik		
	1 Hz	450 Hz	100.000 Hz
<i>Sintering</i> 600 °C	62.600	43,1	7,49
<i>Sintering</i> 700 °C	34.100	80,5	9,29
<i>Sintering</i> 800 °C	12.800	142	15,8
<i>Sintering</i> 900 °C	2.260	155	19,3

KESIMPULAN

Sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ yang disintesis dari silika sekam padi dan produk daur ulang kadode baterai ion litium memperlihatkan transisi polimorfik dari fasa β_I maupun β_{II} pada rentang suhu 410 – 850 °C dan pada suhu 850 °C juga merupakan transisi fasa β_{II} menjadi γ_{II} . Terjadinya transisi fasa diikuti dengan semakin meningkatnya nilai konstanta dielektrik sampel $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ pada frekuensi pengukuran 450 – 100.000 Hz.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Universitas Lampung yang telah memberikan dukungan dana bagi terlaksananya kegiatan penelitian ini melalui Hibah Unggulan tahun 2018 dengan nomor kontrak 1449/UN26.21/PN/2018.

DAFTAR PUSTAKA

- Bakar, R. A., Yahya, R., and Gan, S. N. 2016. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chemistry* 19, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.092>.
- Chen, J. 2013. Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries. *Materials* 6, 156–183. <https://doi.org/10.3390/ma6010156>.
- Farahani, B. V., Behbahani, G. R., and Javadi, N. 2016. Functionalized Multi Walled Carbon Nanotubes as a Carrier for Doxorubicin: Drug Adsorption Study and Statistical Optimization of Drug Loading by Factorial Design Methodology. *Journal of Brailian Chemical Society* 27(4), 694–705.
- Fernandes, I. J., Calheiro, D., Sánchezb, F. A. L., Camachob, A. L. D., Rocha, T. L. A. de C. R., Moraes, C. A. M., and Sousaa, V. C. de. 2017. Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods. *Materials Research* 20(2), 512–518. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1043>.
- Fröhlich, K., Legotin, E., Bärhold, F., and Trifonova, A. 2017. New large-scale production route for synthesis of lithium nickel manganese cobalt oxide. *Journal Solid State Electrochem* 21, 3403–3410. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3644-x>.
- Ghorbani, F., Sanati, A. M., and Maleki, M. 2015. Production of Silica Nanoparticles from Rice Husk as Agricultural Waste by Environmental Friendly Technique. *Environmental Studies of Persian Gulf* 2(1), 56–65.
- Gong, Z., and Yang, Y. 2011. Environmental Science Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for. *Energy and Enviromental Science* 4, 3223–3242. <https://doi.org/10.1039/c0ee00713g>.
- Hussain, S., Jha, P., Chouksey, A., Raman, R., Islam, S. S., Islam, T., Choudhary, P.K., Harsh. 2011. Spectroscopic Investigation of Modified Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT). *Journal of Modern Physics* 2, 538–543. <https://doi.org/10.4236/jmp.2011.26063>.
- Islam, M. S., Dominko, R., Masquelier, C., Sirisopanaporn, C., Armstrong, A. R., and Bruce, P. G. 2011. Silicate cathodes for lithium batteries: alternatives to phosphates? *Journal of Materials Chemistry* 21, 9811–9818. <https://doi.org/10.1039/c1jm10312a>.
- Jayaprakash, N., Kalaiselvi, N., and Periasamy, P. 2008. A preliminary investigation into the new class of lithium intercalating LiNiSiO_4 . *Nanotechnology* 19, 1–5. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/02/025603>.

- Julien, C., and Massor, M. 2002. Spectroscopic studies of the local structure in positive electrodes for lithium batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 4226–4235. <https://doi.org/10.1039/b203361e>.
- Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J. 2000. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology* 73(3), 257–262. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00127-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00127-3).
- Kandalkar, S. G., Gunjekar, J. L., and Lokhande, C. D. 2008. Applied Surface Science Preparation of cobalt oxide thin films and its use in supercapacitor application. *Applied Surface Science* 254, 5540–5544. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.02.163>.
- Khalilzadeh, N., Saion, E. Bin, Mirabolghasemi, H., Shaari, A. H. Bin, Hashim, M. Bin, Ahmad, M. B. H., Ali, N.M., Dehzangi, A. 2016. Single step thermal treatment synthesis and characterization of lithium tetraborate nanophosphor. *Journal of Materials Research and Technology* 5(1), 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.05.005>.
- Nakayama, N., Itoyama, T., Suemoto, K., Fujiwara, K., Nakatsuka, A., Isobe, M., and Ueda, Y. 2011. Structural Phase Transition and Microstructures of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 36(3), 437–440.
- Nayl, A. A., Elkhashab, R. A., Badawy, S. M., and El-Khateeb, M. A. 2014. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry* 10, S3632–S3639. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001>.
- Riyanto, A., Sembiring, S., and Junaidi. 2017. Karakteristik Fisis Aluminosilikat Geopolimer Berbasis Silika Sekam Padi untuk Aplikasi Fast Ionic Conductor. *Reaktor* 17(2), 96–103.
- Rodríguez, M. G., Kharissova, O. V, and Ortiz-Méndez, U. 2004. Formation of Boron Carbide Nanofibers and Nanobelts From Heated By Microwave. *Rev.Adv.Mater.Sci* 7, 55–60.
- Saad, F. A., Abou-Sekkina, M. M., Khedr, A. M., and El-Metwaly, F. G. 2014. Synthesis, Stability and DC-electrical Conductivity of Vanadium and Chromium Dual Doped LiMn_2O_4 Spinals as Cathode Material for Use in Lithium Rechargeable Batteries. *International Journal of Electrochemical Science* 9, 3904 – 3916.
- Sanaeishoar, H., Sabbaghan, M., and Mohave, F. (2015). Microporous and Mesoporous Materials Synthesis and characterization of micro-mesoporous MCM-41 using various ionic liquids as co-templates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 217, 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.06.027>.
- Sembiring, S. 2011. Synthesis and characterization of rice husk silica based borosilicate (B_2SiO_5) ceramics by sol-gel routes. *Indonesian Journal of Chemistry* 11(1), 85–89.
- Sembiring, S., and Simanjuntak, W. 2012. X-ray Diffraction Phase Analyses of Mullite Derived from Rice Husk Silica X-ray Diffraction Phase Analyses of Mullite Derived from Rice Husk Silica Abstrak. *Makara Journal of Science* 16(2), 77–82. <https://doi.org/10.7454/mss.v16i2.1399>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.062>.
- Sembiring, S., Simanjuntak, W., Situmeang, R., Riyanto, A., and Karo-Karo, P. 2017a. Effect of alumina addition on the phase transformation and crystallisation properties of refractory cordierite prepared from amorphous rice husk silica. *Journal of Asian Ceramic Societies* 5(2), 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2017.04.005>.
- Sembiring, S., Riyanto, A., Simanjuntak, W., and Situmeang, R. 2017b. Effect of MgO-SiO₂ ratio on the forsterite (Mg₂SiO₄) precursors characteristics derived from amorphous rice husk silica. *Oriental Journal of Chemistry* 33(4), 1828–1836. <https://doi.org/10.13005/ojc/330427>.
- Sembiring, S., Simanjuntak, W., Situmeang, R., Riyanto, A., and Junaidi. 2018. Structural and Physical Properties of Refractory Cordierite Precursors Prepared from Rice Husk. *Ceramics - Silikat*, 62(2), 163–172. <https://doi.org/10.13168/cs.2018.0008>.
- Setiabudi, A., Hardian, R., Muzakir., 2012. Karakterisasi Material: Prinsip dan Aplikasinya dalam Penelitian Kimia. UPI Press.
- Shu, J., Cheng, S., Xia, H., Zhang, L., Peng, J., Li, C., and Zhang, S. 2017. Copper loaded on activated carbon as an efficient adsorbent for removal of methylene blue. *RSC Advances* 7, 14395–14405. <https://doi.org/10.1039/c7ra00287d>.
- Shu-guang, Z. H. U., Wen-zhi, H. E., Guang-ming, L. I., Xu, Z., Xiao-jun, Z., and Ju-wen, H. 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* 22, 2274–2281. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61460-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61460-X).
- Shun-qing, W. U., Zi-zhong, Z. H. U., Yong, Y., and Zhu-feng, H. O. U. 2009. Effects of Na-substitution on structural and electronic properties of Li₂CoSiO₄ cathode material. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19(1), 182–186. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60249-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60249-6).
- Simanjuntak, W., Sembiring, S., and Sebayang, K. 2012. Effect of Pyrolysis Suhues on Composition and Electrical Conductivity of Carbosil Prepared from Rice Husk. *Indonesian Journal of Chemistry* 12(2), 119–125.
- Sousa, A. M. de, Visconte, L., Mansur, C., and Furtado, C. 2009. Silica sol obtained from rice husk ash. *Chemistry and Chemical Technology* 3(4), 321–326.
- Świętosławski, M., Molenda, M., Natkański, P., Kuśtrowsk, P., and Dziembaj, R. 2014. Sol-gel synthesis, structural and electrical properties of Li₂CoSiO₄ cathode material. *Functional Materials Letters* 7(6), 1 – 4. <https://doi.org/10.1142/S1793604714400013>.
- Trivedi, M. K., Branton, A., Trivedi, D., Shettigar, H., Bairwa, K., and Jana, S. 2015. Natural Products Chemistry and Research Fourier Transform Infrared and Ultraviolet-Visible Spectroscopic Characterization of Biofield Treated Salicylic Acid and Sparfloxacin. *Natural Products Chemistry and Research* 3(5), 1–6. <https://doi.org/10.4172/2329-6836.1000186>.
- Wang, S., Wang, D. K., Smart, S., and Diniz, J. C. 2015. Ternary Phase-Separation Investigation of Sol-Gel Derived Silica from Ethyl Silicate. *Scientific Reports*, 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep14560>.

- Xu, B., Qian, D., Wang, Z., and Meng, Y. S. 2012. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering R* 73, 51–65. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2012.05.003>.
- Yamaguchi, B. Y. H., Akatsuka, K., Setoguchi, M., and Takaki, Y. 1979. Structure of Cobalt Dilithium Silicate fln-Li₂CoSiO₄. *Acta Crystallographica* B35, 2680–2682.
- Yuvakkumar, R., Elango, V., Rajendran, V., and Kannan, N. 2014. High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method. *Journal of Experimental Nanoscience* 9(3), 272–281. <https://doi.org/10.1080/17458080.2012.656709>.