



PENGARUH PEMANASAN PADA PROSES PRETREATMENT UNTUK DAUR ULANG MATERIAL KATODA BATERAI LI-ION

Effect of Heating on the Pretreatment Process for Recycling Li-Ion Battery Cathode

**Soraya Ulfa Muzayana, Cornelius Satria Yudha, Luthfi Mufidatul Hasanah,
Adrian Nur, dan Agus Purwanto ***

*Program Studi Magister Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret
Jl. Ir. Sutami No. 36A, Surakarta, Jawa Tengah 57126, Indonesia*

* Untuk korespondensi: Tel/Fax : (0271) 632112/(0271) 646655, e-mail : aguspur@uns.ac.id

Received: May 07, 2019

Accepted: August 20, 2019

Online Published: August 31, 2019

DOI : 10.20961/jkpk.v4i2.29906

ABSTRAK

Penggunaan baterai Li-ion semakin meningkat seiring bertambahnya media elektronik portabel. Baterai Li-ion memiliki siklus hidup sehingga dibutuhkan proses daur ulang dalam rangka menurunkan potensi bahaya limbah sekaligus meningkatkan nilai ekonomis material baterai yang tidak terpakai terutama material aktif katodanya. Penelitian ini menggunakan limbah *scrap* katoda *Lithium Nickel Cobalt Oxide* (NCA) untuk diregenerasi kembali dimana material NCA memiliki kepadatan dan kapasitas energi yang tinggi. Proses pre-treatment menjadi salah satu penentu dalam proses daur ulang selanjutnya. Pada penelitian ini dilakukan pengaruh pemanasan pada proses pretreatment dengan variasi suhu 500-800°C untuk memperoleh bubuk material yang akan didaur ulang. Kombinasi proses leaching dan metode ko-presipitasi digunakan untuk meregenerasi kembali material aktif katoda. Pengujian Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) dilakukan untuk mengetahui efisiensi leaching menggunakan 4M H₂SO₄ pada suhu 40°C selama 3 jam. Analisis X-ray Diffraction (XRD) menunjukkan bahwa material NCA telah berhasil diregenerasi kembali dimana puncak-puncak difraksi material NCA sesuai dengan standar JCPDS. Morfologi dari material NCA diuji menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM). Pengujian elektrokimia menggunakan baterai silinder pada tegangan 2,7-4,2 Volt, dimana didapatkan kapasitas spesifik keluaran pertama sebesar 62,13 mAh/g.

Kata Kunci: Anorganik; NCA; material katoda; baterai Li-ion; daur ulang.

ABSTRACT

The use of Li-ion batteries has increased with the increasing of portable electronic media. Li-ion batteries have a life cycle hence a recycling process is needed in order to reduce the potential hazard of waste while increasing the economic value of unused battery material, especially its cathode active material. This study used Lithium Nickel Cobalt Oxide (NCA) cathode scrap to be regenerated which NCA material has high energy density and high capacity. The pretreatment process is one of the determinants in the subsequent recycling process. In this study, the effect of heating on the pretreatment process was carried out with variation temperatures of 500-800°C to obtain powder which will be recycled. The combination process of the leaching and co-precipitation was used to regenerate the cathode active material. Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) was performed to determine leaching efficiency using 4M H₂SO₄ at 40°C for 3 hours. X-ray Diffraction (XRD) analysis showed that NCA material has been successfully regenerated which the diffraction peaks of NCA material was in accordance with

JCPDS standards. The morphology of NCA material was tested using Scanning Electron Microscopy (SEM). Electrochemical testing uses a cylindrical battery at 2.7-4.2 Volt which the initial specific discharge capacity of the power is 62.13 mAh / g.

Keywords: *Inorganic; NCA; cathode material; Li-ion battery; recycle.*

PENDAHULUAN

Baterai lithium ion (Li-ion) merupakan teknologi penyimpan energi yang pertama kali diperkenalkan ke pasar oleh SONY pada awal 1990-an. Baterai Li-ion termasuk baterai sekunder dimana baterai bisa diisi ulang kembali. Karena kemampuannya yang mempunyai densitas energi besar, daya besar dan panjangnya umur pakai, baterai lithium sangat menarik untuk digunakan pada berbagai aplikasi seperti hand phone, laptops, dan juga power tools. Baterai Li-ion terdiri dari katoda, anoda, separator, dan elektrolit. Katoda merupakan bagian yang penting dalam baterai Li-ion. Saat ini, bahan katoda berlapis yang murah dan aman LiMO_2 (M = Ni, Co, Al, dan Mn) adalah salah satu bahan katoda komersial yang paling banyak digunakan di pasar [1]. *Lithium nickel cobalt aluminum oxide* (NCA) merupakan salah satu material katoda aktif baterai yang memiliki kapasitas dan densitas yang tinggi dan bisa diaplikasikan untuk kendaraan listrik [1], [2]. Meningkatnya permintaan baterai Li-ion untuk perangkat elektronik yang portabel dan kendaraan listrik menyebabkan semakin meningkatkan konsumsi baterai [3]. Konsekuensi dari tingginya permintaan baterai Li-ion yaitu akumulasi baterai Li-ion yang habis pakai (bekas) dalam jumlah besar serta *scrap* katoda baterai yang dihasilkan saat proses pembuatan elektroda. *Scrap* katoda merupakan sisa-sisa potongan katoda yang masih

menempel material baterai. Di dalam *scrap* katoda NCA baterai masih mengandung logam-logam berharga seperti Ni, Co, Al dan diklasifikasikan sebagai limbah padat berbahaya karena mengandung logam berat beracun [4]. Tetapi apabila logam-logam tersebut diolah kembali dapat meningkatkan nilai ekonomis serta menurunkan dampak terhadap lingkungan [5]. Lapisan elektroda terdiri dari material aktif (NCA), *binder Polyvinylidene Fluoride* (PVDF), dan agen konduktivitas *Acetylene Black* (AB) yang dilapiskan pada Aluminium foil sebagai current collector.

Saat ini, ada 3 metode yang digunakan untuk proses daur ulang baterai Li-ion bekas yaitu pirometalurgi, hidrometalurgi, dan biometalurgi [5]–[7]. Dibandingkan dengan metode pirometalurgi, metode hidrometalurgi lebih banyak digunakan karena lebih ramah lingkungan, dan dapat mencapai tingkat pemulihan logam yang lebih tinggi [8]. Pada proses daur ulang hidrometalurgi, dilakukan proses pretreatment untuk memisahkan bahan katoda aktif dari pengumpul arus katoda (Aluminium foil) dengan melarutkan Al foil dengan NaOH [9], dan PVDF dihilangkan dengan N-methylpyrrolidone (NMP) atau dibakar pada suhu tinggi sekaligus untuk membakar sisa AB [10]. Bahan katoda aktif yang diperoleh kemudian di-*leaching* oleh HCl [8], [11], HNO_3 [12], [13] H_2SO_4 [14].

Proses *pretreatment* menjadi salah satu proses yang berperan dalam menentukan efisiensi leaching. Pada penelitian ini dilakukan studi pengaruh proses pemanasan bahan katoda dengan variasi suhu terhadap reduksi logam transisi pada material NCA sebagai langkah awal untuk daur ulang *scrap* katoda NCA sekaligus untuk membakar AB dan PVDF yang tersisa pada bahan serta akan dilakukan regenerasi material NCA dengan metode ko-presipitasi. Variasi suhu pemanasan yang digunakan yaitu 500 °C, 600 °C, 700 °C, dan 800 °C Selanjutnya dilakukan proses *leaching* dengan menggunakan H₂SO₄ untuk mengetahui efisiensi leaching. Penelitian ini belum pernah dilakukan oleh peneliti-peneliti sebelumnya. Diharapkan dengan tereduksinya logam transisi pada material NCA akan meningkatkan efisiensi pada proses *leaching*. Semakin tinggi efisiensi *leaching* maka logam-logam yang terambil pun semakin banyak sehingga jumlah produk NCA yang dapat di regenerasi semakin banyak pula.

METODE PENELITIAN

Scrap katoda NCA (Gambar 1) didapatkan dari Laboratorium Baterai yang berada di Pusat Pengembangan Bisnis UNS Purwosari. *Scrap* katoda NCA dimasukkan dalam 5M larutan NaOH (Teknis) disertai dengan pengadukan selama 2 jam. Al foil akan bereaksi dengan NaOH membentuk Sodium Aluminat, sehingga material yang menempel akan terlepas dan terbentuk *slurry* hitam. *Slurry* disaring dan dicuci menggunakan akuades panas untuk menghilangkan impuritas yang menempel, kemudian dioven suhu 80°C

selama 24 jam. *Powder* hitam yang sudah kering ditumbuk menggunakan mortar lalu dimasukkan kedalam krusibel porselin dilanjutkan proses pemanasan dengan variasi suhu 500 °C, 600 °C, 700 °C, dan 800 °C selama 1 jam. *Powder* yang telah melalui *pretreatment* akan diuji menggunakan alat X-ray diffraction (D2 Phaser Bruker, Germany) untuk mengetahui struktur kristal dari bubuk NCA tersebut. Hasil terbaik dari *pretreatment* akan dilakukan proses leaching menggunakan 4M H₂SO₄ pada suhu ruangan selama 3 jam dengan 10% (w/v) untuk mengetahui efisiensi leachingnya. Kemudian proses leaching akan dibandingkan dengan *powder* NCA yang didapat tanpa proses pemanasan. Alat uji Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) (PinAAcle 900T Perkin Elmer, USA) digunakan untuk mengetahui konsentrasi logam Ni, Co, dan Al yang terkandung dalam hasil leaching.



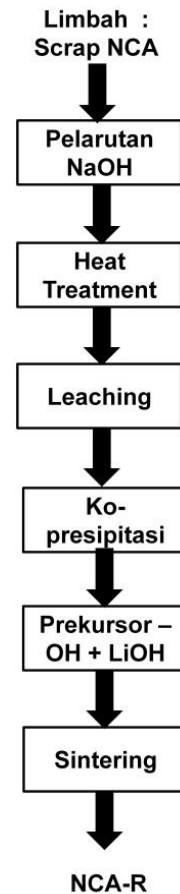
Gambar 1. Scrap Katoda NCA

Setelah melalui proses leaching, akan dilakukan proses regenerasi material NCA dengan metode ko-presipitasi. NaOH (Teknis) dan larutan ammonia berperan sebagai agen presipitasi dan agen pengkhelet. Proses ko-presipitasi dilakukan pada suhu 60°C selama

4 jam dengan pengadukan diatas 800 rpm dan pH dijaga konstan 11-12, kemudian dilakukan aging. Hasil ko-presipitasi berupa padatan berwarna kehijauan dan dinamakan precursor -OH. Padatan disaring dan dicuci menggunakan akuades panas selanjutnya dimasukkan oven pada suhu 80°C semalam. Prekursor -OH yang sudah kering ditumbuk dan dicampur LiOH secara merata dengan perbandingan 1:1,05. Selanjutnya campuran di kalsinasi pada suhu 550°C selama 6 jam dan di *sintering* pada suhu 800°C selama 12 jam menggunakan *muffle furnace*. Padatan hitam keluaran furnace ditumbuk dan disaring menggunakan ukuran mesh 200 dan dinamakan material NCA hasil *Recycle* (NCA-R). Diagram alir proses resintesis material NCA dari limbah scrap NCA dapat dilihat di Gambar 2. Uji karakterisasi material NCA-R menggunakan X-Ray Diffraction (D2 Phaser Bruker, Germany) dengan nilai 2θ antara 10-80° *scan rate* 0,02. Bentuk dan morfologi dari material NCA-R diuji menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (Jeol JSM-6510LA, Japan).

Performa elektrokimia dari material NCA-R diuji menggunakan galvanostic. Pertama, membuat lapisan elektroda dengan mencampurkan material NCA-R, Acetylene Black, PVDF dengan perbandingan berat 8:1:1. Campuran didispersikan dalam pelarut NMP sehingga terbentuk *slurry*. *Slurry* kemudian dilapiskan di Aluminium foil dengan ketebalan 200 μm menggunakan *doctor blade*. Elektroda yang masih basah dimasukkan ke dalam oven hingga kering dan disusun menjadi baterai silinder. Anoda dan separator yang digunakan yaitu grafit dan *cellguard* 2400, dimana sudah tersedia di Laboratorium Baterai. Proses penyusunan

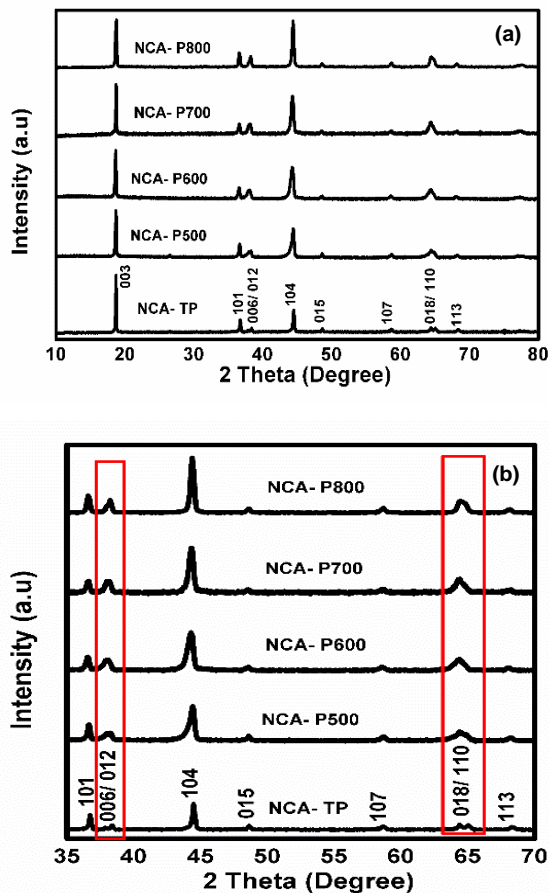
sel silinder baterai dilakukan di Laboratorium Baterai UNS di Purwosari.



Gambar 2. Diagram Alir Proses Resintesis Material NCA dari Scrap NCA

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh suhu terhadap perubahan karakteristik struktural material saat proses *pretreatment* dapat diamati melalui pola difraksi sinar X (XRD) gambar 3. Pola difraksi pada gambar 3 menunjukkan bahwa puncak-puncak difraksi material NCA masih terbentuk, tetapi terjadi perubahan karakteristik pada material yang disebabkan oleh pemanasan dimana ada perubahan ketinggian intensitas pada puncak 104 dan peleburan dua puncak menjadi satu pada puncak I_{006}/I_{012} dan I_{016}/I_{110} .



Gambar 3. (a). Pola difraksi sampel yang dipanaskan pada variasi suhu selama 1 jam pada proses pretreatment dibandingkan dengan tanpa proses pemanasan (TP), (b) Perbesaran pola difraksi pada 2θ antara 35°C dan 70°C

Pada penelitian ini dapat dilihat bahwa semakin tinggi suhu pemanasan pada range $500\text{--}800^{\circ}\text{C}$ maka perubahan intensitas pada puncak 104 semakin tinggi. Perubahan intensitas dapat dilihat dari perhitungan rasio intensitas pada puncak 003/104 pada Tabel 1 yang semakin kecil dimana menunjukkan intensitas puncak 104 semakin tinggi. Selain itu, pada puncak l_{006}/l_{012} dan l_{016}/l_{110} terjadi peleburan 2 puncak menjadi satu setelah pemanasan dibandingkan dengan tanpa adanya pemanasan (dapat dilihat pada Gambar 3b). Berdasarkan studi sebelumnya,

keteraturan struktur hexagonal material NCA diprediksi dengan adanya pembelahan pada puncak l_{006}/l_{012} dan l_{016}/l_{110} [2],[15]. Peleburan dua puncak menjadi satu puncak mengindikasikan bahwa terjadi perubahan struktur hexagonal pada material NCA yang pada awalnya tersusun teratur dimungkinkan menjadi acak setelah pemanasan. Perhitungan parameter kisi material ditunjukkan pada Tabel 1.

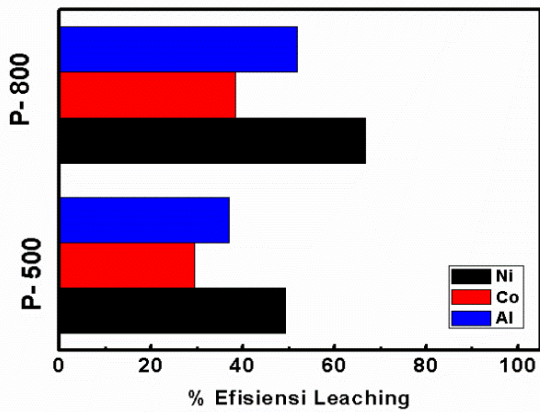
Tabel 1. Parameter Kisi NCA yang Dipanaskan pada Variasi Suhu pada Proses Pretreatment

Variabel Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Parameter Kisi		c/a	l_{003}/l_{104}	Volum (\AA^3)
	a (\AA)	c (\AA)			
500	2,871	14,228	4,955	1,352	101,588
600	2,881	14,242	4,943	1,267	102,409
700	2,880	14,199	4,930	1,171	102,022
800	2,879	14,171	4,922	1,016	101,724

Untuk material NCA, Nilai a dan c pada parameter kisi yaitu kisaran 2,8 dan 14, sedangkan nilai c/a kisaran 4,9[16]–[19]. Tingkat reduksi logam dapat diprediksi melalui nilai rasio intensitas pada puncak 003/104 yang semakin kecil ($< 1,2$) [20]. Tabel 1 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu pemanasan, maka nilai rasio tinggi intensitas pada puncak 003/104 semakin kecil. Pada pemanasan suhu 700°C dan 800°C memiliki nilai rasio intensitas puncak 003/104 lebih kecil dari 1,2 yang mengindikasikan bahwa lebih banyak terjadi reduksi logam-logam transisi pada material NCA saat proses pemanasan. Semakin tingginya reduksi logam transisi dapat diindikasikan dengan semakin kecilnya rasio intensitas puncak 003/104 [20]. Dengan semakin kecilnya nilai rasio intensitas maka

akan semakin efisien pada proses leaching. Sehingga hasil terbaik proses pemanasan saat pretreatment yaitu pada suhu 800°C, dimana memiliki hasil rasio intensitas puncak 003/004 paling kecil (1,016) diantara hasil sampel lainnya.

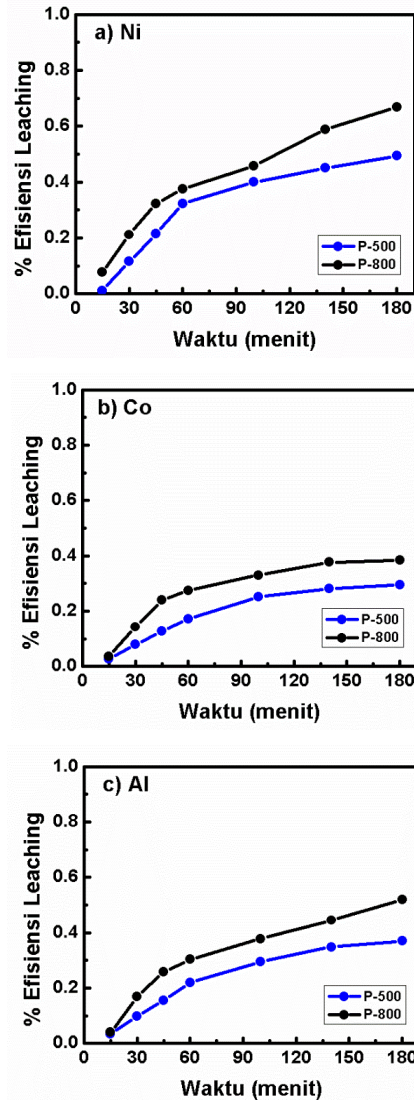
Setelah proses *pretreatment*, akan dilakukan proses *leaching* menggunakan 4 M H₂SO₄ selama 3 jam pada suhu 40°C dengan membandingkan powder hasil pemanasan 500°C dan 800°C. Gambar 4 menunjukkan efisiensi pada proses *leaching* menggunakan powder hasil pemanasan 500°C (P-500) dan pemanasan 800°C (P-800).



Gambar 4. Efisiensi Proses *Leaching* 4M H₂SO₄, 40°C, 3 jam dengan menggunakan Powder Hasil P-500 dan P-800

Gambar 4 menunjukkan bahwa efisiensi logam Ni, Co, Al pada proses leaching dengan menggunakan powder P-500 berturut-turut sebesar 49,343; 29,526; 37,051% sedangkan saat menggunakan powder P-800 berturut-turut yaitu 66,838; 38,434; 51,905%. Efisiensi proses *leaching* menggunakan powder P-800 lebih tinggi daripada P-500. Hasil yang didapatkan tersebut sesuai dengan analisis pada pola difraksi sinar-X di gambar 1, dimana P-800 terdeteksi memiliki tingkat reduksi logam

yang lebih tinggi sehingga akan memudahkan efisiensi pada proses *leaching* [20].



Gambar 5. Kecenderungan Pelarutan logam Nikel, Kobalt, dan Aluminium Pada Proses *Leaching* 4 M H₂SO₄, 40°C selama 3 jam

Kecenderungan pelarutan logam Ni, Co, dan Al pada proses *leaching* diperlihatkan pada Gambar 5. Semua logam memiliki kecenderungan yang sama. Konsentrasi logam hingga menit ke-110 meningkat dengan cepat. Ini menandakan bahwa reaksi H₂SO₄ dengan logam berjalan cepat di 110 menit pertama kemudian

melamban di menit berikutnya yang berarti konsentrasi asam berkurang dan konsentrasi logam meningkat. Peningkatan konsentrasi logam menyebabkan viskositas larutan meningkat sehingga difusi logam ke dalam larutan terhambat.

Setelah proses *leaching* selesai dengan menggunakan *powder* hasil *pretreatment* P-800, filtrat disaring dan dilanjutkan proses ko-presipitasi menggunakan NaOH dan ammonia dimana akan dihasilkan padatan berwarna kehijauan yang diberi nama prekursor -OH (Gambar 6).



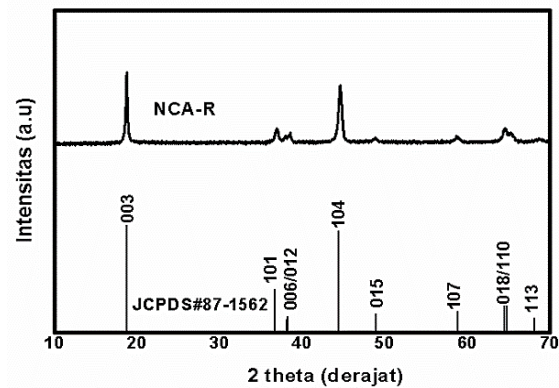
Gambar 6. Hasil Presipitasi menggunakan NaOH

Untuk mensintesis kembali material NCA, precursor-OH ditambahkan dengan LiOH dilanjutkan dengan sintering dan didapatkan hasil *powder* berwarna hitam (gambar 7) dimana sampel diberi nama dengan NCA hasil recycle (NCA-R).



Gambar 7. Material NCA hasil Recycle (NCA-R)

Uji karakterisasi material NCA-R menggunakan pola difraksi sinar-X (XRD) dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Hasil Uji Karakterisasi Pola Difraksi Sinar-X (XRD) Material NCA-R

Hasil uji karakterisasi menunjukkan bahwa puncak-puncak pola difraksi sinar-X pada material NCA-R sesuai dengan puncak standar JCPDS#87-1562 yang berarti bahwa material NCA telah berhasil di regenerasi dari limbah scrap katoda NCA. Pada titik sekitar $2\theta = 38^\circ$ dan $2\theta = 64^\circ$ terbentuk pemisahan 2 puncak 006/012 dan 018/118, biasa disebut dengan istilah *double splitting*. Terbentuknya *double splitting* pada hasil XRD NCA-R mengindikasikan bahwa struktur material NCA-R berbentuk layer hexagonal [21]. Sedangkan hasil perhitungan kisi material NCA-R disajikan di Tabel 2.

Tabel 2. Parameter Kisi Material NCA-R

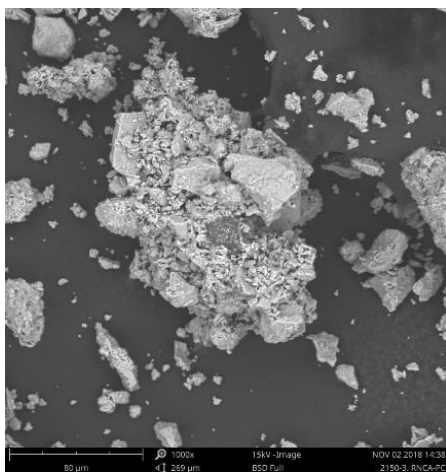
Sampel	Parameter Kisi		c/a	I_{003}/I_{110}	Volum (\AA^3)
	a (\AA)	c (\AA)			
NCA-R	2,848	14,142	4,966	1,271	101,281

Untuk nilai c, a, dan c/a yang disajikan pada Tabel 2 sudah sesuai dengan nilai kisaran oleh material NCA [16]. Rasio tinggi

intensitas pada puncak 003 dan 104 yang menunjukkan derajat pencampuran kation (*cation mixing/ cation disorder*). pada material dimana terdeteksi adanya ion Ni²⁺ di kisi Li⁺ dan Ni³⁺ [22]. Apabila nilai rasio intensitas puncak 003/104 lebih kecil dari 1,2 diprediksi bahwa derajat *cation mixing* tinggi [22], [23]. Nilai rasio intensitas puncak 003 dan 104 pada penelitian ini sebesar 1,271 (lebih dari 1,2) menunjukkan bahwa derajat *cation mixing* rendah [21], [22] dimana akan berpengaruh pada performa baterai seperti kapasitas baterai yang menurun.

Uji morfologi material NCA-R ditunjukkan pada Gambar 9 dengan perbesaran 1000x. Partikel NCA-R membentuk aglomerasi menjadi partikel sekunder berbentuk semi bulat atau lonjong dan hasilnya mirip seperti partikel NCA komersial. Partikel NCA-R tersebut berukuran dalam 49,12 - 54,32 mikron.

Uji yang paling penting dalam baterai Li-Ion yaitu uji performa elektrokimia untuk mengetahui performa material NCA-R sebagai katoda baterai Li-ion.



Gambar 9. Hasil Uji SEM NCA-R

Gambar 10. memperlihatkan kapasitas spesifik awal (mAh/g) pada material NCA-R

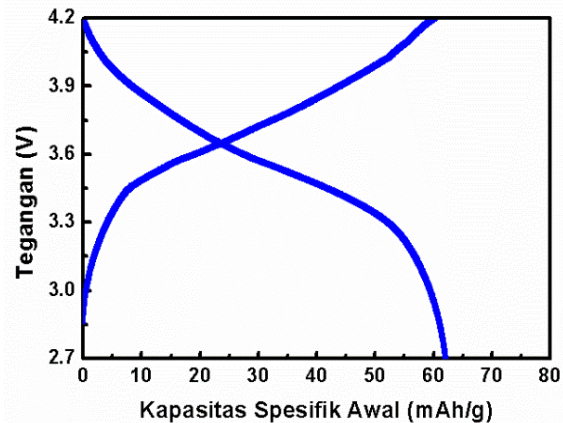
dimana uji ini bertujuan untuk mengetahui kapasitas yang dihasilkan dari material baterai. Baterai NCA-R diuji pada kisaran tegangan 2,7-4,2 volt. Pada penelitian ini, kapasitas spesifik material NCA-R yang dihasilkan sebesar 62,13 mAh/g pada arus 10 mA/g dengan efisiensi coulombic rata-rata 99,78%. Untuk rumus perhitungan efisiensi coulombic dijelaskan pada persamaan (1.1). Ditinjau dari segi efisiensi coulombic menunjukkan bahwa performa dari NCA-R sudah memiliki performa yang hampir sama dengan NCA yang belum digunakan.

$$\text{Efisiensi coulombic} = \frac{KD}{KC} \times 100\% \dots \dots \dots (1.1)$$

Dimana :

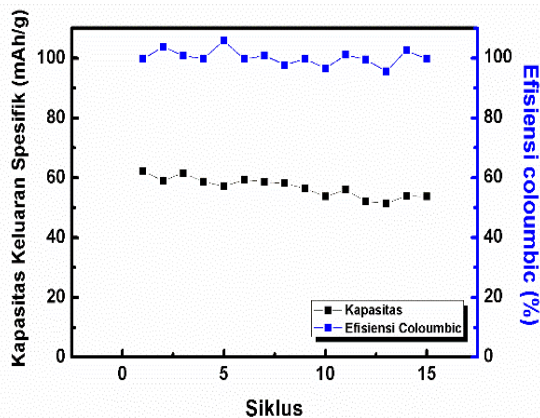
KD : Kapasitas pengosongan (*Discharging*)

KC : Kapasitas pengisian (*Charging*)



Gambar 10. Kurva Kapasitas Spesifik Awal (mAh/g) material NCA-R

Uji siklus disajikan pada Gambar 11. Hasil uji siklus menunjukkan bahwa kapasitas retensi baterai sebesar 86,43% setelah 15 siklus. Hal ini menunjukkan bahwa drop kapasitas dari baterai NCA-R sebesar 0,904% per siklus dimana hasil siklus masih relatif bagus.



Gambar 11. Uji Siklus Baterai NCA-R

KESIMPULAN

Daur ulang material NCA dari limbah scrap katoda NCA dilakukan dengan metode hidrometalurgi (leaching dan ko-presipitasi). Hasil terbaik untuk proses *pretreatment* dengan pengaruh pemanasan selama 1 jam yaitu pada suhu 800°C. Berdasarkan hasil XRD proses *pretreatment*, material yang dipanaskan pada suhu 800°C terindikasi bahwa logam yang tereduksi lebih tinggi sehingga akan memfasilitasi pada proses leaching. Persentase efisiensi *leaching* untuk logam Ni, Co, dan Al menggunakan *powder* P-800 lebih tinggi daripada P-500. Hasil uji karakterisasi material NCA-R sesuai dengan standar JCPDS semua puncak NCA muncul pada pola difraksi, disimpulkan bahwa struktur material NCA-R berbentuk layer hexagonal. Hasil uji morfologi diketahui bahwa material NCA-R berukuran mikron. Performa material NCA-R sebagai katoda diuji dengan diaplikasikan pada baterai silinder. Hasil kapasitas spesifik yang dihasilkan sebesar 62,13 mAh/g dan baterai memiliki efisiensi coloumbic lebih besar 99% dengan kapasitas retensi 86,43% setelah 15 siklus dan drop kapasitas baterai per siklus sebesar 0,904 %. Walaupun terdapat drop, namun metode ini

menjanjikan dan membuka peluang-peluang baru dalam riset daur ulang baterai.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Pengelola Dana Pendidikan (LPDP) atas dukungan keuangan melalui RISPRO *Invitation Scheme* (No Kontrak: PRJ-31/LPDP/2018).

DAFTAR RUJUKAN

- [1] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future," *Biochem. Pharmacol.*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [2] A. Purwanto, C. S. Yudha, U. Ubaidillah, H. Widiyandari, and T. Ogi, "NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts," 2018.
- [3] C. Pillot, "Lithium ion battery raw material Supply & demand 2016-2025," 2017.
- [4] X. Zeng, J. Li, and L. Liu, "Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 52, pp. 1759–1767, 2015.
- [5] X. Zheng *et al.*, "A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries," *Engineering*, vol. 4, pp. 361–370, 2018.
- [6] X. Chen and T. Zhou, "Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media," *Waste Manag. Res.*, vol. 32 (11), no. 11, pp. 1083–1093, 2014.
- [7] M. Vera, A. Schippers, and W. Sand, "Progress in bioleaching: Fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation-part A," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 97, no. 17, pp. 7529–7541, 2013.

- [8] M. Joulié, R. Laucournet, and E. Billy, "Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 551–555, 2014.
- [9] A. A. Nayl, R. A. Elkhashab, S. M. Badawy, and M. A. El-Khateeb, "Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S3632–S3639, 2017.
- [10] L. Li, Y. Bian, X. Zhang, Y. Guan, E. Fan, F. Wu, and R. Chen, "Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching," vol. 71, pp. 362–371, 2018.
- [11] R. C. Wang, Y. C. Lin, and S. H. Wu, "A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 99, no. 3–4, pp. 194–201, 2009.
- [12] D. A. Ferreira, L. M. Z. Prados, D. Majuste, and M. B. Mansur, "Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 187, no. 1, pp. 238–246, 2009.
- [13] S. M. Shin, N. H. Kim, J. S. Sohn, D. H. Yang, and Y. H. Kim, "Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes," *Hydrometallurgy*, vol. 79, no. 3–4, pp. 172–181, 2005.
- [14] S. G. Zhu, W. Z. He, G. M. Li, X. Zhou, X. J. Zhang, and J. W. Huang, "Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 22, no. 9, pp. 2274–2281, 2012.
- [15] S. U. Muzayanha, C. S. Yudha, A. Nur, H. Widiyandari, H. Haerudin, H. Nilasary, F. Fathoni, and A. Purwanto, "A Fast Metals Recovery Methods for the Synthesis of Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide Material from Cathode Waste," *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 615, pp. 1–17, 2019.
- [16] J. Seo and J. Lee, "Fast growth of the precursor particles of Li (Ni_{0.8}Co_{0.16}Al_{0.04})O₂ via a carbonate co-precipitation route and its electrochemical performance," *J. Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 703–709, 2017.
- [17] H. Meng, P. Zhou, Z. Zhang, Z. Tao, and J. Chen, "Preparation and characterization of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ with high cycling stability by using AlO₂ as Al source," *Ceram. Int.*, no. December, pp. 1–8, 2016.
- [18] I. P. Lestari, A. R. Nurohmah, M. N. Ikhsanudin, C. S. Yudha, H. Widiyandari, and A. Purwanto, "Synthesis And Characterization Of Precipitation Method With Green Chelating Agents," in *2018 5th International Conference on Electric Vehicular Technology (ICEVT)*, 2018, pp. 53–56.
- [19] K. D. R. Ekawati, A. P. Sholikah, C. S. Yudha, H. Widiyandari, and A. Purwanto, "Comparative Study of NCA Cathode Material Synthesis Methods towards Their Structure Characteristics," in *2018 5th International Conference on Electric Vehicular Technology (ICEVT)*, 2018, pp. 57–61.
- [20] Y. Yang, G. Huang, S. Xu, Y. He, and X. Liu, "Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries," *Hydrometallurgy*, 2015.
- [21] K. He, Z. Ruan, X. Teng, and Y. Zhu, "Facile synthesis and electrochemical properties of spherical LiNi_{0.85}-xCo_{0.15}Al_xO₂ with sodium aluminate via co-precipitation," *Mater. Res. Bull.*, vol. 90, pp. 131–137, 2017.
- [22] P. Kalyani and N. Kalaiselvi, "Various aspects of LiNiO₂ chemistry: A review," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 6, no. 6, pp. 689–703, 2005.
- [23] C. Song, W. Wang, H. Peng, Y. Wang, C. Zhao, and H. Zhang, "Improving the Electrochemical Performance of by LiAlO₂ Surface Modification," *Appl. Sci.*, 2018.