

## ANALISIS PENGARUH *MECHANICAL MILLING* MENGUNAKAN *PLANETARY BALL MILLING* TERHADAP STRUKTUR KRISTAL DAN STRUKTUR MIKRO SENYAWA LiBOB

Etty Marti Wigayati dan Raden Ibrahim Purawiardi

Pusat Penelitian Fisika-LIPI

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

Email: [Etty001@lipi.go.id](mailto:Etty001@lipi.go.id)

Diterima: 13 Agustus 2014

Diperbaiki: 10 Februari 2015

Disetujui: 13 Maret 2015

### ABSTRAK

**ANALISIS PENGARUH *MECHANICAL MILLING* MENGGUNAKAN *PLANETARY BALL MILLING* TERHADAP STRUKTUR KRISTAL DAN STRUKTUR MIKRO SENYAWA LiBOB.** Telah dilakukan pembuatan senyawa Lithium bis Oksalat Borat (LiBOB) dari bahan baku LiOH, asam oksalat dan asam borat dengan metode reaksi padat padat. Serbuk yang dihasilkan dilanjutkan penghalusan menggunakan *planetary ball milling* dengan durasi *milling* di buat bervariasi (4 jam, 5 jam, 6 jam, 10 jam dan 13 jam). Serbuk LiBOB yang dihasilkan dianalisis menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)* untuk mengetahui fasa yang terbentuk, struktur kristal dan ukuran kristalinitasnya. Hasil identifikasi senyawa LiBOB dengan *XRD* berupa pola difraksi kemudian dianalisis menunjukkan terbentuknya 2 fasa yaitu fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  dan fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  dengan sistem kristal *orthorhombic*. Kerapatan atom paling kecil pada senyawa LiBOB dengan durasi *milling* 5 jam dan volum unit sel paling besar pada senyawa LiBOB dengan durasi *milling* 10 jam. Diameter ukuran kristalit berubah seiring dengan durasi *milling*, sedang regangan kisi terendah pada durasi *milling* 4 jam dan tertinggi pada durasi *milling* 5 jam. Durasi *milling* 5 jam adalah paling bagus dimana pada fasa ini memberikan ruang paling besar pada tiap unit sel dan regangan kisi paling besar sehingga dapat memudahkan ruang gerak transfer ion Li pada baterai Lithium. Senyawa LiBOB hasil sintesis mempunyai sistem kristal yang teratur. Tingkat keteraturan kristal yang dihasilkan ditunjukkan dengan perhitungan indeks kristalinitas yang tinggi.

**Kata kunci:** Struktur kristal, Fasa, Durasi *milling*, Ukuran kristalit, Regangan kisi

### ABSTRACT

**THE ANALYSIS OF MECHANICAL MILLING EFFECT BY USING PLANETARY BALL MILLING PROCESS ON THE CRYSTAL STRUCTURE AND THE MICROSTRUCTURE OF LiBOB COMPOUND.** LiBOB ( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ) compound was prepared from LiOH,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  by using solid state reaction method. The resulting powder was continued to be refined by using planetary ball milling with some variation in milling duration (4 hours, 5 hours, 6 hours, 10 hours and 13 hours). The resulting LiBOB powder was analyzed using XRD to identify the resulting phases, crystal structure, and crystallite size. The result of XRD identification on LiBOB compound formed a diffraction pattern which indicated two phases, consist of  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  phase and  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  phase with orthorhombic crystal system. We could find the smallest atomic density of LiBOB compound was obtained on 5-hour milling duration and the greatest unit cell volume of LiBOB compound was obtained on 10-hour milling duration. The crystallite size diameter was changed by following milling duration. The lowest lattice strain was on the duration of 4 hours and the highest milling was on milling duration of 5 hours. The 5-hour duration was the most excellent in the phase where it provided the greatest space in each unit cell and the large lattice strain so it could ease the movement of Li-ion transfer on Lithium battery. The synthesized LiBOB compound has a tidy crystalline system. The resulting of crystal regularity level was presented by high result of crystallinity index.

**Key words:** Crystal structure, Phase, Milling duration, Crystallite size, Lattice strain

## PENDAHULUAN

Senyawa LiBOB (Lithium Bis Oksalat borat) merupakan salah satu bentuk dari beberapa garam lithium yang sudah banyak diteliti orang dalam beberapa tahun terakhir. LiBOB mempunyai konduktivitas ionik cukup baik, stabilitas termal yang baik, biaya relatif murah dan ramah lingkungan [1,2]. Senyawa LiBOB dapat dipergunakan sebagai bahan aktif elektrolit pada baterai lithium. Sebelumnya, material elektrolit yang biasa digunakan dalam baterai *lithium-ion* adalah lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ ) dengan konduktivitas yang mencapai  $> 10 \text{ mS/cm}$  [3]. Kelemahan dari penggunaan  $\text{LiPF}_6$  adalah bahwa kombinasinya dengan pelarut-pelarut tersebut membuat  $\text{LiPF}_6$  tidak stabil pada suhu tinggi dan bahkan terdekomposisi menjadi  $\text{LiF}$  dan  $\text{PF}_5$ . Senyawa  $\text{PF}_5$  dan  $\text{LiPF}_6$  dapat bereaksi dengan air membentuk HF yang berpotensi merusak sel katoda baterai [4,5].

LiBOB sebagai kandidat bahan pengganti  $\text{LiPF}_6$  yang sangat *toxic* dan berbahaya bagi kesehatan manusia. LiBOB mudah dibuat, ramah lingkungan dan lebih murah harganya. Senyawa LiBOB mempunyai stabilitas termal yang baik, dimana stabilitas termal senyawa LiBOB sebagai larutan elektrolit pada baterai Li ion jauh lebih tinggi daripada garam Li lainnya (misalnya,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ), sehingga akan memungkinkan baterai Li untuk beroperasi pada suhu tinggi, terutama yang dibutuhkan oleh kendaraan listrik *hybrid* (HEV) [6]. LiBOB mempunyai sifat fisis antara lain:

- Berat molekul 193,79 g/mol,
- Densitas 0,8-1,2 g/cm<sup>3</sup>,
- Stabilitas termal terdekomposisi pada temperatur 290 °C, higroskopis, terdekomposisi secara perlahan bila kontak dengan air dan
- Larut dengan baik pada campuran pelarut karbonat, *carbocyclic ester*, *glymes*, *ketones* dan *lactones*.

Senyawa LiBOB, juga dikembangkan oleh Xu et. Al, sebagai substitusi  $\text{LiPF}_6$  dalam perannya sebagai elektrolit dalam sel baterai lithium-ion. Dalam larutan karbonat yang sama, senyawa LiBOB memiliki stabilitas termal yang lebih baik daripada  $\text{LiPF}_6$ . Keuntungan ini ditambah dengan *capacity retention* yang juga lebih tinggi, serta biaya sintesis yang lebih rendah [7].

Elektrolit pada baterai *lithium ion* berperan penting dalam *transport* ion sehingga garam lithium merupakan komponen penting dalam elektrolit tersebut [8]. Dipilihnya senyawa LiBOB untuk elektrolit karena memenuhi sifat yang diperlukan pada material elektrolit antara lain [9]: memiliki konduktivitas ionik yang tinggi, stabilitas elektrokimia yang baik untuk menahan perbedaan tegangan tinggi, stabilitas kimia yang tinggi untuk menjaga peruraian elektrolit, reaktivitas rendah terhadap komponen baterai seperti elektroda, pengumpul arus dan separator, tidak beracun dan ramah lingkungan, titik cair yang rendah sehingga konduktivitas tetap terjaga pada suhu rendah, titik didih yang tinggi untuk

menghindari ledakan karena tekanan tinggi pada sel baterai, biaya murah sehingga dapat bersaing dengan sumber energi lainnya.

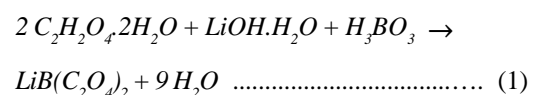
*Mechanical milling* merupakan suatu teknik yang efektif dan efisien untuk preparasi serbuk yang sangat halus (*fine powder*). Peralatan *milling* meliputi *planetary machines*, *high energy milling* dan *vibrational mills*. Produk berupa *amorphous*, *nanocrystalline*, *high surface area catalysts* dan *reactive chemical*. Selama proses *milling* terjadi deformasi yang berulang sehingga menghancurkan serbuk. Peristiwa yang terjadi pada *milling energy* tinggi adalah tumbukan antara bola-serbuk-bola. Partikel serbuk sampel terperangkap diantara bola-bola alumina yang sedang bertumbukan. Selanjutnya serbuk mengalami proses fraktur (pecah), sehingga ukuran butir mengecil. *Ball milling* mampu mengubah sampel yang berukuran besar menjadi sampel serbuk yang halus. Metode ini semakin luas digunakan untuk mendapatkan bahan serbuk berukuran nanometer karena tidak menghasilkan limbah sama sekali, karena pada pemakaiannya dilakukan secara padatan tanpa pelarut [10].

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan serbuk senyawa LiBOB, kemudian serbuk yang dihasilkan dihaluskan dengan teknik *mechanical milling* untuk mendapatkan serbuk berukuran nano. Menurut teknologi baterai lithium, untuk meningkatkan kapasitas baterai digunakan serbuk material aktif yang berukuran nano. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh perlakuan *milling* terhadap struktur kristal dan struktur mikro senyawa LiBOB karena salah satu sifat senyawa LiBOB yang higroskopis. Sampai saat ini sedikit ditemukan publikasi yang membahas struktur kristal LiBOB secara mendalam [11-13], karena pada umumnya tidak fokus masalah tersebut. Padahal struktur kristal berpengaruh terhadap pergerakan ion diantara elektroda. Untuk itu didalam penelitian ini kami mencoba mengkaji masalah ini.

## METODE PERCOBAAN

### Preparasi Cuplikan

Dalam percobaan ini disiapkan bahan dasar yang diperlukan untuk membentuk senyawa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  ditunjukkan pada Tabel 1. Senyawa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  terbentuk melalui reaksi Persamaan (1) [14]:



Bahan-bahan dasar ditimbang berdasarkan rasio molar 2:1:1 kemudian dicampur sambil dihaluskan sampai homogen. Pemanasan dilakukan dalam *furnace* berbentuk *muffle* merek *Thermoline*. Suhu pemanasan pada 120 °C dengan durasi 4 jam, dan pada suhu 240 °C selama 7 jam [15]. Hasil dari pemanasan berupa serbuk

Tabel 1. Bahan dasar pembentuk senyawa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

No	Nama	Rumus kimia	Produk	Massa molar	Kemurnian
1	Lithium hidroksida	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Merck	23,96 g/mol	99,8 %
2	Asam oksalat	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	12,07 g/mol	99,8 %
3	Asam borat	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Merck	61,83 g/mol	99,8 %

senyawa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  berwarna putih. Senyawa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  dihaluskan dengan mesin Planetary ball milling untuk mendapatkan serbuk yang halus dengan durasi bervariasi yaitu 0 jam, 4 jam, 5 jam, 6 jam, 10 jam dan 13 jam. Tipe mesin Planetary adalah SFM-1Desk-top Planetary ball miller. Cara kerja mesin penggiling ini sangat sederhana. Mesin akan memutar vial yang berisi bola-bola dari alumina dengan diameter 12 mm untuk menggiling bahan partikel serbuk yang akan dibuat menjadi partikel yang lebih halus. Konsepnya adalah meningkatkan peluang penghancuran dengan membuat gerakan bola-bola yang saling berbenturan dengan jumlah yang banyak. Kecepatan putaran normal speed 16 Hz dan lama waktu milling pada penggilingan mekanik dapat di atur.

### Karakterisasi Struktur Kristal

Untuk mengetahui mengetahui terjadi perubahan fasa atau tidak akibat proses milling pada selang waktu tertentu dilakukan karakterisasi menggunakan peralatan X-Ray Diffractometer (XRD). Pola difraksi sinar-X dari cuplikan serbuk hasil milling kemudian dianalisis kualitas dan kuantitas fasa yang terbentuk. Alat XRD yang digunakan dari Rigaku tipe SmartLab, dengan target  $\text{CuK}\alpha$ , panjang gelombang  $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ , mode continuous-scan dengan rentang sudut 2 theta  $10^\circ$  sampai  $80^\circ$ , step width =  $0,01\text{ deg}$ , peralatan ini ada di Pusat Penelitian Fisika LIPI.

Dari hasil analisis XRD berupa difraktogram yang menggambarkan puncak-puncak difraksi. Analisis profil difraktometer sinar-X yang diperoleh dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak PDXL, dimana analisisnya menggunakan metode Rietveld. Data yang diperoleh adalah parameter least square berisikan parameter struktur kristal, sedang data intensitas diperoleh dari hasil pengukuran XRD. Hasil pengolahan dari program ini memberikan beberapa informasi diantaranya adalah fasa yang terbentuk, analisis kualitatif berupa data parameter struktur kristal dalam satu unit cell meliputi lattice parameter, jumlah fraksi massa yang diperoleh apabila lebih dari satu fasa, densitas teoritik dari kristal, volum kristal dan space group.

Indeks kristalinitas [16] dapat dihitung secara empiris dengan rumus Persamaan (2):

$$CI = I_{max} / (I_{max} + I_{min}) \dots\dots\dots (2)$$

### Karakterisasi Struktur Mikro

Yang dimaksud dengan karakterisasi struktur mikro dalam penelitian ini adalah mengidentifikasi pengaruh perlakuan milling terhadap regangan sisa dan ukuran butir kristalit senyawa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Kedua besaran fisis tersebut ditentukan berdasarkan data difraksi sinar-X. Hal ini atas dasar bila suatu bahan kristalin mendapat pengaruh regangan homogen, maka akan terjadi pergeseran posisi angular puncak difraksi  $2\theta$ . Posisi puncak bergeser ke arah sudut yang lebih rendah, bila bahan mengalami regangan tarik, dan posisi puncak bergeser ke arah yang lebih besar, jika bahan mengalami tegangan tekan.

Bila bahan mendapat pengaruh medan regangan yang tidak homogen, maka terjadi pergeseran posisi puncak juga terjadi pelebaran puncak difraksi. Secara umum pelebaran puncak difraksi bisa terjadi akibat mengecilnya ukuran butir kristalit, atau karena medan regangan tidak homogen. Regangan kisi dan ukuran kristalit dihitung melalui persamaan Williamson-Hall seperti Persamaan (3) [17]:

$$\beta \cdot \cos\theta / \lambda = 2\eta \cdot \sin\theta / \lambda + 0,9/D \dots\dots\dots (3)$$

Dimana:

- $\beta$  = Lebar setengah tinggi puncak maksimum.
- $\eta$  = Regangan kisi
- D = Ukuran kristalit
- $\theta$  = Sudut puncak bragg
- $\lambda$  = Panjang gelombang  $1,54046\ \mu\text{m}$ .

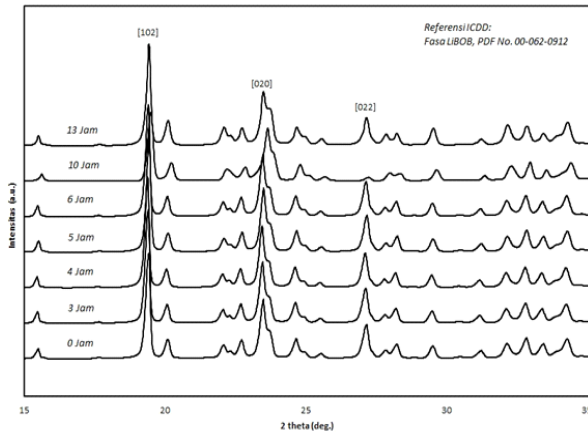
### HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran difraksi sinar-X dapat dilihat pada Gambar 1. Hasil identifikasi dengan menggunakan X-Ray Diffractometer (XRD) menunjukkan hasil yang diperoleh adalah 2 fasa yaitu fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  yang cocok dengan PDF card number 00-062-0917 dan fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  yang cocok dengan PDF card number 01-073-9447. Sedangkan data parameter struktur kristal, faktor Rwp (criteria of fit) dan S (goodness of fit) hasil analisis Rietveld menggunakan software PDXL ditunjukkan pada Tabel 2 dan Tabel 3.

Dari parameter kisi pada Tabel 2,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , sehingga sistem kristal adalah orthorhombic, untuk fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  memiliki space group 62: Pnma sedang untuk fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  memiliki space group 61 : Pbca.

**Tabel 2.** Data parameter kisi fasa  $\text{Li B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  dan fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  terhadap variasi durasi milling

Parameter kisi(A)	Durasi milling							
	0 jam	3 jam	4 jam	5 jam	6 jam	10 jam	13 jam	
$\text{Li B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	a	6.3652	6.3743	6.3699	6.3684	6.3677	6.3562	6.3730
	b	7.5842	7.5904	7.5873	7.5875	7.5857	7.5741	7.5949
	c	13.171	13.177	13.169	13.174	13.171	13.1411	13.180
$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$	a	16.131	16.137	16.123	16.137	16.127	16.104	16.121
	b	15.926	15.933	15.920	15.932	15.924	15.903	15.914
	c	5.6175	5.6201	5.6179	5.6213	5.6172	5.6113	5.6160



**Gambar 1.** Difraktogram senyawa  $\text{Li B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  hasil milling (0 jam, 3 jam, 4 jam, 5 jam, 6 jam, 10 jam dan 13 jam)

**Tabel 3.** Data faktor  $R_{wp}$  (criteria of fit) dan  $S$  (goodness of fit) dan  $\text{Chi}^2$  terhadap durasi milling

Durasi milling	$R_{wp}(\%)$	$S$	$\text{Chi}^2$
0 jam	17,87	1,4900	2,22
3 jam	18,56	1,5282	2,33
4 jam	18,03	1,4788	2,18
5 jam	17,8	1,5103	2,28
6 jam	17,33	1,4533	2,11
10 jam	19,5	1,549	2,39
13 jam	16,52	1,3991	1,95

Berdasar hasil analisis *Rietveld* diperoleh hubungan antara densitas atom, volum unit sel, fraksi massa terhadap durasi milling, ditampilkan pada Tabel 4. Dari Tabel 2 nampak bahwa parameter kisi pada kedua fasa tidak nampak adanya perubahan yang

signifikan karena pengaruh *mechanical milling*. Perubahan parameter kisi a, b dan c berfluktuasi pada 2 angka dibelakang koma. Demikian pula pada Tabel 4, densitas atom dan volum unit sel nampak perubahan yang kecil, densitas atom paling rendah dan volume unit sel paling tinggi diperoleh pada milling 5 jam. Hal ini menunjukkan bahwa setelah perlakuan milling 5 jam fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  maupun fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  memiliki ruang paling besar sehingga memudahkan transfer ion  $\text{Li}^+$  dari anoda ke katoda dan sebaliknya. Sedang perubahan yang nampak pada fraksi massa yang semakin mengecil pada fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , sebaliknya pada fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  fraksi massa semakin membesar seiring dengan bertambahnya durasi milling.

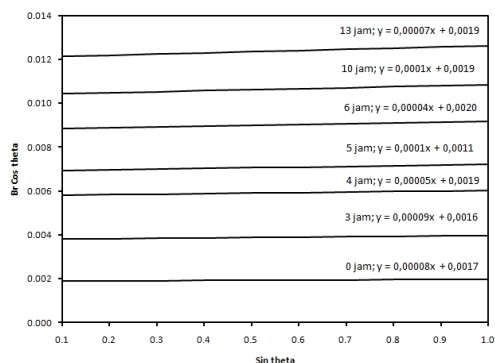
Hal ini disebabkan karena sifat LiBOB adalah higroskopis, yaitu kemampuan menyerap molekul  $\text{H}_2\text{O}$  dari udara. Kristal senyawa tersebut tidak berair karena molekul air dikelilingi (dikurung) oleh kristal senyawa. Untuk itu akan lebih baik bila ruang udara didalam *vial* diisi gas *inert*. Selanjutnya dari data difraksi sinar-X pada Gambar 1, dihitung regangan kisi kristal fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  dan ukuran kristalit berdasarkan persamaan (3). Dengan Persamaan (3) dibuat kurva antara  $\beta \cdot \cos\theta$  terhadap  $\sin\theta$ . Dari perpotongan kurva linier pada sumbu vertikal diperoleh ukuran kristalit bahan dan dapat dihitung regangan kisi yang ditunjukkan pada Gambar 2 dan hasilnya ditampilkan pada Tabel 5.

Dari Gambar 2, diperoleh persamaan regresi linier pada masing-masing sampel yaitu:

1. Durasi milling 0 jam:  $y = 0.00008x + 0.0017$
2. Durasi milling 3 jam:  $y = 0.00009x + 0.0016$
3. Durasi milling 4 jam:  $y = 0.00005x + 0.0019$
4. Durasi milling 5 jam:  $y = 0.0001x + 0.0011$
5. Durasi milling 6 jam:  $y = 0.00004x + 0.002$

**Tabel 4.** Data densitas atom, volum unit sel, fraksi massa terhadap durasi milling

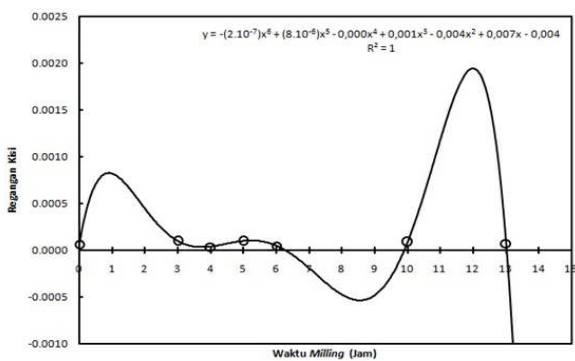
Durasi milling	$\text{Li B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$			$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$		
	Volum ( $\text{A}^3$ )	Fraksi massa (%)	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Volum ( $\text{A}^3$ )	Fraksi massa (%)	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
0 jam	635.82	632.64	2.021	1443.1	36.1	1.944
3 jam	637.55	65.5	2.033	1445.0	34.5	1.963
4 jam	636.45	61.9	2.026	1442.1	38.1	1.955
5 jam	636.58	64.0	2.016	1445.2	36.0	1.939
6 jam	636.22	60.6	2.021	1442.6	39.4	1.945
10 jam	632.64	55.2	2.074	1437.1	44.8	2.004
13 jam	637.94	49.5	2.027	1440.7	50.5	1.959



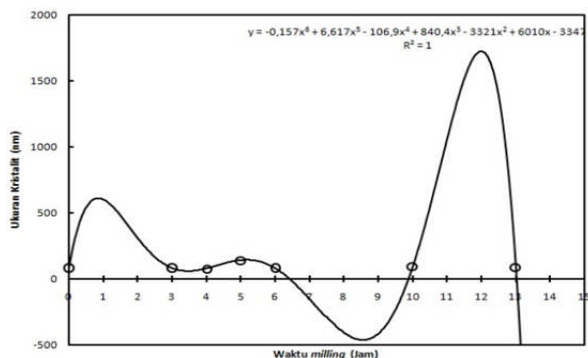
Gambar 2. Grafik antara  $\beta \cdot \cos \theta$  terhadap  $\sin \theta$  pada variasi durasi *milling*

- 6. Durasi *milling* 10 jam:  $y = 0.0001x + 0.0019$
- 7. Durasi *milling* 13 jam:  $y = 0.00007x + 0.0019$

Dari persamaan-persamaan linier yang diperoleh tersebut, maka dapat diperoleh nilai regangan kisi (*lattice strain*) dan ukuran kristalinitasnya. Regangan kisi merupakan gradien dari persamaan linier pada Gambar 2 tersebut, sementara titik potong merupakan nilai dari  $k\lambda/L$ . Nilai  $\lambda$  diperoleh dari parameter panjang gelombang di *XRD*. Nilai  $k$  yang digunakan adalah 1 (satu). Dengan adanya nilai titik potong, nilai  $\lambda$ , dan  $k = 1$ , maka nilai ukuran kristalit ( $L$ ) dapat dihitung. Selanjutnya nilai-nilai ukuran kristalit dan regangan kisi pada masing-masing sampel tersebut dilihat polanya berdasarkan hubungannya dengan durasi *milling* yang digunakan. Gambaran lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 3 dan Gambar 4.



Gambar 3. Hubungan antara regangan kisi (*lattice strain*) terhadap durasi *milling*



Gambar 4. Hubungan antara ukuran kristalit(*crystallite size*) terhadap durasi *milling*

Tabel 5. Data hasil perhitungan regangan kisi, ukuran kristalit (nm) dan indeks kristalinitas terhadap durasi *milling*

Durasi <i>milling</i> (jam)	Regangan kisi	Ukuran kristalit (nm)	Indeks kristalinitas (%)
0	0,00007	81,10526316	97,55 %
3	0,00010	81,10526316	97,22 %
4	0,00004	77,05000000	97,56 %
5	0,00010	140,0909091	98,58 %
6	0,00005	81,10526316	98,14 %
10	0,00009	96,31250000	97,01 %
13	0,00008	90,64705882	96,69 %

Dari Gambar 3 dan Tabel 5, terlihat bahwa perlakuan variasi durasi *milling* tidak memberikan pengaruh yang linier terhadap regangan kisi. Bila kita buat garis *trendline*-nya, maka dapat dibuat pendekatan kurva yang berbentuk polinomial dengan titik puncak tidak tentu.

Namun, tidak ada pula *trend* konstan meningkat atau menurun seiring dengan perubahan durasi *milling*-nya. Yang dapat kita gunakan dari kurva pengaruh durasi *milling* terhadap regangan kisi adalah hanya sebatas mana regangan kisi yang terbesar dan mana regangan kisi yang terkecil. Regangan kisi terjadi akibat adanya deformasi mikroskopik pada bahan akibat tumbukan oleh bola-bola *milling* didalam *vial*. Serbuk kristalit terperangkap diantara bola-bola yang sedang bertumbukan. Akibat serbuk kristalit yang terus menerus ditumbuk oleh bola-bola *milling*, kristalit mengalami deformasi mikroskopik dan proses *fracture*. Mekanisme dalam percobaan ini, kristalit serbuk  $\text{LiBOB}$  yang ditumbuk oleh bola-bola *milling*, terjadi deformasi mikroskopik pada fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ .

Regangan kisi pada fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  terbesar ada pada durasi *milling* 3 jam dan 5 jam, jadi durasi *milling* 3 jam dan 5 jam adalah yang paling memberikan ruang paling besar pada tiap unit sel karena regangan kisinya paling besar sehingga kemungkinan panjang ikatan *bond length* Li-O nya pun paling besar, sehingga akan melancarkan proses transfer ion  $\text{Li}^+$  pada saat *charging* maupun *discharging*.

Pada Gambar 4 dan Tabel 5 menunjukkan bahwa dengan semakin bertambahnya durasi *milling*, ukuran diameter kristalit pada fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  hasil perhitungan berdasar Persamaan (2) terjadi perubahan, namun sangat fluktuatif. Bentuk kurvanya tidak berbentuk linier, namun bila dibuat *trendline*-nya akan membentuk kurva polinomial dengan titik puncak tidak menentu. Hal ini menunjukkan ukuran kristalit membesar seiring penambahan durasi *milling*, namun kemudian setelah melewati titik puncak akan pecah sehingga terjadi penurunan ukuran kristalit kembali ke ukuran awal.

Diameter kristalit terbesar terjadi pada durasi *milling* 5 jam. Pada kondisi ini bisa terjadi karena terjadi serbuk beraglomerasi sehingga ukuran kristalinitnya membesar, belum terlepas satu dengan yang lain

meskipun regangan kisi membesar. Hal yang dapat kita peroleh adalah dengan semakin ditingkatkan durasi *milling* hingga 13 jam yang menyebabkan ukuran butiran partikel sampel LiBOB semakin halus ternyata aman dilakukan karena tidak membuat struktur kristalnya hancur menjadi amorf. Penelitian selanjutnya yang dapat dilakukan adalah dengan meningkatkan lagi durasi *milling*-nya hingga strukturnya menjadi amorf guna mencari batasan parameter *milling* menggunakan *planetary ball milling* yang paling optimum dari sisi kehalusan sampel dan perubahannya menjadi amorf.

Dari data difraksi sinar-X dapat dihitung indeks kristalinitas dengan Persamaan (2), hasilnya ditampilkan pada Tabel 5. Dari data pada Tabel 5 nampak bahwa derajat kristalinitas tinggi artinya serbuk berupa kristal yang tersusun secara teratur, sedang indeks kristalinitas tertinggi pada durasi *milling* 5 jam, kemudian mulai menurun. Menurunnya indeks kristalinitas ini karena menurunnya intensitas puncak difraksi. Jadi perlakuan *milling* tidak mengubah fasa yang terbentuk, tetapi menurunkan intensitas difraksi yang akan menurunkan indeks kristalinitas atau tingkat keteraturan kristal.

## KESIMPULAN

Telah dilakukan analisis struktur kristal dan struktur mikro pada senyawa LiBOB hasil sintesis yang dihaluskan dengan *ball milling*. Hasil identifikasi dari pola difraksi sinar X menunjukkan bahwa sampel terdiri dari 2 fasa, yaitu: fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  dan fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  dengan sistem kristal *orthorhombic*. *Mechanical milling* yang optimum untuk ukuran kristalit, regangan kisi, dan indeks kristalinitas adalah pada durasi *milling* 5 jam, yang memberikan regangan kisi terbesar sehingga memudahkan ruang pergerakan ion  $\text{Li}^+$  tanpa mengubah secara signifikan struktur kristalnya. Pada durasi *milling* yang lebih lama berpengaruh pada bertambahnya fraksi massa fasa  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$  karena sifat higroskopis dari senyawa LiBOB akibat kontak langsung dengan udara bebas saat *milling*. Kristal yang terbentuk menunjukkan tingkat keteraturan yang bagus, hal ini ditunjukkan dengan indeks kristalinitas yang tinggi diatas 96%. Durasi *milling* yang optimum adalah 5 jam, namun tetap aman dilakukan hingga 13 jam karena tidak merusak secara signifikan struktur kristalnya. Jadi perlakuan *mechanical milling* tidak mengubah fasa yang terbentuk maupun struktur kristal senyawa LiBOB.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. Li-Zhen Fan, Taofeng Xing, Rafi Awan, Weihua Qiu, "Studies on lithium bis (oxalato)-borate/propylene carbonate-based electrolytes for Li-ion batteries", *Ionics*, vol. 17, pp. 491-494. 2011
- [2]. Ping Ping, Qingsong Wang, Depeng Kong, Chengping Z, Jinhua S, Chunhua C, "Dimethyl sulfite as an additive for lithium bis(oxalato)borate/c-Butyrolacton electrolyte to improve the performance of Li-ion battery", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol.731, pp. 119-127, 2014.
- [3]. Shiyu Li, Yangyu Zhao, "Effect of sulfolane on the performace of lithium bis(oxalato)borate-based electrolytes for advanced lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, vol. 65, pp. 221-227. 2012
- [4]. W. V. Barth, A. Peña Hueso, L. Zhou, L. J. Lyons, and R. West, "Ionic conductivity studies of LiBOB-doped Silyl Solvent blend electrolytes for lithium-ion Battery applications," *J. Power Sources*, Aug. 2014
- [5]. L.-Z. Fan, T. Xing, R. Awan, and W. Qiu, "Studies on lithium bis(oxalato)-borate/propylene carbonate-based electrolytes for Li-ion batteries," *Ionics (Kiel)*, vol. 17, no. 6, pp. 491-494, Apr. 2011.
- [6]. Ding Zhang, Hui Yan, Zhi Zhu, Huan Zhang, Jian Wang, Qilu, Electrochemical stability of lithium bis(oxalato) borate containing solid polymer electrolitefor lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp.10120-10125, 2011
- [7]. X. Cui, H. Zhang, and S. Li, "Electrochemical performances of a novel lithium bis(oxalate) borate-based electrolyte for lithium-ion batteries with  $\text{LiFePO}_4$  cathodes," *Ionics*, vol. 20, pp. 789-794, 2014
- [8]. Haisheng Tao, ZhizhongFeng, Hao Liu, XianwenKan and P Chen, *The Open Material Science Journal*, vol. 5, (Suppl1:M2)204-214, 2011
- [9]. I.S. Noor, S.R. Majid, A.K. Arof, "Poly(vinyl alcohol)-LiBOB complexes for lithium-air cells", *Electrochimica Acta*, vol. 102, pp. 149-160, 2013
- [10]. Takuya, Tsuzuki, Paul G McCormick, *Jurnal of Materials Science*, vol. 39, pp. 5143-5146, 2004.
- [11]. P.Y.Zavalij, S.Yang and M.S. Whittingham, "Structural chemistry of new lithium bis(oxalato)borate solvates", *Acta Cryst.*, vol. B60, pp. 716-724, 2004
- [12]. Reddy, T.B., Linden, D. (Eds.), "Linden's handbook of batteries", 4<sup>th</sup> ed. ed.McGraw-Hill, New York, 2011.
- [13]. Xing-Long Wu, Sen Xin, Hyun-Ho Seo, Jaekook Kim, Yu-guo guo, Jong-Sook Lee, "Enhanced  $\text{Li}^+$  conductivity in PEO-LiBOB polymer electrolytes by using succinonitrile as plasticizer", *Solid State Ionics*, vol 186, pp.1-6, 2011.
- [14]. Bi-Tao Yu, et al, "Electrochemical characterization of lithium bis(oxalato)borate synthesized by a novel method", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(1), pp. A1-A4, 2006.
- [15]. Etty MW, Titik L, "Pengaruh waktu sintering pada pembuatan material aktif lithium bis oksalat borat", *Prosiding Seminar Nasional IPT, PPET LIPI*, hal. 59-62, 3 Oktober 2013

- [16]. Mimi Hayati Abdul Rahaman, et al, "Effect of gamma irradiation on poly(vinylidene difluoride)-Lithium bis(oxalato)borate electrolyte", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 11527-11537, 2014
- [17]. Monshi, A., "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 02, pp.154-160, 2012