

## SINTESIS LiBOB DAN ANALISA STRUKTUR KRISTALNYA

Etty Marti Wigayati\* dan Ibrahim Purawiardi

Pusat Penelitian Fisika LIPI

Gedung 440, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan

E-mail: \*etty001@lipi.go.id

Masuk Tanggal : 16-06-2015, revisi tanggal : 03-08-2015, diterima untuk diterbitkan tanggal 18-08-2015

### Intisari

Lithium Bis(Oksalato) Borat atau LiBOB merupakan garam Lithium yang saat ini mulai dikembangkan sebagai elektrolit alternatif untuk baterai Li-Ion. Elektrolit padat LiBOB dianggap lebih ramah lingkungan, LiBOB juga memiliki stabilitas panas yang cukup tinggi yakni sebesar 302 °C. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis LiBOB kemudian untuk mengetahui struktur kristalnya dan untuk mengetahui durasi sintering yang optimum. Sintesis LiBOB (Lithium bis oksalat borat) dilakukan melalui metoda *solid state reaction*. Bahan awal dicampur hingga homogen. Kalsinasi dilakukan pada temperatur 120 °C, ditahan selama 2 jam dilanjutkan dengan sintering pada temperatur 240 °C dengan penahanan dilakukan secara bervariasi yaitu 2 jam, 3 jam, dan 4 jam. Untuk mengetahui fasa yang terbentuk dilakukan karakterisasi dengan XRD. Dari hasil analisis XRD dapat diidentifikasi fasa yang terjadi pada waktu penahanan 2 jam masih muncul fasa dari bahan awal, LiBOB hidrat dan beberapa fasa impuritas. Pada waktu penahanan 3 jam terbentuk fasa LiBOB hidrat dan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Pada penahanan 4 jam muncul fasa LiBOB dan LiBOB hidrat serta beberapa fasa impuritas. Sampel dengan penahanan 4 jam merupakan sampel yang paling optimum mendekati karakteristik kristal LiBOB dan LiBOB Hidrat pada sampel LiBOB komersial. Struktur kristal LiBOB yang terbentuk adalah orthorombik dengan nilai a, b, dan c sebesar 5,74 Å, 6,79 Å, dan 14,45 Å dengan sudut  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , grup ruang Pnma (62), serta nilai FoM 1,386. Sementara struktur kristal LiBOB Hidrat juga orthorombik namun dengan nilai a, b, dan c sebesar 16,119 Å, 15,913 Å, dan 5,6182 Å dengan sudut  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , grup ruang Pbca (61), serta nilai FoM 0,824.

**Kata kunci:** Lithium bis (Oksalato) borat, Solid state reaction, Waktu sintering, FoM, Struktur kristal

### Abstract

Lithium Bis ( Oxalato ) Borate (LiBOB) as lithium salt that is currently being developed as an alternative electrolytes for Li - Ion battery. LiBOB electrolyte is considered more environmentally friendly, LiBOB also have a fairly high heat stability which is equal to 302 °C. This research aims to synthesize LiBOB then to determine the crystal structure and the optimum duration of sintering. At present work, the synthesis of Lithium Bisoxalato Borate (LiBOB) was done by solid-state reaction method. The raw materials was mixed homogeneously. These samples were calcinated at 120 °C for about 2 hours then sintered at 240 °C with various durations (2, 3, and 4 hours). XRD characterization was done for identifying phases. From XRD interpretation, there are LiBOB Hydrate and other impurities at two-hour sintered sample. There are LiBOB Hydrate and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> at three-hour sintered sample. There are LiBOB, LiBOB Hydrate, and other impurities at four-hour sintered sample. The sample with 240 °C/4 hour parameter is the most optimum sample based on the convergence to the LiBOB and LiBOB Hydrate phases at standard commercial LiBOB sample (Sigma Aldric). The crystal system of the LiBOB phase is orthorombic with lattice parameters  $a = 5.74 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.79 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.45 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , space group Pnma (62), and FoM 1.386. On the other hand, the crystal system of LiBOB Hydrate phase is also orthorombic with lattice parameters  $a = 16.119 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.913 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.6182 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , space group Pbca (61), and FoM 0.824.

**Keywords:** Lithium bis (Oksalato) borate, Solid-state reaction, Sintering duration, FoM, Crystal system

## 1. PENDAHULUAN

Baterai merupakan salah satu sumber energi yang berbasis elektrokimia yang banyak diperlukan di semua kegiatan. Sumber energi

tersebut dipakai untuk menggerakkan benda dari yang sangat kecil sampai benda yang memerlukan daya besar seperti kendaraan listrik. Keuntungan menggunakan baterai adalah mudah

dibawa kemana mana dibandingkan menggunakan sumber energi yang lain. Di pasaran ada berbagai jenis baterai antara lain *lead acide*, *nickel-cadmium* (Ni-Cd), lithium dll.

Teknologi baterai yang mendominasi pasar saat ini adalah baterai yang berbasis lithium<sup>[1]</sup>. Baterai ini pada umumnya menggunakan elektrolit polimer. Berbagai bahan aktif elektrolit digunakan dari garam lithium antara lain LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub> dan LiBOB<sup>[2,3]</sup>, dimana masing-masing memiliki kekurangan dan kelebihan. LiBOB (*Lithium bis Oksalato Borate*) adalah salah satu bentuk garam Lithium yang menjanjikan pada saat ini. LiBOB mempunyai performa yang bagus pada lithium baterai, terdekomposisi pada temperatur 303 °C, mempunyai sifat stabilitas termal yang bagus, relatif murah sehingga banyak digunakan pada baterai lithium<sup>[4,5,6]</sup>. LiBOB dapat dibuat dengan metoda *solid state reaction*, dimana bahan baku dicampurkan pada kondisi padat, kemudian dilakukan pemanasan didalam *furnace* untuk proses kalsinasi dan *sintering*. Metode ini lebih sederhana, lebih murah dan ramah lingkungan dibandingkan mereaksikan dengan bahan organik. Kondisi homogenitas pemanasan (*furnace*) menjadi sangat penting terhadap produk yang dihasilkan. Proses *sintering* akan berpengaruh cukup besar pada pembentukan fasa kristal bahan<sup>[7]</sup>. Fraksi fasa yang terbentuk umumnya bergantung pada waktu dan suhu *sintering*. Semakin besar suhu *sintering* dimungkinkan semakin cepat proses pembentukan kristal tersebut. Besar kecilnya suhu juga berpengaruh pada bentuk serta ukuran celah dan juga berpengaruh pada struktur pertumbuhan kristal. Pada proses *sintering*, terjadi proses pembentukan fasa baru melalui proses pemanasan dimana pada saat terjadi reaksi komponen pembentuk masih dalam bentuk padat dari campuran serbuk. Hal ini bertujuan agar butiran-butiran (*grain*) dalam partikel-partikel yang berdekatan dapat bereaksi dan berikatan. Proses *sintering* fasa padat terbagi menjadi tiga proses, yaitu:

Proses awal, pada tahap awal ini terbentuk ikatan atomik. Kontak antar partikel membentuk leher yang tumbuh menjadi batas butir antar partikel. Pertumbuhan akan menjadi semakin cepat dengan adanya kenaikan suhu *sintering*. Pada tahap ini penyusutan juga terjadi akibat permukaan porositas menjadi halus.

Proses menengah, pada tahap ini terjadi desifikasi dan pertumbuhan partikel yaitu butir kecil larut dan bergabung dengan butir besar. Akomodasi bentuk butir ini menghasilkan pemadatan yang lebih baik. Pada tahap ini juga

berlangsung penghilangan porositas. Akibat pergeseran batas butir, porositas mulai saling berhubungan dan membentuk silinder di sisi butir.

Proses akhir, fenomena desifikasi dan pertumbuhan butir terus berlangsung dengan laju yang lebih rendah dari sebelumnya. Demikian juga dengan proses penghilangan porositas, pergeseran batas butir terus berlanjut. Apabila pergeseran batas butir lebih lambat daripada porositas maka porositas akan muncul di permukaan dan saling berhubungan. Akan tetapi jika pergeseran batas butir lebih cepat daripada porositas maka porositas akan mengendap di dalam produk dan akan sulit dihilangkan.

Keberhasilan dalam mensintesis LiBOB dapat dideteksi dengan membandingkan kualitas struktur kristal yang dihasilkan dengan struktur kristal LiBOB komersial *grade* P.A. yang memiliki struktur kristal paling mendekati ideal. Pendeteksian kualitas kristal yang dihasilkan dapat diukur berdasarkan hasil uji XRD dengan berpatokan pada nilai parameter *Figure of Merit* (FoM). Nilai FoM dihitung dari persamaan berikut ini<sup>[8]</sup>.

$$FoM = \frac{1}{|\Delta 2\theta| N_{poss}} \quad (1)$$

dimana *FoM* adalah *figure of merit*,  $|\Delta 2\theta|$  adalah selisih absolut antara  $2\theta$  observasi dan  $2\theta$  kalkulasi,  $N$  adalah jumlah garis difraksi observasi, dan  $N_{poss}$  adalah jumlah probabilitas garis difraksi kalkulasi suatu fasa dalam  $N$  garis difraksi observasi. Nilai FoM yang lebih besar mengindikasikan tingkat akurasi yang lebih besar pula<sup>[8]</sup>. Di dalam makalah ini, nilai FoM dari sampel LiBOB hasil sintesis akan dibandingkan dengan nilai FoM dari sampel LiBOB komersial. Meskipun begitu, sampel hasil sintesis yang paling optimum untuk dipilih tidak didasarkan dari nilai FoM yang terbesar, tetapi akan kita pilih yang paling mendekati nilai FoM dari LiBOB komersial yang sudah terbukti baik performanya. Nilai FoM LiBOB hasil sintesis yang paling mendekati nilai FoM LiBOB komersial akan dipilih sebagai sampel yang paling optimum.

Pada penelitian ini akan disintesis LiBOB dengan metoda *solid state reaction*. Bahan baku yang digunakan LiOH, asam oksalat dan asam borat. Proses pemanasan menggunakan *Carbolite Furnace* dengan waktu pemanasan dibuat bervariasi. Produk yang dihasilkan diamati struktur kristal dan fasa yang terbentuk terhadap waktu pemanasan dengan XRD. Diharapkan dengan memvariasikan durasi

pemanasan dapat diketahui waktu pemanasan yang optimum mendekati struktur kristal LiBOB komersial.

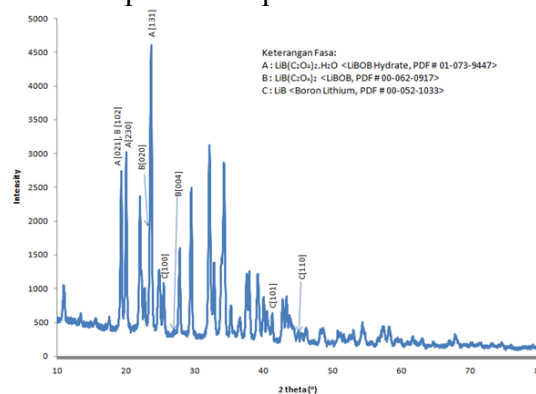
## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

Bahan baku yang dipergunakan pada sintesa LiBOB adalah LiOH, asam borat dan asam oksalat. Bahan tersebut dari produk Merck dengan tingkat kemurnian lebih dari 99,8%. Karena LiOH bersifat higroskopis, maka perlu dihilangkan uap airnya terlebih dahulu dengan pemanasan di dalam oven. Bahan-bahan tersebut ditimbang dan dicampur berdasarkan rasio molar 2:1:1. Pemanasan dilakukan dalam *furnace* berbentuk tabung merek *Carbolite*. Berdasarkan analisis DTA<sup>[9]</sup>, pada penelitian yang disajikan pada makalah ini kalsinasi pada temperatur 120 °C selama 4 jam, sedangkan *sintering* dilakukan pada temperatur 240 °C, waktu *sintering* dilakukan bervariasi yaitu 2 jam, 3 jam, dan 4 jam. Pada proses pemanasan dialirkan gas *inert* kedalam *furnace* dengan tujuan untuk memberi suasana *inert* pada ruang bakar *furnace*. Sehingga tidak ada penambahan oksigen pada bahan yang sedang disintering dan mempercepat reaksi yang terjadi antar bahan baku. Jika terdapat lapisan oksida pada bahan, proses *sintering* yang diharapkan bisa menjadi lebih lambat. Lapisan oksida tersebut juga menghambat proses difusi antar partikel serbuk saat *sintering* dan meningkatkan temperatur *sintering*. Lapisan oksida yang menempel pada serbuk terbentuk akibat kontak antar permukaan serbuk dengan udara dan akibat perlakuan yang diterima serbuk saat proses berlangsung<sup>[10]</sup>.

Pengamatan kualitas dan kuantitas fasa yang terbentuk serta struktur kristal yang terbentuk dengan menggunakan *x-ray diffractometer* (XRD). Alat XRD yang digunakan dari *Rigaku* tipe *SmartLab*, dengan target  $\text{CuK}\lambda$ , panjang gelombang  $\lambda=1,5406\text{\AA}$  dengan rentang sudut  $2\theta$  10° sampai 80°. Dari hasil analisa XRD berupa difraktogram yang menggambarkan puncak-puncak difraksi. Analisis profil difraktometer sinar-x yang diperoleh dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak PDXL, sehingga dapat diperoleh informasi fasa yang terbentuk, analisis kualitatif berupa data parameter struktur kristal dalam satu *unit cell*, grup ruang, dan nilai FoM. Serta diperoleh juga data analisis kuantitatif fraksi massa yang diperoleh.

## 3. HASIL DAN DISKUSI

Untuk mensintesis bahan elektrolit LiBOB, maka kita harus berpatokan pada bahan elektrolit LiBOB komersial dengan kemurnian yang tinggi. Bahan yang dipilih untuk dijadikan standar acuan sintesis adalah bahan LiBOB produksi Sigma Aldrich yang tertulis nilai kemurniannya di atas 99,8%. Untuk itu bahan LiBOB komersial tersebut dianalisis XRD terlebih dahulu untuk dilihat struktur kristalnya. Pola difraksi sampel LiBOB komersial Sigma Aldrich dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-x sampel LiBOB komersial Sigma Aldrich beserta interpretasinya

Hasil pengujian XRD pada sampel LiBOB komersial Sigma Aldrich menunjukkan terdapat tiga fasa yaitu LiBOB Hidrat, LiBOB, dan LiB. Fasa LiBOB Hidrat terdeteksi dengan ditemukannya nilai *three strongest lines*  $d = 3,7553\text{\AA}$ ,  $d = 4,4253\text{\AA}$ , dan  $d = 4,5820\text{\AA}$  yang cocok dengan standar ICDD 2013 untuk LiBOB Hidrat dengan nomor PDF 01-073-9447 yang memiliki *three strongest lines*  $d = 3,74141\text{\AA}$ ,  $d = 4,41409\text{\AA}$ , dan  $d = 4,57673\text{\AA}$ . Standar toleransi dalam mencocokkan nilai *three strongest lines* dengan ICDD sendiri adalah  $\pm 0,01$  untuk  $d$  pertama, serta  $\pm 0,02$  untuk  $d$  kedua dan  $d$  ketiga. Fasa LiBOB terdeteksi dengan ditemukannya nilai  $d = 4,5852\text{\AA}$ ,  $d = 3,778\text{\AA}$ , dan  $d = 3,29374\text{\AA}$  yang cocok dengan nomor PDF 00-062-0917 yang memiliki nilai *three strongest lines* pada  $d = 4,57621\text{\AA}$ ,  $d = 3,79991\text{\AA}$ , dan  $d = 3,29133\text{\AA}$ . Sementara fasa LiB terdeteksi dengan adanya nilai  $d = 3,4915\text{\AA}$ ,  $d = 2,015\text{\AA}$ , dan  $d = 2,1877\text{\AA}$  yang cocok dengan nomor PDF 00-052-1033 yang memiliki nilai *three strongest lines* pada  $d = 3,49706\text{\AA}$ ,  $d = 2,01531\text{\AA}$ , dan  $d = 2,18597\text{\AA}$ . Hasil analisis kualitatif struktur kristal pada sampel LiBOB komersial Sigma Aldrich dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Data kualitatif sampel LiBOB komersial Sigma Aldrich

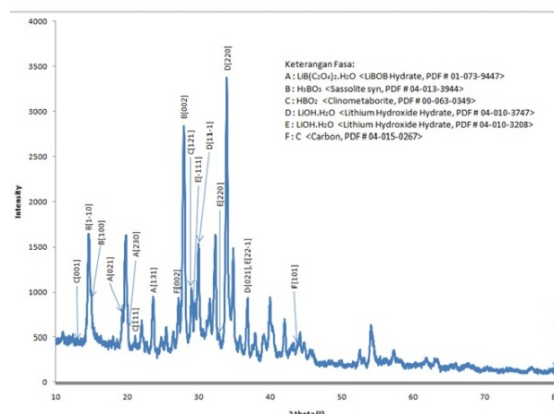
Fasa	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Sistem kristal	Grup ruang	Fraksi Berat (%)	FoM
	$\alpha$ (deg)	$\beta$ (deg)	$\gamma$ (deg)				
Li B(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <LiBOB>	7,1 90	8,31 90	13,1 90	Ortho-rhombic	62 : Pnma	0,5(10)	1,883
Li B(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O<LiBOB Hidrat>	16,111 90	15,909 90	5,6122 90	Ortho-rhombic	61 : Pbca	98,4(6)	0,435
LiB	3,971 90	3,971 90	2,61 120	Hexa-gonal	194 : P63/mmc	1,0(9)	2,383

Sementara komposisi sampel dalam fraksi berat berdasarkan analisis kuantitatif menggunakan perangkat lunak PDXL yang didapatkan adalah LiBOB Hidrat 98,4 %berat, LiB 1,0 %berat, dan LiBOB 0,5 %berat. Fasa yang umum terbentuk dalam LiBOB komersial sendiri adalah LiBOB dan LiBOB Hidrat, LiBOB sendiri merupakan fasa yang higroskopis sehingga mudah berubah menjadi LiBOB Hidrat. Umumnya persen kemurnian yang ditulis pada kemasan LiBOB komersial adalah nilai persen kemurnian LiBOB ditambahkan LiBOB Hidrat. Dengan demikian, nilai kemurnian sampel LiBOB komersial Sigma Aldrich hasil pengujian XRD bila menggabungkan LiBOB dengan LiBOB Hidrat adalah 98,9 %berat. Fasa LiB sendiri merupakan fasa pengotor karena memiliki kemurnian di bawah 4 %berat. Setelah mengetahui karakteristik fasa yang ada di sampel LiBOB komersial Sigma Aldrich, maka kita harus menentukan parameter acuan dari sampel komersial ini sebagai patokan dalam sintesis LiBOB. Fasa acuan adalah fasa LiBOB Hidrat dan LiBOB. Sementara parameter acuannya adalah kemurnian bahan dan nilai *figure of merit* (FoM). Nilai FoM LiBOB hasil sintesis dibandingkan dengan nilai FoM LiBOB komersial, dimana sampel hasil sintesis yang memiliki nilai FoM paling mendekati FoM LiBOB komersial akan dipilih karena memiliki kualitas bidang kristal yang paling mendekati kualitas bidang kristal LiBOB komersial. Bahan aktif elektrolit harus memiliki konduktivitas listrik dan termal yang baik. Untuk kasus riset ini, konduktivitas listrik berpatokan pada fasa LiBOB dan konduktivitas thermal berpatokan pada fasa LiBOB hidrat. Dengan demikian, parameter acuan untuk sintesis LiBOB dari sampel standar LiBOB komersial Sigma Aldrich adalah fasa LiBOB dengan nilai FoM 1,883 dan fasa LiBOB hidrat dengan nilai FoM 0,435 dengan kemurnian di atas 98% (sesuai Tabel 1).

Pada penelitian ini sintesis dilakukan dengan tiga tahapan. Tahapan pertama adalah mencampurkan bahan-bahan baku hingga homogen. Tahapan kedua adalah kalsinasi bahan

yang telah tercampur homogen pada temperatur 120 °C selama 4 jam. Tahapan ketiga adalah *sintering* pada temperatur 240 °C. Temperatur dan durasi kalsinasi telah stabil pada 120 °C dan 4 jam. Hal yang menjadi permasalahan sekarang adalah parameter *sintering* yang belum sempurna. Temperatur *sintering* sudah ditentukan pada 240 °C berdasarkan uji DTA<sup>[7]</sup>. Parameter yang harus dicari sekarang adalah durasi *sintering*. Oleh sebab itu penelitian diuji cobakan untuk *sintering* pada temperatur 240 °C dengan variasi durasi 2, 3, dan 4 jam. Hasil yang paling optimum mendekati parameter acuan LiBOB komersial Sigma Aldrich adalah parameter *sintering* yang nantinya akan dipilih.

Pola difraksi sinar-x hasil pengujian XRD pada sampel yang disinter pada temperatur 240 °C selama 2 jam dapat dilihat pada Gambar 2. Hasil pengujian XRD pada sampel yang disinter pada temperatur 240 °C selama 2 jam menunjukkan terdeteksi fasa LiBOB Hidrat namun tidak terdeteksi fasa LiBOB.

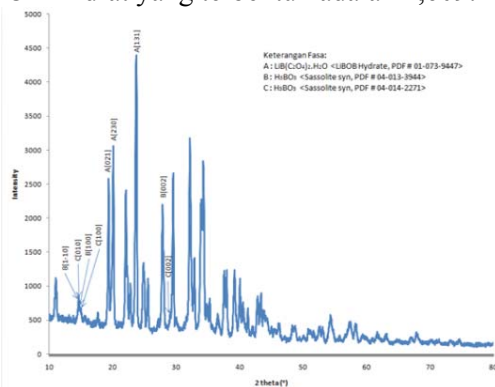


Gambar 2. Pola difraksi sinar-x dan interpretasinya pada sampel yang disinter 240 °C selama 2 jam

Fasa LiBOB Hidrat terdeteksi dengan ditemukannya nilai  $d = 3,74602\text{Å}$ ,  $d = 4,40866\text{Å}$ , dan  $d = 4,589\text{Å}$  yang cocok dengan standar ICDD LiBOB Hidrat dengan nomor PDF 01-073-9447 yang memiliki *three strongest lines*  $d = 3,74141\text{Å}$ ,  $d = 4,41409\text{Å}$ , dan  $d = 4,57673\text{Å}$ . Hasil analisis kuantitatif menunjukkan hanya terdapat 28,0 %berat LiBOB Hidrat. Pada sampel ini, LiBOB Hidrat belum menjadi fasa



yang dominan yang ditunjukkan dengan rendahnya komposisi *weight percent* serta puncak-puncaknya belum berada pada posisi puncak dengan intensitas yang tinggi. Fasa yang paling banyak terbentuk adalah  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dengan total komposisinya adalah 36,1 %berat. Selain itu masih juga ditemukan fasa  $\text{H}_3\text{BO}_3$  dengan komposisi 23,4 %berat.  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{H}_3\text{BO}_3$  merupakan bahan baku dalam sintesis LiBOB, hal ini berarti mengindikasikan reaksi *sintering* pada temperatur 240 °C selama 2 jam belum menciptakan reaksi pembentukan kristal LiBOB yang sempurna. Fasa-fasa lain yang terdeteksi pada sampel ini adalah  $\text{HBO}_2$  (6,5 %berat) dan C (6,0 %berat). Nilai FoM dari fasa LiBOB Hidrat yang terbentuk adalah 1,609.



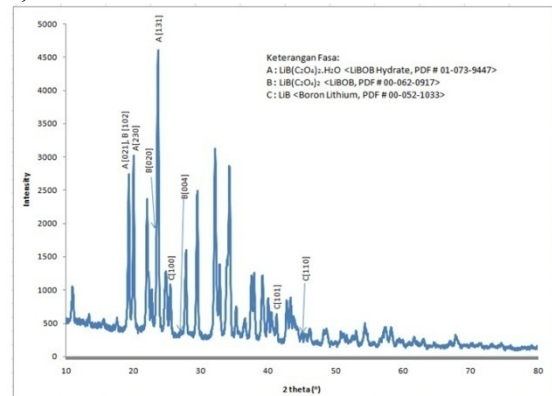
Gambar 3. Pola difraksi sinar-x dan interpretasinya pada sampel yang disinter 240 °C selama 3 jam

Pola difraksi sinar-x dari sampel yang disinter pada temperatur 240 °C selama 3 jam dapat dilihat pada Gambar 3. Pada sampel hasil sintering dengan temperatur 240 °C selama 3 jam ini, terdeteksi fasa LiBOB Hidrat dengan komposisi 84,6 %berat. Bukti terdeteksinya fasa LiBOB Hidrat adalah dengan ditemukannya nilai  $d = 3,7428 \text{ \AA}$ ,  $d = 4,4047 \text{ \AA}$ , dan  $d = 4,5728 \text{ \AA}$  yang cocok dengan standar LiBOB Hidrat dengan nomor PDF 01-073-9447 yang memiliki standar nilai *three strongest lines* pada  $d = 3,74141 \text{ \AA}$ ,  $d = 4,41409 \text{ \AA}$ , dan  $d = 4,57673 \text{ \AA}$ . Pada sampel ini, fasa LiBOB Hidrat sudah merupakan fasa dominan dan memiliki intensitas yang tertinggi. Namun, pada sampel ini belum terdeteksi fasa LiBOB. Nilai FoM dari fasa LiBOB Hidrat yang terdeteksi sendiri adalah 0,658. Fasa lain yang terdeteksi adalah  $\text{H}_3\text{BO}_3$  yang merupakan bahan baku yang belum terjadi

Tabel 2. Data-data parameter kunci hasil *sintering* dan pengujian XRD

Sampel/ Parameter Sinter	Komposisi dan FoM Fasa LiBOB	Komposisi dan FoM Fasa LiBOB Hidrat	Kemurnian total (LiBOB+LiBOB hidrat)
Standar Sigma Aldric	0,5 % berat, 1,883	98,4 % berat, 0,435	98,9 % berat
240 °C/2 jam	-	28,0 % berat, 1,609	28,0 % berat
240 °C/3 jam	-	84,6 % berat, 0,658	84,6 %berat
240 °C/4 jam	3,5 % berat, 1,386	87,1 % berat, 0,824	90,6 % berat

reaksi dengan sempurna dengan komposisi total 15,4 %berat.



Gambar 4. Pola difraksi sinar-x dan interpretasinya pada sampel yang disinter 240 °C selama 4 jam

Pola difraksi sinar-x pada sampel yang disinter pada temperatur 240 °C selama 4 jam dapat dilihat pada Gambar 4. Pada sampel yang disinter dengan temperatur 240 °C selama 4 jam terdeteksi fasa LiBOB dan LiBOB Hidrat. Fasa LiBOB terdeteksi dengan ditemukannya nilai  $d = 4,5776 \text{ \AA}$ ,  $d = 3,80115 \text{ \AA}$ , dan  $d = 3,28681 \text{ \AA}$  yang cocok dengan standar LiBOB pada nomor PDF 00-062-0917 yang memiliki standar nilai  $d = 4,57621 \text{ \AA}$ ,  $d = 3,79991 \text{ \AA}$ , dan  $d = 3,29133 \text{ \AA}$ . nilai  $d = 3,74141 \text{ \AA}$ ,  $d = 4,41409 \text{ \AA}$ , dan  $d = 4,57673 \text{ \AA}$ . Sementara fasa LiBOB Hidrat terdeteksi dengan ditemukannya nilai  $d = 3,7499 \text{ \AA}$ ,  $d = 4,4107 \text{ \AA}$ , dan  $d = 4,5776 \text{ \AA}$  yang cocok dengan nomor PDF 01-073-9447 yang memiliki standar *three strongest lines* pada 1,386. Sementara itu, komposisi fasa LiBOB Hidrat pada sampel adalah 87,1% berat dengan nilai FoM sebesar 0,824. Dengan demikian, bila digabungkan fasa LiBOB dengan fasa LiBOB Hidrat akan diperoleh kemurnian bahan sebesar 90,6 %berat. Fasa-fasa lain yang masih terdeteksi adalah  $\text{H}_3\text{BO}_3$  dengan komposisi 8,9 %berat dan karbon *fullerite* (C60) sebesar 0,5 %berat. Fasa C60 hanya merupakan pengotor karena memiliki komposisi di bawah 4 %berat, sementara fasa  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bukan merupakan pengotor yang dapat diabaikan begitu saja karena komposisinya di atas 4 %berat. Fasa  $\text{H}_3\text{BO}_3$  yang merupakan bahan baku pembuatan LiBOB sendiri masih terdeteksi kemungkinan besar karena reaksi yang belum begitu sempurna.

Tabel 3. Data kualitatif fasa LiBOB dan LiBOB Hidrat pada sampel yang disinter dengan parameter paling optimum 240 °C selama 4 jam

Fasa	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Sistem kristal	Grup ruang	Fraksi Berat (%)	FoM
	$\alpha$ (deg)	$\beta$ (deg)	$\gamma$ (deg)				
LiB(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <LiBOB>	5,74 90	6,79 90	14,45 90	Ortho-rhombic	62 : Pnma	3,5	1,386
LiB(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O<LiBOB Hidrat>	16,119 90	15,913 90	5,6182 90	Ortho-rhombic	61 : Pbca	87,1	0,824

Bila kita kumpulkan hasil *sintering* dengan temperatur 240 °C dengan variasi durasi 2 jam, 3 jam, dan 4 jam serta perbandingannya dengan sampel standar LiBOB komersial Sigma Aldrich maka akan diperoleh data-data parameter kunci seperti yang terlihat pada Tabel 2. Bila kita perhatikan data-data parameter kunci pada Tabel 2, dari ketiga sampel yang disinter apabila dibandingkan dengan standar bahan LiBOB komersial Sigma Aldrich, sampel yang disinter dengan temperatur 240 °C selama 4 jam merupakan sampel yang paling optimum mendekati parameter komposisi dan FoM dari sampel standar LiBOB komersial.

Dari komposisi gabungan LiBOB dan LiBOB Hidrat, sampel dengan parameter sinter 240 °C/4 jam memiliki kemurnian 90,6 %berat paling tinggi dibandingkan sampel yang disinter selama 2 jam dan 3 jam. Sampel dengan parameter sinter 240 °C/4 jam juga satu-satunya yang terdeteksi fasa LiBOB dan LiBOB Hidrat sekaligus, lain dengan sampel yang disinter selama 2 jam dan 3 jam yang hanya terdeteksi fasa LiBOB Hidrat tanpa ada fasa LiBOB. Nilai FoM untuk fasa LiBOB pada sampel yang disinter 4 jam menunjukkan nilai paling mendekati nilai FoM fasa LiBOB pada sampel LiBOB komersial dibandingkan dengan sampel yang lain. Nilai FoM untuk fasa LiBOB Hidrat pada sampel yang disinter 4 jam juga sudah menunjukkan nilai yang paling mendekati nilai FoM fasa LiBOB hidrat pada sampel LiBOB komersial dibandingkan dengan sampel yang lain. Oleh sebab itu pada penelitian ini, parameter *sintering* yang paling optimum untuk dipilih sebagai salah satu tahapan sintesis LiBOB adalah 240 °C/4 jam. Penelitian selanjutnya diharapkan dapat memperbaiki lagi parameter *sintering* hingga diperoleh kemurnian total 98,9 %berat dengan nilai FoM untuk fasa LiBOB Hidrat dan LiBOB secara berturut-turut sebesar 0,435 dan 1,883 sesuai dengan parameter pada LiBOB komersial. Data-data kualitatif selengkapnya dari fasa LiBOB dan LiBOB Hidrat dari sampel yang dipilih sebagai yang paling optimum mendekati LiBOB

komersial Sigma Aldrich dapat dilihat pada Tabel 3.

#### 4. KESIMPULAN

Durasi *sintering* yang paling optimum pada penelitian ini adalah 4 jam. Sehingga parameter *sintering* yang paling optimum adalah pada temperatur 240 °C selama 4 jam. Kemurnian bahan hasil *sintering* dengan parameter 240 °C/4 jam adalah 90,6 %berat. yang merupakan komposisi gabungan dari fasa LiBOB dan LiBOB Hidrat. Struktur kristal yang terbentuk pada fasa LiBOB adalah orthorombik dengan nilai a, b, dan c sebesar 5,74Å, 6,79 Å, dan 14,45 Å dengan sudut  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , grup ruang Pnma (62), serta nilai FoM 1,386. Sementara struktur kristal yang terbentuk pada fasa LiBOB Hidrat juga orthorombik namun dengan nilai a, b, dan c sebesar 16,119 Å, 15,913 Å, dan 5,6182 Å dengan sudut  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , grup ruang Pbca (61), serta nilai FoM 0,824.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada Pusat Penelitian Fisika-LIPI yang telah mendanai penelitian ini melalui program kegiatan DIPA tematik tahun anggaran 2013 dan 2014 pada subkegiatan penelitian Baterai Lithium. Terima kasih pula pada teknisi laboratorium yang telah membantu dalam proses penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] David Linden, "Handbook of Batteries," McGraw-Hill, 2002.
- [2] Ella Zinigrad, Liraz Larush-Asraf et al, "On the thermal behavior of Li bis(oxalato)borate LiBOB," *Thermochemica Acta.*, Vol. 457 Issue 1-2, pp. 64-69, 2007.
- [3] Yan-Hua Li, Xing-Long Wu, Jee-Hoon Kim, Sen Xin, Jing Su, Yang Yan, Jong-Sook Lee, Yu-Guo Guo, "A novel polymer electrolyte with improved high-temperature tolerance up to 170 °C for high-temperature

- lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources.*, Vol. 244, pp. 234-239, 2013.
- [4] W. Xu and C.A Angell, “LiBOB and Its Derivatives: Weakly Coordinating Anions, and Exceptional Conductivity of Their Nonaqueous Solutions,” *Electrochemical and Solid-State Lett.* 4., Vol 4 Iss.3, pp. L3, 2001.
- [5] 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.
- [6] Fadhel Azeez, Peter S Fediw, “Conductivity of LiBOB-based electrolyte for lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources.*, Vol. 195, pp. 7627-7633, 2010.
- [7] Yet-Ming Chiang Dunbar P.Birnie,III, W.D Kingery, “Physical Ceramics:Principles for Ceramic Science and Engineering,” *John Willey & Sons.*, Inc, 1997.
- [8] G. S. Smith and R. L. Snyder, “A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating the Reliability of Powder-Pattern Indexing,” *J. Appl. Cryst.*, Vol. 12, pp. 60-65, 1979.
- [9] Etty MW, Titik L, “Pengaruh waktu sintering pada pembuatan material aktif Lithium bis Oksalat Borat,”*Prosiding Seminar Nasional IPT*, yang diselenggarakan oleh PPET LIPI., Yogyakarta 3 Oktober 2013, ISSN: 2303-0798, hal.59-62, 2013.
- [10] Bi-Tao Y, Wei-Hua Q, Fu-Shen L, Li-Fen L, “Kinetic study on solid state reaction for synthesis of LiBOB,”*J. Power Sources.*, Vol.174, hal. 1012–101, 2007.

