

Pengaruh Variasi Waktu Milling terhadap Karakter Produk Sintesis LiMn_2O_4 dengan Reaksi Padat-Padat

Ega Sharfina^a, Rahmad Nuryanto^{a*}, Teguh Yulius Surya Panca Putra^b

^a Physical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

^b Center for Science and Technology of Advanced Materials, Indonesia National Nuclear Energy Agency, BATAN

* Corresponding author: nuryantorahmad@live.undip.ac.id

Article Info	Abstract
<p>Keywords: LiMn_2O_4 cathode, High Energy Milling (HEM), conductivity</p>	<p>LiMn_2O_4 cathode synthesis of Li_2CO_3 and MnO_2 base material by solid state reaction with high temperature heating has been done. Powder mixing used a mechanical mixing process by varying the milling time of 0, 2, 4, 6, and 8 hours. The research stages included mixing Li_2CO_3 and MnO_2 materials using High Energy Milling (HEM), sintering at 850°C for 6 hours, and characterization using XRD, SEM-EDS and LCR meters. The principle of the HEM tool is the utilization of collisions between the crushing balls. The wall of the container is rotated and moved in a certain way to obtain a reaction product with a high degree of homogeneity and increase the uniformity of particle size. XRD analysis results showed that the addition of milling time effect on widening peak diffraction of Li_2CO_3 and MnO_2 leading to formation of new phase forming LiMn_2O_4 crystals characterized by a more amorphous looking diffractogram. The LiMn_2O_4 alloy was formed after the powder of the milling product was heated to a temperature of 850°C. Conductivity test noted that at 8 hours milling time, the highest conductivity value was obtained, which was $1.32 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$.</p>
<p>Kata Kunci: katoda LiMn_2O_4, High Energy Milling (HEM), konduktivitas</p>	<p>Abstrak</p> <p>Sintesis katoda LiMn_2O_4 dari bahan dasar Li_2CO_3 dan MnO_2 melalui metode reaksi padat-padat dengan pemanasan suhu tinggi telah dilakukan. Pencampuran serbuk menggunakan proses pemaduan mekanik dengan memberikan variasi waktu milling 0, 2, 4, 6, dan 8 jam. Tahapan penelitian meliputi pencampuran bahan Li_2CO_3 dan MnO_2 menggunakan High Energy Milling (HEM), sintering pada temperatur 850°C selama 6 jam, dan karakterisasi menggunakan XRD, SEM-EDS dan LCR meter. Prinsip alat HEM adalah pemanfaatan tumbukan antara bola-bola penghancur. Dinding wadahnya diputar dan digerakkan dengan cara tertentu untuk mendapatkan hasil reaksi dengan tingkat homogenitas yang tinggi dan meningkatkan keseragaman ukuran partikel. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa penambahan waktu milling berpengaruh terhadap pelebaran puncak difraksi Li_2CO_3 dan MnO_2 yang mengarah ke pembentukan fasa baru membentuk kristal LiMn_2O_4 yang ditandai dengan difraktogram yang tampak semakin amorf. Paduan LiMn_2O_4 terbentuk setelah serbuk hasil milling dipanaskan pada temperatur 850°C. Uji konduktivitas mencatat bahwa pada waktu milling 8 jam diperoleh nilai konduktivitas tertinggi, yaitu sebesar $1,32 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$.</p>

1. Pendahuluan

Baterai merupakan salah satu sumber energi yang banyak digunakan saat ini. Alasan utama baterai menjadi

energi alternatif karena bentuknya sederhana, ringan, tahan lama dan dapat diisi ulang energinya [1]. Komponen baterai terdiri dari larutan elektrolit dan

elektroda, dimana elektroda terbagi atas katoda dan anoda.

Diantara banyak jenis baterai, yang banyak mendapat perhatian adalah baterai lithium. Baterai lithium adalah baterai yang berbasis ion dengan ion lithium sebagai ion yang bergerak. Baterai Lithium sangat menarik untuk dikembangkan karena mempunyai banyak keunggulan antara lain mempunyai tegangan yang besar (sekitar 3,6 V- 4,2 V), waktu hidup yang lama, dan material elektrodanya tidak beracun.

Bahan katoda yang cukup populer pada baterai lithium adalah lithium mangan oksida (LiMn_2O_4), dimana katoda tersebut mempunyai struktur spinel yang memiliki rangka logam/oksigen dengan celah-celah tetrahedral berkesinambungan sehingga dapat dilewati ion lithium secara efektif [2]. Katoda LiMn_2O_4 dengan struktur spinel kubik menjadi menarik untuk dikembangkan karena keuntungannya seperti kelimpahan mangan yang besar dalam kerak bumi dan ramah lingkungan [3], selain itu katoda LiMn_2O_4 memiliki nilai konduktivitas ion yang tinggi [4] serta stabilitas termal yang baik [5].

Pemaduan mekanik adalah salah satu metode pencampuran logam dengan memanfaatkan tumbukan bola dengan serbuk yang mengakibatkan serbuk mengalami deformasi. Paduan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ disintesis dengan menggunakan milling untuk mendapatkan struktur nano sehingga menaikkan nilai konduktivitas, karena dalam dimensi partikel nano mempersingkat jarak transportasi elektron dan ion lithium, dan bidang kontak antara elektroda dengan elektrolit meningkat yang akan menyebabkan kinerja elektrokimia meningkat [6]. Berdasarkan hal tersebut, maka dilakukan variasi waktu milling pada pemaduan mekanik terhadap pembentukan katoda LiMn_2O_4 untuk mendapatkan struktur nano secara maksimal.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh variasi waktu milling terhadap struktur kisi padatan, mikro struktur serta hubungannya dengan nilai konduktivitas yang dihasilkan.

2. Metode Penelitian

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan adalah Lithium Carbonat (Li_2CO_3) p.a, Mangan Dioksida (MnO_2) p.a. Alat-alat yang digunakan adalah peralatan gelas, cawan porselin, spatula, neraca digital, Thermolyne furnace 47900, High Energy Milling (HEM) E3D, X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM)- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), LCR HI Tester HIOKI 3532-50.

Sintesis Katoda LiMn_2O_4

Penimbangan 3,3818 gram serbuk Li_2CO_3 dan 14,8068 gram serbuk MnO_2 . Kemudian kedua bahan digerus dan dicampur menggunakan High Energy Milling (HEM) E3D berkecepatan 380 rpm dengan masing-masing variasi waktu milling 0 jam, 2 jam, 4 jam, 6 jam, dan 8 jam pada suhu kamar diawal proses milling.

Perbandingan serbuk dan bola milling yang digunakan adalah sebesar 1:5. Serbuk campuran yang diperoleh dari hasil milling selanjutnya dibentuk menjadi pellet dengan tekanan 2000 Psi dan tebal 1 cm serta berdiameter 1,5 cm. Setelah itu dilakukan proses sintering menggunakan furnace pada temperatur 850°C selama 6 jam.

Karakterisasi Senyawa

Hasil Sintesis. Padatan hasil sintesis kemudian dilakukan penentuan ukuran bulir kristal dan jenis struktur kristal menggunakan XRD (PANalytical). Analisis morfologi permukaan dan komposisi unsur dari material katoda dilakukan menggunakan SEM-EDS, serta analisis kemampuan padatan dalam menghantarkan listrik digunakan alat LCR HI Tester HIOKI 3532-50.

3. Hasil dan Pembahasan

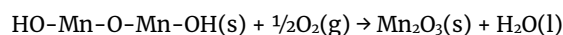
Sintesis katoda LiMn_2O_4 . Katoda LiMn_2O_4 telah disintesis dari bahan Li_2CO_3 dan MnO_2 melalui metode raksi padat-padat (*solid state reaction*) dengan pemanasan suhu tinggi. Kedua bahan direaksikan di dalam sebuah alat pencampur material anorganik yang kedap udara bernama High Energy Milling (HEM)- E3D berkecepatan 380 rpm.

Penelitian ini dilakukan dengan membuat variasi lamanya waktu milling dalam alat dengan variasi waktu 0 jam (konvensional), 2 jam, 4 jam, 6 jam, dan 8 jam. Variasi waktu milling tersebut bertujuan untuk mendapatkan fasa kristal katoda LiMn_2O_4 yang maksimal sehingga nilai konduktivitas diharapkan akan semakin meningkat sebagai akibat dari struktur fasa kristal yang semakin baik.

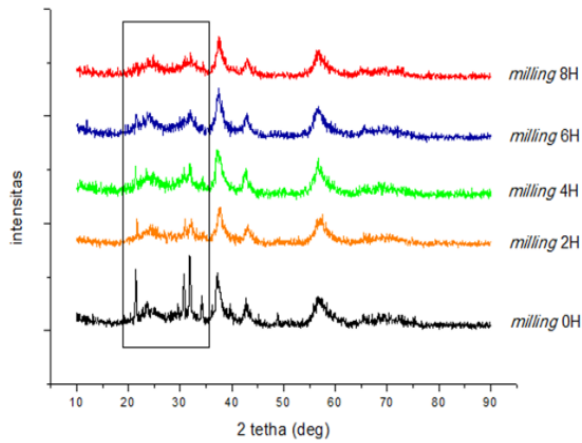
Prinsip penelitian ini adalah pemanfaatan tumbukan antara bola-penghancur dan dinding wadahnya yang diputar dan digerakkan dengan cara tertentu untuk mendapatkan hasil reaksi dengan tingkat homogenitas yang tinggi dan meningkatkan keseragaman ukuran partikel. Reaksi yang terjadi dapat diperkirakan sebagai berikut:



Pencampuran antara serbuk Li_2CO_3 dan MnO_2 menghasilkan campuran serbuk berwarna hitam. Perlakuan panas diberikan pada campuran bahan hasil milling dan pencampuran konvensional, yaitu dengan proses sintering pada temperatur 850°C selama 6 jam. Ketika dilakukan sintering logam mangan mengalami oksidasi, yaitu dari Mn^{2+} menjadi Mn^{3+} . Reaksi oksidasi yang terjadi dapat diperkirakan sebagai berikut.



Analisis pengukuran dengan difraksi sinar-X dilakukan sebagai identifikasi awal untuk mempelajari komponen-komponen yang dihasilkan dari sintesis. Dihasilkan puncak-puncak difraksi sebagai berikut.



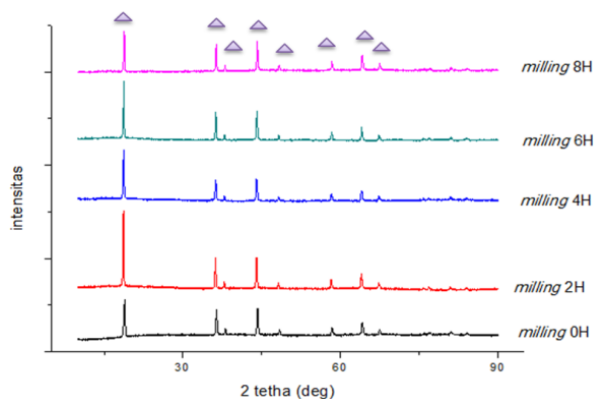
Gambar 1. Pengukuran difraksi sinar x paduan Li_2CO_3 dan MnO_2 hasil milling dengan berbagai variasi waktu

Terdapat puncak difraksi yang semakin melebar dan intensitasnya juga semakin berkurang seiring dengan penambahan waktu milling. Hal ini mengindikasikan semakin lama milling yang dilakukan menyebabkan semakin melebarnya puncak difraksi Li_2CO_3 dan MnO_2 maka telah terjadi perubahan struktur kristal pada Li_2CO_3 dan MnO_2 yang mengarah ke pembentukan fasa baru membentuk kristal LiMn_2O_4 . Li_2CO_3 yang bergabung dengan MnO_2 mengakibatkan struktur kristal semakin terlihat amorf.

Tabel 1: Ukuran butir kristal LiMn_2O_4 hasil milling

waktu milling	L (nm)
0	23,97
2	11,67
4	10,70
6	8,97
8	11,46

Tabel 1 memperlihatkan semakin lama waktu milling yang dilakukan maka semakin kecil ukuran kristalnya. Hal tersebut menunjukkan proses milling dengan menggunakan *High Energy Milling* efektif untuk mereduksi ukuran kristal pada paduan Li_2CO_3 dan MnO_2 . Ukuran kristalit yang semakin kecil ditandai dengan puncak difraksi dari unsur Li_2CO_3 dan MnO_2 yang tampak semakin amorf.



Gambar 2: Pengukuran difraksi sinar x bahan katoda LiMn_2O_4 hasil sintesis dengan berbagai variasi waktu milling

Pola difraksi sebagaimana ditunjukkan oleh gambar 2 memperlihatkan adanya puncak-puncak karakteristik dari struktur kristalin yang menandakan bahan katoda LiMn_2O_4 hasil sintesis didominasi oleh sifat kristalin. Puncak yang sempit ini akan memberikan periodisitas yang tinggi dan puncak-puncak pada pola difraksi yang dikenal dengan tata jangkau jauh (*long range order*) yang merupakan ciri dari bahan bersifat kristalin. Nilai FWHM (*Full Width Half Maximum*) untuk katoda LiMn_2O_4 setiap variasi waktu milling disajikan pada tabel 2.

Tabel 2: Nilai FWHM

Waktu milling	Nilai FWHM (°)
0	0,286
2	0,228
4	0,249
6	0,223

Kristalinitas katoda LiMn_2O_4 dapat diketahui melalui nilai FWHM yang sudah melalui proses fitting menggunakan software Originpro 8. Kristalinitas katoda LiMn_2O_4 berhubungan dengan nilai FWHM karena semakin rendah nilai FWHM maka semakin besar kristalinitas katoda LiMn_2O_4 , dan sebaliknya. Waktu milling yang semakin lama, menghasilkan kristalinitas katoda LiMn_2O_4 yang baik sehingga akan dapat menaikkan nilai konduktivitas.

Tabel 3: Ukuran butir kristal LiMn_2O_4 hasil sintesis

waktu milling	L (nm)
0	30,44
2	38,22
4	35,38
6	39,60
8	40,61

Tabel 4: Paramater struktur kisi dari LiMn_2O_4 - spinel

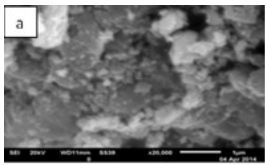
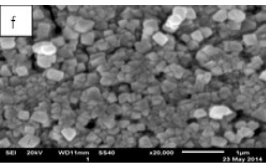
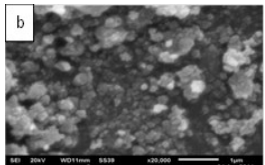
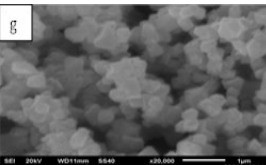
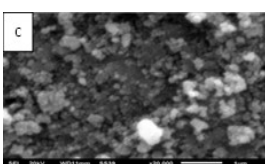
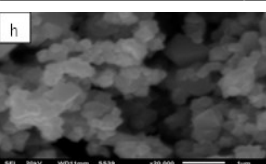
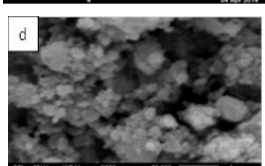
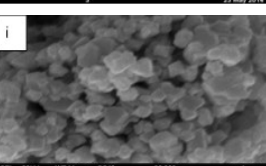
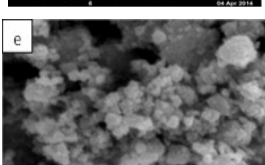
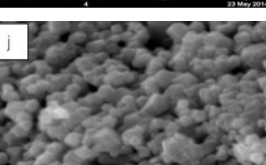
Waktu milling	Parameter Kisi (Å)
0	8.237529
2	8.223101
4	8.218649
6	8.213921
8	8.212489

Tabel 3 memperlihatkan bahwa waktu milling 8 jam memiliki ukuran butir kristal yang paling besar. Pemanasan suhu tinggi mengakibatkan pertumbuhan partikel. Hal tersebut disebabkan karena kenaikan suhu mengakibatkan adanya getaran termal yang mempengaruhi kecepatan difusi atom untuk melintasi batas grain dan menempati posisi yang lebih stabil serta bergabungnya partikel-partikel kecil dengan partikel yang ukurannya lebih besar (*aglomerasi*).

Hasil analisis pada tabel 4 mencatat bahwa semakin lama waktu milling maka nilai parameter kisi (a) semakin kecil. Semakin kecilnya nilai parameter kisi (a) dan lamanya waktu milling berhubungan dengan meningkatnya rata-rata bilangan oksidasi Mn. Harga

bilangan oksidasi rata-rata Mn dalam LiMn_2O_4 adalah +3,5, bilangan ini diperoleh berdasarkan ketentuan bahwa dalam suatu senyawa yang stabil jumlah bilangan oksidasinya harus sama dengan nol. Atom-atom yang memiliki bilangan oksidasi yang lebih tinggi cenderung dikelilingi oleh lebih banyak ion negatif. Pembentukan bilangan oksidasi Mn^{3+} dan Mn^{4+} berkaitan dengan perubahan jumlah kandungan oksigen dalam senyawa. Semakin banyak jumlah kandungan oksigen, akan semakin banyak ion Mn^{4+} yang terbentuk. Semakin banyak ion Mn yang mengarah kepada bilangan oksidasi 4+ maka akan membuat radius atom Mn menjadi semakin kecil dimana jarak ikatan Mn/O akan semakin dekat. Ion Mn^{3+} memiliki radius atom sebesar 0,0645 nm, sedangkan radius atom dari Mn^{4+} adalah sebesar 0,0530 nm [7]. Jarak antar atom Mn yang semakin dekat ini akan membuat ikatan MnO_6 menjadi semakin stabil, serta jarak antar partikel menjadi semakin rapat sehingga mobilitas ion Li sebagai ion penggerak dapat bergerak bebas yang berakibat pada meningkatnya nilai konduktivitas. Selanjutnya analisis dilakukan dengan menggunakan SEM untuk mengetahui morfologi permukaan sampel katoda yang tersaji pada tabel 5.

Tabel 5: Morfologi permukaan katoda LiMn_2O_4 sebelum dan setelah pemanasan milling 0, 2, 4, 6, dan 8 jam

Morfologi sebelum pemanasan	Morfologi setelah pemanasan
	
	
	
	
	

Pada tabel 5a, sampel LiMn_2O_4 dengan waktu milling 0 jam (konvensional) terlihat bahwa ukuran partikel dari sampel masih terlihat besar dan struktur permukaan nampak belum homogen. Hal tersebut disebabkan karena pada pencampuran 0 jam, kedua bahan sintesis dicampur

dengan cara konvensional (penumbukan) sehingga pencampuran tidak merata yang mengakibatkan belum banyak partikel serbuk yang pecah sempurna membentuk ukuran kristal lebih kecil, dimana keseragaman ukuran partikel belum terjadi.

Pada sampel LiMn_2O_4 dengan waktu milling 2 jam pada tabel 5b terlihat strukturnya nampak lebih homogen dan rata-rata ukuran kristalnya menjadi lebih kecil dibandingkan dengan pada sampel 0 jam, diikuti dengan sampel milling 4 jam (tabel 5c) dimana pada sampel LiMn_2O_4 milling 4 jam nampak terjadi peningkatan keseragaman ukuran partikel kristal. Artinya, semakin banyak partikel kristal yang berukuran sama sehingga sampel semakin homogen dan menjadi semakin mudah untuk bereaksi. Hal tersebut disebabkan oleh daya impact yang dihasilkan oleh tumbukan antara bola dengan vial maupun bola dengan bola sehingga bentuk dari partikel serbuk campuran Li_2CO_3 dan MnO_2 yang semula lebar menjadi partikel-partikel kecil yang tidak beraturan sudah bercampur merata. Sedangkan pada sampel LiMn_2O_4 milling 6 jam (tabel 5d) serta 8 jam (tabel 5e) terlihat bahwa partikel-partikel sampel berukuran semakin kecil dan mulai bergabung membentuk aglomerat.

Ketika sampel dipanaskan telah terjadi pertumbuhan butir yang lebih tinggi dengan semakin besar luasan ikatan permukaan antar partikel dan proses sintering juga mengakibatkan semakin memudahkan pembentukan aglomerat. Hal tersebut terlihat pada gambar morfologi sampel katoda setelah dipanaskan. Semakin lama waktu milling maka pembentukan aglomerasi antar partikel semakin merata. Aglomerasi adalah proses penggumpalan dari material halus menjadi lebih besar dimana material-material halus tersebut saling menempel dan bergabung satu sama lain. Hal tersebut nampak dari gambar 3f, 3g, 3h, 3i, 3j yang memperlihatkan struktur morfologi kristal berbentuk tidak beraturan.

Gaya impact atau tekan yang terjadi pada partikel selain menghancurkan atau mematahkan partikel juga dapat merusak pori yang ada pada permukaan partikel, pori menjadi rusak karena adanya gaya tekan, terutama pori yang berdiameter kecil sangat rawan untuk rusak dan menghilang. Setelah penggilingan yang lama dan dengan partikel yang sudah sangat halus maka coupling forces menjadi lebih besar [8], serta adanya ikatan kimia atau gaya Van Der Waals dengan kekuatan ikatan 40-400 kJ mol^{-1} dapat membuat partikel menyatu atau beraglomerasi [9].

Pada gambar 3f, 3g, 3h, 3i, 3j morfologi permukaan sampel setelah dipanaskan yang memiliki rata-rata ukuran partikel serbuk yang lebih besar daripada permukaan sampel sebelum pemanasan dan terlihat batas butir antar partikel semakin kecil. Pada sampel non milling 3f partikel masih terlihat individualis dengan masih terdefinisi jelas batas butir antar partikel. Saat milling 2 jam (tabel 5g), morfologi permukaan mulai menunjukkan partikel-partikel kecil yang rapat membentuk ukuran yang lebih besar (aglomerasi). Ketika milling 4 jam (gambar 3h) bentuk aglomerasi partikel

semakin besar. Pada milling 6 jam (tabel 5i) juga terjadi peningkatan ukuran aglomerat yang membuat jarak antar partikel semakin rapat sehingga batas butir semakin tidak nampak, dan pada milling 8 jam (tabel 5j) partikel sampel mengalami aglomerasi secara keseluruhan membentuk kesatuan partikel yang besar dan rapat sehingga batas butir antar partikel menjadi tidak nampak dan jarak antar partikel semakin dekat.

Analisis komposisi unsur dilakukan dengan menggunakan Electron Dispersive Spectroscopy (EDS) dan hasilnya diperlihatkan pada tabel 7.

Tabel 6: Komposisi unsur katoda LiMn_2O_4 hasil sintesis

Waktu Milling (jam)	% Massa Unsur		
	Mn	O	Fe
0	90,35	9,65	0
2	93,56	3,11	3,33
4	83,72	12,92	3,36
6	79,35	17,12	3,53
8	85,65	10,48	3,87

Hasil analisa sampel katoda menggunakan EDS memperlihatkan bahwa terdapat kontaminasi unsur besi (Fe) di dalam sampel dengan rata-rata sebanyak 3%. Kontaminasi unsur Fe ke dalam sampel dimungkinkan berasal dari serpihan besi dari vial ataupun bola-bola milling yang terbuat dari stainless steel saat proses milling berlangsung. Dari table 6 tercatat bahwa semakin lama waktu milling maka semakin besar pula keberadaan unsur Fe dalam sampel. Unsur Fe tersebut berada di posisi hunian unsur Mn, yaitu pada posisi 16d. Keberadaan logam transisi tersebut akan dapat menaikkan bilangan oksidasi rata-rata Mn. Kenaikan rata-rata bilangan oksidasi Mn meningkat dari Mn^{3+} mengarah ke Mn^{4+} , dimana bilangan oksidasi yang semakin besar akan membuat radius atom unsur Mn akan semakin kecil [5]. Radius atom yang kecil akan semakin mendekatkan jarak antar unsur sehingga membuat ikatan antar atom semakin kuat sehingga struktur MnO_6 menjadi lebih stabil sehingga efek distorsi Jahn-Teller semakin kecil [7].

Distorsi Jahn-Teller ini sebagai ketidaksesuaian antara kisi tetragonal dan kisi kubik yang akan mempengaruhi struktur tiga dimensi dari kristal LiMn_2O_4 yang merupakan jalur difusi Li^+ , menghasilkan konduktivitas bahan yang rendah. Oleh karena itu, distorsi Jahn-Teller adalah salah satu penyebab yang paling penting yang membuat konduktivitas spinel LiMn_2O_4 menjadi rendah dan fase ini transisi harus ditekankan untuk mendapatkan kinerja siklus pemakaian energi dari bahan menjadi sangat baik [10].

Uji Konduktivitas

Kemampuan katoda LiMn_2O_4 hasil sintesis dalam menghantarkan arus listrik dilakukan uji dengan menggunakan alat LCR HI Tester HIOKI 3532-50.

Tabel 7: Konduktivitas elektroda positif hasil sintesis

Waktu milling (jam)	Konduktivitas (Scm^{-1})
0	$4,86 \times 10^{-6}$
2	$9,42 \times 10^{-5}$
4	$7,98 \times 10^{-5}$
6	$1,13 \times 10^{-4}$
8	$1,32 \times 10^{-4}$

Pengukuran konduktivitas katoda LiMn_2O_4 mencatat waktu milling 8 jam memiliki konduktivitas tertinggi sebesar $1,32 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ dan konduktivitas terendahnya ditunjukkan oleh katoda LiMn_2O_4 dengan waktu milling 0 jam sebesar $4,86 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$. Hasil uji konduktivitas dengan LCR meter sebagai pengaruh dari variasi waktu milling terhadap sampel memberikan pola yang hampir linier dengan kecenderungan nilai konduktivitas yang meningkat pada sampel seiring lamanya waktu milling.

Besarnya nilai konduktivitas dipengaruhi oleh tingkat kristalinitas yang terbentuk pada katoda LiMn_2O_4 . Semakin rendah nilai FWHM (*Full Width Half Maximum*) maka kristalinitas yang terbentuk akan semakin tinggi. Struktur katoda yang semakin kristalin memungkinkan terjadinya kontak antar partikel yang berguna sebagai jalur bergerak dari ion Li. Semakin tinggi mobilitas ion yang bergerak dalam kisi-kisi kristal akan menyebabkan naiknya nilai konduktivitas bahan.

4. Kesimpulan

Penambahan waktu milling berpengaruh terhadap pelebaran kurva puncak difraksi Li_2CO_3 dan MnO_2 tampak semakin amorf yang dibuktikan dengan ukuran partikel yang semakin kecil, bertambahnya waktu milling juga mengakibatkan keseragaman partikel meningkat. Fasa kristal LiMn_2O_4 dengan struktur kristal kubik spinel terbentuk setelah serbuk milling 0, 2, 4, 6, dan 8 jam dipanaskan pada temperatur 850°C selama 6 jam. Semakin lama waktu milling diketahui bahwa kristalinitas semakin tinggi yang ditunjukkan dengan nilai FWHM yang semakin rendah, hal tersebut memberikan pengaruh terhadap nilai konduktivitas yang dihasilkan sehingga pada penelitian ini katoda dengan waktu milling 8 jam memberikan nilai konduktivitas listrik lebih tinggi yaitu sebesar $1,32 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$.

5. Daftar Pustaka

- [1] Tsutomu Minami, *Solid state ionic for batteries*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [2] Heinz Albert Kiehne, *Battery technology handbook*, CRC Press, 2003.
- [3] MC Rao, *LiMn₂O₄ Cathodes For Solid State Lithium-Ion Batteries-Energy Storage and Conversion*, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials Vol*, 5, 1, (2013) 9-16
- [4] Kunfeng Chen, Ailaura C. Donahoe, Young Dong Noh, Keyan Li, Sridhar Komarneni, Dongfeng Xue, *Conventional- and microwave-hydrothermal synthesis of LiMn₂O₄: Effect of synthesis on electrochemical energy storage performances*, *Ceramics International*, 40, 2, (2014) 3155-3163 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.128>

- [5] M. O. Guler, A. Akbulut, T. Cetinkaya, M. Uysal, H. Akbulut, Improvement of electrochemical and structural properties of LiMn_2O_4 spinel based electrode materials for Li-ion batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 36, (2014) 21447–21460
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.107>
- [6] Chao Lai, ZhenZhen Wu, YuXuan Zhu, QingDuan Wu, Liang Li, Chao Wang, Ball-milling assisted solid-state reaction synthesis of mesoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion batteries anode, *Journal of Power Sources*, 226, (2013) 71–74
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.086>
- [7] T. Y. S. Panca Putra, M. Yonemura, S. Torii, T. Ishigaki, T. Kamiyama, Structure and electrochemical performance of the spinel- LiMn_2O_4 synthesized by mechanical alloying, *Solid State Ionics*, 262, (2014) 83–87
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.049>
- [8] T Ajaal, RW Smith, WT Yen, The development and characterization of a ball mill for mechanical alloying, *Canadian metallurgical quarterly*, 41, 1, (2002) 7–14
<http://dx.doi.org/10.1179/cmq.2002.41.1.7>
- [9] Peter Baláž, High-energy milling, in: *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer, 2008, pp. 103–132.
- [10] Xifei Li, Youlong Xu, Chunlei Wang, Suppression of Jahn–Teller distortion of spinel LiMn_2O_4 cathode, *Journal of Alloys and Compounds*, 479, 1, (2009) 310–313 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.081>