

DOI: doi.org/10.21009/0305020208

PERBANDINGAN SIFAT ELEKTROKIMIA GARAM LIBOB DAN LiPF₆ SEBAGAI ELEKTROLIT DALAM SEL LiFePO₄ /Li

Titik Lestariningsih^{a)}, Bambang Prihandoko, Ety Marty Wigayati

Pusat Penelitian Fisika – LIPI kompleks PUSPIPTEK, Tangerang Indonesia

Email: ^{a)} t_lestariningsih@yahoo.com

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang perbandingan sifat elektrokimia garam LIBOB dan LiPF₆ sebagai elektrolit dalam sel LiFePO₄ /Li. Garam elektrolit LIBOB maupun LiPF₆ masing-masing dilarutkan dalam larutan Etylene Carbonat (EC), Ethyl methyl carbonat (EMC) dan diethyl carbonat (DEC) dengan perbandingan (1:1:1) prosen volume. Pengujian cyclic voltametry (CV) dan charge/discharge pada garam LIBOB dilakukan dengan variasi konsentrasi, sedangkan untuk garam LiPF₆ dilakukan pada konsentrasi 0,8 M. Hasil pengujian cyclic voltametry (CV) maupun charge/discharge menunjukkan bahwa elektrolit yang berisi garam LIBOB dalam pelarut EC/EMC/DEC yang bekerja paling optimal yaitu pada konsentrasi 0,5 M LiBOB EC:EMC:DEC (1:1:1 v). Sedangkan perbandingan antara larutan LiBOB dan LiPF₆ berdasarkan hasil uji cyclic voltametry (CV) maupun charge/discharge menunjukkan bahwa larutan elektrolit LiBOB lebih baik digunakan untuk kinerja sel LiFePO₄ /Li dibandingkan larutan elektrolit LiPF₆. Dari hasil analisa SEM juga mengindikasikan bahwa sel LiFePO₄ /Li dalam larutan elektrolit LiBOB mempunyai kestabilan dan kapasitas yang lebih tinggi.

Keywords: LIBOB, LiPF₆, cyclic voltametry, charge/discharge

1. Pendahuluan

Pengembangan kendaraan bermotor dengan energi listrik menggunakan sumber energi dari baterai. Adapun baterai lithium-ion sebagai kandidat utama karena kapasitas penyimpanan energinya yang relatif besar. Di dalam baterai larutan elektrolit merupakan perangkat elektrokimia yang sangat penting, Fungsi elektrolit pada baterai adalah sebagai media *transfer* ion Li antara anoda dan katoda. Material elektrolit yang paling umum digunakan dalam baterai lithium-ion adalah lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) dengan konduktivitas yang mencapai > 10 mS/cm dalam larutan alkil karbonat seperti ethylene carbonate (EC) dan propylene carbonate (PC) serta ester linear seperti dimethyl carbonate (DMC), ethyl methyl carbonate (EMC), diethyl carbonate (DEC) [1]. Kelemahan dari penggunaan LiPF₆ adalah bahwa kombinasinya dengan pelarut-pelarut tersebut membuat LiPF₆ tidak stabil pada suhu tinggi dan bahkan terdekomposisi menjadi LiF dan PF₅. Senyawa PF₅ dan LiPF₆ dapat bereaksi dengan air membentuk HF yang berpotensi merusak sel katoda baterai [2], [3]. Material garam elektrolit baru, lithium bis(oxalato) borate atau LiBOB, telah dikembangkan oleh Xu et. Al, sebagai substitusi LiPF₆ dalam perannya sebagai elektrolit dalam sel baterai lithium-ion. Dalam larutan karbonat yang sama, LiBOB

memiliki stabilitas thermal yang lebih baik daripada LiPF₆. Keuntungan ini ditambah dengan *capacity retention* yang juga lebih tinggi, serta biaya sintesa yang lebih rendah [4].

Berdasarkan perhitungan secara teoritis LiBOB mempunyai stabilitas termal yang baik, karena stabilitas termal LiBOB sebagai larutan elektrolit pada baterai Li ion jauh lebih tinggi dari pada garam Li lainnya (misalnya, LiPF₆, LiBF₄), sehingga akan memungkinkan baterai litium ion untuk beroperasi pada suhu tinggi, terutama yang dibutuhkan oleh kendaraan listrik hybrid (HEV)[5]

Tujuan penelitian ini adalah untuk mencari optimasi konsentrasi garam LIBOB dalam pelarut organik serta membandingkan garam elektrolit LIBOB dengan LiPF₆ secara elektrokimia yang dapat digunakan secara optimal sebagai elektrolit dalam sel LiFe₂PO₄ / Li .

2. Metode Penelitian

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah *lithium bis(oxalato) borate* (LIBOB) komersial dan LiPF₆ dari Sigma Aldric . Pelarut yang digunakan terdiri dari *ethylene carbonate* atau EC (Merck, Jerman), *diethyl carbonate* atau DEC (Merck, Jerman), dan *ethyl methyl carbonate* atau EMC (Sigma Aldrich). Elektrolit cair disiapkan dengan

melarutkan LIBOB dalam pelarut EC: EMC: DEC =1:1:1 (v/v) dengan konsentrasi 0.2 M, 0.5 M, dan 0.8 pada temperature 50°C selama 1 jam. menggunakan magnetic stirrer di dalam gelas beker. Baterai setengah sel dibuat dengan menggunakan lithium ferro phosphate (LiFePO₄) komersial dari MTI Corporation sebagai katoda, lithium metal sebagai anoda, dan lembaran polyethylene (PE) sebagai separator. Keseluruhan proses dari pencampuran pelarut hingga penyusunan baterai setengah sel

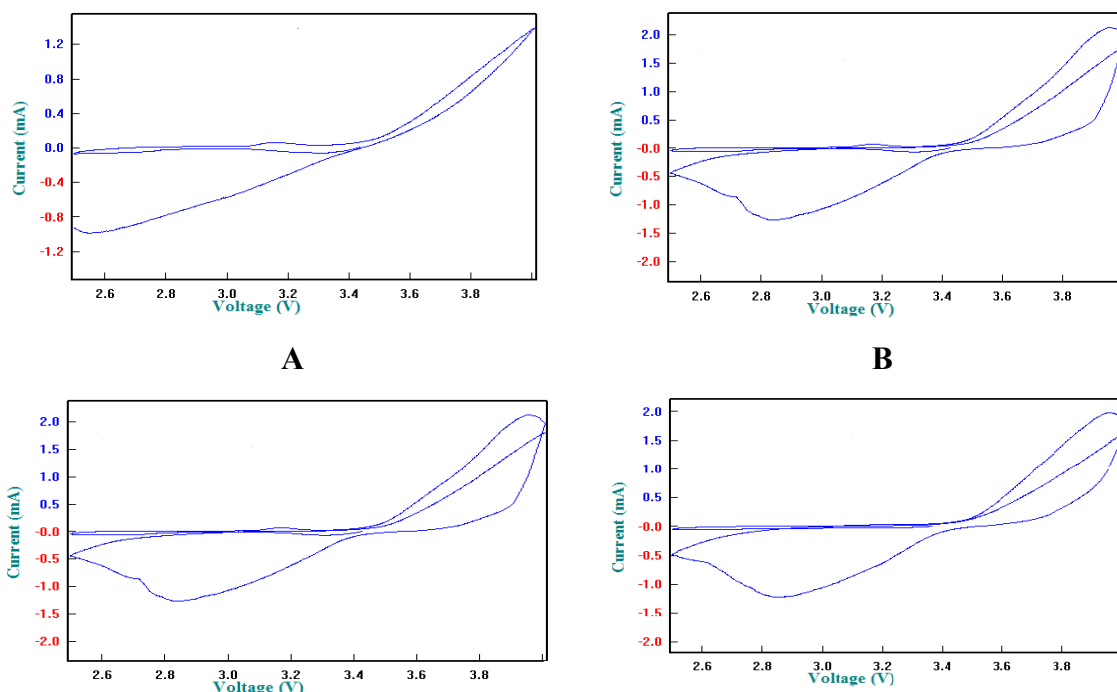
M. serta LiPF₆ dalam pelarut EC:EMC:DEC =1:1:1 (v/v) dengan konsentrasi 0,8 M. Elektrolit cair diaduk dilakukan di dalam glove box Vigor dengan aliran gas argon yang konstan untuk menjaga uap air dan oksigen dalam kondisi minimum. Analisis *cyclic voltammetry* dan *charge - discharge* dilakukan dengan Wonatech Battery Cycler System WBCS – 3000. Analisa struktur mikro dilakukan dengan SEM (Jeol JED 350).

3. Hasil dan Pembahasan

Hasil uji *cyclic voltammetry* dan *charge - discharge* memberikan informasi mengenai besarnya arus, voltase, kapasitas dari baterai lithium untuk sel LiFePO₄ /Li dengan menggunakan larutan elektrolit LIBOB dan LiPF₆ berbagai konsentrasi yang akan dibahas pada bab ini. Untuk kode A menunjukkan larutan elektrolit 0,8 M LiPF₆/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v).

larutan elektrolit 0,2 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v), kode B menunjukkan larutan elektrolit 0,5 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v) dan kode C menunjukkan larutan elektrolit 0,8 M LiBOB/ EC: EMC: DEC (1:1:1 v), kode D menunjukkan

3.1. Hasil Clyclic Voltammetry (CV)



Gambar 1. Hubungan arus vs tegangan untuk sel LiFePO₄ /Li dalam larutan elektrolit (A). 0,2 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v), (B) larutan elektrolit 0,5 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v), (C) larutan elektrolit 0,8 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v) dan (D) larutan elektrolit 0,8 M LiPF₆/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v)

Tabel 1. Besar Arus dan tegangan larutan elektrolit LIBOB dan LiPF₆ dalam pelarut EC:EMC:DEC (1:1:1 v) saat terjadi reaksi Oksidasi dan Reduksi.

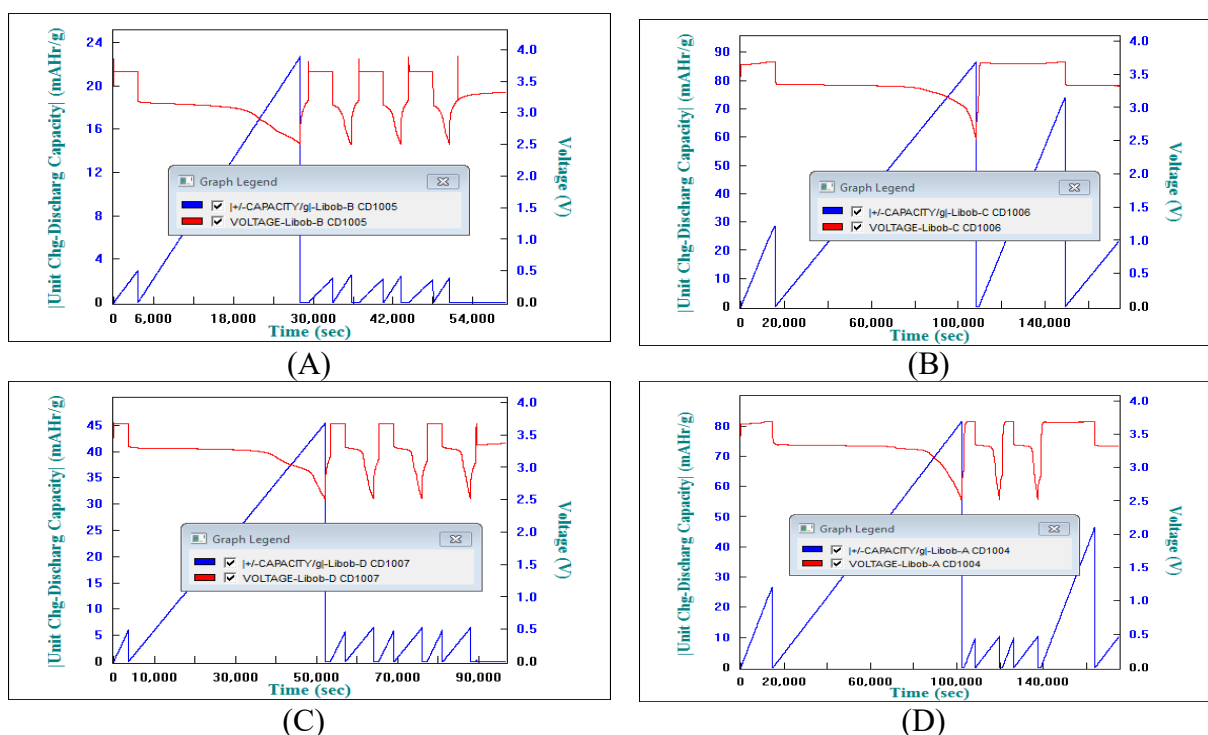
Sampel	Arus (mA)		Tegangan / Voltase (V)		ΔV
	Oksidasi	Reduksi	Oksidasi	Reduksi	
(A)	1,37	-0,989	4,00	2,55	1,45
(B)	2,13	-1,28	3,95	2,84	1,11
(C)	1,86	-1,08	3,99	2,72	1,27
(D)	1,97	-1,22	3,95	2,84	1,11

Gambar 1. menunjukkan hubungan antara arus dengan tegangan dari baterai lithium untuk sel $\text{LiFePO}_4 / \text{Li}$ dengan menggunakan larutan elektrolit (A). 0,2 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v), (B) larutan elektrolit 0,5 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v), (C) larutan elektrolit 0,8 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v) dan (D) larutan elektrolit 0,8 M LiPF_6 / EC:EMC:DEC (1:1:1 v) Dari gambar diatas dapat diketahui nilai arus dan tegangan saat terjadi reaksi oksidasi dan saat terjadi reaksi reduksi. Dan besarnya selisih dari voltase (ΔV) menunjukkan reversibilitas ion selama reaksi redok berlangsung. Besarnya nilai arus dan voltase larutan elektrolit LiBOB dan LiPF_6 dalam pelarut EC:EMC:DEC (1:1:1 v) saat terjadi reaksi Oksidasi dan Reduksi disajikan pada table 1.

Dari table 1. diatas dapat diketahui bahwa larutan LiBOB yang paling optimal dengan urutan yaitu LiBOB B>C>A. Jadi larutan elektrolit 0,5 M

LiBOB / EC:EMC:DEC (1:1:1 v) merupakan konsentrasi larutan LiBOB yang optimal yang dapat digunakan dalam baterai lithium untuk sel $\text{LiFePO}_4 / \text{Li}$, karena mempunyai nilai arus yang paling tinggi dan voltase (ΔV) terendah dibandingkan elektrolit LiBOB dengan konsentrasi yang lain. Sementara ketika larutan elektrolit LiBOB yang paling optimal bila dibandingkan dengan larutan elektrolit LiPF_6 pada sampel (D) maka larutan LiBOB jauh lebih baik dibandingkan dengan larutan LiPF_6 karena larutan LiBOB menunjukkan arus lebih tinggi dari pada larutan LiPF_6 . Meskipun besarnya voltase keduanya sama. Sedangkan nilai ΔV yang terendah menunjukkan semakin reversibilitas ion selama reaksi redok berlangsung, dalam penelitian ini larutan LiBOB dengan konsentrasi 0,5M mempunyai sifat reversibilitas yang optimal.

3.2. Hasil Charge/discharge



Gambar 2. Hubungan antara kapasitas,waktu dan tegangan untuk sel $\text{LiFePO}_4 / \text{Li}$ dalam larutan elektrolit (A). 0,2 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v), (B) larutan elektrolit 0,5 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v), (C) larutan elektrolit 0,8 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v) dan (D) larutan elektrolit 0,8 M LiPF_6 / EC:EMC:DEC (1:1:1 v)

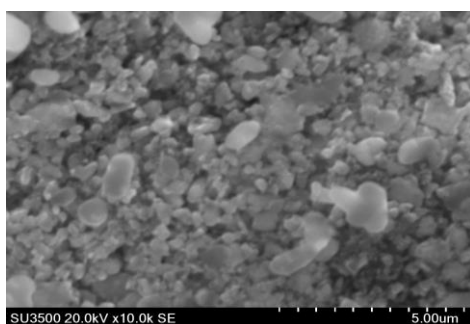
Gambar 2. menunjukkan hubungan antara kapasitas, waktu dan tegangan dari baterai lithium untuk sel $\text{LiFePO}_4 / \text{Li}$ dengan menggunakan larutan elektrolit (A). 0,2 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1

v). dan (B) larutan elektrolit 0,5 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v), (C) larutan elektrolit 0,8 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v) dan (D) larutan elektrolit 0,8 M LiPF_6 / EC:EMC:DEC (1:1:1 v). Dari gambar 2. diatas dapat diketahui besarnya nilai

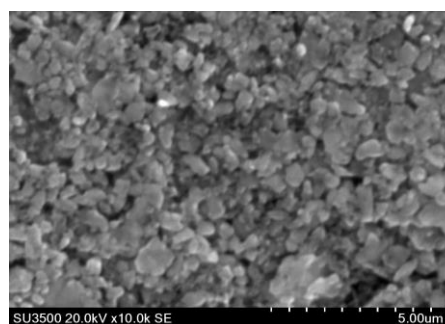
kapasitas, waktu dan tegangan larutan elektrolit LIBOB dan LiPF₆ dalam pelarut EC:EMC:DEC (1:1:1 v) saat proses charge discharge tersaji pada tabel 2.

Tabel 2. Besar nilai kapasitas, waktu dan tegangan larutan elektrolit LIBOB dan LiPF₆ dalam pelarut EC:EMC:DEC (1:1:1 v) saat proses charge discharge.

Sampel	Charge pertama		Discharge pertama		Charge discharge berikutnya		Tegangan (V)
	Kapasitas (mAh/gr)	Waktu (s)	Kapasitas (mAh/gr)	Waktu (s)	Kapasitas (mAh/gr)	Waktu (s)	
(A)	3	4x10 ³	22	24x10 ³	2 dan -2,5	4x10 ³	3,7 dan 2,6
(B)	28	18x10 ³	86,4	92x10 ³	73,2	40x10 ³	3,7 dan 2,6
(C)	6	4x10 ³	45	48x10 ³	5 dan -6	(7dan 5) x10 ³	3,7 dan 2,6
(D)	20,6	20x10 ³	80,1	80x10 ³	10	(7dan 5) x10 ³	3,7 dan 2,6



(a)



(b)

Gambar 3. Gambar SEM untuk katoda LiFe₂PO₄ dalam 2 macam elektrolit (a) larutan elektrolit 0,5 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v) dan (b) larutan elektrolit 0,8 M LiPF₆/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v)

Dari ketiga sampel LIBOB tersebut pada table 2 menunjukkan bahwa sampel LiBOB (B) merupakan baterai lithium dengan sel LiFe₂PO₄/Li yang terbaik dibandingkan dengan kedua sampel lainnya karena sampel (B) cukup stabil pada discharge pertama dan kedua yang hanya berkurang 10% dengan kapasitas katoda mencapai 86,4 mAh/gr dan 73,2 mAh/gr dan dengan rentang waktu yang paling lama. Sementara ketika larutan elektrolit LiBOB yang terbaik dibandingkan dengan larutan elektrolit LiPF₆ sampel (D) maka larutan LiBOB jauh lebih baik karena LiBOB lebih stabil sebagai elektrolit dalam sel LiFe₂PO₄/Li.

Selain pengujian CV dan Charge Discharge seperti tersebut diatas untuk membuktikan bahwa garam LiBOB dalam pelarut EC, EMC, DEC sebagai elektrolit dalam sel LiFe₂PO₄/Li lebih stabil dari pada garam LiPF₆ dalam pelarut yang sama, maka dalam makalah ini dibuktikan dengan pengukuran SEM (1:1:1 v), gambar 3(b).

Pembentukan Lapisan tipis pada permukaan katoda LiFe₂PO₄ dalam elektrolit LIBOB dan LiPF₆ masing-masing ditunjukkan pada gambar 3(a) dan 3(b). Kedua gambar tersebut terlihat berbeda, perbedaan ini disebabkan karena pengaruh dekomposisi maupun reaksi antara katoda dengan elektrolit. Pada gambar 3(a) terlihat permukaan katoda terlapisi dengan lapisan tipis lebih merata dan padat, sedangkan pada gambar 3(b) permukaan katoda lapisan tipisnya terlihat sedikit /menghilang dan strukturnya lebih terkikis. Permukaan katoda yang terlapisi lapisan tipis lebih merata dan padat akan menguntungkan karena kehilangan kapasitas akibat reaksi irreversible akan menurun dan stabilitas sel akan meningkat [6]. Sehingga sel LiFePO₄/Li dalam larutan elektrolit 0,5 M LiBOB/ EC:EMC:DEC (1:1:1 v), gambar 3(a) menunjukkan kapasitas yang lebih tinggi dan lebih stabil dari pada dalam larutan elektrolit 0,8 M LiPF₆/ EC:EMC:DEC

4. Simpulan

Dari Hasil Uji CV dan charge/discharge dapat disimpulkan bahwa besarnya konsentrasi LIBOB dalam pelarut EC/EMC/DEC yang bekerja paling optimal sebagai elektrolit dalam sel $\text{LiFe}_2\text{PO}_4/\text{Li}$ yaitu pada konsentrasi 0,5M LIBOB EC:EMC:DEC (1:1:1 v). Sedangkan bila dibandingkan dengan garam LiPF_6 dalam pelarut yang sama menunjukkan bahwa larutan elektrolit LIBOB mempunyai kinerja yang lebih baik digunakan untuk Sel $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ bila dibandingkan dengan larutan elektrolit LiPF_6 .

Ucapan Terimakasih

Terimakasih kepada pihak pemberi dana penelitian, kepada lembaga/ orang yang membantu penelitian, kepada orang yang membantu dalam diskusi, dll.

Daftar Acuan

- [1]. L. Larush-sraf, M. Biton, H. Teller, E. Zinigrad, and D. Aurbach, On the electrochemical and thermal behavior of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) solutions, *J. Power Sources*, 174 (2007), pp. 400–407
- [2]. 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*, (2014).
- [3]. 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)*, 17(2011), pp. 491–494
- [4]. X. Cui, H. Zhang, and S. Li, Electrochemical performances of a novel lithium bis (oxalate) borate-based electrolyte for lithium-ion batteries with LiFePO_4 cathodes, *Ionics*, 20 (2014), pp. 789–794.
- [5]. G. Hong-Quan, Z. Zhi-An, L.Jie, L.Ye-Xiang, Structure characterization and electrochemical properties of new lithium salt LiODFB for electrolyte of lithium ion batteries, *J. Cent. South Univ. Technol*, 15 (2008) pp. 830–834.
- [6]. S. Li, Y. Zhao, Xi. Shi, B.Li, X. Xu, W. Zhao, Xi. Cui, Effect of Sulfolane on the performance of Lithium bis(oxalate)borate-based electrolyte for advanced lithium ion batteries., *J.Electrochem.Sci.* 65 (2012), pp. 221-227.

