

PENGARUH KEMURNIAN BAHAN BAKU TERHADAP SINTESA LIBOB UNTUK APLIKASI ELEKTROLIT BATERAI LITIUUM-ION

Titik Lestariningsih, Bambang Prihandoko, A. Subhan, Christin Rina Ratri

Pusat Penelitian Fisika – LIPI kompleks PUSPIPTEK, Tangerang Indonesia
Telp. : 021 – 7560570. Fax. : 021-7560554

Email : t_lestariningsih@yahoo.com, titi013@lipi.go.id

Abstrak

Litium bis (oxalato)borate (LIBOB) adalah garam elektrolit yang diusulkan sebagai elektrolit untuk baterai Litium Ion. Beberapa tahun terakhir ini telah banyak dilakukan penelitian tentang pembuatan garam elektrolit LIBOB dengan menggunakan bahan analisis, oleh karena itu kami mencoba melakukan penelitian dengan bahan campuran bahan teknis dan bahan analisis dengan metode yang sudah banyak dilakukan. Dalam penelitian ini variasi sampel yang dilakukan adalah sintesa LIBOB dari bahan teknis semua dan sintesa LIBOB dari sebagian bahan analisis. Hasil sintesa LIBOB berupa serbuk berwarna putih dan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD dan FTIR untuk mengetahui fasa dan gugus fungsi yang terbentuk. Untuk mengetahui reaksi LIBOB sebagai elektrolit dalam sel baterai dilakukan pengujian *Cyclic voltammetry* dan *Charge - discharge*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa LIBOB hasil sintesa dari bahan teknis semua terbentuk fasa LIBOB dan LIBOB hidrat sekitar 72 % sedangkan hasil sintesa LIBOB dari sebagian bahan analisis membentuk fasa LIBOB dan LIBOB hidrat sekitar 99%. Hasil *Cyclic voltammetri* dan *Charge discharge* menunjukkan *reversibilitas* selama reaksi redok berlangsung pada sel baterai yang menggunakan elektrolit LIBOB hasil sintesa dari bahan teknis semua lebih baik namun kapasitas discharging yang pertama lebih rendah dan saat discharging berikutnya lebih tinggi dibandingkan dengan sel baterai yang menggunakan elektrolit LIBOB hasil sintesa dari sebagian bahan analisis.

Kata Kunci : *Litium bis (oxalato)borate*, XRD, FTIR, *Cyclic voltammetry*, *Charge discharge*, dan *reversibilitas*.

Abstract

Lithium bis (oxalato) borate (LIBOB) was proposed as a promising electrolyte for lithium-ion battery. Many research reported that LIBOB synthesis have been successfully performed using analytical grade materials, therefore this research was aimed to substitute them with technical grade materials as well as mixing of technical grade and analytical grade materials, using similar synthesis method. The resulting synthesized LiBOB in a form of white powder was then characterized using XRD and FTIR to identify formed phases and functional groups. Cyclic voltammetry and charge-discharge test was performed to observe LiBOB performance as electrolyte in battery cell. It was shown from the test results that LiBOB salt synthesized from all technical grade materials exhibited LiBOB and LiBOB hydrate phase with 72% purity. Meanwhile, LiBOB salt synthesized from partly analytical grade materials exhibited LiBOB and LiBOB hydrate phase with 99% purity. It was also observed from cyclic voltammetry and charge-discharge test that the reversibility during redox reaction occurring in the battery cell with LiBOB salt synthesized from all technical grade materials was better than LiBOB salt synthesized from partly analytical grade materials. First discharging capacity of LiBOB salt synthesized from all technical grade materials was lower than LiBOB salt synthesized from partly analytical grade materials, but it exhibited higher performance during subsequent discharge.

Keywords: *Lithium (bis)oxalato borate*, XRD, FTIR, *cyclic voltammetry*, *charge discharge*, *reversibility*

Pendahuluan

Saat ini kebutuhan akan energi kian berkembang seiring dengan kemajuan teknologi. Maka penelitian dan pengembangan terhadap segala sesuatu yang berkaitan dengan sumber energi terus mengalami perkembangan. Pembahasan masalah energi tidak lepas dengan baterai sebagai alat penyimpan energi. Karena perangkat energi yang sifatnya *mobile* seperti laptop, *handphone*, kamera, *handycam*, peralatan militer, bahkan kendaraan mobil *hybrid* membutuhkan perangkat penyimpan energi yang cukup besar, ringan dan *compact*. Baterai litium merupakan baterai yang pada saat ini banyak menjadi bahan penelitian. Karena mempunyai kapasitas penyimpanan yang optimal. Baterai litium terdiri dari komponen katoda, anoda, separator dan elektrolit. Elektrolit harus semata-mata

bersifat konduktif ionik sedangkan elektroda harus bersifat konduktif ionic dan elektronik. *Lithium bis oksalato borat* (LiBOB) adalah salah satu bentuk dari garam Litium mempunyai *ionic conductivity* yang bagus dan sifat elektrokimia yang stabil, sehingga LiBOB sangat menjanjikan dipergunakan untuk elektrolit pada Litium ion baterai pada beberapa tahun ini [1,2]. LiBOB mempunyai banyak keunggulan dibanding bahan elektrolit yang digunakan selama ini. LiBOB merupakan bahan aktif elektrolit pada baterai litium. Fungsi elektrolit pada baterai adalah sebagai media *transfer* ion Li antara anoda dan katoda. LIBOB sebagai calon bahan pengganti LiPF₆ yang sangat beracun[3,4] dan berbahaya bagi kesehatan manusia. 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)[4].

Oleh karena itu penelitian tentang pengembangan garam elektrolit baterai litium untuk menggantikan LiPF₆ sangat pesat dilakukan oleh para peneliti [3-4]. Penelitian tentang sintesa LIBOB telah banyak dilakukan oleh beberapa peneliti seperti yang telah dilakukan oleh Q.D. Qiau (Cina), Bi-Tao Yu (Cina) [5] , Lestariningsih T. [6] dll. Metoda yang digunakan adalah metalurgi serbuk. Bahan yang digunakan dalam sintesa LIBOB adalah dari bahan analisis (PA). Sedangkan dalam penelitian ini bahan yang digunakan adalah bahan kualitas teknis dan sebagian bahan analisis (PA). Adapun tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan LIBOB dengan harga yang lebih murah, kualitas yang sama serta untuk mengetahui apakah pemakaian sebagian bahan analisis (PA) pada sintesa LIBOB dari bahan teknis berpengaruh terhadap aplikasi elektrolit hasil sintesa terhadap uji sel baterai litium ion.

Metode Penelitian

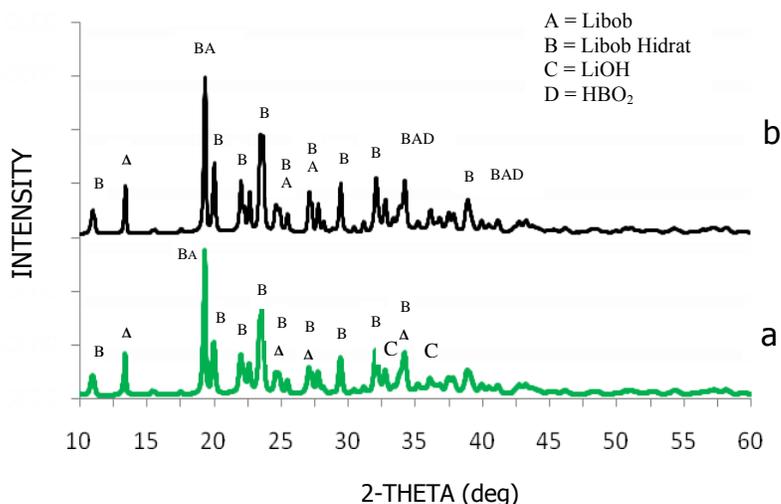
Metode yang digunakan dalam sintesa LIBOB pada makalah ini adalah metode metalurgi serbuk dengan mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Bi-Tao Yu [5] dan Lestariningsih T. [6] Bahan yang digunakan dengan kualitas bahan teknis adalah H₂C₂O₄.2H₂O, LiOH dan H₃BO₃ serta ditambah LiOH dengan kualitas bahan analisis (product Merck Germany) . Dalam penelitian ini variasi sampel yang dilakukan adalah sintesa LIBOB dari bahan teknis semua dan sintesa LIBOB dari sebagian bahan analisis. Hasil sintesa LIBOB berupa serbuk berwarna putih dan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD dan FTIR untuk mengetahui fasa dan gugus fungsi yang terbentuk. Alat XRD yang digunakan dari Rigaku Smartlab, dengan target CuK λ dengan rentang sudut 10⁰ sampai 80⁰. Serbuk LiBOB diidentifikasi juga dengan spektroskopi FTIR merek Thermo Scientific Nicolet iS-10,

untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk. Untuk mengetahui mekanisme reaksi yang terjadi dalam sel dilakukan uji *cyclic voltametry* dan uji *charge - discharge*, dengan alat *Battery Analyzer* /WBCS3000. Dalam uji *cyclic voltametry* dan uji *charge - discharge*. garam LIBOB hasil sintesa dilarutkan dalam campuran pelarut organik yaitu *ethylene carbonate* (EC), *ethyl methyl carbonate* (EMC) dan *diethyl carbonate* (DEC) dengan perbandingan 0,5M LIBOB dalam (EC, EMC, DEC , 1:1:1, v/v) digunakan sebagai elektrolit. Pembuatan elektrolit ini dilakukan dalam glove box . Dalam uji setengah sel baterai digunakan LiFePO₄ sebagai katoda dan litium metal/foil sebagai *counter* dan *reference* elektroda, dan untuk separator digunakan Celgard separator.

Hasil dan Pembahasan

Dalam pembahasan ini sampel LIBOB hasil sintesa dari bahan teknis semua disebut LIBOB-LiOH teknis dan sampel LIBOB hasil sintesa dari sebagian bahan analis disebut LIBOB LiOH - PA. Pengamatan XRD dilakukan untuk mengetahui fasa atau struktur kristal yang

terbentuk. XRD patron LIBOB hasil sintesa dari bahan teknis semua dan dari sebagian bahan analis terlihat pada gambar 1. Bentuk pola difraksi sinar-X yang memiliki fasa yang serupa baik untuk sampel LIBOB LiOH-teknis maupun sampel LIBOB LiOH- PA.

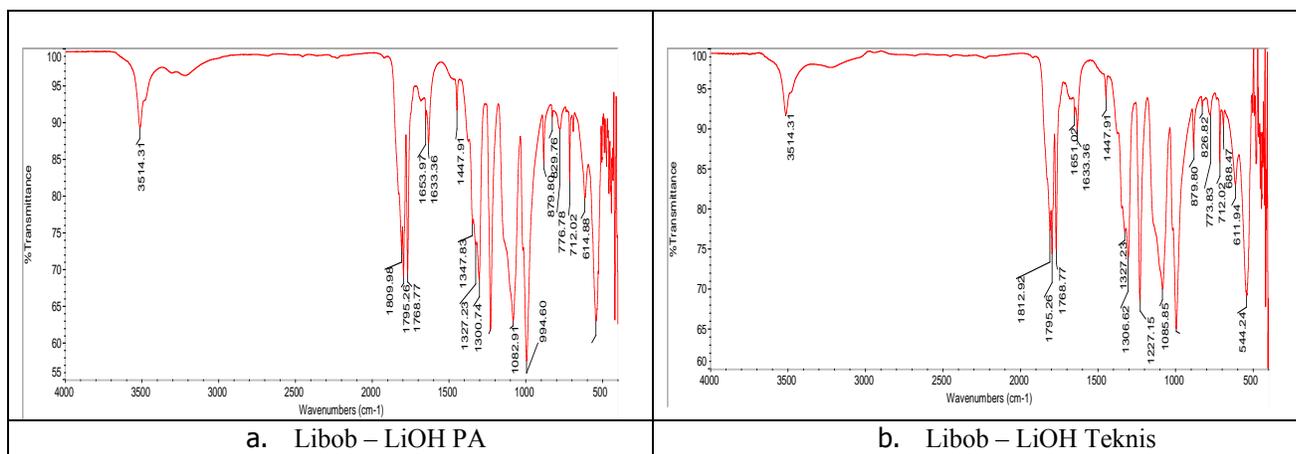


Gambar.1 X- ray diffraction pattron LIBOB a. hasil sintesa dari bahan teknis semua (LIBOB - LiOH Teknis) b. hasil sintesa dari sebagian bahan analis. (LIBOB - LiOH PA).

Tabell. Data kristalografi sampel hasil sintesa LiBOB

Nama Sampel	Phase name	Content (%)	Calc. density (g/cm ³)	Lattice parameter (Amstrong)
LIBOB LiOH teknis	Lithium bis-oxalatoborate C ₄ B Li O ₈ DB card no. 00-056-0139	13.51	2.020	a = 6,3698 b= 7,5867 c =13,1953 (A) α = 90° β= 90° γ= 90° V(A ³) = 640,09, Space grup 62 : Pnma
	Lithium bis(oxalato)borate hydrate Li B(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) DB Card no. 01-073-9447	59.05	1.941	a = 16,1323 b = 15,9253 c =5,6219 (A) α = 90° β= 90° γ= 90° V(A ³) = 1444,3 , Space grup 61 : Pbca
	Lithium Hydroxide Hydrate Li (O H) (H ₂ O) DB Card no. 04-010-3208	28,2	1.469	a = 7,3411 b = 8.5431 c =3,1974 α = 90° β = 112,29° γ = 90° V(A ³) = 185.5 Space grup 12 : C12/m1, unique-b,cell-1
LIBOB LiOH-PA	Lithium bis-oxalatoborate C ₄ B LiO ₈ DB card no. 00-056-0139	19.7(2)	2.022	a = 6,3765 b = 7,6031 c =13,2029 (A) α = 90° β = 90° γ = 90° V(A ³) = 640,09 , Space grup 62 : Pnma
	Lithium bis(oxalato)borate			a = 16,1483 b = 15,9503 c =5,6291 (A)

	hydrate, (Li B(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)) DB Card no. 01-073-9447	79.3(8)	1.946	$\alpha = 90^\circ \quad \beta = 90^\circ \quad \gamma = 90^\circ$ $V(A^3) = 1449,8$, Space grup 61 : Pbc $a = 8.285 \quad b = 8.285 \quad c = 8.285$ (A) $\alpha = 90^\circ \quad \beta = 90^\circ \quad \gamma = 90^\circ$ $V(A^3) = 567(6)$ Space grup 218 : P-43n
	Metaborite, syn HBO ₂ DB Card no.00-015-0868	1.1(7)	2.509	



Gambar.2 Grafik FTIR LIBOB a. hasil sintesa dari sebagian bahan analis. (LIBOB- LiOH PA) dan b. hasil sintesa dari bahan teknis semua (LIBOB - LiOH Teknis)

Tabel.2 Puncak Spektrum gugus fungsi senyawa LIBOB

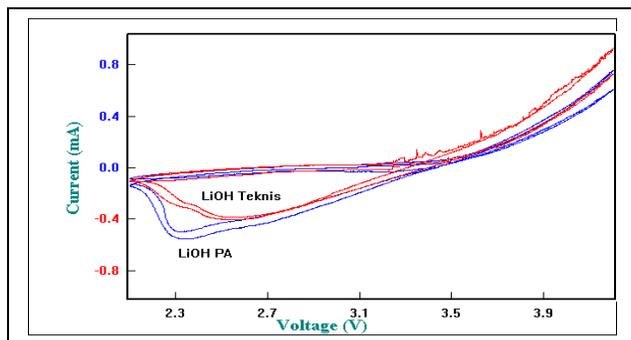
Gugu Fungsi	Referensi [7]	LIBOB LiOH Teknis	LIBOB LiOH PA
C=O oscillate in phase and out of phase	1816,8, 1780,2	1812,9 1795,2	1809,9 1795,3
COO ⁻ asymmetric stretch	1637,5	1633,36	1633,36
COO ⁻ asymmetric stretch	1440,7	1447,91	1447,91
B-O stretch	1365,5	1327,2	1347,2 1327,2
C-O-B-O-C stretch	1305,7	1306,6	1300,74
O-C-C asymmetric stretch and O-B-O bend	1267,1		
C-O-C asymmetric stretch	1220,9	1227,15	1227,15
O-B-O symmetric stretch	1089,7	1085,85	1082,91
O-B-O symmetric and asymmetric stretch	999,1 983,6	994,6	994,6
COO ⁻ deform	709,8	712,02	712,02
B-O deform	607,5	611,94	614,88
BO ₄ bond	493,7 480,2		

Berdasarkan hasil identifikasi dengan menggunakan Tabel Hanawalt, puncak-puncak indeks Miller menunjukkan adanya fasa LIBOB hidrat berdasar ICDD 01-073-9447 dan LIBOB berdasar ICDD00-056-0139 yang tunggal maupun berimpit. Sedangkan untuk sampel LIBOB LiOH teknis masih terlihat adanya fasa

LiOH hidrat berdasar ICDD04-010-3208 dan pada sampel LIBOB LiOH PA terlihat adanya fasa HBO₂ berdasar ICDD 00-015-0868. Pada table 1. Terlihat bahwa pengaruh penggantian salah satu bahan LiOH kualitas bahan teknis menjadi kualitas bahan analis pada sintesa LIBOB dari bahan teknis adalah meningkatkan jumlah

fasa LIBOB maupun LIBOB hidrat yang terbentuk serta memperkecil jumlah pengotor. Disamping itu juga mempengaruhi besarnya density maupun lattice parameter walaupun tidak terlalu signifikan. Hasil dari analisa XRD ini juga dikonfirmasi dengan analisa spektrum FTIR untuk mengetahui gugus fungsi pembentuk senyawa LIBOB.

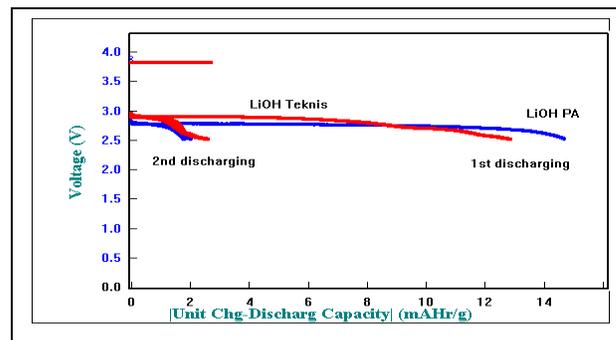
Berdasarkan hasil analisa FTIR terlihat pada gambar 2 dan pada table 2. menunjukkan bahwa kedua sampel LIBOB hasil sintesa telah menunjukkan adanya gugus fungsi pembentuk senyawa LIBOB walaupun masih



Gambar.3 Grafik Cyclic voltammogram elektrolit LIBOB dalam sel $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$, LIBOB hasil sintesa dari bahan teknis semua (LiOH Teknis) dan LIBOB hasil sintesa dari sebagian bahan analisis (LiOH PA)

Gambar 3 menunjukkan uji CV dari garam elektrolit LIBOB hasil sintesa dengan konsentrasi 0,5M dengan pelarut EC, DEC dan EMC dengan perbandingan (1:1:1 v/v). Dari hasil uji CV menunjukkan bahwa sel dengan elektrolit LIBOB hasil sintesa dari bahan teknis semua (LIBOB –LiOH Teknis) dan sel dengan elektrolit LIBOB hasil sintesa dari sebagian bahan analisis (LIBOB-LiOH PA) keduanya memiliki sifat redok. Oksidasi Fe^{2+} menjadi Fe^{+3} terjadi namun puncaknya tidak sempurna. Puncak oksidasi terjadi pada batas tertinggi tegangan $V=4.2$ V. Sedangkan reduksi Fe memiliki puncak. LIBOB–LiOH Teknis memiliki puncak reduksi pada $V=2.57$ V sedang LIBOB-LiOH PA sedikit lebih rendah pada $V=2.34$ V. Hal ini mengindikasikan bahwa LIBOB – LiOH Teknis mempunyai sifat *reversibilitas* lebih tinggi yang ditunjukkan dengan nilai selisih tegangan reduksi dan

terdapat adanya pergeseran besar panjang gelombang. Pengaruh penggantian LiOH PA pada sintesa LIBOB dari bahan teknis terlihat pada gugus fungsi B-O atau O-B-O yang mengalami pergeseran panjang gelombang. Hal ini juga membuktikan bahwa LIBOB hasil sintesa dari sebagian bahan analisis disebut LIBOB LiOH- PA terbentuk fasa HBO_2 , dan adanya fasa HBO_2 inilah yang menyebabkan terjadinya pergeseran atau perbedaan panjang gelombang pada gugus fungsi B-O atau O-B-O.



Gambar.4 Grafik Charge-discharge elektrolit LIBOB dalam sel $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$, LIBOB hasil sintesa dari bahan teknis semua (LiOH Teknis) dan LIBOB hasil sintesa dari sebagian bahan analisis (LiOH PA)

tegangan oksidasi lebih kecil dibanding dengan LIBOB – LiOH PA. Gambar 4. Menunjukkan bahwa dalam uji charge discharge yang pertama, sel dalam elektrolit LIBOB-LiOH PA memiliki kapasitas discharging lebih besar dibandingkan dalam elektrolit LIBOB – LiOH Teknis, Namun untuk uji charge discharge yang kedua, sel dalam elektrolit LIBOB – LiOH Teknis menghasilkan kapasitas discharging yang lebih besar dari pada dalam elektrolit LIBOB-LiOH PA dengan besar masing-masing 2.95 mAh dan 2,09 mAh. Fenomena ini bila dikaitkan dengan hasil analisa XRD dimana LIBOB LiOH PA membentuk fasa LIBOB maupun LIBOB hidrat dengan jumlah lebih besar dari pada Libob Teknis dengan besar masing-masing 99% dan 72 %. Menurut literatur seiring dengan kenaikan konsentrasi LIBOB maka jumlah anion BOB yang membentuk lapisan tipis atau *passivation film*

pada permukaan katoda makin meningkat. Peningkatan ketebalan lapisan tipis pada permukaan katoda ini akan menaikkan *interfacial impedansi* pada katoda dan memperburuk *power capability* baterai Litium ion [8]. Dalam makalah ini dapat dikatakan bahwa sel dalam elektrolit LIBOB LiOH - teknis lebih stabil atau *reversibel* karena jumlah anion BOB yang membentuk lapisan tipis

atau *passivation film* pada permukaan katoda lebih sedikit (tipis) sehingga interkalasi ion Litium tidak terhambat. Dalam makalah ini dikatakan bahwa sel dalam elektrolit LIBOB LiOH - teknis lebih stabil/*reversibel* karena kandungan LIBOB yang terbentuk lebih optimal bila dipakai pada kondisi ini sementara untuk sel dalam elektrolit LIBOB LiOH-PA kurang optimal .

Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa LIBOB hasil sintesa dari bahan teknis semua terbentuk fasa LIBOB dan LIBOB hidrat sekitar 72 % sedangkan hasil sintesa LIBOB dari sebagian bahan analisis membentuk fasa LIBOB dan LIBOB hidrat sekitar 99%. Hasil *Cyclic voltammetri* dan *Charge discharge* menunjukkan *reversibilitas* selama reaksi redok berlangsung pada sel

baterai yang menggunakan elektrolit LIBOB hasil sintesa dari bahan teknis semua lebih baik namun kapasitas discharging yang pertama lebih rendah dan saat discharging berikutnya lebih tinggi dibandingkan dengan sel baterai yang menggunakan elektrolit LIBOB hasil sintesa dari sebagian bahan analisis.

Ucapan Terimakasih

Terimakasih kepada Pusat Penelitian Fisika LIPI sebagai pemberi dana penelitian dan seluruh teman-teman

yang mendukung dan membantu dalam pengukuran dan penelitian ini.

Daftar Acuan

1. U. Lischka, U. Wietelmann and M. Wegner, Jerman Pat, (1999) DE 19829030 C1
2. W. Xu, C.A. Angel, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4** (2001), p. E1–E4. [SD-008]
3. Sasaki Y, Handa M, Sekiya S, Katsuji K, Kyohei U, Application to lithium battery electrolyte of lithium chelate compound with boron, *Journal of Power Sources*, (2001), p. 561–565.
4. Gao Hong-Quan, Zhang Zhi-An, Li Jie, Liu 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), p. 830–834.
5. Bi Tao Yu, Wei-Hua Qiu, Fu-Shen Li, Li-Fen Li, Kinetic study on solid state reaction for synthesis of LIBOB, *Journal of Power Sources*, **174** (2007), p. 1012-1014.
6. Lestariningsih. T, Wigayanti. E.M, Prihandoko. B., Proses pembentukan senyawa $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ dengan variasi suhu sintering, *Journal Telaah*, **31** (2013), p.39-44.
7. Bi_Tao Yu, Wei-Hua Qiu, Fu Shen LI and Guo-Xiang XU, The electrochemical characterization of Lithium Bis(oxalate)borate synthesized by novel method, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **91**(2006), p. A1-A4
8. Zonghai Chen, W.Q. Lu, J.Liu, K.Amine, $\text{LiPF}_6/\text{LIBOB}$ blend salt electrolyte for high-power lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, **51**(2006), p. 3322- 3326.