

SIMULASI KOMPUTER UNTUK MEMPELAJARI PENGARUH KEBERADAAN BAHAN ELEKTROLIT PADA ELEKTRODA TERHADAP KARAKTERISTIK DISCHARGE BATERAI ISI ULANG

Pratondo Busono¹ dan Evvy Kartini²

¹*Pusat Pengkajian dan Penerapan Teknologi Farmasi dan Medika (P3TFM) - BPPT
Jl. MH. Thamrin No. 8, Jakarta 10340*

²*Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN
Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang 15314*

ABSTRAK

SIMULASI KOMPUTER UNTUK MEMPELAJARI PENGARUH KEBERADAAN BAHAN ELEKTROLIT PADA ELEKTRODA TERHADAP KARAKTERISTIK DISCHARGE BATERAI ISI ULANG. Dalam perancangan prototip baterai isi ulang baik berbasis lithium maupun perak, performa baterai dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, salah satu diantaranya adalah pemilihan komposisi bahan elektrolit maupun elektroda yang tepat. Penelitian experimental untuk mempelajari pengaruh komposisi bahan elektrolit pada elektroda terhadap karakteristik discharge baterai tentu membutuhkan banyak waktu, usaha dan biaya. Simulasi komputer untuk mempelajari pengaruh komposisi material elektrolit pada elektroda digunakan dalam penelitian ini. Model matematis untuk mempelajari proses transport ion pada elektrolit maupun elektroda didekati dengan menggunakan hukum konservasi masa, muatan, energi dan kinetik yang terjadi dalam elektrolit maupun elektroda. Sedangkan asumsi dasar yang digunakan dalam pemodelan tersebut adalah bahwa proses transport muatan dalam sistem baterai disebabkan oleh difusi dan migrasi, dan reaksi elektrokimia berlangsung pada interface antara elektroda dan elektrolit. Hasil simulasi menunjukkan bahwa keberadaan bahan elektrolit pada elektroda dapat mempengaruhi karakteristik discharge dari baterai isi ulang yang dibuat.

Kata kunci : Simulasi baterai

ABSTRACT

SIMULASI KOMPUTER UNTUK MEMPELAJARI PENGARUH KEBERADAAN BAHAN ELEKTROLIT PADA ELEKTRODA TERHADAP KARAKTERISTIK DISCHARGE BATERAI ISI ULANG. A mathematical model which combines between the electrochemical process and heat transfer was developed for Lithium battery design under galvanostatic discharge and dynamic load conditions. The model can be used to predict the species distribution in the electrode, separator, and energy released during the reaction. Numerical simulation was performed for large size of Lithium cell under various simulation scenarios conditions such as constant current, dynamic load (variation in discharge current). Simulation results indicate that cell potential depends on the volume fraction of the electrolyte in the electrode. It shows that the higher fraction volume of the electrolyte in the electrode, the faster cell potential decreases during the discharge.

Key words : Battery simulation

PENDAHULUAN

Baterai merupakan salah satu sumber energi berbasis elektrokimia yang banyak dibutuhkan untuk menunjang kegiatan sehari-hari. Sumber energi ini banyak dipakai untuk menggerakkan benda-benda berdaya kecil seperti jam tangan, video kamera sampai dengan benda berdaya besar seperti mobil listrik. Keunggulan baterai dibanding sumber energi lain adalah karena kemudahannya untuk dibawa kemana-mana [2].

Kebutuhan akan baterai dari waktu ke waktu terus meningkat. Baterai seperti *lead acide*, *nickel-cadmium*

(Ni-Cd), *nickel-metal hydride* (Ni-MH), lithium, dan *silver oxide*, dengan berbagai ukuran, merupakan baterai yang banyak dijual dipasaran saat ini. Dipacu akan pemakaian baterai ke depan yang terus meningkat, upaya-upaya pengembangan baterai maju yang mempunyai, kerapatan energi dan daya yang lebih besar serta aman dan tahan lama terus dilakukan.

Pengembangan produk baterai biasanya memerlukan biaya yang sangat besar. Metode pengembangan baterai mencakup simulasi dan eksperimen. Metode eksperimen membutuhkan

biaya yang besar. Oleh karena itu, pemodelan matematis dan simulasi menjadi sangat penting dalam proses perancangan baterai. Jika model telah divalidasi, maka dapat digunakan untuk memprediksi *performa* baterai pada saat perancangan, *scale-up* maupun optimisasi [3].

Teknologi baterai yang mendominasi pasar saat ini merupakan baterai berbasis Lithium. Baterai ini umumnya menggunakan elektrolit polimer dalam bentuk gel. Penggunaan elektrolit polimer tersebut masih merupakan topik penelitian yang sangat penting dikarenakan kelebihanannya dalam fleksibilitas dan keamanan dalam perancangan. Adapun kelemahan dari penggunaan elektrolit polimer tersebut adalah konduktivitas ionik dan koefisien difusi yang rendah. Selain itu bahwa untuk pemakaian kedepan seperti kebutuhan miniaturisasi sumber energi dalam skala mikro maupun nano, elektrolit polimer dalam bentuk gel tidak mungkin lagi dapat digunakan [3].

Dalam paper ini, telah disajikan model matematik maupun solusi numerik proses transport massa maupun muatan dalam elektrolit maupun elektroda. Model yang telah dikembangkan tersebut digunakan untuk memprediksi pengaruh komposisi bahan elektrolit pada elektroda terhadap karakteristik *discharge* baterai isi ulang.

PEMODELAN FISIS

Sel baterai yang sedang dipelajari tersusun atas tiga bagian utama: pengumpul arus elektroda negatif, anoda, separator, katoda dan pengumpul arus elektroda positif. Separator yang terletak antara anoda dan katoda bertindak sebagai insulator terhadap arus elektron dan konduktor terhadap arus ionik. Separator yang bagus tentu yang mempunyai konduktor ionik yang besar, serta konduktor elektronik yang kecil. Model satu dimensi sel baterai isi ulang dapat dilihat pada Gambar 1. Reaksi elektrokimia berlangsung pada anoda maupun katoda selama proses pengisian (*charge*) maupun penggunaan muatan (*discharge*). Bahan katoda digunakan adalah $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$, bahan anoda adalah Li_xC_6 , pengumpul arus adalah Cu dan Al. Tabel 1 dan Tabel 2 adalah data geometri dan bahan yang digunakan untuk simulasi. Data yang digunakan untuk simulasi tersedia banyak literatur [8].

Asumsi yang digunakan dalam pemodelan ini adalah :

1. Selama reaksi kimia berlangsung, tidak ada fasa gas yang terjadi.
2. Kinetika transfer muatan mengikuti persamaan *Butler-Volmer*.
3. Anoda maupun katoda berpori dan tersusun dari kumpulan partikel kecil dengan ukuran sama.
4. Proses pergerakan ion dalam elektrolit berlangsung secara difusi dan migrasi.

5. Perubahan volume selama proses reaksi kimia (*insertion-deinsertion process*) diabaikan.

Dengan menggunakan asumsi diatas, persamaan matematis untuk menjelaskan mekanisme kesetimbangan material (*species*), muatan dan energi diberikan sebagai berikut.

Kinetika elektroda. Dengan menggunakan asumsi-asumsi diatas, maka proses reaksi yang terjadi pada elektroda dapat dinyatakan dengan persamaan *Butler-Volmer* berikut [3],

$$J = a i_{oj} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{R T} \eta_j \right) - \exp \left(\frac{\alpha_c F}{R T} \eta_j \right) \right] \dots\dots\dots (1)$$

dimana α_{aj} dan α_{cj} adalah koefisien transfer anoda dan katoda untuk reaksi ke j , dan F adalah konstanta Faraday, R adalah konstanta gas universal, T adalah suhu mutlak. Rapat arus i_{oj} adalah rapat arus anion dalam elektrolit maupun aktif material, dimana i_{oj} dapat dinyatakan [4],

$$i_{oj} = k (c_e)^{\alpha_{oj}} (c_{s,max} - \bar{c}_{se})^{\alpha_{oj}} (\bar{c}_{se})^{\alpha_{oj}} \dots\dots\dots (2)$$

dimana c adalah konsentrasi anion setelah dirata-rata terhadap volume, e dan s adalah subskrip untuk elektrolit dan elektroda, c_{se} menyatakan konsentrasi anion pada perbatasan antara elektrolit dan elektroda setelah dirata-rata terhadap *area*, dan $c_{s,max}$ adalah konsentrasi maksimum dari anion pada fasa padat. Konstanta k ditentukan oleh rapat arus pindah awal dan konsentrasi spesies. Potensial lebih (*over potential*) dikaitkan dengan konsentrasi melalui kesetimbangan potensial berikut,

$$\eta = \phi_s - \phi_e - U_j - i_{nj} R_j \dots\dots\dots (3)$$

dimana U_j adalah potensial rangkaian terbuka dari elektroda reaksi ke j , R_j adalah resistansi dari lapisan film pada permukaan elektroda.

Potensial rangkaian terbuka adalah fungsi dari *SOC* lokal dan suhu dan biasanya dinyatakan sebagai fungsi dari T ,

$$\eta_j = U_{j,ref} + (T - T_{ref}) \frac{\partial U_j}{\partial T} \dots\dots\dots (4)$$

dimana $U_{j,ref}$ adalah potensial rangkaian terbuka pada suhu acuan, dimana $U_{j,ref}$ dapat diperoleh dari eksperimen. *Mass Balance*. Dengan menggunakan metode rata-rata (*averaging method*) persamaan kesetimbangan massa (*mass balance*) dalam elektrolit maupun elektroda secara berurutan dapat dinyatakan dengan [3],

$$\frac{\partial (\varepsilon_e c_e)}{\partial t} = \nabla \cdot (D^{eff} \nabla c_e) + \frac{1-t_+^0}{F} J \dots\dots (5)$$

dan

$$\frac{\partial (\varepsilon_s c_s)}{\partial t} = \nabla \cdot (D^{eff} \nabla c_e) + \frac{J}{2F} \dots\dots\dots (6)$$

dimana ε_s dan ε_e adalah porositas untuk elektroda maupun elektrolit. Simbol D^{eff} , t_+ , F , dan c menyatakan koefisien difusi efektif dari anion dalam elektroda, *transference number* dari anion, konstanta *Faraday*, dan konsentrasi. Arus hasil reaksi elektrokimia, J adalah arus yang dihasilkan dari proses reaksi kimia dalam elektroda. Koefisien difusi efektif dapat dinyatakan dengan menggunakan formula yang dikembangkan oleh *Bruggeman* berikut [3],

$$D_e^{eff} = D_e \varepsilon_e^{1.5} \dots\dots\dots (7)$$

dimana D_e adalah koefisien difusi masa dari anion dalam elektrolit.

Arus yang dihasilkan dari proses reaksi (penyisipan dan pelepasan) ion pada daerah perbatasan [4],

$$j = \begin{cases} a_{s1} \bar{i}_{n1} & \text{pada anoda} \\ 0 & \text{pada separator} \\ a_{s2} \bar{i}_{n2} & \text{pada katoda} \end{cases} \dots\dots\dots (8)$$

dimana a_s adalah luas daerah perbatasan pada elektroda 1 dan elektroda 2.

Pada daerah perbatasan, terjadi kesetimbangan anion baik pada anoda maupun katoda,

$$\frac{D_s}{l_{se}} (\bar{c}_{se} - c_s) = \frac{j}{a_s F} \dots\dots\dots (9)$$

dimana l_{se} adalah panjang difusi mikroskopis yang menyatakan difusi anion pada elektroda. Parameter l_{se} dapat pula dinyatakan dengan menggunakan persamaan berikut [4],

$$l_{se} = \frac{r_s}{5} \dots\dots\dots (10)$$

Sedangkan untuk luas daerah batas (*interfacial area*) dapat dinyatakan dengan persamaan berikut [4],

$$a_s = \frac{3\varepsilon_s}{r_s} \dots\dots\dots (11)$$

dimana ε_s adalah volume *fraction* dari elektroda.

Charge Balance. Untuk menentukan potensial listrik pada elektroda, maupun elektrolit, berturut-turut dapat digunakan persamaan kesetimbangan berikut [4],

$$\nabla \cdot (\sigma^{eff} \nabla \phi_s) - j = 0$$

dan

$$\nabla \cdot (\kappa^{eff} \nabla \phi_e) + \nabla \cdot (\kappa_D^{eff} \nabla \ln c_e) + j = 0 \dots(12)$$

dimana konduktitas difusi, κ_D^{eff} , dinyatakan oleh persamaan [7],

$$\kappa_D^{eff} = - \frac{2 R T \kappa^{eff}}{F} (1 - t_+) (1 + \frac{d \ln f_+}{d \ln c_e}) \dots\dots\dots (13)$$

dimana f adalah koefisien aktivitas molar rata-rata dari elektrolit. Konduktifitas elektrolit sangat bergantung pada komposisi bahan yang membentuknya. Parameter σ_{eff} adalah konduktivitas efektif elektroda, dimana parameter ini sangat bergantung pada konduktivitas elektroda,

$$\sigma = \varepsilon_s \sigma \dots\dots\dots (14)$$

dimana s adalah elektroda baik anoda maupun katoda. *Energy Balance.* Persamaan energi dapat dinyatakan dengan ekspresi berikut [7]

$$\frac{\partial (\rho C_p T)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + Q \dots\dots\dots (15)$$

Dimana *heat generation* Q dapat dinyatakan

$$Q = a_{sj} \bar{i}_{nj} (\phi_s - \phi_e - U_j + T \frac{\partial U_j}{\partial T} - i_{nj} R_f) + \sigma^{eff} \nabla \phi_s \cdot \nabla \phi_s + \kappa^{eff} \nabla \phi_e \cdot \nabla \phi_e + \kappa_D^{eff} \nabla \ln c_e \cdot \nabla \phi_e$$

dimana Q disebabkan oleh pemanasan karena adanya reaksi kimia yang berlangsung pada elektroda dan elektrolit, dan pemanasan karena *joule heating*.

Pengaruh suhu. Konduktivitas ionik dan koefisien difusi merupakan parameter yang bergantung suhu. Kebergantungan sifat material terhadap suhu dapat dinyatakan dengan menggunakan persamaan *Arrhenius* [4],

$$\Phi = \Phi_{ref} \exp \left[\frac{E_{act,\Phi}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \dots\dots\dots (16)$$

dimana Φ adalah variabel umum yang merepresentasikan koefisien difusi atau konduktivitas, dimana subskrip *ref* menyatakan suhu acuan. $E_{act,\Phi}$ adalah aktivasi energi, dimana besarnya menentukan sensitivitas Φ terhadap suhu.

Kondisi awal. Sebagai kondisi awal pada $t=0$, konsentrasi dan temperatur awal pada elektroda (s) dan elektrolit (e) diasumsikan seragam dimana-mana,

$$c_e = c_{e,0}, \quad c_s = c_{s,0}, \quad T = T_0 \dots\dots\dots (17)$$

Syarat batas. Pada pengumpul arus katoda maupun anoda tidak terjadi reaksi kimia, sehingga syarat batas dapat dinyatakan dengan,

$$\frac{\partial c_s}{\partial n} = 0, \dots\dots\dots (18)$$

Arus dialirkan melalui permukaan pengumpul arus katoda dan anoda, maka syarat batas potensial adalah

$$\frac{\partial \phi_e}{\partial n} = 0 \text{ pada seluruh batas}$$

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial y} = 0 \text{ pada } y = 0 \text{ dan } y = H$$

$$\phi_s = 0 \text{ pada } x = 0$$

Pada $x=L$

$$\phi_s = V \quad (\text{potentiostatic discharge})$$

$$-\sigma^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} = \frac{I}{A}, \quad (\text{galvanic discharge})$$

$$-\sigma^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} = \frac{\phi_s}{R_L A} \quad (\text{constant load discharge})$$

Syarat batas untuk suhu untuk seluruh batas,

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = h (T - T_a) \dots\dots\dots (19)$$

dimana h adalah koefisien perpindahan panas, I adalah arus, R_L adalah beban dan T_a adalah suhu absolut (suhu disekelilingnya).

PERHITUNGAN NUMERIK

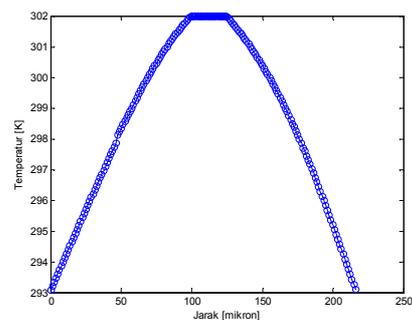
Bagian transient dari persamaan konservasi massa, muatan, energi, maupun kinetik didiskritisasi dengan menggunakan metode *implicit* yakni metode *Backward Euler*. Sedangkan bagian spasial didiskritisasi dengan menggunakan metode *finite volume* dari *Patankar* [7]. Persamaan aljabar hasil dari proses diskritisasi diselesaikan dengan menggunakan metode

Newton. untuk setiap *step* waktu. Pemakaian metode *Newton* tersebut menghasilkan konversi dari persamaan nonlinier ke linier, sehingga akan diperoleh matriks *Jacobian* yang besar dan jarang. Solusi untuk persamaan linier dan tak simetri digunakan metode *preconditioned generalized minimum residual (GMRES)* [7].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Simulasi dilakukan dengan menggunakan beberapa skenario, yakni dengan tegangan konstan (*potentiostatic discharge*), arus konstan (*galvanostatic discharge*) dan dengan pembebanan eksternal. Untuk simulasi dengan *scenario galvanostatic discharge*, arus yang diberikan sebagai syarat batas adalah $I=10 \text{ A/m}^2$. Pada awal simulasi, konsentrasi diasumsikan sama pada elektrolit maupun elektroda. Suhu sekeliling baterai diasumsikan sama dengan suhu ruangan yakni 293 K . Selang waktu yang digunakan untuk simulasi nilainya bervariasi tergantung pada kondisi *discharge*. Untuk proses *discharge* yang mendekati akhir, digunakan selang waktu yang kecil. Hal ini disebabkan karena pada kondisi ini *discharge* berlangsung sangat cepat. Suhu pada pengumpul arus anoda dan katoda sama dengan suhu ruangan.

Gambar 1 menunjukkan distribusi suhu pada tengah penampang lintang dari baterai. Distribusi suhu tersebut dihitung pada akhir *discharge*. Dari gambar tersebut terlihat bahwa *gradient* suhu pada anoda maupun katoda cukup besar, sedangkan pada elektrolit *gradient* suhu cukup kecil.



Gambar 1. Distribusi suhu sepanjang sumbu y

Tabel 1. Geometri baterai

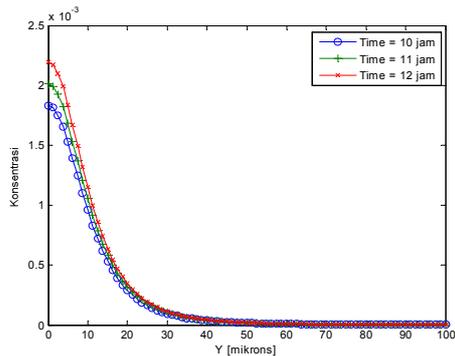
Simbol	Nilai	Satuan	Keterangan
A	180	cm ²	Area elektroda
A ⁰	1000	cm ²	Interfacial area katoda
H	4.445	cm	Tinggi elektroda
L _a	0.001	cm	Ketebalan anoda
L _s	0.023	cm	Ketebalan separator
L _c	0.085	cm	Ketebalan anoda
ε _a	0.95		Porositas anoda
ε _s	0.95		Porositas separator
ε _c	0.835		Porositas katoda

Tabel 2. Parameter transport

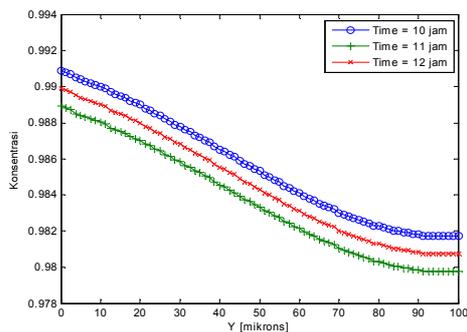
Simbol	Nilai	Satuan	Keterangan
t ₊ ⁰	0.7		Trans. Number anion
K	10 ⁻⁵	cm ²	Permeabilitas separator
κ	10 ⁻²	S/cm	Konduktivitas ionic
σ	45.5	S/cm	Konduktivitas elektronik
D		cm ² /s	Koef. difusi elektrolit

Gambar 2 menunjukkan konsentrasi pada anoda sesaat sebelum *discharge* berakhir. dari gambar tersebut terlihat bahwa pada daerah dekat dengan separator konsentrasi mengecil. Hal tersebut berbeda dengan konsentrasi pada anoda dimana daerah yang dekat dengan separator konsentrasinya lebih besar dibandingkan dengan daerah dekat dengan pengumpul arus. Penjelasan tersebut dapat kita lihat pada Gambar 3.

Gambar 4 menunjukkan potential baterai sebagai fungsi dari waktu discharge untuk berbagai variasi fraksi volume elektrolit dalam anoda maupun



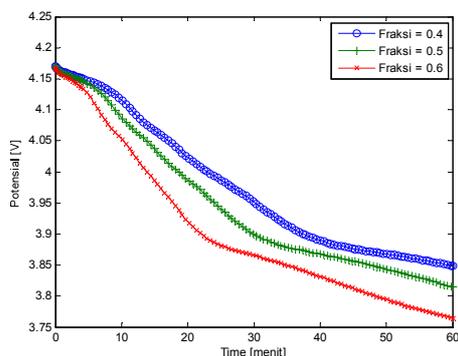
Gambar 2. Persentase konsentrasi pada anoda pada saat sebelum discharge berakhir.



Gambar 3. Persentase konsentrasi pada katoda pada saat sebelum discharge berakhir.

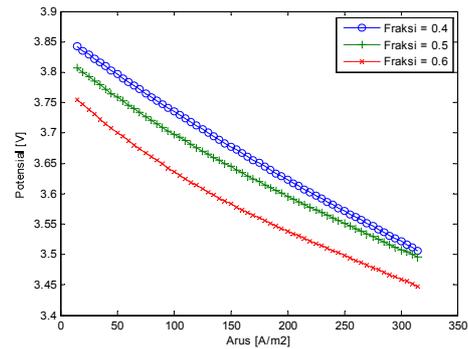
katoda. Sebagaimana ditunjukkan dalam grafik tersebut bahwa *discharge voltage* akan menurun terhadap waktu. Dalam gambar tersebut ditunjukkan bahwa untuk makin besar fraksi elektrolit pada elektroda akan mengakibatkan menurunnya tegangan *discharge* sel baterai.

Gambar 5 menunjukkan tegangan *discharge* fungsi dari arus khususnya untuk pembebanan konstan, dimana R_L adalah 50 ohm. Fraksi elektrolit pada elektroda mengakibatkan perubahan hambatan dalam dari baterai.

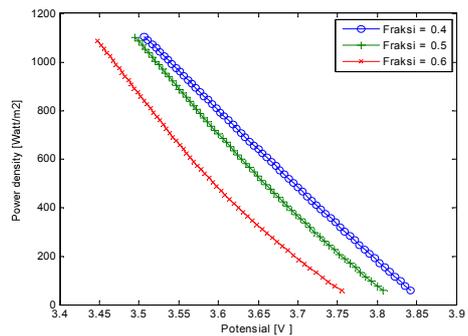


Gambar 4. Potensial sel pada saat discharge dengan arus tetap.

Gambar 6 menunjukkan kerapatan daya sebagai fungsi dari tegangan untuk berbagai fraksi elektrolit pada elektroda. Makin besar fraksi elektrolit pada elektroda akan mengakibatkan menurunnya *power density* pada sel baterai tersebut.



Gambar 5. Tegangan discharge fungsi dari arus.



Gambar 6. Kerapatan daya sebagai fungsi tegangan.

KESIMPULAN

Dari hasil simulasi diperoleh informasi bahwa komposisi fraksi elektrolit pada elektroda berpengaruh pada karakteristik *discharge* dari baterai. Makin besar fraksi elektrolit pada elektroda makin menurun potensial dari sel baterai pada usia yang bersamaan. Dari gambar terlihat pula bahwa resistansi ionic dalam sel baterai juga akan meningkat, dengan meningkatnya fraksi komposisi elektrolit pada elektroda. Dari hasil simulasi ditunjukkan terjadinya *gradient* suhu pada elektroda.

DAFTARACUAN

- [1]. YUFEI CHEN and JAMES W. EVANS, *J. Electrochem Soc.*, **141** (11) (1994)
- [2]. DURGA RANI, Silver Solid State Batteries, in *Handbook of Solid State Batteries and Capacitors* (MZA Munshi Ed.), 111-129
- [3]. T.F. FULLER, M. DOYLE and J. NEWMAN, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1) (1994)
- [4]. C.Y. WANG, W.B. GU and B.Y. LIAW, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (10) (1998)
- [5]. C.Y. WANG, W.B. GU and B.Y. Liaw, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (10) (1998)
- [6]. ECKHARD KARDEN, PETER MAURACHER and FRIEDHELM SCHOPE, *Journal of Power Source*, **64** (1997) 175-180
- [7]. J. WU, VENKAT SRINIVASAN, J. XU and C.Y. WANG, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (10) (2002) 1342-1348