

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI SEL BATERAI SEKUNDER BAHAN SUPERIONIK (Ag/RbAg₄I₅/RbI₃)

N. Effendi, A. K. Jahja dan S. Purnama
P31B - BATAN, Serpong, Tangerang 15314, Indonesia

ABSTRAK

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI SEL BATERAI SEKUNDER BAHAN SUPERIONIK Ag/RbAg₄I₅/RbI₃. Bahan elektrolit padatan berbasis perak RbAg₄I₅ telah digunakan sebagai elektrolit untuk pembuatan sebuah sel baterai sekunder (*rechargeable*) dengan Ag sebagai anoda dan RbI₃ sebagai katoda. Telah dilakukan pengukuran karakteristik pengisian-peluwahan (*charge-discharge*) dan polarisasi terhadap baterai pada kondisi tekanan atmosfer biasa dan temperatur ruang. Dapat disimpulkan bahwa konfigurasi sel Ag/RbAg₄I₅/RbI₃ dapat berfungsi sebagai baterai sekunder. Sel dapat berfungsi dengan baik pada rapat arus hingga 230 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Kata kunci : Sintesis, baterai sekunder, karakterisasi, Ag/RbAg₄I₅/RbI₃

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE SUPERIONIC-BASED SECONDARY BATTERY CELL Ag/RbAg₄I₅/RbI₃. The solid electrolyte material silver based, RbAg₄I₅ had been used as electrolyte in making a secondary rechargeable battery cell with silver (Ag) as the anode and rubidium tri-iodide (RbI₃) as the cathode. The charge-discharge characteristics measurements and the battery polarization in normal atmospheric pressure, at ambient temperature had been carried out. It can be deduced that the cell configuration Ag/RbAg₄I₅/RbI₃ has performed as a secondary battery. The cell performed well with current density up to 230 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Key words : Synthesis, Characterization, Secondary Battery, Ag/RbAg₄I₅/RbI₃ Cell Configuration

PENDAHULUAN

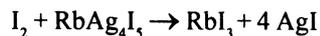
Kegiatan penelitian baterai padatan dewasa ini diarahkan untuk memperoleh sumber tenaga listrik baru terutama untuk aplikasi khusus, misalnya baterai mikro untuk dipasang pada devais mikrochip rangkaian terpadu (IC), kartu kredit, baterai primer usia panjang yang handal untuk implantasi pada alat pemacu jantung, program antariksa, dan pada instrumen kedirgantaraan dan militer yang membutuhkan sifat-sifat fisis khusus [1]. Sudah sejak lama kegiatan penelitian baterai sekunder terfokus pada bahan elektrolit RbAg₄I₅, disebabkan oleh konduktivitas ionik elektrolit ini merupakan salah satu yang tertinggi pada temperatur ruang diantara berbagai bahan elektrolit [2]. Salah satu lagi kemungkinan aplikasi khusus elektrolit RbAg₄I₅ sebagai baterai unggulan ialah, baterai termal, yaitu baterai untuk aplikasi khusus pada rentang operasi temperatur tinggi, dan sekaligus bisa dipakai pada banyak siklus, dengan cara pengisian kembali (*recharging*).

Baterai termal berfungsi sebagai sumber *power* atau sumber tenaga listrik cadangan, pada kondisi dimana sumber listrik utama konvensional mengalami gagal-fungsi pada lingkungan temperatur tinggi. Dengan perkataan lain

sistim ini merupakan suatu *special purpose system*. Bahan elektrolit RbAg₄I₅ memiliki beberapa keunggulan untuk aplikasi sebagai baterai termal, antara lain stabilitas termal pada rentang temperatur yang lebar, memiliki output listrik yang tahan guncangan serta relatif *steady* terhadap perubahan temperatur [3].

Karakteristik unjuk kerja suatu sistim sel baterai mencakup beberapa parameter, antara lain berat sel, tebal sel, diameter sel, tegangan OCV (voltase rangkaian terbuka), waktu operasi sel dihitung dari OCV sampai mencapai voltase pada ϕ lutut ϕ kurva peluwahan, kapasitas peluwahan dan densitas enersi. Sebelum suatu konfigurasi atau sistim sel dapat dinyatakan layak "operasi", parameter-parameter ini mutlak untuk diketahui, juga sebagai indikator apakah sistim mampu berfungsi sebagaimana diharapkan pada saat mendesain sistim tersebut. Dari parameter-parameter ini dapat ditarik suatu kesimpulan menyeluruh mengenai unjukkerja sistim, sehingga dapat mendukung diagnostik dan penyempurnaan unjuk kerja sistim sel baterai. Penelitian sistim sel baterai Ag/RbAg₄I₅/RbI₃ telah dilakukan sebelumnya oleh peneliti lain [4,5]. Namun

temperatur operasi yang dilaporkan masih agak tinggi yaitu sekitar 150-300 °C, dengan penggunaan hanya sebagai baterai primer (satu kali pakai). Anode Ag digunakan sebagai elektrode negatif pada $RbAg_4I_5$, sebab seluruh arus listrik pada elektrolit ini dibawa oleh kation Ag^+ . Elektrode positif (katode) sebaiknya terkompleksi (*complexed*) untuk mereduksi aktifitasnya, karena unsur lepas I_2 cenderung untuk mendegradasi elektrolit melalui reaksi :



Sehingga untuk mengatasi kemungkinan terjadinya reaksi degradasi, telah dipilih senyawa RbI_3 sebagai bahan katode.

Pada penelitian ini, fokus penelitian ditujukan pada aplikasi sistem sel sekunder berbasis elektrolit $RbAg_4I_5$, sebagai sumber energi baru terutama pada temperatur ruang, mengingat situasi ekonomi bangsa yang sedang dalam situasi krisis dewasa ini menuntut hasil guna suatu penelitian lebih bersifat *efektif*. Sel baterai $Ag/RbAg_4I_5/RbI_3$ juga terbukti memiliki keunggulan komparatif terhadap sistem sel baterai lainnya, yaitu memiliki daya tahan jangka panjang (orde belasan tahun) terhadap degradasi, artinya unjuk kerja sel tidak mengalami perubahan yang berarti setelah sekian lama dioperasikan atau disimpan dalam kondisi tertentu [3]. Pada laporan ini disajikan aplikasi elektrolit $RbAg_4I_5$ sebagai elektrolit sel baterai padatan sekunder *rechargeable* (dapat diisi ulang) menggunakan katode RbI_3 dan anode Ag. Karena keterbatasan sarana penelitian yang ada di laboratorium piranti penyimpanan energi (*energy storage devices lab*) P31B, untuk sementara penelitian ini hanya melaporkan unjuk kerja sistem sel pada jangka pendek (orde beberapa jam).

Hasil-hasil penelitian untuk orde jangka menengah dan jangka panjang akan dilaporkan secara terpisah pada tulisan lain. Hasil-hasil pengukuran karakteristik unjuk kerja sel baterai disajikan bersama dengan parameter-parameter unjuk kerja sel, *OCV*, kapasitas peluwan dan densitas energi.

METODA EKSPERIMEN

Preparasi cuplikan elektrolit

Serbuk elektrolit $RbAg_4I_5$ disintesis melalui reaksi kimia padatan. Bahan kimia tingkat kemurnian pro analisis (p.a.) RbI dan AgI dicampur kemudian digerus dan dicetak dalam bentuk pelet. Kemudian dipanaskan selama 24 jam dalam tabung pyrex pada temperatur 480 K lalu dikuens. Preparasi cuplikan berikut karakterisasi struktur telah dibahas dengan rinci pada laporan sebelumnya [6].

Preparasi katode RbI_3 dan anoda Ag

Katoda RbI_3 dipreparasi dengan metoda metalurgi reaksi $RbI + I_2 \rightarrow RbI_3$ dengan perbandingan molar 1:1.

Setelah dikonversi menjadi perbandingan berat, kedua bahan dicampur. Campuran kedua bahan digerus dalam mortar sampai halus dan dipres menjadi pelet. Kemudian dilakukan *sintering* dalam petri disk pada temperatur 100 °C selama 4 jam. Selesai *sintering* bahan digerus kembali dan dibuat pelet berdiameter sekitar 13 mm.

Anoda perak (Ag) dibuat dengan menjadikan pelet dengan ukuran yang sama dengan ukuran katoda RbI_3 , yaitu dengan diameter 13 mm.

Pengukuran konduktivitas ionik

Cuplikan serbuk untuk pengukuran konduktivitas dicetak dalam bentuk pelet dengan alat pres dengan tekanan sebesar 700 kg/cm². Diperoleh pelet silindris, dengan ukuran geometris pelet tertentu, ialah tebal 1,70 mm dan diameter 13,0 mm. Kemudian pelet elektrolit maupun pelet elektroda dipoles untuk memperoleh kontak ohmik yang baik; selain itu juga dioleskan cat perak pengkonduksi pada kedua permukaan cuplikan pelet sehingga diperoleh kontak ohmik yang lebih baik. Pengukuran impedansi arus bolak-balik dilakukan dengan menggunakan alat LCZ meter (Hioki 3531Z-Japan) presisi tinggi pada rentang frekuensi 45 Hz - 1,5 MHz serta rentang temperatur antara 250 K - 423 K. Kemudian konduktansi G yang diperoleh dari pengukuran dikonversi menjadi data konduktivitas dengan menggunakan data-data geometri cuplikan.

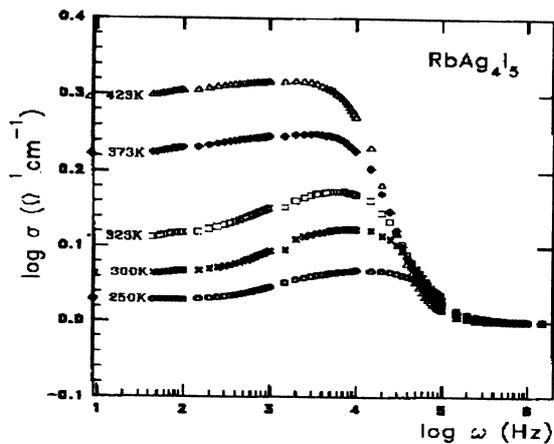
Sel baterai sekunder

Pada konstruksi sel khusus baterai sekunder tipe anode/elektrolit/katoda, maka sebagai bahan anoda tidak ada pilihan lain selain perak (Ag), karena pembawa muatan pada bahan elektrolit adalah ion Ag^+ . Preparasi bahan katode RbI_3 telah dilakukan seperti pada paragraf iii diatas. Ketiga komponen pelet ini kemudian dilekatkan bersama-sama, lalu dibungkus dalam sebuah silinder pyrex dan dibalut dengan resin, setelah ditambah bahan konduktor pada sisi-sisi luarnya. Sel komposit ini kemudian dikarakterisasi dengan pengukuran polarisasi, pengukuran tegangan pada pemuatan dengan arus tetap dalam waktu tertentu, serta karakterisasi bentuk profil peluwan (*discharge*) dalam waktu tertentu dengan beban tertentu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Konduktivitas ionik

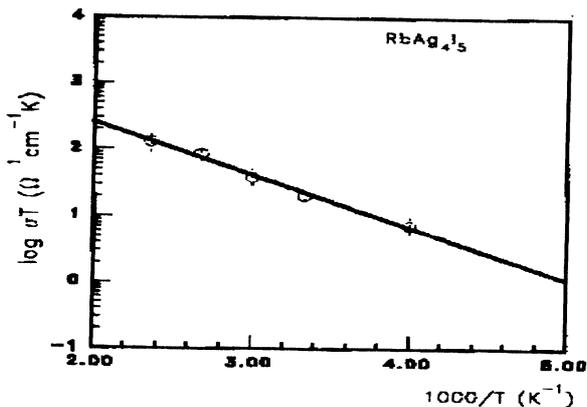
Pada Gambar 1. disajikan respon frekuensi konduktivitas ionik sel komposit $RbAg_4I_5$ pada temperatur-temperatur 250 K, 300 K, 323 K, 373 K, dan 423 K. Efek frekuensi sudut $\omega = 2\pi f$ terhadap konduktivitas arus bolak-balik riil σ_{ac} sangat "*signifikan*" pada temperatur tinggi dan menjadi berkurang pada temperatur rendah.



Gambar 1. Respon frekuensi konduktivitas arus bolak-balik $RbAg_4I_5$ pada berbagai temperatur, yaitu: 250 K, 300 K, 323 K, 373 K, dan 423 K.

Dengan mengekstrapolasi ekor frekuensi rendah arus bolak-balik σ_{ac} pada kurva Gambar 1 ke arah frekuensi nol (untuk rentang frekuensi $45 \text{ Hz} < \omega < 10 \text{ kHz}$), maka dapat diperoleh konduktivitas arus searah cuplikan yang besarnya bervariasi terhadap temperatur.

Gambar 2 menunjukkan plot konduktivitas arus searah yang besarnya bervariasi terhadap temperatur dalam format Arrhenius; khusus pada temperatur ruang, besar konduktivitas ini adalah sekitar $0,04 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

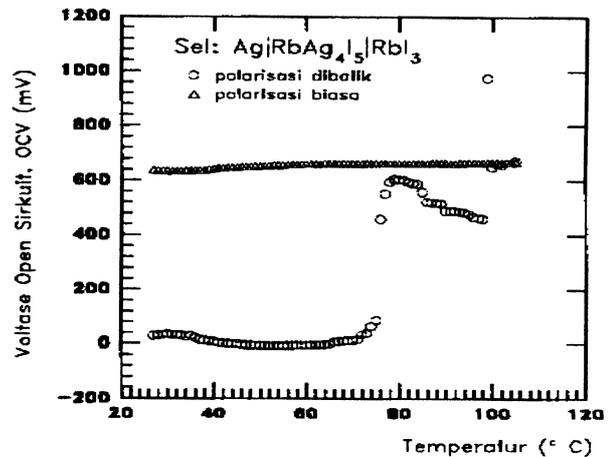


Gambar 2. Kurva pencocokan data konduktivitas dalam format Arrhenius

Tegangan rangkaian terbuka dan sifat polarisasi sel baterai sekunder.

Pada Gambar 3 disajikan profil tegangan rangkaian terbuka (*open circuit voltage, OCV*) pada polarisasi biasa dan terbalik.

Tegangan *OCV* suatu sel baterai padatan merupakan salah satu parameter utama yang menjadi bahan pertimbangan baik tidaknya unjuk kerja suatu sel baterai. Besaran ini merupakan tegangan terminal yang diukur dalam kondisi beban tak-hingga pada kedua ujung (terminal) baterai. Idealnya besaran ini identik dengan gaya-ggerak-listrik (emf) sel baterai tersebut, namun dalam prakteknya *OCV* suatu sel berbeda dengan emf teoretik karena beberapa alasan, antara lain kenaikan resistensi (tahanan) dalam sel disebabkan oleh reaksi antara elektroda dan pengumpul atau kolektor arus, peluwan internal dikarenakan konduksi elektron, dan sebagainya. *OCV* suatu sel berubah untuk jenis pasangan anoda-katoda yang berbeda. Tegangan *OCV* untuk sel ini ditentukan sebesar 620 mV pada polarisasi biasa dan dari Gambar 3 tampak tegangan ini stabil terhadap perubahan temperatur, bila dibandingkan pada polarisasi terbalik yang menunjukkan anomali yang menonjol pada temperatur sekitar 80 °C. Menurut hasil penelitian termodinamika [7], maka bilangan transport untuk pasangan Ag/I_2 ialah 687 mV, sehingga harga diatas dapat dianggap wajar untuk konfigurasi sel baterai sekunder tipe ini.



Gambar 3. Variasi tegangan rangkaian terbuka (*OCV*) terhadap temperatur sel baterai sekunder $Ag/RbAg_4I_5/RbI_3$ untuk polarisasi biasa dan polarisasi terbalik.

Karakteristik peluwanan (*discharge*) dan umur siklus sel baterai sekunder

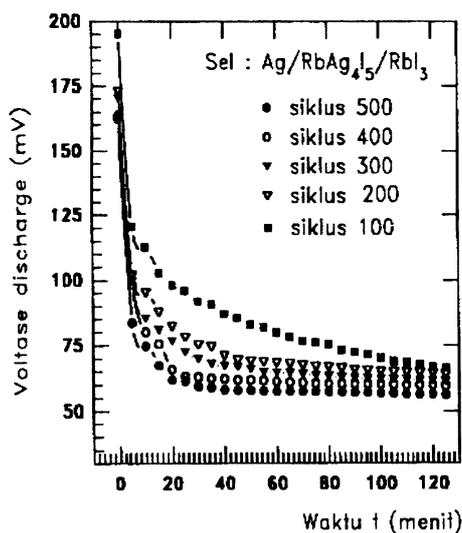
Sel elektrokimia terdiri dari anoda, elektrolit dan katoda. Fungsi sel ialah untuk menghasilkan arus searah melalui beban pada rangkaian eksternal, dan menghasilkan arus ion pada rangkaian internal. Sel sekunder ialah sel yang dapat dipakai ulang beberapa kali untuk mengkonversi energi kimia menjadi energi listrik, dalam hal ini reaktan pada sel sekunder dapat dibentuk ulang menggunakan sumber

luar untuk pengisian ulang atau *recharging*. Proses pengisian-peluwaan ini disebut satu siklus, dan umumnya suatu sel padatan dapat diisi ulang ratusan kali. Ketidakefisienan pada pengisian dapat menyebabkan perubahan karakteristik peluwaan pada tiap siklus, sehingga unjuk kerja pada setiap siklus akan bergantung pada ukuran, materi dan bentuk geometris sel.

Pengisian sel baterai sekunder dilakukan dengan alat *charger* dengan aliran arus searah konstan sebesar 0,1 mA. Setiap siklus terdiri dari selang waktu yang tetap yaitu 20 menit untuk pengisian dan 20 menit untuk pengukuran peluwaan atau *discharge*. Arus pengisian diupayakan tetap kecil untuk menjaga agar tegangan sirkuit tertutup tidak melebihi tegangan dekomposisi. Dalam hal ini diperoleh profil peluwaan karakteristik sel sekunder seperti disajikan pada Gambar 4. Terjadi penurunan tegangan gradual disebabkan oleh peluwaan pada setiap siklus, namun cenderung untuk berkonvergensi pada harga yang sama setelah selang waktu tertentu. Pada Tabel 1 disajikan data karakteristik teknis sel baterai sekunder.

Tabel 1. Karakteristik teknis dan Unjuk Kerja sel baterai sekunder ($Ag/RbAg_4I_5/RbI_3$)

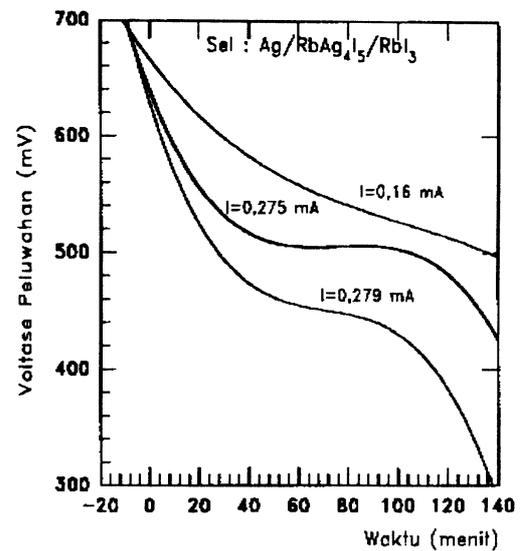
Berat sel (gr)	1,0
Tebal elektrolit (cm)	1,70
Diameter elektrolit (cm)	1,30
Waktu discharge (<i>operating time</i>) dari OCV sampai 75 mV (menit)	200
Kapasitas peluwaan (mA-hr)	10,5
Densitas energi (μW -hr/gr)	51
Arus peluwaan dengan tegangan terbaik (mA)	0,16



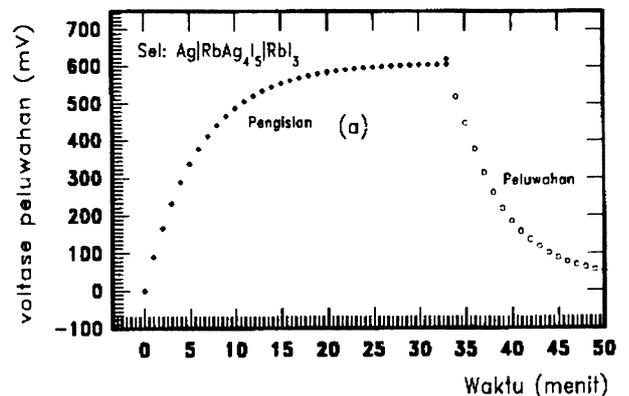
Gambar 4. Kurva profil peluwaan sel baterai sekunder pada berbagai siklus

Kurva peluwaan pada Gambar 4 tidak menunjukkan perubahan yang berarti pada selang beberapa siklus, sehingga reversibilitas sel baterai sekunder $Ag/RbAg_4I_5/RbI_3$ dapat dianggap baik.

Pada gambar 5 disajikan kurva peluwaan sel baterai sekunder pada arus tetap 160-, 275- dan 279 μA dan pada temperatur kamar. Semua kurva untuk siklus pertama. Kapasitas peluwaan didefinisikan sebagai arus tetap (I_{charge}) x waktu yang dibutuhkan tegangan untuk mencapai 'lutut' kurva (t_l) (gambar 5) [8].



Gambar 5. Kurva peluwaan sel baterai sekunder pada berbagai arus i.



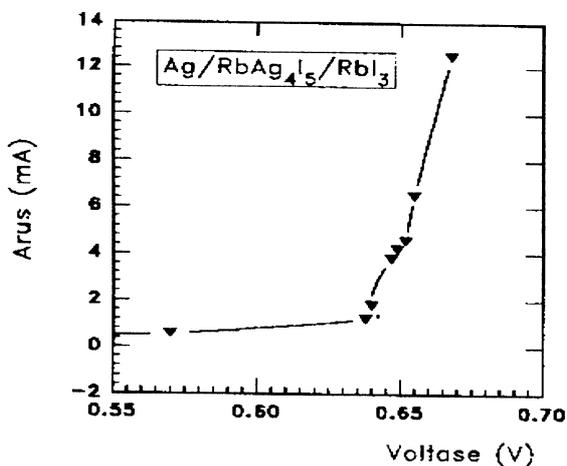
Gambar 6. (a) Kurva tegangan pengisian-peluwaan (*charge-discharge*) sel baterai sekunder $Ag/RbAg_4I_5/RbI_3$ terhadap waktu, dengan arus peluwaan tetap sebesar 10 mA. (b) kondisi variasi arus peluwaan terhadap waktu

Pada kurva gambar 5 harga t_i dapat langsung diestimasi, yaitu masing-masing 25 menit untuk $I_{\text{charge}} = 279$ mA; 9,8 menit (275 mA) dan 14 menit (160 mA). Dengan demikian diperoleh kapasitas peluwan (*discharge capacity*) masing-masing 37- 45 - dan 116 μAh . Densitas enersi didefinisikan sebagai panjang plateau waktu pada kurva voltase peluwan (gambar 5) yang paling stabil dikalikan dengan arus tetap dikalikan dengan besar voltase pada plateau dibagi dengan berat baterai. Kurva yang paling stabil terjadi pada arus tetap I_{ch} 275 mA, dengan estimasi panjang plateau sekitar 40', berat sel sekitar 1,0 gram dan voltase rata-rata pada sejajar plateau 520 mV, diperoleh harga 51 $\mu\text{W-hr/gr}$.

Pada gambar 6 disajikan kurva pengisian-peluwan sel baterai terhadap waktu untuk satu siklus, dengan arus peluwan tetap sebesar 10 μA .

Potensial dekomposisi

Pada sel baterai sekunder (-)Ag/RbAg₄I₅/ RbI₃(+) dialirkan arus yang berbeda pada beban (load) tetap, dengan tegangan sel dapat diukur. Pada gambar 7, disajikan variasi arus terhadap tegangan, dari perubahan kemiringan (*slope*) maka tegangan dekomposisi dapat diperkirakan sebesar 0,64 V. Namun bila diasumsikan bahwa arus yang sangat rendah tidak menyebabkan reaksi elektrokimia, maka tegangan dekomposisi bisa lebih besar lagi, yaitu sekitar 1,0 -1,25 V. Rapat arus maksimal yang dapat ditanggung oleh batterai dan tetap berfungsi dengan baik ialah $0,279 \text{ mA}/\pi r^2 = 279 \mu\text{A}/(\pi)(0,65)^2 \cong 230 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dalam hal ini 0,279 mA ialah arus tetap I_{ch} maksimal pada percobaan ini (gambar 5), dan jari-jari sel baterai 0,65 mm. Hasil-hasil yang telah ditabulasikan pada tabel 1, nampak memuaskan bila dibandingkan dengan hasil yang ada di literatur . Sebagai



Gambar 7. Arus terhadap tegangan untuk sel baterai sekunder

contoh, baterai termal berbasis sulfat Li_2SO_4 , memiliki karakteristik *operating time* 15 menit, kapasitas peluwan 14,66 mA-hr dan densitas enersi 29,30 $\mu\text{W-hr/gr}$, pada kondisi berat sel 0,773 gr, arus peluwan tetap 80 mA dan densitas arus maksimal 678,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [8]. Walaupun demikian perlu diingatkan bahwa data ini absah untuk jangka waktu pemakaian yang relatif singkat (orde beberapa jam), sedangkan unjuk kerja sistim pada jangka waktu yang lebih lama lagi (orde bulanan atau tahunan) masih harus dibuktikan pada waktu mendatang, dan hal ini menjadi tugas penelitian ini dimasa depan.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil-hasil penelitian diatas dapat disimpulkan bahwa penelitian telah mampu menghasilkan sistim baterai sekunder dengan konfigurasi sel Ag/RbAg₄I₅/ RbI₃ yang mampu berfungsi dengan baik sebagai baterai sekunder. Kesimpulan ini diambil dengan membandingkan parameter unjuk kerja yang diperoleh dengan parameter unjuk kerja baterai termal berbasis sulfat. Diperoleh parameter unjukkerja sel baterai, yaitu kapasitas peluwan (*discharge capacity*) sekitar 37-, 45 - dan 116 μAh pada seratus siklus pertama. Karakteristik peluwan sel memiliki pola yang tidak berubah setelah lima ratus kali pengisian (siklus); namun pada siklus yang semakin banyak, drop tegangan akan semakin cepat. Secara kualitatif, ada korelasi antara arus pengisian tetap (I_c) dengan lebar plateau atau waktu operasi sel stabil, hal ini masih harus ditindak lanjuti lagi dengan analisis kuantitatif di masa mendatang. Hasil pengamatan juga menunjukkan bahwa sel masih dapat berfungsi dengan baik pada rapat arus hingga 230 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kepada Prof. DR. Marsongkohadi, anggota *peer-group* panel ilmu bahan dan anggota senior Dewan Riset Nasional (DRN) diucapkan banyak terimakasih untuk konsultasinya. Kepada Dewan Riset Nasional (DRN) diucapkan banyak terima kasih untuk pembiayaan penelitian ini melalui jalur RUT V.

DAFTAR ACUAN

- [1]. CHANDRA S. dan A. Laskar (eds), 'Superionic Solids and Solid Electrolytes', Academic Press, New York, 1990
- [2]. WIEDERSICH H., and W. V. Johnston, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, (1969), 475-482
- [3]. SARMA RVGK dan RADHAKRISHNA S., 'Materials for Solid State Batteries', World Scientific Publ., Singapore, 1988

- [4]. I. J. GROCE: U.S. Patent No. 3503810 (1970)
- [5]. OLDHAM K.B. and B.B. OWENS, *Electrochim. Acta*, **22**,(1977), 677
- [6]. EFFENDI N, JAHJA AK, PURNAMA S. '*Penelitian sinar-X Konduktor Superionik RbAg₄I₃* ', Prosiding Seminar Nasional Fisika Terapan dan Lingkungan 1997 editor: Dwi Bayuwati *et al.*, Serpong, 8 Desember 1997: 127
- [7]. RADHAKRISHNA and K.V.S. BADARINATH K.V.S, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, (1984), 867
- [8]. SINGH, K., S.S. BHOGA and V.K. DESHPANDE, "*Proc. Int. Sem. Solid State Ionic Devices*", eds. Chowdari BVR and S. Radakrishna, World Scientific Publ., Singapore, 1988, pp. 411