PENDAURAN DAN DIFUSI ION PADA SEL KOMPOSIT SUPERIONIK BERBASIS Cu

N. Effendi, S. Purnama, A. K. Jahja
Puslitbang Iptek Bahan, Badan Tenaga Nuklir Nasional,
PPTA Serpong, Tanggerang 15314

ABSTRAK

PENDAURAN DAN DIFUSI ION PADA SEL KOMPOSIT SUPERIONIK BERBASIS Cu. Telah dilakukan penelitian karakteristik pendauran (*cycling*) terhadap sel baterai untuk konfigurasi Cu/$Rb_4Cu_{16}I_{7,2}Cl_{12,8}$/$Cu_2Se$ dengan Cu sebagai anoda dan Cu_2Se sebagai katoda dari model baterai dari serbuk terkompaksi. Pengukuran karakteristik dilakukan dengan metode muatan potensiostatik yang dibatasi arus. Hasil pengukuran karakteristik kapasitas dan utilisasi pengosongan (*discharge*) muatan sistim sel baterai pada suasana tekanan atmosfir biasa dan temperatur ruang menunjukkan bahwa sel mampu berfungsi sebagai baterai sekunder pada rapat arus rendah sebesar 15 $\mu A/cm^2$ dengan kapasitas utilisasi 25% dan konstan sampai dengan siklus diatas 100. Disimpulkan bahwa sel dalam konfigurasi ini dapat berfungsi secara normal dengan batasan waktu penggunaan yang singkat atau dibawah 24 jam. Diamati bahwa untuk laju pendauran yang tidak terlalu besar (6 $\mu A/cm^2$), katoda Cu_2Se mampu bertahan dan mampu menyaingi katoda *chevrel*. Percobaan uji unjuk kerja sel untuk jangka waktu relatif panjang (bulanan atau tahunan) masih akan dilakukan.Diamati koefisien difusi ion Cu^+ adalah sebesar $D_c = 2,7 \times 10^{-9}$ cm^2/s, harga ini sesuai dengan harga yang disajikan literatur, sehingga disimpulkan bahwa pergantian katoda *chevrel* dengan katoda Cu_2Se tidak mempengaruhi unjuk kerja sel.

Kata kunci : Pendauran, difusi ion, komposit, superionik berbasis Cu

ABSTRACT

RECYCLING AND ION DIFFUSION IN Cu-BASED SUPERIONIC COMPOSITE CELL. The measurement of the cycling characteristics of a new type of electrolyte material utilized in secondary battery cells ('rechargeable'), with the configuration of Cu/$Rb_4Cu_{16}I_{7.2}Cl_{12.8}$/$Cu_2Se$ was carried out. Here, Cu is the anoda and Cu_2Se is the cathode of the battery model. It was found that the compacted powder composite cell is able to function as a secondary battery at a relatively low discharge current-density 15 $\mu A/cm^2$, with constant utilizing capacity of 25% for more than a hundred cycles. It could be concluded that composite cell in this configuration is able to function normally in a short-term application (less than 24 hours). Another observation is that for slow cycling speed (6 $\mu A/cm^2$), the Cu_2Se is able to function well and compete with the chevrel cathode. The magnitude of the diffusion constant $D_c = 2.7 \times 10^{-9}$ cm^2/s compares well with accepted literature values, indicating that the diffusion of Cu^+ ions in the cell is not affected by the choice of the cathode.

Key words : Cycling, ion diffusion, composite, Cu-based superionic

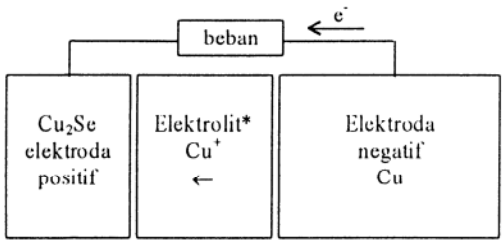
PENDAHULUAN

Sejumlah aplikasi pada bahan konduktor ion cepat telah dikembangkan sebagai konsekuensi hasil penelitian yang telah dicapai untuk bahan konduktor ion cepat. Walaupun variasi piranti yang besar belum dapat diwujudkan dalam produksi massal, namun demikian peranan ekonomis bahan ini telah tumbuh semakin pesat. Penyimpanan energi merupakan suatu prospek aplikasi utama tersendiri bagi konduktor ion cepat. Pendayagunaan piranti berbasis konduktor ion cepat dalam transportasi merupakan suatu kemajuan yang penting, sebab kendaraan listrik akan menggunakan sumber energi tidak-polusi yang berdasarkan listrik sebagai ganti dari bahan bakar cair.

Dalam proses merancang suatu sel padatan dan kemudian interpretasi hasil eksperimen dan karakterisasi unjuk kerja sel komposit padatan, dibutuhkan pengetahuan yang rinci mengenai proses-proses yang merupakan faktor-faktor yang membatasi unjuk kerja sel, sehingga dapat dipastikan bahwa eksperimen mengandung informasi tentang sifat fisis sel yang ingin diketahui [1]. Proses-proses tersebut antara lain mencakup perpindahan ion dalam katoda, transfer ion pada antarmuka anoda/elektroda, perpindahan ion dalam elektrolit pemisah (seandainya menggunakan elektrolit pemisah), perpindahan pada antarmuka elektrolit/katoda dan difusi ion dalam elektrolit. Seluruh proses yang disebut diatas dapat mempengaruhi unjuk kerja sel. Karena untuk masing-masing proses diatas dibutuhkan pengukuran tersendiri dan analisa khusus yang berdiri sendiri dan cukup panjang, maka tulisan ini akan

Vol. 1 No. 3, Juni 2000, hal : 11 -14
ISSN : 1411-1098

memibatasi mengenai difusi ion, terutama pengukuran koefisien difusi ion pada elektrolit, karena secara aparatif percobaan ini yang paling mungkin dilakukan di laboratorium konduktor superionik P3IB-BATAN. Penelitian aspek difusi ion merupakan suatu hal yang sangat penting, sebab dapat memberikan gambaran mengenai kelancaran proses transportasi ion dalam elektrode dan elektrolit sel. Pengukuran dan analisis proses-proses yang lain akan disajikan secara terpisah pada tulisan lain. Pada Gambar 1 secara skematis ditunjukkan skema proses pengosongan sebuah sel padatan.



Elektrolit*: $Rb_4Cu_{16}I_{7,2}Cl_{12,8}$

Gambar 1. Skematis konstruksi baterai padatan. Tembaga sebagai anoda, dan tembaga di selenium sebagai katoda pada saat pengosongan.

Karena kontribusi konduksi elektronik unsur Cu yang cukup tinggi, maka gerakan ion pada sistim menjadi faktor pembatas (*limiting factor*). Sel baterai sekunder berbasis lapisan tipis $Rb_4Cu_{16}I_{7,2}Cl_{12,8}$ telah dilaporkan karakteristiknya oleh kelompok penelitian sebelumnya [2]. Namun pada laporan tersebut hanya menyinggung sedikit mengenai output voltase dan rapat arus, belum membahas karakteristik pendauran ulang dan aspek difusi ion Cu. Voltase yang dihasilkan sel komposit setelah diberikan denyut pulsa dengan selang waktu tertentu, berbanding lurus dengan akar-waktu. Kemiringan (*slope*) garis linier *m* yang diperoleh berbanding terbalik dengan koefisien difusi D_c, melalui hubungan $D_c = \sigma/m$,σ ialah konduktivitas ion pada elektrolit yang dapat langsung diukur pada percobaan ini, sehingga koefisien difusi ion D_c dapat dihitung. Dengan asumsi tambahan bahwa difusi bersifat semi-infinit. Pada laporan ini disajikan karakterisasi pendauran ulang (*recycling*) dan difusi ion sel baterai padatan sekunder *rechargeable* (dapat diisi ulang) berbasiskan elektrolit *bulk* $Rb_4Cu_{16}I_{7,2}Cl_{12,8}$, dalam konfigurasi katoda/elektrolit/anoda menggunakan anoda Cu dan katoda Cu_2Se, titik berat laporan diletakkan pada data pendauran dan koefisien difusi kimia.

TATA KERJA

Preparasi Cuplikan Elektrolit

Elektrolit $Rb_4Cu_{16}I_{7+x}Cl_{13-x}$ disintesis dengan metode reaksi padatan. Bahan-bahan RbCl , CuI dan CuCl, dengan perbandingan jumlah berat 1:2,758:1,8414 yang ditentukan sebelumnya dicampurkan bersama dalam satu wadah, lalu diaduk, kemudian digerus dan dipres menjadi pelet. Dilakukan pemanasan pada temperatur 120 °C selama 24 jam dalam tabung pyrex lalu *di-quench* dengan air. Perincian preparasi cuplikan dan karakterisasi struktur telah dilaporkan pada laporan lain [3]. Penghalusan Rietveld terhadap intensitas difraksi sinar-X, menunjukkan bahwa stoikiometri x cuplikan berkisar pada 0.2, sehingga diperoleh senyawa non-stoikiometrik $Rb_4Cu_{16}I_{7,2}Cl_{12,8}$ [3].

Preparasi Katoda Cu_2Se dan $Cu_{1,75}Se$

Katoda Cu_2Se dan $Cu_{1,75}Se$ dipreparasi dengan metode metalurgi serbuk dengan reaksi $Cu + Se \rightarrow Cu_2Se$ dengan perbandingan molar 1:0,71 untuk $Cu_{1,75}Se$ dan 1:0,5 untuk Cu_2Se. Kedua bahan digerus dalam mortar sampai halus. Kemudian dilakukan pencampuran secara basah dan kering , diaduk dengan pengaduk atau *stirrer* lalu dikeringkan. Setelah dipres menjadi pelet, disinter dalam petri disk, dipanaskan hingga temperatur 100 °C selama 4 jam.

Sel Baterai Sekunder

Pada konstruksi sel khusus baterai sekunder tipe anoda/elektrolit/katoda sebagai bahan anoda digunakan tembaga (Cu) , sebab pembawa muatan pada elektrolit ialah ion Cu^+. Preparasi bahan katoda Cu_2Se dan $Cu_{1,75}Se$ telah dilakukan seperti pada paragraf sebelumnya. Ketiga komponen ini kemudian dipres bersama dalam bentuk pelet, lalu dibungkus dalam sebuah silinder pyrex. Cuplikan serbuk yang digunakan pada pengukuran konduktivitas dipres pada tekanan 700 kg cm^{-2} menjadi pelet-pelet silindris; data geometris cuplikan ialah sebagai berikut ini, panjang 1,70 mm dan garis tengahnya sekitar 13,0 mm. Pada kedua permukaan pelet cuplikan dioleskan cat perak pengkonduksi untuk menciptakan kontak listrik yang baik. Pada saat pemanasan, terjadi pemuaian panjang, sehingga supaya kontak tetap baik, digunakan per untuk menekan sel supaya tetap kontak. Ukuran katoda dan anoda rata-rata berdiameter 20 mm, dengan tebal 5,0 mm.

Pengukuran Proses Sikling dan Koefisien Difusi Sel Komposit

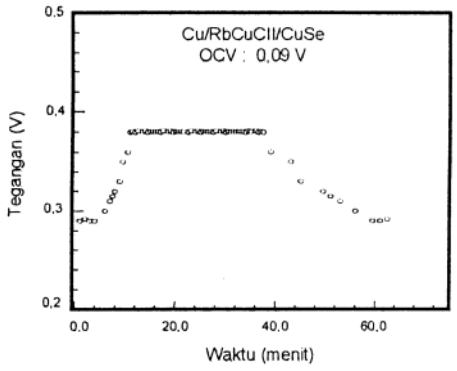
Pengukuran proses sikling dilakukan dengan metode muatan potensiostatik yang dibatasi arus. Pada metode ini digunakan muatan potensiostatik dengan cara memberikan denyut pulsa arus yang konstan, tapi arus masuk sengaja dijaga agar tetap dibawah suatu harga maksimum tertentu, untuk menghindari masalah pembentukan dendrit bila kerapatan arus terlalu besar. Selain itu kerapatan arus yang sangat kecil (~ 50 mV) pada percobaan ini disengaja untuk menghindari masalah yang ditimbulkan oleh koefisien difusi variabel, dan terjadinya pembentukan fasa-fasa baru [4]. Kehilangan

kapasitas pada akhir pengisian muatan jauh berkurang untuk waktu pengisian muatan dan arus muatan galvanostatik yang sama. Sebagai peralatan digunakan suatu unit pendauran yang dapat dikontrol. Unit ini dapat digunakan untuk sembarang pola kombinasi galvanostatik/potensiostatik pengisian/pengosongan, sedangkan bagian elektrostatiknya dapat dihentikan pada waktu, muatan dan fraksi arus tertentu. Arus pengisian ditetapkan 8 μA dan arus pengosongan ditetapkan 20 μA dan batas atas voltase potensiostatik ditetapkan pada 0,5 V.

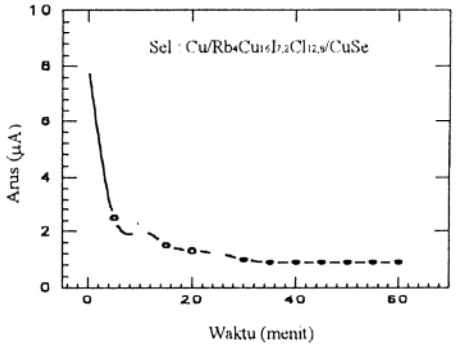
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Pendauran (*recycling*) Sel

Pada Gambar 2 dan Gambar 3 disajikan voltase dan arus yang terukur pada pengisian potensiostatik yang dibatasi arus sel komposit padatan. Karena reaksi cepat relatif jarang terjadi pada padatan, maka sel-sel padatan relatif jarang menunjukkan fenomena mekanisme overcharge. Pengisian potensiostatik juga menjamin bahwa tidak ada titik pada elektrode yang melampaui potensial yang telah ditentukan, hal ini membatasi kemungkinan terjadinya reaksi reaksi yang mengakibatkan dekomposisi baik pada katoda maupun



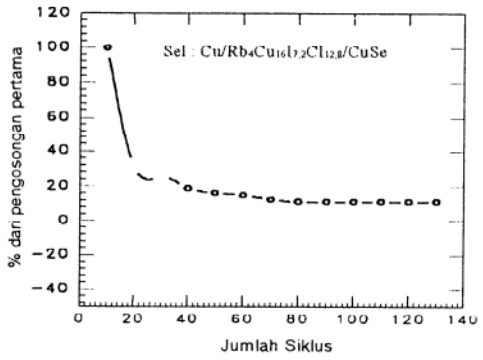
Gambar 2. Voltase pada pengisian potensiostatik yang dibatasi arus.



Gambar 3. Arus pada pengisian potensiostatik yang terbatas.

bahan elektrolit.

Pada Gambar 4 disajikan perilaku pendauran elektrode komposit, kapasitas pengosongan mengalami penurunan sampai dengan siklus ke dua puluh, kemudian mencapai harga konstan sekitar ~ 25% sampai dengan siklus diatas siklus ke-100. Ternyata untuk laju pendauran yang memang tidak terlalu besar (6 μA/cm²), katoda Cu_2Se mampu bertahan dan mampu menyaingi katoda chevrel. Gejala fisis pada Gambar 4, yaitu penurunan kapasitas sel baterai sehingga menjadi konstan mulai siklus ke 20, secara kualitatif dapat dijelaskan melalui mekanisme penurunan kapasitas sel. Mekanisme terdiri dari dua jenis, yaitu pertama yang diakibatkan oleh kenaikan beda potensial sesaat (*instantaneous voltage drop*) dan kedua, akibat penurunan perpindahan ion efektif pada



Gambar 4. Perubahan kapasitas pengosongan elektrode komposit terhadap pendauran (*sikling*). Rentang pengosongan 15 μA/cm² dengan denyut pulsa setiap 0,5 menit; Rentang pengisian 6 μA/cm² dengan denyut pulsa yang sama.

elektrode komposit.

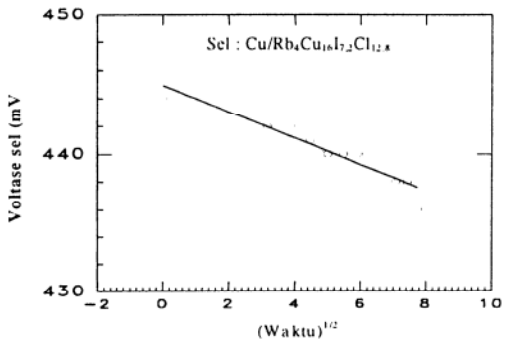
Penyebab utama kenaikan beda potensial sesaat ialah kemungkinan terjadinya proses kimiawi pada sel yang diinduksi oleh medan listrik eksternal (pada saat pengisian muatan pada sel) yang cenderung mengakibatkan terkikis habisnya atau terbuangnya bahan aktif katoda Cu_2Se, sedemikian sehingga banyak partikel ion yang terisolasi pada sel, sehingga tidak berperan dalam proses konduksi listrik. Alternatif penjelasan lainnya ialah bahwa bahan aktif katoda Cu_2Se masih lengkap, namun lintasan untuk perpindahan ion-ion dan elektron-elektron menjadi makin terbatas dan makin tidak efisien disebabkan ekspansi dan kontraksi sel komposit pada waktu pengisian dan pengosongan. Hal tersebut diatas masih harus diverifikasi secara eksperimental agar dapat dijelaskan tidak hanya secara kualitatif tetapi juga secara kuantitatif, namun karena keterbatasan peralatan yang ada di laboratorium konduktor superionik P3IB-BATAN belum bisa dilakukan.

Pengukuran Koefisien Difusi

Pada Gambar 5 disajikan variasi voltase terhadap akar waktu sel baterai sekunder $Rb_4Cu_{16}I_{7,2}Cl_{12,8}$ untuk tegangan rangkaian terbuka (OCV) 90 mV. Pengukuran dilakukan dengan pulsa galvanostatik setiap 0,5 menit. Sudut kemiringan (*slope*) garis regressi berbanding terbalik terhadap koefisien difusi kimia efektif D_c, dan

Vol. 1 No. 3, Juni 2000, hal : 11 -14
ISSN : 1411-1098

ekstrapolasi perpotongan garis regresi dengan ordinat memberikan resistivitas gabungan, yaitu resistivitas elektronik, resistivitas ionik dari separator elektrolit dan resistivitas yang berasal dari transfer muatan. Sudut kemiringan (*slope*) garis regresi m pada Gambar 5 ialah $0{,}125 \times 10^{-3}$ V/s$^{1/2}$ dengan kontribusi resistensi total sekitar 0,444 V. Dengan asumsi rapat arus 15 mA/cm^2, konduktivitas ion s dapat dihitung, yaitu $17{,}2 \times 10^{-6}$ W^{-1}cm^{-1}, dan dengan menggunakan hubungan $D_c = s/m$, diperoleh koefisien difusi ion Cu$^+$ $D_c = 2{,}7 \times 10^{-9}$ cm^2/s, harga ini sesuai dengan harga literatur D_c bahan-bahan elektrolit superionik yang berkisar antara $\sim (10^{-9} - 10^{-8})$ cm^2/s [5].



Gambar 5. Variasi voltase sebagai fungsi akar waktu sel baterai sekunder $Rb_4Cu_{16}I_{7.2}Cl_{12.8}$ untuk tegangan rangkaian terbuka (OCV) 90 mV.

Dapat disimpulkan bahwa penggunaan katoda Cu_2Se sebagai pengganti katoda chevrel pada percobaan ini tidak menjadi hambatan bagi difusi ion Cu^+ pada elektrolit. Sejauh ini efek atau pengaruh kelembaban terhadap karakteristik unjuk kerja sel belum diamati, namun hal ini sesuai dengan sifat tembaga yang relatif bebas dari pengaruh buruk lingkungan. Namun voltase induksi rendah (OCV 90 mV) dan periode induksi yang relatif lama, masih merupakan masalah yang masih harus diatasi, mungkin dengan menggantikan katoda Cu_2Se dengan katoda interkalasi TiS_2, yang lebih bermanfaat bagi sistim isi-ulang [6]. Perlu diperhatikan efek sifat kimiawi kation Cu^+ yang diakibatkan oleh pengaruh variasi medan listrik eksternal menyebabkan kecenderungan ion-ion tembaga untuk terurai menjadi logam tembaga dan ion-ion kuprik, sehingga terjadi konduksi elektron yang signifikan sehingga dikhawatirkan mengganggu proses pengosongan sel baterai.

KESIMPULAN

Konfigurasi sel $Cu/Rb_4Cu_{16}I_{7.2}Cl_{12.8}/Cu_2Se$ dapat beroperasi sebagai baterai sekunder dengan kapasitas peluwahan (*discharge capacity*) untuk pengosongan muatan yang relatif rendah 15 mA/cm^2 , dengan kapasitas konstan 25% dan relatif stabil sampai jumlah siklus diatas 100, pada penggunaan khusus dalam jangka waktu relatif singkat (dibawah 24 jam). Unjuk kerja katoda Cu_2Se yang lebih murah dan lebih mudah diperoleh dibandingkan katoda konvensional *chevrel*, ternyata mampu menyaingi katoda *chevrel*. Namun demikian perlu dipikirkan penggantian katoda Cu_2Se dengan katoda interkalasi TiS_2 untuk menghindari *breakdown* sel. Harga koefisien difusi ion Cu $^+$ sebesar $2{,}7 \times 10^{-9}$ cm^2/s ternyata sesuai dengan kisaran harga yang diprediksi literatur, sehingga pergantian katoda *chevrel* dengan katoda Cu_2Se pada konfigurasi sel sedikitnya tidak menggangu proses difusi ion Cu^+.

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 terimakasih untuk pembiayaan penelitian ini melalui jalur RUT V.

DAFTAR ACUAN

[1]. S. SKAARUP, ÂMaterials for Solid State BatteriesÂ, Chowdari BVR Radhakrishna S. Edition., World Scientific Publ., Singapore, (1988) p.35.

[2]. T. TAKAHASHI, O. YAMAMOTO, S. YAMADA and S. HAYASHI, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 1654. ; R. KANNO, K. OHNO,Y. KAWAMOTO, Y. TAKEDA, O. YAMAMOTO, T. KAMIYAMA, H. ASANO, F. IZUMI AND S. KONDO, *J. Solid State Chem.* **102** (1993) 79.

[3]. A. K. JAHJA, N. EFFENDI, and S. PURNAMA, Prosiding Seminar Nasional Fisika Terapan dan Lingkungan 1997, Serpong , 8 Desember 1997, 127

[4]. B.B. OWENS, J.E. OXLEY and A.F. SAMMELLS, Solid Electrolytes, ed. S. Geller, Springer Verlag, Berlin, (1977) p. 67-103.

[5]. S. ATLUNG, B. ZACHAU-CHRISTIANSEN, K. WEST and T. JACOBSEN, *J. Electrochem. Soc.* **131**, (1984) 1200.

[6]. R. KANNO, K., Y. TAKEDA, Y. ODA, H. IKEDA, O. YAMAMOTO, *Solid State Ionics* **18-19** (1986) 1068.