

Redox Flow Battery Sebagai Perangkat Penyimpanan Energi

Septiani Silitonga^{1,*}, Ricky Therisno², Richard A.M Napitupulu³, Charles SP Manurung³, Parulian Siagian³, Yong-Song Chen⁴

¹Student of Mechanical Engineering Department, Universitas HKBP Nommensen

²Student of Mechanical Engineering Department, Universitas Katolik Atmajaya, Jakarta

³Mechanical Engineering Department, Universitas HKBP Nommensen
Jln. Sutomo No. 4a, Medan 20234-Indonesia

⁴Mechanical Engineering Department, National Chung Cheng University,
Cha-Yi 621, Taiwan, R.O.C

*septianimaranatha98@gmail.com

Abstract

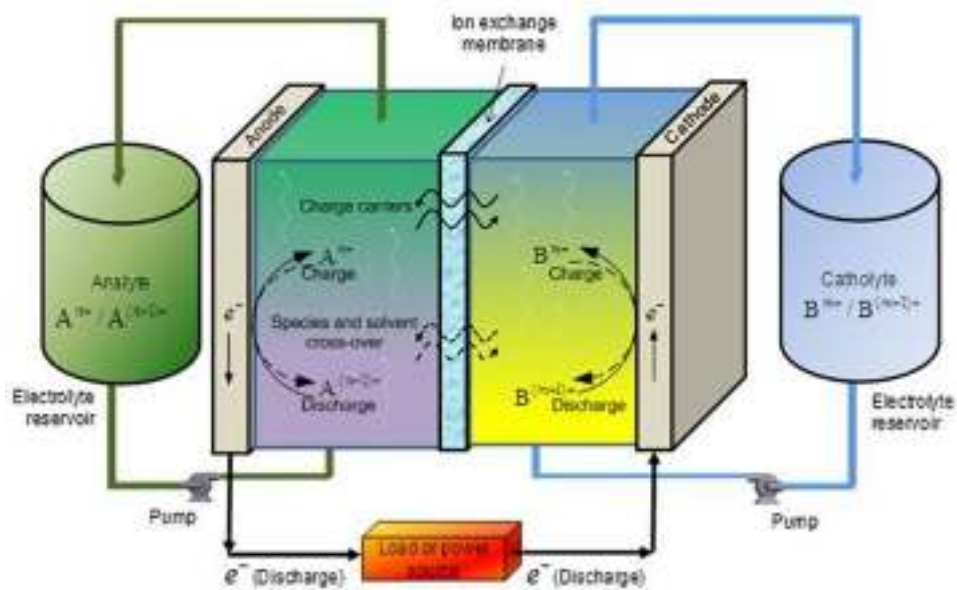
Energy storage such as vanadium redox flow batteries (VRFB) has increased to store renewable energy resources in the last decade. However, the unbalanced crossover level of vanadium is often a major constraint which has a significant impact on battery capacity and life cycle in long-term operation. Performing an asymmetric electrolyte volume is one of many ways to solve this problem. The different volumes on the positive and negative sides were analyzed to see their effect in suppressing the decrease in VRFB capacity. With the result of the optimal electrolyte excess ratio, long-term cycle performance was carried out to investigate the reduction in capacity of VRFBs.

Keywords : Redox Flow Battery, Energy, Storage Device

1. PENDAHULUAN

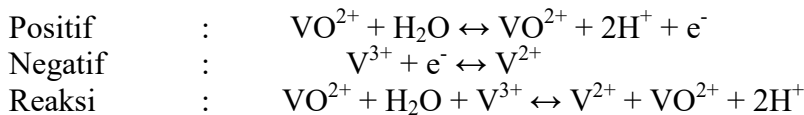
Saat ini, pengembangan metode baru untuk menghasilkan energi bersih sangat dibutuhkan seiring dengan meningkatnya pencemaran lingkungan [1]. Karena itu, energi terbarukan seperti photovoltaic dan turbin angin menjadi perhatian utama saat ini. Namun, perbedaan dalam keluaran daya, penurunan kualitas daya, dan ketidakmampuan (misalnya, sinar matahari di malam hari dan bukan angin konstan untuk turbin angin) menjadi salah satu masalah yang dihadapi penyimpanan energi. Salah satu teknologi yang paling menjanjikan untuk penyimpanan energi skala besar adalah baterai aliran redoks vanadium (VRFB) [2]. Karena memiliki banyak keuntungan, seperti perawatan yang sangat rendah, siklus dalam, tidak mudah terbakar, dan dapat dipulihkan secara instan.

Tidak seperti baterai lainnya, VRFB menyimpan energi listrik melalui reaksi redoks [3]. Baterai aliran redoks vanadium sangat bergantung pada sifat-sifat komponen sel. Terutama, VRFB terdiri dari dua tangki untuk penyimpanan larutan elektrolit dan tumpukan sel. Tumpukan terdiri dari elektroda, membran, pelat bipolar, dan pengumpul arus. Material membran dan elektroda merupakan komponen utama yang mempengaruhi efisiensi dan siklus hidup VRFB [4]. Membran memisahkan setengah sel positif dan setengah sel negatif untuk mencegah pencampuran silang elektrolit. Kapasitas VRFB ditentukan oleh konsentrasi dan volume elektrolit, sehingga dapat ditingkatkan hanya dengan menambahkan lebih banyak elektrolit ke dalam tangki [5].



Gambar 1. Skema baterai aliran redoks vanadium

Gambar 1 menggambarkan struktur baterai aliran vanadium. Elektrolit mengandung ion vanadium dalam larutan asam sulfat dan disimpan di tangki eksternal dan diedarkan melalui sel menggunakan pompa. Saat sel diisi, VO^{2+} (V^{4+}) di sisi positif teroksidasi menjadi VO^{3+} (V^{5+}) sedangkan V^{3+} di sisi negatif direduksi menjadi V^{2+} . Reaksi dalam sel akan berbalik saat proses pemakaian.



Namun, banyak tantangan kinerja VFB yang harus dihadapi peneliti. Salah satu masalah utama adalah perembesan ion vanadium yang tidak terduga melalui membran, yang dikenal sebagai persilangan ion vanadium yang disebabkan oleh gradien konsentrasi antara setengah sel [6]. Masalah ini dapat menyebabkan ketidakseimbangan elektrolit di kedua sel dan dapat menyebabkan penurunan kapasitas selama siklus baterai [7]. Untuk mengatasi masalah ini, beberapa metode telah diterapkan. Kumbur dan rekan kerjanya [8] menunjukkan bahwa penerapan strategi operasi arus asimetris dapat menekan peluruhan kapasitas karena pengurangan transpor konvektif bersih ion vanadium melintasi membran. Whitehead dan Harrer belajar untuk menambahkan beberapa gas H_2 yang berevolusi dari reaksi samping pada elektroda negatif untuk bereaksi dengan elektrolit bermuatan positif [9]. Wang et al. [10] mencoba melihat stabilitas elektrolit vanadium dengan konsentrasi vanadium dan konsentrasi asam sulfat yang berbeda.

Pada percobaan ini elektrolit volume asimetris pada volume positif dan negatif diperkenalkan untuk melihat pengaruh ketidakseimbangan elektrolit pada VRFBs. Pertama, VFB dijalankan dengan densitas arus yang berbeda untuk mengetahui rapat arus maksimum mana yang dapat ditangani oleh VFB. Kemudian menggunakan rapat arus optimal, hubungan antara peluruhan kapasitas dan ketidakseimbangan elektrolit diselidiki. Menggunakan analisis hasil, volume elektrolit terbaik dijalankan pada siklus panjang dibandingkan dengan volume elektrolit simetris.

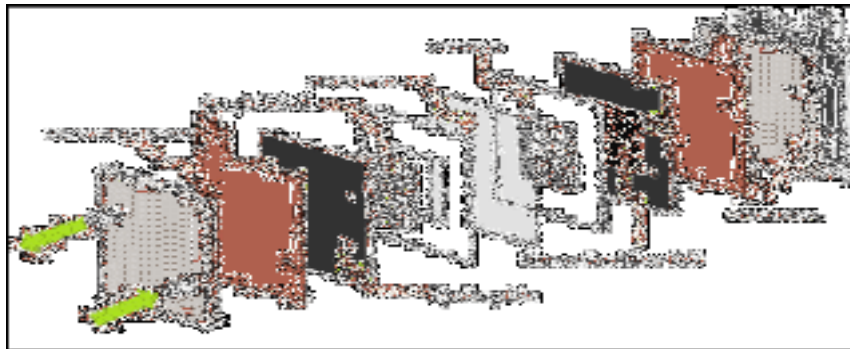
2. METODE PENELITIAN

2.1 Parameter Aliran Vanadium Battery

Sebuah sel dengan luas aktif 10 cm^2 ($4 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$) di kedua sisi digunakan dalam penelitian ini. Sel terdiri dari elektrolit, elektroda, pelat bipolar, membran, pompa, dan tangki. Elektrolit tersebut mengandung 1.684 M vanadium dalam 4.397 M H_2SO_4 dimana tingkat oksidasi rata-rata vanadium adalah $+3.5$. Karbon felt (grup Cetech, GF005) digunakan sebagai elektroda. Membran Nafion (N212, Chemours TM) digunakan untuk memisahkan dua sisi sel. Laju aliran dijaga konstan pada 2 L/jam yang dikendalikan oleh pompa peristaltik (DG 600N). Uji Baterai PFX 2021S digunakan untuk evaluasi kinerja sel. Uji sel dilakukan dalam tegangan dalam kisaran $0,71 \text{ V}$ hingga $1,69 \text{ V}$ di bawah rapat arus konstan ($60 \text{ mA} / \text{cm}^2$).

2.2. Persiapan Baterai Aliran Vanadium

Pertama-tama, setiap potongan grafit direndam dalam $95 - 98\%$ asam sulfat (H_2SO_4) pada suhu 80°C selama 12 jam dan dibilas dengan air deionisasi. Setelah sel dirakit, elektrolit $\text{V}^{3.5+}$ dituang ke dalam tangki anolit dan katolit. Volume elektrolit pada kedua tangki divariasikan dari 50 mL hingga 60 mL . Nitrogen dimasukkan ke dalam tangki untuk mencegah oksidasi V^{2+} saat baterai sedang berjalan. Sel VRFB perlu diisi terlebih dahulu untuk mendapatkan V^{3+} di anoda dan V^{4+} di katolit.

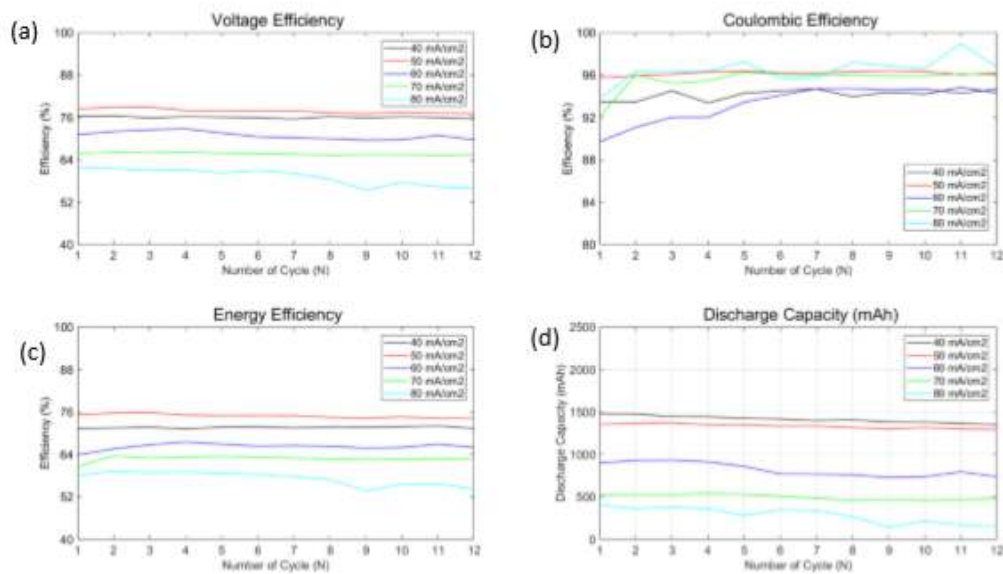


Gambar 2. Tampilan rangkaian RFB

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Karakteristik sel

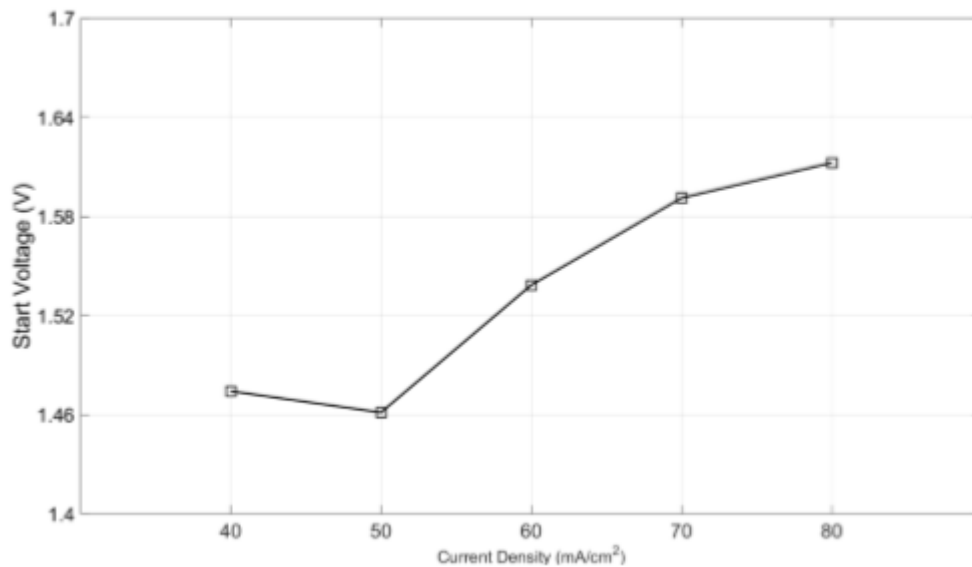
Pada bagian ini, sel yang sedang berjalan di bawah kepadatan arus yang berbeda dianalisis dan dibandingkan satu sama lain. Gambar 1 menunjukkan variasi hasil efisiensi tegangan (VE), efisiensi coulomb (CE), efisiensi energi (EE), dan kapasitas luahan (DC) sebesar $40, 50, 60, 70, \text{ dan } 80 \text{ mA/cm}^2$.



Gambar 3. Kinerja sel VRFB dengan kerapatan arus yang berbeda: (a) VE, (b) CE, (c) EE dan (d) kapasitas pelepasan.

Seperti terlihat pada gambar 3, efisiensi tegangan dan energi cenderung stabil dibandingkan dengan efisiensi coulomb. Efisiensi tegangan dan efisiensi energi tertinggi dicapai ketika VRFB beroperasi pada 50 mA/cm² daripada kerapatan arus lainnya setelah 12 siklus berjalan. Efisiensi tegangan dan efisiensi energi mempertahankan nilai yang hampir sama, yaitu masing-masing hampir 78% dan 75%. Hasil ini menunjukkan bahwa efisiensi tegangan dan energi pada 40 mA/cm² lebih baik 16% dan 17% masing-masing dari pada 80 mA/cm². Semua efisiensi coulombik tampak sama pada kisaran 90 - 95% siklus ke-12 dengan densitas arus yang berbeda yang menandakan Nafion 212 seragam dan stabil. Membandingkan efisiensi pada kerapatan arus yang berbeda, nilai efisiensi tegangan dan energi menurun dengan meningkatnya kerapatan arus, sebagai akibat dari waktu *charge-discharge* yang lebih pendek. Ini bisa terjadi karena IRdrop yang besar selama kapasitas *charge*. Namun, nilai efisiensi coulomb meningkat dengan bertambahnya rapat arus. Hal tersebut dapat dikaitkan dengan semakin tinggi rapat arus akan membuat laju reaksi *charge - discharge* lebih cepat.

Kapasitas debit dalam gambar 3d juga memiliki kecenderungan yang sama dengan tegangan dan efisiensi energi. 40 mA/cm² memiliki kapasitas discharge tertinggi yaitu 1480,1 mAh pada siklus pertama. pada 80 mA/cm², kapasitas debit menurun tajam menjadi 409,6 mAh, yang mana 72,4% lebih rendah dari 40 mA/cm². Peristiwa ini disebabkan oleh hal yang sama seperti efisiensi tegangan dan energi yaitu semakin singkatnya waktu *charge-discharge* sel. Hasil di atas menunjukkan bahwa peningkatan rapat arus dapat menyebabkan penurunan kapasitas buangan.



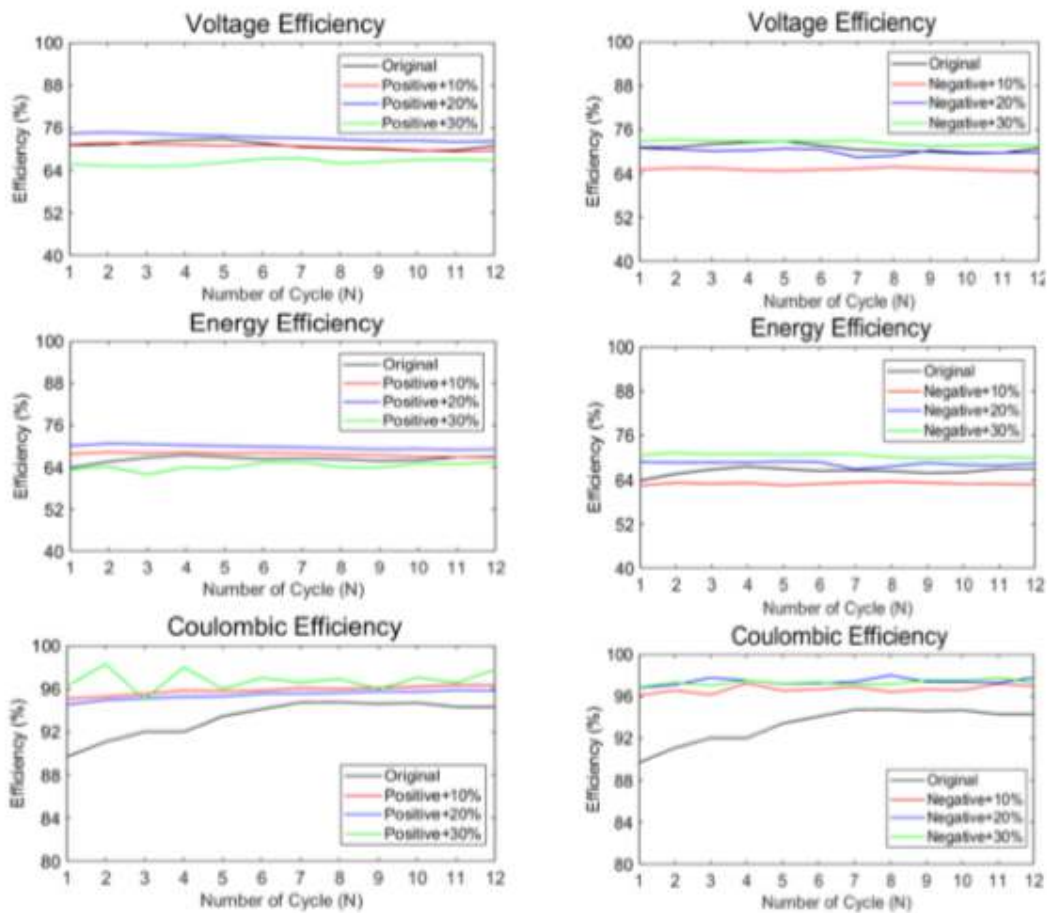
Gambar 4. Tegangan start pada rapat arus yang berbeda

Gambar 4 menggambarkan berapa banyak tegangan yang didapat sel pada muatan pertama. Seperti yang bisa kita lihat, tegangan meningkat seiring kita meningkatkan kerapatan arus juga. Ini akan membuat sel lebih cepat mencapai tegangan *cut-off* dan menghentikan *charge/discharge*. Ini juga menjadi alasan mengapa semua efisiensi dan kapasitas pembuangan menurun jika kepadatan arus meningkat. Peningkatan rapat arus pada sel percobaan ini lebih dari 80 mA/cm² membuat sel tidak terkendali. Karena ketika sel diisi pertama kali, catu daya memberikan tegangan awal yang berbeda tergantung pada kerapatan arus. Jika tegangan awal lebih tinggi dari tegangan *cut-off* (yang dalam percobaan ini 1,69 V), elektrolit tidak akan memiliki waktu untuk *charge-discharge* sendiri. Dengan alasan ini, kapasitas *discharge* VRFB akan sangat rendah.

3.2 Kondisi Volume Asimetris

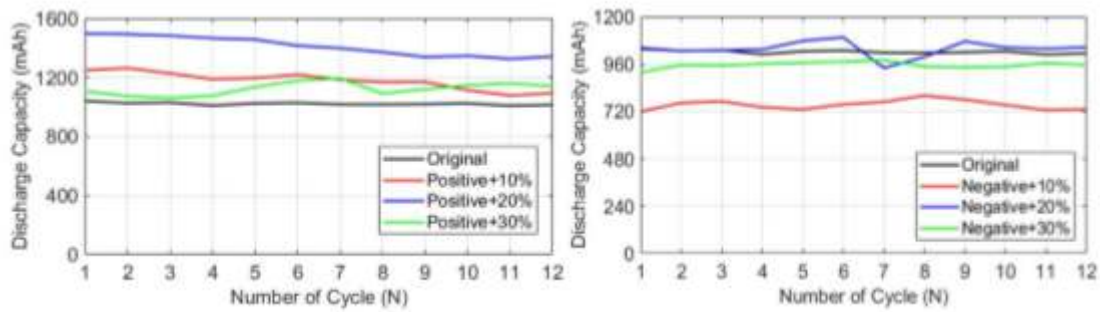
Dari bagian sebelumnya, kapasitas buangan cenderung menurun setelah beberapa siklus. Masalah ini disebabkan oleh persilangan diferensial ion vanadium. Untuk meminimalkan penurunan kapasitas dalam VRFB pada kinerja jangka panjang, gradien konsentrasi antara sisi positif dan negatif harus dipertahankan. Salah satu tindakan yang dapat dilakukan adalah mengoperasikan VRFB dengan rasio volume asimetris. Volume positif dan negatif yang berbeda akan menghasilkan perilaku kehilangan kapasitas yang berbeda karena terdapat perubahan komposisi vanadium yang berbeda.

Dari bagian sebelumnya, kerapatan arus operasi optimum sel VRFB 10 cm² ditemukan pada 60 mA/cm² karena VE, CE, EE, dan DC tampak stabil setelah dijalankan selama 12 siklus dan waktu *charge-discharge* lebih cepat dari yang lain. Pada bagian ini semua percobaan dijalankan pada kecepatan 60 mA/cm² hingga 12 siklus. Laju aliran elektrolit di kedua elektroda diatur ke 2 L/jam.



Gambar 5. VE, EE, dan CE dari volume positif dan negatif asimetris.

Efisiensi VRFB dengan variasi volume elektrolit pada sisi positif dan negatif selama siklus ditunjukkan pada gambar 5. Efisiensi tegangan antara sisi positif dan negatif berada pada kisaran 65 - 76%. Nilai efisiensi energi cenderung sedikit menurun daripada efisiensi tegangan karena adanya perubahan nilai efisiensi coulomb. Ini menunjukkan nilai VE dan CE tetap konstan setelah bersepeda. Sisi positifnya, penambahan 20% elektrolit menghasilkan efisiensi energi yang maksimal. Sedangkan pada sisi negatif, penambahan elektrolit selain elektrolit 10% tampaknya tidak mengalami perubahan yang signifikan. Efisiensi coulomb asli meningkat dari 90% menjadi 93% di siklus 7 dan konstan di siklus berikutnya. Penambahan jumlah elektrolit dengan perbandingan yang berbeda pada kedua sisi meningkatkan efisiensi coulomb. Namun penambahan tersebut tidak memberikan efek yang berbeda dengan volume lainnya. Pada positif + 30% fluktuasi terjadi sampai siklus 6 dan mulai konstan pada siklus berikutnya. Ketidakstabilan ini dapat disebabkan karena aktivasi sel komponen.



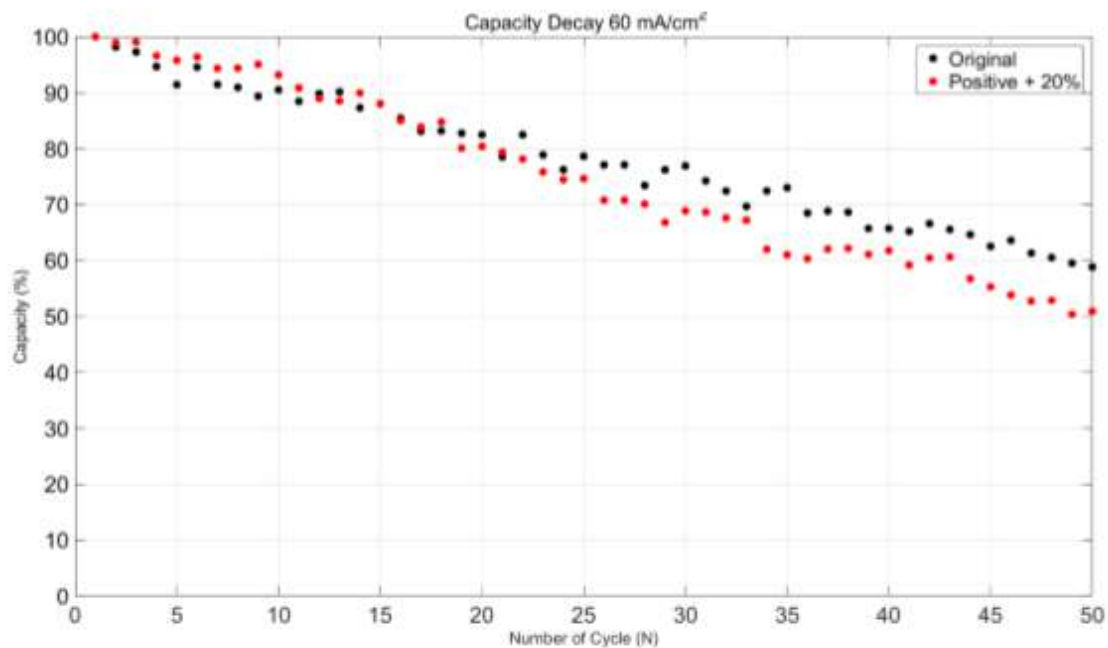
Gambar 6. Kapasitas pelepasan dalam volume elektrolit yang berbeda

Kapasitas pelepasan sel pada sisi positif dan negatif ditunjukkan pada gambar 6. Dilihat dengan penambahan elektrolit pada sisi positif, peningkatan kapasitas pelepasan dengan volume elektrolit yang secara signifikan mempengaruhi reaksi kimia pada sisi positif. Peningkatan terbesar terjadi pada positif + 20% dimana kapasitas discharge meningkat 450 mAh dari semula menjadi 1500 mAh. Di sisi lain, terlihat bahwa peningkatan elektrolit menunjukkan penurunan kapasitas pelepasan, yang menunjukkan bahwa reaksi samping buruk. Penurunan terbesar terjadi saat sisi negatif diberi tambahan elektrolit 10% yang membuatnya turun 330 mAh dibandingkan aslinya menjadi 720 mAh. Sedangkan penambahan 20% dan 30% tidak terlalu berpengaruh signifikan terhadap kapasitas buangan.

3.3 VRFB kinerja jangka panjang

Seperti disebutkan sebelumnya, VRFB dapat mengalami penurunan kapasitas setelah siklus yang lama karena ketidakseimbangan ion crossover selama waktu pengisian - pengosongan. Untuk menekan kondisi ini, Setelah dilakukan pengujian terhadap beberapa kondisi untuk melihat pengaruh penambahan elektrolit ke dalam tangki pada siklus pengisian-pengosongan yang singkat, hasilnya menunjukkan peningkatan elektrolit 20% pada sisi positif membuat kinerja VRFB lebih baik dari volume elektrolit aslinya.

Oleh karena itu, pada bagian ini VRFB dioperasikan dalam siklus jangka panjang untuk melihat pengaruh volume positif asimetris untuk menekan penurunan kapasitas. Sel berjalan pada 50 siklus pada 60 mA/cm². Sel berjalan dengan sisi elektrolit yang sama (50 ml positif dan 50 ml negatif) dan menambahkan 20% lebih banyak elektrolit ke sisi positif (60 ml positif dan 50 ml negatif). Setelah siklus berakhir hasilnya dibandingkan dan dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 7. Performa siklus jangka panjang dari sisi positif asli dan asimetris.

Gambar 7 menunjukkan perbandingan elektrolit antara asli dan positif + 20% dalam performa jangka panjang. Asli dan positif + 20% pada siklus ke-50 menurun masing-masing sebesar 58,8% dan 50,89%, dibandingkan dengan siklus I. Sisi positifnya membusuk 13,59 mAh/siklus dan asli 10,23 mAh/siklus. Pada awalnya, kapasitas volume simetris berkurang lebih cepat daripada volume positif asimetris. Setelah siklus ke-15, kapasitas volume positif asimetris cenderung meluruh lebih cepat daripada volume simetris. Dari informasi tersebut, peningkatan elektrolit di sisi positif akan mempercepat peluruhan kapasitas. Hasil ini bertentangan dengan teori dimana peningkatan sisi positif akan menekan penurunan kapasitas. Hal ini dapat terjadi karena beberapa faktor seperti terjadi kebocoran pada saat baterai sedang berjalan dan gelembung gas hidrogen atau oksigen dapat terperangkap di dalam flanel grafit daripada mengurangi luas permukaan elektroda yang dapat dimanfaatkan.

4. KESIMPULAN

Dalam pekerjaan ini, volume elektrolit asimetris diperiksa untuk melihat efek kinerja VRFB. Sel diuji dengan berbagai massa jenis arus dan volume elektrolit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan densitas arus akan menurunkan efisiensi tegangan, efisiensi energi dan kapasitas buangan karena waktu charge-discharge juga akan berkurang. Pengurangan bahan aktif setelah kinerja jangka panjang menyebabkan penurunan kapasitas dalam pengujian jangka panjang. Melakukan volume asimetris untuk memaksimalkan kapasitas dalam sel. Dalam volume positif dan negatif, menambahkan elektrolit 20% lebih banyak dari aslinya akan meningkatkan kapasitas pengosongan baterai. Tetapi penambahan elektrolit yang lebih banyak menyebabkan peluruhan kapasitas lebih cepat daripada volume elektrolit simetris.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Chen, R., Kim, S., and Chang, Z., 2017, "Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications," Redox: Principles and Advance Applications, M. A. A. Khalid, ed., InTech, Rijeka, Croatia.
- [2]. B. Dunn, H. Kamath, J. Tarascon, Electrical energy storage for the grid : a battery of choices, *Science* 334 (2011) 928 – 935.
- [3]. Y. Yang, Y. Zhang, L. Tang, T. Liu, S. Peng, and X. Yang, Improved energy density and temperature range of vanadium redox flow battery by controlling the state of charge of positive electrolyte, *Journal of Power Sources*. Vol. 450 (2020) 227675.
- [4]. Wang, K., Liu, L., Xi, J., Wu, Z. and Qiu, X, Reduction of capacity decay in vanadium flow batteries by an electrolyte-reflow method. *Journal of Power Sources*, 338, (2017) pp.17-25.
- [5]. S. Xiao, L. Yu, L. Wu, L. Liu, X. Qiu, J. Xi, Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery-Part 1: Electrolyte research, *Electrochim. Acta* 187 (2016) 525-534.
- [6]. Al-Fetlawi H, Shah AA andWalsh FC, Non-isothermalmodelling of the allvanadium redox flow battery. *Electrochim Acta* 55:78–89 (2009)
- [7]. Lu, M., Yang, W., Bai, X., Deng, Y. and He, Y. (2019). Performance improvement of a vanadium redox flow battery with asymmetric electrode designs. *Electrochimica Acta*, 319, pp.210-226.
- [8]. J. H. Park, J. J. Park, O. O. Park, and J. H. Yang, "Capacity decay mitigation by Asymmetric Positive/Negative Electrolyte Volumes in Vanadium Redox Flow Batteries," *ChemSusChem*, vol 9, no 22, pp. 3181 – 3187, 2016.
- [9]. E. Agar, A. Benjamin, C. R. Dennison, D. Chen, M. A. Hickner, E. C. Kumbur, reducing capacity fade in vanadium redox flow batteries by altering charging and discharging currents, *Journal of Power Sources* 246 (2014) 767 – 774.
- [10]. A. H. Whitehead and M. Harrer, "Investigation of a method to hinder charge imbalance in the vanadium redox flow battery," *Journal of power Sources*, vol. 230, pp. 271-276, 2013.
- [11]. K. Wang, Y. Zhang, L. Liu, J. Xi, Z. Wu, and X. Qiu, "Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery – Part 3: The effects of total vanadium concentration and sulfuric acid concentration," *Electrochimica Acta*, vol 259, pp 11 – 19, 2018.