

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sel Bahan Bakar

Sel bahan bakar adalah sistem yang secara langsung mengubah energi kimia menjadi energi listrik. Sel bahan bakar yang bekerja berdasarkan prinsip kerja baterai berfungsi untuk menghasilkan tenaga listrik secara terus menerus. Energi tersebut dihasilkan melalui oksidasi bahan bakar yang dapat berupa gas alam, batubara, dan metanol. Sel bahan bakar diklasifikasikan menurut jenis elektrolit dan juga daerah temperatur operasinya (Minh, 1993).

Perkembangan teknologi sel bahan bakar relatif cukup besar, dimulai dari jenis sel bahan bakar asam fosfat (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC) memakai gas alam yang beroperasi pada suhu sekitar 200 °C dan mempunyai efisiensi 40 %, kemudian diikuti oleh jenis sel bahan bakar lelehan karbonat (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC) yang menggunakan gas alam atau gas hasil gasifikasi batu bara, beroperasi pada suhu 650 °C dan efisiensinya sekitar 55 %. Dua jenis sel bahan bakar yang sedang dalam tahap pengembangan yaitu sel bahan bakar penukar ion (Proton Exchange Fuel Cells, PEFC) berbasis pada bahan polimer dan sel bahan bakar oksida padat (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) berbasis pada oksida keramik, keduanya menjanjikan keunggulan yang cukup menarik. PEFC dapat memakai bahan bakar gas alam atau metanol, mempunyai efisiensi sekitar 40 %, beroperasi pada suhu relatif cukup rendah, yaitu sekitar 80 °C, sehingga merupakan kandidat utama untuk dipakai pada teknologi mobil listrik di masa depan. SOFC dapat merupakan gas alam

maupun gas hasil gasifikasi batubara, bekerja pada temperatur operasi sekitar 1000 °C dan tingkat efisiensi diperkirakan dapat mencapai 65 % (Harris, 1998).

Beberapa karakteristik umum dari sel bahan bakar yang sangat menonjol (Febrianto, 1998) adalah:

1. Emisi gas buang sangat rendah (ramah lingkungan)
2. Kebisingan dan getaran cukup rendah
3. Kemampuan untuk mendaur ulang
4. Lokasi penempatan tidak khusus
5. Efisiensi sangat tinggi
6. Fleksibilitas jenis bahan bakar

2.2 Sel Bahan Bakar Oksida Padat

Sel bahan bakar padat merupakan sel bahan bakar yang elektrolitnya berbentuk padat. Sel bahan bakar mempunyai komponen dasar elektrolit, elektroda, dan bahan penyambung. Terdapat dua elektroda yaitu anoda dan katoda yang dipisahkan dengan elektrolit. Salah satu elektrolit yang digunakan pada sel bahan bakar adalah yang biasa disebut sebagai elektrolit padat. Material yang digunakan sebagai bahan untuk membuat elektrolit padat ini adalah material oksida yang harus memiliki sifat-sifat elektrolit yang khusus yang berkaitan dengan sifat konduktivitas listrik, khususnya transfer ion oksigen melalui oksida tersebut. Material ini merupakan oksida dari unsur tanah jarang yang jumlahnya tidak banyak (Febrianto, 1998).

Pada umumnya material oksida yang dipakai sebagai bahan elektrolit padat mempunyai sifat-sifat termodinamik yang kurang baik, oleh karena itu diperlukan bahan penstabil untuk menutupi sifat termodinamik yang tidak sempurna tersebut (Febrianto, 1998).

Tabel 1. Nilai konduktivitas ionik beberapa jenis elektrolit padat.

Material	Temperatur Operasi (°C)	Konduktivitas Ionik (σ) ($\times 10^{-2}$ S.cm ⁻¹)
ZrO ₂ – Sc ₂ O ₃	600 – 1400	2,0 – 100
ZrO ₂ – Y ₂ O ₃	600 – 1400	0,3 – 50
ZrO ₂ – CaO	640 – 1400	0,2 – 30
ThO ₂ – Y ₂ O ₃	1000 – 1500	1,3 – 12
Bi ₂ O ₃ – Er ₂ O ₃	270 – 730	0,001 – 45

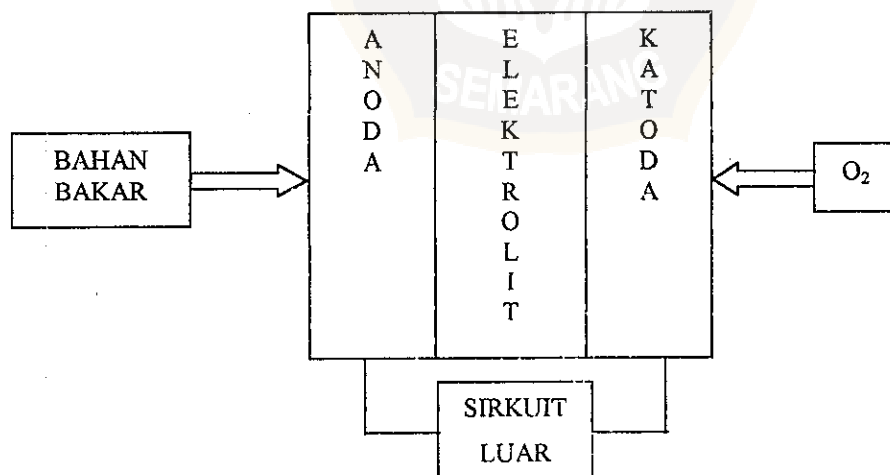
Bismut oksida (Bi₂O₃) stabil mempunyai konduktivitas ionik yang tinggi pada temperatur yang sesuai, namun mudah tereduksi pada tekanan partial oksigen 10⁻¹³ atm (10⁻⁸ Pa). Bismut seskuioksida murni mempunyai dua polimorf kristalografi yang stabil secara termodinamik. Salah satunya adalah bentuk α -Bi₂O₃ yang stabil dari suhu 25 – 710 °C, mempunyai struktur monoklinik. Jenis lainnya adalah δ -Bi₂O₃ yang stabil diatas temperatur 730 °C sampai pada titik leburnya, yaitu pada 825 °C, yang mempunyai struktur kristal flourit kubik. Struktur ini mempunyai konduktivitas ionik yang tinggi, oleh karena itu pada saat sintering diharapkan terjadi transformasi dari struktur α -Bi₂O₃ menjadi stuktur δ -Bi₂O₃. Bismut oksida yang sudah distabilkan mempunyai fasa fcc atau fasa rhombohedral tunggal atau keduanya tergantung pada radius ionik dari kation bahan penstabil. Bahan penstabil dapat berupa oksida divalen

atau trivalen. Kandungannya dalam campuran oksida utama akan mempengaruhi konduktivitas ionik elektrolit padat yang dihasilkan. Konduktivitas ionik bismut oksida yang lebih besar memberikan kemungkinan penggunaannya sebagai elektrolit padat dalam operasi sel bahan bakar pada temperatur lebih rendah ($<1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Febrianto dkk, 2000).

Beberapa persyaratan yang harus dipunyai oleh suatu elektrolit padat (Febrianto, 1998) adalah:

1. Mempunyai porositas kurang dari 1 %
2. Kuat pada suhu tinggi
3. Tidak mudah terkorosi oleh bahan bakar
4. Tidak mudah teroksidasi
5. Dapat dibuat menjadi lapisan tipis
6. Memiliki sifat hantaran ion yang baik

Sel bahan bakar bekerja berdasarkan prinsip kerja baterai. Sistem sel bahan bakar dapat menghasilkan tenaga listrik secara terus menerus (Febrianto, 1998).

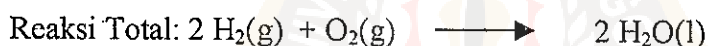
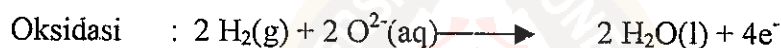
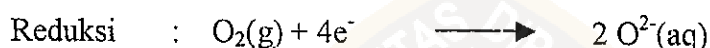


Gambar 1. Skema sel bahan bakar oksida padat (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)

Prinsip kerja sel bahan bakar yaitu apabila air dialiri arus listrik searah maka air akan terpecah menjadi gas oksigen dan gas hidrogen, bila reaksi tersebut dibalik, melalui katalisator, gas oksigen dan gas hidrogen dapat direaksikan menjadi air kembali, maka akan didapat tenaga listrik (Sukarso, 1998)

Sel bahan bakar oksida padat terdiri atas elektrolit yang diapit antara dua elektroda. Elektrolit tersebut dapat menghantarkan muatan listrik dalam bentuk ion oksigen. Bila konsentrasi ion oksigen pada kedua elektroda tidak sama, akan terdapat perbedaan potensial pada elektroda-elektrolit-elektroda, bila antara kedua elektroda ini kemudian dihubungkan beban, maka aliran listrik mengalir (Sukarso, 1998).

Reaksi yang terjadi adalah:



2.3 Keramik Baru

Keramik merupakan komposisi oksida atau non oksida dari logam dan nonlogam. Keramik baru merupakan jenis keramik yang mempunyai nilai aditif yang tinggi. Diperlukan adanya sintesis keramik yang memerlukan bahan mentah yang telah dihaluskan, komposisi yang telah dikontrol dengan seksama, proses pembentukan, dan sintering yang diatur dengan tepat. Keramik yang dibentuk melalui proses tersebut disebut keramik baru. Beberapa jenis keramik baru antara lain keramik alumina, keramik zirkonia, komposit keramik, alumina-zirkonia, keramik SiAlON (Ichinose, 1987).

2.4 Keramik Alumina

Alumina mempunyai rumus molekul Al_2O_3 , mempunyai stabilitas fisik seperti temperatur lebur, kekerasan dan kekuatan mekanik yang tinggi. Hal ini disebabkan karena kuatnya ikatan kimia antara ion aluminium dan ion oksigen dalam struktur Al_2O_3 . Kekuatan mekanis Al_2O_3 pada temperatur ruang sangat tinggi, karena Al_2O_3 mempunyai koefisien muai termal yang kecil. Secara kimia, Al_2O_3 mempunyai sifat kimia yang stabil dan mempunyai ketahanan korosi yang tinggi. Alumina juga tidak larut dalam air dan hanya sedikit larut dalam asam kuat dan larutan basa.

Alumina murni (α -alumina) dapat diproduksi dengan proses Bayer dan lainnya. Melalui proses pembuatan alumina ini dapat dihasilkan berbagai macam alumina (Febrianto, 1998) yaitu:

1. Hydragillate atau $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ yang mempunyai struktur monoklinik.
2. Baterrite atau $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ yang mempunyai struktur heksagonal.
3. Boehmite atau $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ berstruktur ortorombik.
4. Diaspore atau $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ berstruktur ortorombik.

2.5 Sifat dan Struktur Keramik

Keramik, pada mulanya, diproduksi dari mineral lempung yang dikeringkan di bawah sinar matahari dan dikeraskan dengan membakarnya pada temperatur tinggi. Penggunaan keramik berkembang mulai dari bahan pecah belah, keperluan

rumah tangga, dan untuk industri. Keramik jenis tersebut dikenal sebagai keramik tradisional.

Keramik umumnya mempunyai ikatan ionik, ikatan kovalen, ikatan van der Waals dan sedikit diantaranya yang berikatan logam. Hampir semua keramik berbahan dasar oksida logam berikatan ion, sedangkan ikatan kovalen yang mempunyai kecenderungan arah yang kuat dapat dilihat pada keramik non oksida logam seperti keramik berbasis silika. Beberapa mineral utama dari bahan dasar keramik untuk isolator listrik adalah seperti kaolin, feldspar, kuarsa, keramik porselin.

Sifat-sifat dari keramik tergantung dari komposisi bahan dasar, besar butir, struktur mikro, dan temperatur pemanasan. Biasanya, keramik polikristalin yang berbutir halus secara mekanis lebih kuat daripada yang berbutir kasar, selain itu kekuatan dari suatu keramik yang di bakar adalah hampir selalu rendah. Hal ini disebabkan karena adanya cacat yang terjadi pada batas butir pada saat dilakukan proses sinter. Secara umum keramik mempunyai sifat-sifat sebagai berikut:

1. Sifat fisik, meliputi: densitas, porositas, dan daya serap air.
2. Sifat mekanik, meliputi: keras, kuat, dan stabil pada temperatur tinggi.
3. Sifat listrik, meliputi kekuatan dielektrik dan kuat tembus listrik. Keramik merupakan bahan yang bersifat isolator. Hal ini disebabkan karena hantaran listrik yang dipindahkan oleh elektron yang bergerak bebas adalah sangat kecil sehingga dapat diabaikan.
4. Sifat termal, antara lain: tahan panas, hantaran panas, dan ekspansi termal.

Konduktivitas panas yang tinggi ditemukan pada kristal yang terdiri dari unsur

yang berat atomnya hampir sama dan mempunyai kristal dengan ikatan atom yang kuat (Febrianto, 1998).

Struktur mikro keramik polikristalin biasanya cukup kompleks, ditandai dengan adanya batas butir yang tidak tampak pada kristal tunggal, adanya pori-pori, imperfeksi, dan komposisi multifasa yang membuat banyak variasi. Hingga saat ini tujuan rekayasa keramik adalah menghilangkan batas butir dan fasa-fasa tambahan sehingga didapatkan keramik yang mendekati fasa tunggal.

Pada daerah batas butir, energi meningkat, sehingga banyak terdapat pengotor pada daerah ini. Keberadaan pengotor adalah sebagai fasa kedua atau ketiga diantara unsur utama atau segregasi di dalam batas butir tersebut (Ichinose, 1987).

Menurut Febrianto (1998), elektrolit padat yang digunakan harus mempunyai syarat-syarat antara lain yaitu padat dan tidak berpori, kuat pada suhu tinggi, dan memiliki sifat hantaran ion yang baik, oleh karena itu berdasarkan sifat umum yang dimiliki oleh keramik tersebut maka keramik dapat digunakan sebagai bahan elektrolit padat.

2.6 Proses Pembuatan Keramik

Proses pembentukan keramik merupakan proses yang mendasari pembuatan keramik. Ada beberapa tahapan penting yang mempengaruhi sifat-sifat akhir produk keramik, yaitu pembuatan serbuk, persiapan serbuk, pembentukan, pemadatan, dan karakterisasi (Febrianto, 1998).

Tahapan pra kompaksi merupakan tahap awal yaitu pembuatan serbuk dan persiapan serbuk, sebelum dimasukkan ke dalam cetakan. Hal-hal yang perlu

diperhatikan pada saat pra kompaksi adalah jenis bahan baku, komposisi campuran bahan baku, ukuran dan distribusi partikel bahan baku. Beberapa proses pra kompaksi adalah pencampuran, pengeringan, dan kalsinasi (Febrianto, 1998).

Tahap selanjutnya adalah kompaksi yang merupakan proses lanjutan dari proses sebelumnya, yaitu proses pembentukan serbuk dengan cara menekan serbuk material menjadi benda uji. Proses pembentukan dapat dilakukan dengan beberapa metode yaitu: metode cetak kering, metode cetak tuang, metode ekstrusi, metode injeksi molding, dan metode impragnasi (Febrianto, 1998).

Tahap terakhir yaitu sintering, merupakan proses pemadatan. Proses sintering dari bahan serbuk keramik atau logam merupakan proses yang sangat kompleks dan sulit didefinisikan secara pasti. Proses sintering biasanya dilakukan dalam dapur sintering dengan suasana yang terlindungi untuk mencegah adanya pengaruh dari sekeliling dapur. Pada saat sintering umumnya terjadi kristalisasi dari logam yang disebabkan karena ketidakstabilan dari kisi yang dihasilkan oleh pengerjaan dingin (Febrianto, 1998).

2.7 Sintering

Selama sintering sesama partikel akan saling kontak dan bidang kontakannya merupakan daerah ketidakstabilan. Ketidakstabilan itu disebabkan adanya kontak yang menghasilkan efek kristalisasi, maka hukum-hukum kristalisasi yang berlaku bagi solidifikasi logam dapat digunakan dalam proses sintering.

Di samping proses kristalisasi, juga terjadi proses adhesi. Antara kedua proses ini terjadi perbedaan. Efek kristalisasi hampir mirip dengan konsep ikatan

kimia, yaitu atom kehilangan elektron valensi, di mana elektron valensi ini menjadi gas yang mengikat ion-ion logam dalam kisi ion. Ion-ion logam yang telah kehilangan elektron valensi mengambil posisi yang teratur di dalam kisi ion, sedangkan pada adhesi, atom tidak kehilangan elektron dan atom netral terikat pada kisi logam. Gaya dan jarak antara atom dan kisi menentukan apakah terjadi kristalisasi atau adhesi.

Dalam kenyataannya bidang kontak tidak merupakan bidang yang rata. Jarak antara atom-atom yang berlawanan berbeda-beda. Atom-atom yang sedemikian jaraknya hingga bersatu (berdekatan) akan terjadi kristalisasi dan bagi yang kurang berdekatan terjadi adhesi. Jadi pada dasarnya kedua proses ini terjadi bersama-sama. Pengaruh kristalisasi lebih besar pada proses sintering yang lebih sempurna. Kedua efek tersebut di atas dihasilkan oleh gaya-gaya atom dan dalam prakteknya gaya adhesi dianggap tidak ada dan semua efek-efek dianggap disebabkan oleh efek-efek kristalisasi (Febrianto, 1998).

Perpindahan massa secara difusi dalam proses sintering sangat dipengaruhi oleh temperatur sintering. Semakin meningkatnya temperatur sintering, maka semakin tinggi pula kecepatan serta perubahan-perubahan dalam proses sintering. Temperatur sintering suatu material dicapai pada temperatur mendekati temperatur leburnya yaitu berkisar antara 0,8 - 0,9 dari temperatur leburnya (Febrianto, 1998).

Derajat proses sintering meningkat dengan meningkatnya waktu sintering, tetapi pengaruhnya kecil sekali, bila dibandingkan dengan pengaruh yang diakibatkan oleh perubahan temperatur sintering. Laju proses sintering akan berkurang dengan berkurangnya waktu sintering. Untuk melihat perubahan yang

nyata akibat perubahan waktu sintering adalah bila digunakan selang waktu sintering 10 sampai 100 jam dengan perubahan temperatur sebesar 100 °F. Hilangnya tenaga penggerak dengan meningkatnya waktu sintering pada tiap temperatur merupakan salah satu sebab mengapa tahap perpindahan massa dalam porositas selama proses sintering terhambat. Kemungkinan hal ini diakibatkan terjadinya pertumbuhan butir, sehingga dengan terjadinya pertumbuhan butir, proses perpindahan massa dalam porositas terhambat (Febrianto, 1998).

Tujuan utama dari penggunaan atmosfer sintering adalah untuk mengontrol reaksi-reaksi kimia yang terjadi antara bakalan dan lingkungannya. Tujuan lainnya adalah untuk menghilangkan kemungkinan adanya produk dekomposisi dari bahan pelumas yang digunakan, yang seharusnya hilang saat proses pemanasan awal. Perlunya mengontrol reaksi-reaksi kimia dikarenakan pada kebanyakan bakalan hasil kompaksi berada dalam kondisi berpori karena gas-gas dalam atmosfer sintering dapat bereaksi tidak hanya dengan permukaan luar bakalan saja, tapi juga terpenetrasi ke dalam struktur pori dan bereaksi dengan permukaan bakalan sebelah dalam (Febrianto, 1998).

2.8 Karakterisasi Keramik

2.8.1 Densitas

Densitas atau kerapatan massa partikel adalah perbandingan antara massa (m) benda dengan volumenya (V). Rumus:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

dengan: ρ adalah densitas (g/cm^3)

m adalah massa benda (gram)

V adalah volume (cm^3)

Pada proses sintering keadaan menjadi padat dan rapat. Hal ini terjadi akibat atom-atom menempati semua volume ruang. Tetapi pada kenyataannya masih ada rongga kosong yang tidak ditempati zat atau benda. Rongga tersebut bisa berbentuk pori terbuka atau pori-pori tertutup (Harris, 1998).

Dengan demikian volume total adalah:

$$V = V_s + V_o + V_c \quad (2)$$

dengan: V adalah volume total

V_s adalah volume yang ditempati zat

V_o adalah volume pori terbuka

V_c adalah volume pori tertutup

2.8.2 Porositas

Porositas merupakan perbandingan antara volume pori-pori dengan volume keseluruhannya. Pada zat padat volume pori-pori merupakan volume yang tidak diisi oleh zat padat tersebut (Harris, 1998). Rumus:

$$P = \frac{V_k}{(V_k + V_p)} \quad (3)$$

dengan: P adalah porositas

V_k adalah volume pori-pori

V_p adalah volume padatan atau yang ditempati zat

2.8.3 Konduktivitas Ionik

Nilai konduktivitas ionik bahan keramik diperoleh dengan cara mengukur tahanan (R) setiap kenaikan temperatur 5 °C dimulai pada suhu kamar. Hambatan jenis (ρ) untuk tiap kenaikan suhu dapat dihitung dengan menggunakan rumus:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (4)$$

Dari persamaan (4) maka didapatkan konduktivitas ionik dengan rumus:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

dengan: σ adalah konduktivitas ionik ($S.cm^{-1}$)

ρ adalah resistivitas (Ωcm)

R adalah tahanan (ohm)

A adalah luas (cm^2)

l adalah tebal (cm)

Nilai konduktivitas ionik tersebut kemudian dialurkan pada grafik konduktivitas ionik sebagai fungsi temperatur. Hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6)$$

dengan: σ adalah konduktivitas ionik ($S.cm^{-1}$)

σ_0 adalah faktor pembanding

E_a adalah energi aktivasi (eV)

k adalah konstanta Boltzman ($8,61 \times 10^{-5} eV \text{ } ^\circ K^{-1}$)

T adalah temperatur (K)

2.8.4 Difraksi Sinar-X

Sinar X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang antara 0,1 dan 1 nm, yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron tinggi. Elektron mengalami perlambatan saat masuk ke dalam logam dan menghasilkan radiasi dengan jarak panjang gelombang kontinu yang disebut Bremstrahlung. Pada kontinum ini, tertumpuk beberapa puncak tajam berintensitas tinggi yang berasal dari interaksi antara elektron datang dengan elektron pada kulit dalam atom. Tumbukan ini mengeluarkan elektron dan elektron dengan energi lebih tinggi masuk ke tempat kosong, dengan memancarkan kelebihanannya sebagai foton sinar X (Atkins, 1997)

Difraksi sinar X ini dapat digunakan untuk identifikasi mineral dan logam, struktur kristal, kemurnian fase, kristalinitas, dan ukuran partikel. Pada analisis, teknik difraksi hanya dapat membaca struktur. Pola difraksi adalah hubungan atau plot intensitas yang memiliki hubungan parameter kisi atau indeks miller sebagai fungsi 2θ , dimana θ adalah sudut difraksi pada kondisi Bragg. Ketika sinar X monokromatik mengenai bidang atom kristal yang saling berdekatan, sinar yang dihamburkan akan meninggalkan kristal dengan panjang gelombang kira-kira sama dengan jarak antar atom. Kondisi ini didefinisikan oleh persamaan Bragg's:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

dengan: n adalah bilangan bulat

λ adalah panjang gelombang sinar X yang digunakan

θ adalah sudut difraksi (sudut hambur pada saat puncak intensitas terdeteksi)

d adalah jarak antar atom

Dengan memvariasi sudut θ , kondisi Bragg dipenuhi untuk perbedaan jarak d pada polikristalin. Difraktometer mengukur sudut 2θ , sudut antara sinar datang dan sinar terdifraksi. Pemlotan posisi sudut dan intensitas yang dihasilkan puncak difraksi menghasilkan pola yang disebut difraktogram, yang khas (sidik jari) dari bentuk yang ada di dalam sampel. Perubahan jarak pada kerangka akan mempengaruhi posisi puncak difraktogram, misalnya penggantian ikatan Al-O ($1,69 \text{ \AA}$) dengan Si-O ($1,61 \text{ \AA}$) yang lebih pendek akan menyebabkan pengerutan dari satuan sel. Pengerutan ini akan memperkecil harga d dan mengubah puncak difraksi ke arah harga 2θ yang lebih besar (Ermawati, Y, 2003).

