

BAB II

DASAR TEORI

2.1 Sel Bahan Bakar

Sel bahan bakar merupakan alat elektrokimia yang dapat mengkonversikan energi kimia menjadi energi listrik secara spontan. Teknologi ini merupakan teknologi terbaru dengan biaya relatif murah, beresiko rendah, dapat dibuat dalam kapasitas kecil sampai besar, dengan efisiensi sistem yang tinggi serta tidak menimbulkan polusi (Sukarso, 1999).

Perbedaan sel bahan bakar dan baterai (accu) terletak pada fungsinya dimana pada sistem sel bahan bakar selain berfungsi untuk menyimpan tenaga listrik, dapat pula difungsikan sebagai penghasil tenaga listrik terus menerus. Sementara pada baterai hanya berfungsi sebagai penyimpan tenaga listrik saja (Ravelo, 1985).

Sel bahan bakar dibedakan jenisnya berdasarkan elektrolit yang digunakan, Perbandingan jenis-jenis sel bahan bakar dan efisiensinya dapat dilihat pada tabel 1 (Ravelo, 1985).

Tabel 2.1. Perbandingan jenis-jenis sel bahan bakar

	PAFC	MCFC	PEFC	SOFC
Elektrolit	Phosporic Acid	Molten Carbonal Salt	Polimer	Keramik
Suhu Operasi	190 °C	650 °C	80 °C	1000 °C
Bahan Bakar	H ₂	H ₂ /CO	H ₂	H ₂ /O ₂ /CH ₄
Oksidan	O ₂ /udara	CO ₂ /O ₂ /udara	O ₂ /udara	O ₂ /udara
Efisiensi	40 - 50 %	50 - 55 %	40 - 50 %	50 - 60 %

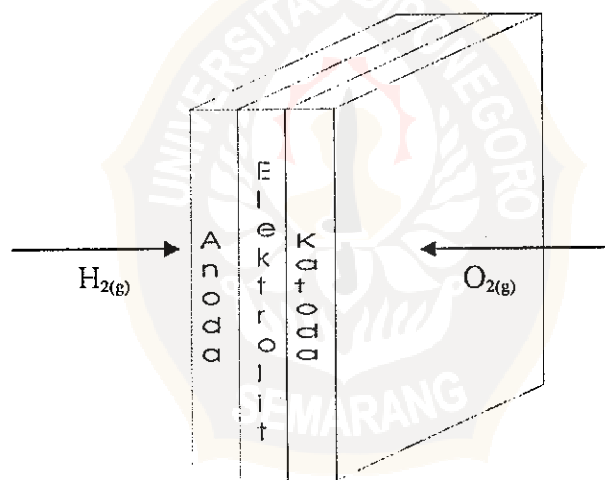
PAFC = Phosporic Acid Fuel Cell
PEMFC = Proton Exchange Fuel Cell

MCFC = Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC = Solid Oxide Fuel Cell

2.2 Sel Bahan Bakar Padat

Sel bahan bakar padat menggunakan oksida zat padat sebagai bahan elektrolitnya dan bekerja pada suhu 400 - 1000 °C dengan efisiensi konversi sekitar 60 %. Sel jenis ini tidak menggunakan elektrolit cair, sehingga tidak timbul masalah korosi pada bagian elektrodanya seperti yang umumnya terjadi pada jenis MCFC dan PAFC.

Gambar dibawah ini menunjukkan secara skematik dari sel bahan bakar jenis SOFC. Elektrolit padat yang berbentuk suatu batangan dibatasi pada dua elektroda. Elektroda yang satu mengikat udara atau oksigen dan elektroda yang lain mengikat bahan bakar (fuel-gas) hidrogen.



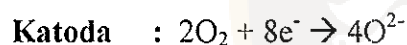
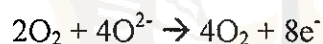
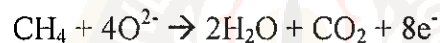
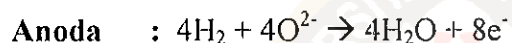
Gambar 2.1. Sel bahan bakar padat

Secara teoritis cara kerja sel bahan bakar adalah sebagai berikut:

Sebuah molekul oksigen bergerak melalui elektroda (katoda) yang berbatasan dengan elektrolit dengan mengambil 4 elektron menjadi ion oksigen

ini bergerak ke dalam elektrolit dan meninggalkan muatan positif pada elektroda (katoda). Ion ini bergerak didalam elektrolit menuju elektroda yang satunya lagi. Pada elektroda ini (anoda), ia melepaskan elektronnya dan bergabung kembali menjadi molekul oksigen. Karena anoda mempunyai elektron lebih, maka anoda bermuatan negatif. Bila kemudian anoda dihubungkan dengan katoda melalui beban, maka elektron atau aliran listrik akan mengalir dari anoda ke katoda. Molekul oksigen yang terbentuk tadi bergerak terus untuk bergabung dengan bahan bakar hidrogen. Jadi selama pada anoda ada bahan bakar yang dapat mengikat molekul oksigen, maka konsentrasi ion oksigen pada anoda lebih kecil dan akan selalu terjadi perbedaan potensial antara anoda dan katoda.

Reaksinya sebagai berikut:



Elektrolit : mentransfer ion O^{2-} dari katoda ke anoda dengan memanfaatkan cacat struktur (defect), yaitu vacancy O^{2-} pada material elektrolit (Liebhafsky & Cains, 1968).

Karena SOFC bekerja pada suhu relatif cukup tinggi, maka beberapa persyaratan perlu diperhatikan dalam memilih material untuk jenis SOFC, yaitu:

1. Harus stabil pada kondisi proses oksidasi/reduksi atau pada kondisi temperatur operasi.

2. Tidak bereaksi antara bahan yang satu dengan bahan yang lain pada saat saling dikontakkan (elektrolit-interconnector-elektroda).
3. Kompetitif terhadap nilai konduktivitas dan nilai termomekanik (Ravelo, 1985).

2.2.1 Komponen-komponen Sel SOFC

Komponen dari SOFC terdiri dari elektrolit, elektroda, bahan penyambung (*interconnection material*), dan tabung pendukung (*support tube*).

2.2.1.1 Elektroda

Elektroda SOFC terdiri dari dua bagian, yaitu:

1. Anoda, yaitu yang berinteraksi dengan bahan bakar.
2. Katoda, yaitu yang berinteraksi dengan udara

Material untuk elektroda harus memenuhi persyaratan yaitu: memiliki konduktivitas elektronik yang tinggi, kuat, berpori (20 - 40 %), stabil pada suhu tinggi, memiliki sifat termal ekspansi yang sesuai dengan elektrolitnya, dan dapat dibuat lapisan tipis (300 mikrometer - 1 milimeter).

Metode yang digunakan dalam proses pembuatan elektroda ini adalah: metode *tape casting*, metode *screen painting*, metode *spraying*, metode *doctor blade* dan metode *dry pressing* (Febrianto, 2000).

2.2.1.2 Penyambung

Bagian lain dari sistem Sel Bahan Bakar adalah *interconnection* atau yang biasa disebut sebagai penyambung antara elektrolit dan elektroda. penyambung ini

mempunyai syarat-syarat stabil pada suhu tinggi serta memiliki konduktivitas elektronik yang baik (Febrianto, 2000).

2.2.1.3 Tabung pendukung.

Material yang digunakan untuk tabung pendukung haruslah material yang tahan pada suhu tinggi, yaitu sesuai dengan suhu operasi SOFC. Karena bahan ini berfungsi sebagai penguat, maka bahan ini harus mempunyai kekuatan mekanik yang cukup tinggi, tahan korosi dan mempunyai porositas yang cukup tinggi (40 - 50 %). Pada umumnya bahan yang digunakan sebagai tabung pendukung SOFC adalah keramik berpori seperti alumina, Ca-stabilized Zirconia dll (Febrianto, 2000).

2.2.1.4 Elektrolit Oksida Padat

Elektrolit sebagai salah satu komponen fuel cell merupakan penghubung antara anoda dan katoda dalam hal transfer ion oksigen.

Beberapa persyaratan yang harus dipunyai oleh suatu elektrolit padat adalah sebagai berikut: hampir tidak berpori (porositas $< 1\%$), kuat pada suhu tinggi, tidak mudah terkorosi oleh bahan bakar, tidak mudah teroksidasi, dapat dibuat menjadi lapis tipis, dan memiliki sifat konduktivitas ion yang baik ($\sigma > 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Untuk pembuatan elektrolit padat ini, beberapa metode yang dapat digunakan adalah: metode *tape casting*, metode *chemical vapour deposition* dan metode *doctor blade* (Febrianto, 2000).

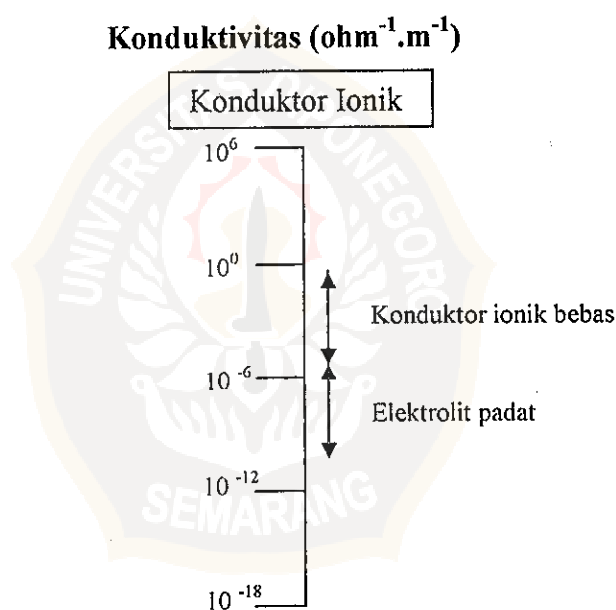
2.3 Elektrolit Padat

Suatu mobilitas ion yang tinggi yang melewati suatu medium biasanya adalah suatu proses yang berhubungan dengan elektrolit cairan, misalnya larutan

garam-garam encer. Dalam larutan ini ion-ion bisa berpindah tempat dengan relatif mudah disekitarnya.

Yang menarik perhatian banyak bahan padat mempunyai mobilitas ionik yang tinggi pada temperatur dibawah titik lelehnya. Bahan seperti ini disebut konduktor ionik bebas (*Fast Ionic Conductors, FICs*) atau *Superionic Conductors*.

Nilai konduktivitas FICs yang memungkinkan kation atau anion dapat bergerak bebas adalah $\sigma > 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Untuk FICs nilai konduktivitas tersebut terjadi pada temperatur yang lebih rendah dari temperatur lelehnya (Reed, 1995).



Gambar 2.2. Spektrum konduktivitas

Selain nilai konduktivitas ioniknya tinggi, energi aktivasi yang rendah juga menjadi syarat bahan padat yang dapat digolongkan sebagai konduktor ionik bebas. Energi aktivasi yang rendah berhubungan dengan pergerakan suatu ion

konduksi dari suatu pengisi (*filled*) ke tempat lowongan. Energi aktivasi dari gerak ionik didefinisikan berdasarkan inklinasi Arrhenius dengan cara memplotkan \ln konduktivitas, σ , dengan satu per temperatur mutlaknya ($\ln \sigma$ vs $1/T$). Energi aktivasi yang rendah inipun merupakan suatu pedoman yang khas yang ditunjukkan oleh konduktor ionik bebas pada semua temperaturnya atau pada range temperatur tertentu (Chen & Sato, 1992).

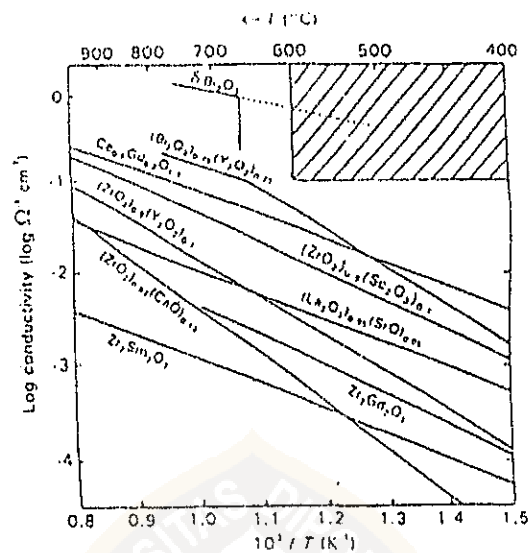
2.3.1 Elektrolit Bismut Oksida (Bi_2O_3)

Bismut Oksida (Bi_2O_3) stabil mempunyai konduktivitas ionik yang tinggi pada temperatur yang sebanding, tetapi mudah tereduksi pada tekanan partial oksigen 10^{-13} atm (10^{-8} Pa). Bismut sesquioxide murni mempunyai dua polimorf kristalografi yang stabil secara termodinamik. Salah satunya adalah bentuk $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ yang stabil dari suhu 25 - 710 °C, mempunyai struktur monoklinik dan menunjukkan kondisi jenis p. Jenis yang lainnya adalah $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ yang stabil diatas temperatur 730 °C sampai pada titik leburnya yaitu 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 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ menjadi struktur $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Azad, et al, 1994).

Penggunaan Bi_2O_3 sebagai elektrolit padat dalam sel bahan bakar, memaksa struktur flourit kubik harus stabil pada suhu tinggi. Hubungan temperatur dengan konduktivitas dari beberapa elektolit padat oksida ditunjukkan pada gambar 3.

$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dapat distabilkan pada temperatur rendah dengan menambahkan dopan. Bagaimanapun dopan dapat berupa oksida divalen atau trivalen. Kandungan

dalam campuran oksida akan mempengaruhi konduktivitas ionik elektrolit padat yang dihasilkan.



Gambar 2.3. Hubungan temperatur dengan konduktivitas ionik

2.3.2 Elektrolit Bismut Alumina

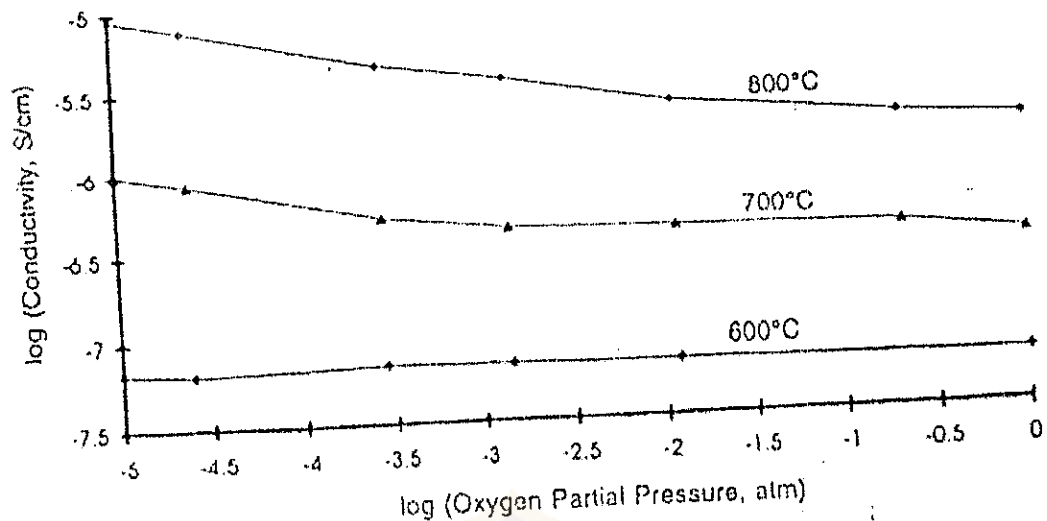
Bismut alumina adalah bahan lain yang menjanjikan untuk digunakan sebagai elektrolit SOFC pada suhu rendah. δ - Bi_2O_3 merupakan solid oksida yang memiliki konduktivitas ionik yang paling tinggi pada suhu 730 - 825 °C. Fasa lain dari Bi_2O_3 juga memiliki konduktivitas ionik yang tinggi pada suhu sekitar 500 °C. Bagaimanapun, δ - Bi_2O_3 kestabilannya sangat rendah pada tekanan oksigen parsial yang sangat rendah, menghalangi Bi_2O_3 untuk digunakan sebagai elektrolit di SOFC. Kombinasi bismut oksida dengan oksida lain yang termodinamikanya sangat stabil seperti alumina, mulai dieksplorasi dengan tujuan mendapat material yang stabil dan juga dapat sebagai ion konduktor yang baik.

Contoh polikristal dari ortorombik senyawa $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ yang diproduksi oleh glisin-nitrat dengan metode pembakaran, diikuti dengan lepasnya fasa kedua yang kaya bismut di asam asetat cair. Sampel akan lebih stabil dari $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dengan mematuhi tekanan oksigen parsial dan temperatur. Sampel $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ ini mulai diteliti untuk menentukan apakah material ini memenuhi syarat untuk digunakan sebagai elektrolit SOFC.

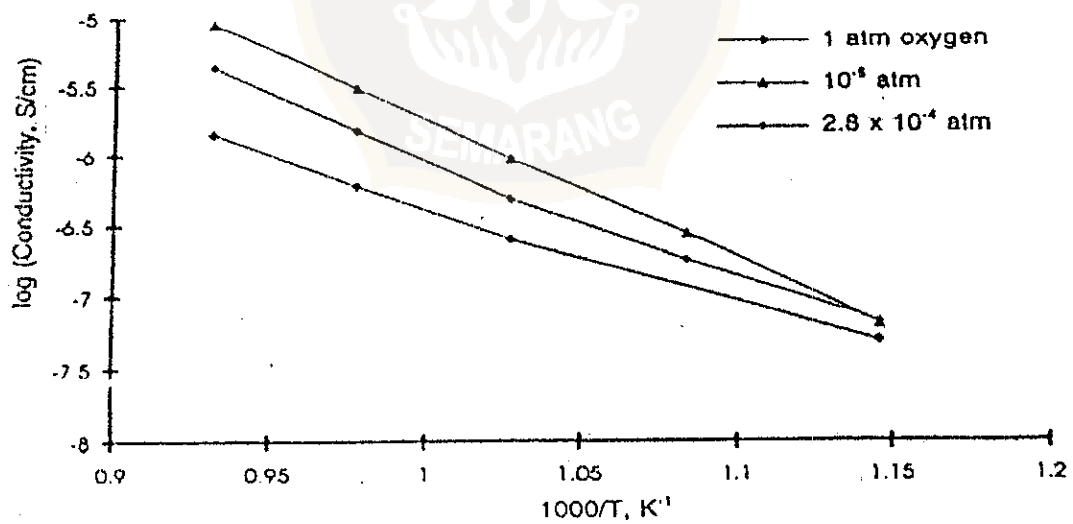
Gambar 4 dan 5 menunjukkan hubungan antara konduktivitas dengan temperatur dan tekanan oksigen parsial. Persiapan analisis dari kurva di gambar 4 memberikan energi aktivasi untuk konduktivitas berkisar dari 1,1 eV pada temperatur rendah dan tekanan oksigen parsial tinggi hingga 2,1 eV pada temperatur tinggi dan tekanan oksigen parsial rendah. Pada temperatur rendah (600 °C), konduktivitas mendekati konstan dengan mematuhi tekanan oksigen parsial. Pada temperatur tinggi, konduktivitas meningkat dengan berkurangnya tekanan oksigen parsial. Hasil ini menunjukkan bahwa bahan ini adalah konduktor ionik pada temperatur rendah dan tekanan oksigen parsial yang tinggi, sementara bahan ini merupakan konduktor elektronik jenis n pada temperatur tinggi dan tekanan oksigen parsial yang rendah.

Gambar 5 menunjukkan, nilai konduktivitas berkisar antara $7 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ pada 600 °C sampai $9 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pada 800 °C. Nilai ini terlalu rendah untuk digunakan sebagai elektrolit padat (yang diharapkan $\sim 0,05 \text{ S.cm}^{-1}$ pada 600 - 800 °C). Nilai yang rendah ini mungkin disebabkan rendahnya konsentrasi pembawa muatan pada material yang tidak didopan. Bagaimanapun, karena energi aktivasi untuk konduksi serupa dengan zirconia, mungkin konduktivitas yang memenuhi

syarat dapat dipenuhi untuk bahan dopan yang optimal (Takahashi, Esaka & Iwahara, 1977).



Gambar 2.4. Alur Arrhenius dari konduktivitas $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ pada tiga tekanan oksigen parsial dan temperatur 600 - 800 °C



Gambar 2.5. Hubungan konduktivitas $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ pada isothermal tekanan oksigen dan temperatur

2.4 Sintering

Elektrolit padat yang dibuat dari oksida padat merupakan keramik oksida yang membutuhkan proses pemadatan dalam pembuatannya. Proses pemadatan atau densification sering juga disebut sebagai proses sintering. Proses sinter dari bahan serbuk keramik atau logam merupakan proses yang sangat kompleks dan sulit didefinisikan secara pasti.

Menurut Hilrshhorn sinter (Febrianto, 2000) didefinisikan sebagai: terjadinya ikatan kimia dari kumpulan partikel atau bakalan dan menjadi koheren sebagai pengaruh dari kenaikan temperatur.

Menurut Goetzel (Febrianto, 2000) sinter didefinisikan sebagai: mekanisme dimana partikel padatan diikat oleh gaya tarik atomik akibat adanya tekanan dengan panas.

Proses sinter biasanya dilakukan dalam dapur sinter dengan suasana terlindungi untuk mencegah adanya pengaruh dari sekeliling dapur. Pada saat sinter biasanya terjadi kristalisasi dari logam yang disebabkan karena ketidakstabilan dari kisi yang dihasilkan oleh pengerjaan dingin.

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

Disamping 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, dimana elektron valensi ini menjadi gas yang

mengikat 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 akan terjadi adhesi. Jadi pada dasarnya kedua proses ini terjadi bersamaan. Pengaruh kristalisasi lebih besar pada proses sinter yang lebih sempurna. Kedua efek ini dihasilkan oleh gaya-gaya atom dan dalam prakteknya gaya adhesi dianggap tidak ada dan semua efek-efek dianggap disebabkan oleh efek-efek kristalisasi.

Perpindahan masa secara difusi dalam proses sinter sangat dipengaruhi oleh temperatur sinter. Dengan semakin meningkatnya temperatur sinter, maka semakin tinggi pula kecepatan serta perubahan-perubahan dalam proses sinter. Temperatur sinter suatu material dicapai mendekati temperatur leburnya, yaitu berkisar antara 0,8 - 0,9 dari temperatur leburnya (Febrianto, 2000).

2.5 Metode Pengujian

Syarat elektrolit padat yang baik yaitu padat, tidak berpori, kuat pada suhu tinggi, tidak mudah terkorosi oleh bahan bakar, tidak mudah teroksidasi, dapat dibuat menjadi lapisan tipis dan memiliki konduktivitas ionik yang tinggi. Untuk mengetahui apakah suatu elektrolit padat tersebut telah memenuhi kriteria, maka dilakukan uji yang berupa uji porositas, densitas, konduktivitas ionik. Sedangkan

untuk mengetahui apakah struktur kristal yang terbentuk sesuai dengan yang diharapkan maka dilakukan uji difraksi sinar X.

2.5.1 Densitas

Pengukuran densitas diperlukan untuk mengetahui karakterisasi dari material keramik. Salah satu syarat dari elektrolit padat yaitu padat dan hampir tidak berpori. Densitas berhubungan dengan porositas. Semakin besar porositas, densitas semakin kecil.

Pengukuran densitas dilakukan dengan metode Archimedes. Jika suatu benda dimasukkan ke dalam air, maka benda tersebut akan mengalami gaya tolak (gaya Archimedes) yang arahnya berlawanan dengan gaya beratnya. Dari hubungan gaya-gaya menurut Hukum Newton, diperoleh:

$$F_A + W' = W \quad (2.1)$$

Keterangan:

F_A = gaya Archimedes,

W' = berat benda di dalam air

W = berat benda di udara

Densitas atau kerapatan massa dari suatu material adalah perbandingan antara massa (m) suatu benda dengan volumenya (V). Perumusan ditulis sebagai berikut:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.2)$$

keterangan:

ρ = densitas (gram/cm^3)

m = massa benda (gram)

$V = \text{volume benda (cm}^3\text{)}$

Pada proses sintering keadaannya menjadi sangat padat/rapat, ini terjadi akibat atom-atom menempati semua volume body. Tetapi pada kenyataannya masih ada suatu rongga kosong yang tidak ditempati zat/benda. Rongga tersebut bisa berbentuk pori terbuka atau pori tertutup. Dengan demikian total dari volume benda adalah:

$$V_B = V_s + V_o + V_c \quad (2.3)$$

$$= m_c - m_a' \quad (2.4)$$

keterangan:

$V_B = \text{volume benda total (volume ruah)}$

$V_s = \text{volume yang ditempati zat}$

$V_o = \text{volume pori terbuka}$

$V_c = \text{volume pori tertutup}$

$m_a' = \text{massa tersaturasi}$

$m_c = \text{massa jenuh air ditimbang diudara}$

karena semua cacat kisi, fasa dan pembentukan mempengaruhi elektrolit padat, maka ukuran densitas yang digunakan adalah densitas ruah (*bulk density*) (Reed, 1995).

$$D_B = \frac{m_a}{V_B}$$

$$= \frac{m_a}{m_c - m_a'} \quad (2.5)$$

2.5.2 Porositas

Nilai porositas erat kaitannya dengan densitas. Secara umum porositas didefinisikan sebagai perbandingan antara volume pori-pori dengan volume keseluruhannya. Pada zat padat volume pori-pori merupakan volume yang tidak diisi oleh zat padat tersebut (Reed, 1995).

Perumusannya dituliskan sebagai berikut:

$$P = \frac{V_k}{V_{tot}}$$

$$= \frac{V_o + V_c}{(V_o + V_c + V_s)} \quad (2.6)$$

$$P = \left(1 - \frac{D_n}{D_{AS}} \right) \times 100 \%$$

$$P = \left(\frac{m_c - m_a}{m_c - m_a'} \right) \times 100 \% \quad (2.7)$$

keterangan:

V_k = volume pori-pori (cm^3)

V_s = volume padatan/yang ditempati zat (cm^3)

2.5.3 Konduktivitas Ionik

Menurut sifat-sifat elektronnya, bahan dapat dibagi dalam tiga golongan, yaitu: konduktor, isolator, dan semikonduktor. Logam termasuk golongan konduktor karena memiliki elektron yang bebas bergerak melalui seluruh strukturnya. Beberapa

keramik dan bahan polimer memiliki elektron yang terikat dengan kuat terhadap inti sehingga termasuk bahan isolator.

Pengukuran konduktivitas ionik dapat dilakukan dengan cara mengukur besarnya hambatan (R) dari sampel tiap kenaikan suhu. Hambatan jenis (ρ) untuk tiap kenaikan suhu dapat dihitung dengan menggunakan rumus dibawah ini:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (2.8)$$

keterangan:

ρ = besar hambatan jenis (ohm.cm)

R = besar hambatan (ohm)

A = luas penampang sampel (cm²)

l = tebal sampel (cm)

konduktivitas listrik untuk tiap kenaikan suhu adalah:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.9)$$

sesuai dengan persamaan Arrhenius, hubungan konduktivitas terhadap kenaikan temperatur dapat dilihat dengan persamaan:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.10)$$

keterangan:

σ = konduktivitas (ohm⁻¹. m⁻¹)

σ_0 = faktor pembanding yang mencakup n, q, dan μ

T = temperatur mutlak (°K)

K = konstanta Boltzmann (86,1 . 10⁻⁶ eV . °K⁻¹)

2.5.4 Difraksi Sinar-X

Difraksi sinar X berdasarkan hukum Bragg,

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.11)$$

dimana θ adalah sudut difraksi, d adalah spasi dari pola-pola geometris molekul-molekul, λ adalah panjang gelombang, dan n adalah bilangan bulat. Difraksi sinar X memberikan informasi struktur kristal yang berupa sistem kristal, parameter kisi (a , b , c , α , β , γ), Identifikasi campuran, distribusi elektron dalam kristal dan analisis efek temperatur terhadap transisi fasa (Beisher, 1991).

