

## BAB II

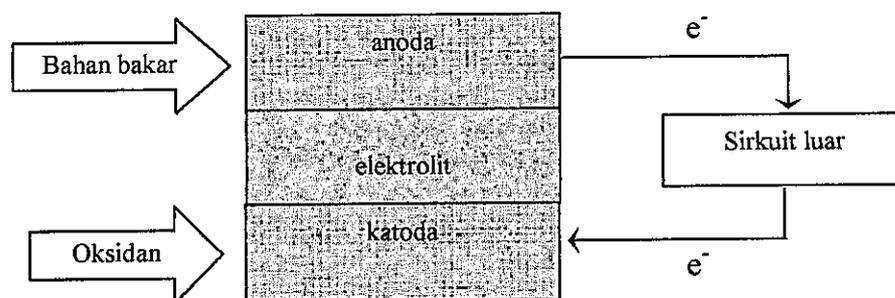
### TINJAUAN PUSTAKA

#### *2.1 Solid-Oxide Fuel Cells (SOFC's)*

Fuel Cells atau sel bahan bakar adalah suatu alat pengkonversi energi dari energi potensial kimia menjadi energi listrik melalui proses elektrokimiawi antara bahan bakar dengan oksidan. Sel bahan bakar tersebut terdiri dari dua buah elektroda yaitu anoda dan katoda yang dipisahkan oleh sebuah lapisan elektrolit. Bahan bakar yang berupa hidrogen bila diinjeksikan ke dalam anoda akan teroksidasi melepaskan elektron ke sirkuit luar. Oksidan yang dimasukkan ke dalam katoda mengalami reduksi dan menerima elektron dari sirkuit luar. Aliran elektron dari anoda ke katoda melalui sirkuit luar menghasilkan arus listrik. Elektrolit berfungsi sebagai penghantar ion oksigen antara kedua elektroda tersebut (Minh,1993; Azad et al., 1994). Dewasa ini elektrolit berbahan dasar keramik lebih banyak menggunakan oksida padat sehingga lazim disebut dengan sel bahan bakar oksida padat atau Solid Oxyde Fuel Cells yang sering disingkat dengan SOFC's, dengan bahan dasar tersebut Fuel Cell yang dibuat mampu beroperasi pada suhu yang lebih tinggi (Minh,1993).

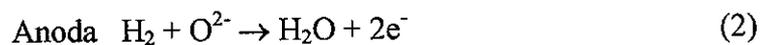
Sel bahan bakar elektrolit padat mempunyai beberapa keunggulan; dapat beroperasi pada suhu tinggi, panas yang dihasilkan sebagai hasil samping dapat dimanfaatkan dengan dialirkan ke dalam alat pemanas, peralatan memasak, pengatur suhu ruangan dan sebagainya. Sel bahan bakar tersebut juga dapat dibentuk menjadi ukuran yang sekecil mungkin sehingga menghemat tempat dan mudah ditangani (Minh, 1993; Febrianto, 2000).

Beberapa persyaratan yang harus dipenuhi suatu elektrolit padat pertama adalah elektrolit harus padat dan tidak berpori (Febrianto, 2000). Kepadatan sangat penting karena dengan kepadatan yang tinggi dapat mencegah masuknya bercampurnya bahan bakar dari anoda dengan gas dari katoda (Minh, 1993). Adanya pori-pori udara dalam elektrolit akan mengurangi konduktivitas elektrolit karena menghambat aliran ion pembawa muatan (Febrianto dkk., 2000). Syarat kedua, elektrolit harus kuat pada suhu tinggi. Fuel Cells beroperasi pada suhu mendekati 700 °C dengan demikian dibutuhkan bahan yang tidak mudah rusak pada suhu yang cukup tinggi tersebut (Minh,1993; Febrianto, 2000). Syarat ketiga yaitu elektrolit tidak mudah terkorosi oleh bahan bakar karena di dalam pengoperasian Fuel Cells terdapat kemungkinan elektrolit berinteraksi dengan bahan bakar sehingga dibutuhkan elektrolit dari bahan yang tidak mudah teroksidasi oleh bahan bakar (Minh,1993). Syarat selanjutnya elektrolit harus dapat dibuat menjadi lapisan tipis, karena dengan dimensi elektrolit yang sekecil mungkin maka bisa dibuat rangkaian Fuel Cells yang seramping mungkin sehingga mudah untuk ditangani (Minh,1993; Febrianto dkk., 2000; Nunn et al., 1999). Diagram pengoperasian sel bahan bakar elektrolit padat ditampilkan dalam Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Diagram pengoperasian Sel Bahan Bakar Elektrolit Padat  
(Minh, 1993)

Reaksi yang terjadi dalam sistem Sel Bahan Bakar (Minh, 1993; Azad et al., 1994):

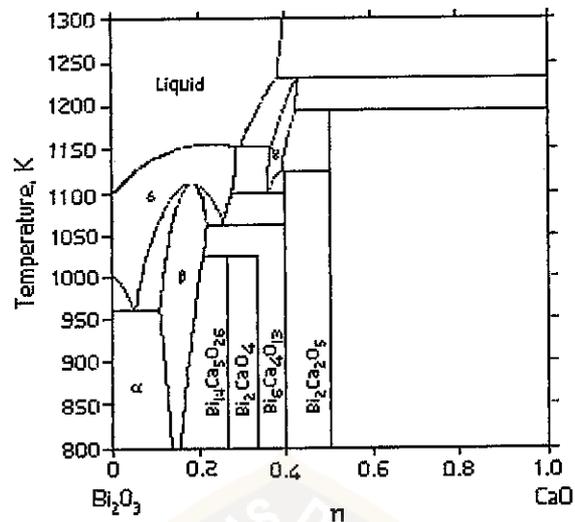


## 2.2. Bismuth Seskuioksida ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

Bismut seskuioksida merupakan padatan berwarna kuning pucat dan sangat mudah tereduksi menjadi logam Bi dalam pemanasan dengan karbon atau hidrogen. Karbon monooksida dapat mereduksinya menjadi BiO (Taylor, 1960).

Bismut seskuioksida murni mempunyai dua bentuk kristal yang stabil yaitu  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  yang berstruktur kristal monoklin yang stabil pada suhu di bawah  $730^\circ\text{C}$  serta memiliki konduktivitas yang rendah. Pada suhu yang tinggi yaitu di atas  $730^\circ\text{C}$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  berubah fasanya menjadi fasa  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  yang stabil sampai mendekati titik lelehnya yaitu  $825^\circ\text{C}$  dan mengkristal dalam struktur kubik fluorit. Padatan tersebut mampu menghantarkan ion oksigen dengan sangat baik (Nunn et al., 1999; Hallstedt et.al., 1997). Fasa tersebut mengandung kisi anion kosong sebanyak 25 % sehingga mempunyai konduktivitas ion oksigen yang sangat tinggi ( $\sim 1 \text{ S cm}^{-1}$  mendekati titik lelehnya). Lemahnya ikatan antara bismut dengan oksigen meningkatkan mobilitas dari ruang kosong dalam kisi-kisi kristalnya (Azad et al., 1994). Perubahan fasa-fasa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ditampilkan dalam diagram fasa pada Gambar 2.2.

Kelemahan fasa  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sebagai bahan dasar elektrolit padat yaitu fasa tersebut hanya stabil dalam kisaran suhu yang relatif sempit yaitu  $730 - 825^\circ\text{C}$  (Azad et al., 1994).



Gambar 2.2 Diagram fasa sistem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$   
(Hallstedt et. al., 1997)

Sejumlah penelitian telah membuktikan bahwa tingginya konduktivitas  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pada fasa  $\delta$  tersebut dapat dipertahankan pada suhu rendah dengan cara menambahkan dopan berupa kation logam (Febrianto dkk., 2000). Lebih khusus lagi yaitu dengan dopan kation divalen dari logam golongan alkali tanah seperti kalsium, stronsium, dan barium. Berbagai variasi komposisi oksida logam alkali tanah yang ditambahkan ke dalam sistem bismut oksida, menghasilkan kenaikan konduktivitas yang cukup tajam pada kisaran suhu  $600 - 800^\circ\text{C}$  (Azad et al., 1994; Febrianto dkk., 2000). Pemberian dopan tersebut juga menyebabkan transformasi menjadi fase rhombohedral yang konduktivitasnya lebih tinggi, namun mudah terdekomposisi pada suhu  $700^\circ\text{C}$  (Azad et al., 1994).

### 2.3. Sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - CaO

Berdasarkan data difraksi sinar-X dari penelitian-penelitian sebelumnya diketahui bahwa setelah penambahan dopan, struktur  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  berubah dari monoklin menjadi tiga macam bentuk kristal yaitu kubik pusat muka, kubik pusat badan, dan rhombohedral (Azad et al., 1994; Hallstedt et al., 1997). Diketahui juga bahwa fasa rhombohedral mempunyai konduktivitas ionik oksigen yang paling tinggi dibanding fasa-fasa lainnya. Substitusi secara parsial ion  $\text{Bi}^{3+}$  oleh ion  $\text{Ca}^{2+}$  menyebabkan terjadinya penataan ulang atom-atom yang ada (Azad et al., 1994).

Semakin kecil komposisi CaO maka semakin tinggi konduktivitas elektrolit yang dihasilkan, dari data XRD disimpulkan bahwa dalam elektrolit padat yang dihasilkan terkandung dua macam fasa yang telah tersubstitusi secara parsial oleh CaO, yaitu  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  kubik dan  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  rhombohedral, selain itu juga masih terdapat  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  murni (Nunn et al., 1999). Hasil penelitian tersebut selengkapnya ditunjukkan dalam Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Konduktivitas senyawa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dengan variasi komposisi dopan CaO ( Nunn et al., 1999)

Komposisi elektrolit, % mol	Suhu sintering, °C	Konduktivitas, $\text{S cm}^{-1}$
89,25 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ + 10,75 CaO	715	1,211
84 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ + 16 CaO	710	1,011
78 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ + 22 CaO	755	0,93
72 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ + 28 CaO	765	0,673

#### 2.4. CaO dan Ca(OH)<sub>2</sub>

Kalsium oksida berupa padatan keras dan putih. Senyawa tersebut mempunyai titik leleh sekitar 2572 °C dan titik didih sekitar 2850 °C. Pada suhu tinggi CaO bersifat reaktif terutama dengan non-logam seperti halogen dan sulfur, dapat pula bereaksi dengan fluorin pada suhu rendah. Kalsium oksida mudah bereaksi dengan air menghasilkan kalsium hidroksida berupa serbuk putih (Taylor, 1960).

Kalsium hidroksida merupakan padatan putih yang sukar larut dalam air, kelarutannya berkurang dengan naiknya temperatur, senyawa tersebut sangat mudah bereaksi dengan asam menghasilkan garam kalsium (Taylor, 1960).

#### 2.5. Konduktivitas Bahan

Konduktivitas bahan merupakan hal yang sangat penting dalam Fuel Cells (Febrianto, 2000). Suatu padatan ionik mempunyai cacat yang memungkinkan terjadinya migrasi ion-ion dalam sebuah medan listrik. Semakin tinggi konduktivitas suatu bahan, maka semakin mudah ion-ion oksigen untuk bergerak melalui ruang kosong dalam struktur kristal material oksida (Febrianto, 2000; Febrianto dkk., 1998; Febrianto dkk., 2000). Konduktivitas dapat diartikan sebagai mobilitas ion-ion dalam ruang kosong pada struktur kristal suatu bahan, dengan demikian semakin besar konsentrasi ruang kosongnya, semakin mudah ion-ion tersebut untuk berpindah. Konduktivitas suatu padatan biasanya dinyatakan dalam konduktivitas spesifik, yang menunjukkan konduktivitas suatu pelet kristal dengan diameter dan tebal tertentu.

Nilai konduktivitas tersebut dinyatakan dalam satuan  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  atau  $\text{S cm}^{-1}$  (Kittel, 1986).

Konduktivitas ionik merupakan fungsi suhu yang dapat dituliskan dalam persamaan Arrhenius sebagai berikut:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (4)$$

dimana:  $\sigma$  = konduktivitas

T = suhu mutlak

k = konstanta Boltzmann

$E_a$  = energi aktivasi (Minh, 1993; Kittel, 1986)

Konduktivitas suatu padatan dapat diukur dengan menggunakan metode DC. Metode tersebut dilakukan dengan menempatkan sampel yang akan diukur konduktivitasnya di antara dua elektroda. Arus DC dialirkan melalui sampel tersebut kemudian diukur tahanannya, lalu dari nilai tahanan sampel dihitung konduktivitas sampel (Kittel, 1986).

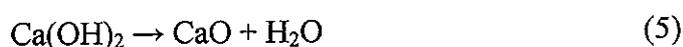
## 2.6. Kalsinasi

Kalsinasi adalah proses pemanasan suatu material anorganik untuk menghilangkan zat-zat yang tidak diinginkan yang terkandung di dalamnya. Contoh paling umum dari suatu proses kalsinasi adalah dekomposisi kalsium karbonat menjadi oksida (German, 1988).

Di dalam proses kalsinasi terjadi reaksi dekomposisi dimana senyawa garam-garam oksida seperti karbonat dan hidroksida terdekomposisi menghasilkan

produk padatan berupa oksida dan melepaskan gas. Gas tersebut dapat berupa CO<sub>2</sub> maupun H<sub>2</sub>O. Kalsinasi kristal hidroksida atau karbonat, biasanya diperoleh serbuk oksida dengan kemurnian tinggi dan ukuran butiran yang sangat kecil (German, 1988; Coffey et.al., 1999).

Pada proses kalsinasi campuran oksida dalam penelitian ini, kalsium hidroksida akan mulai terdekomposisi menjadi CaO pada suhu 360 °C.



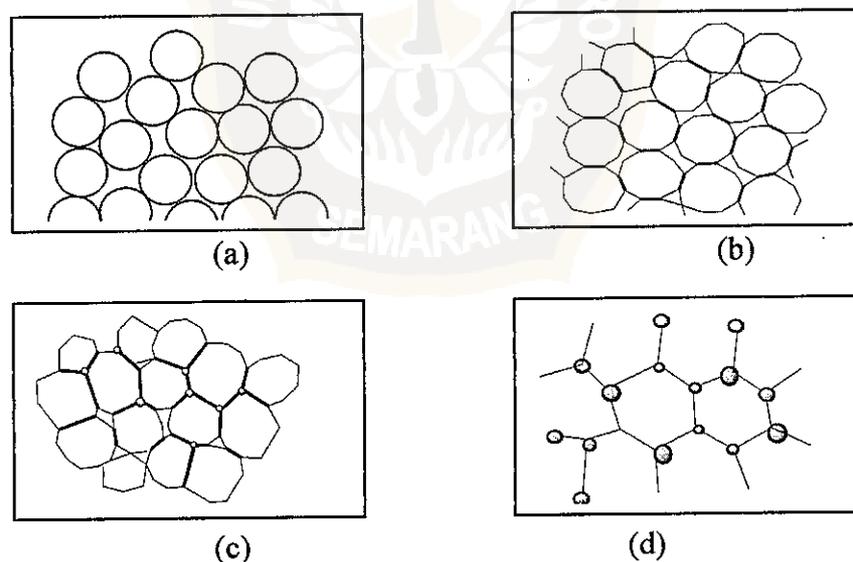
Proses dekomposisi tersebut akan semakin sempurna pada suhu yang lebih tinggi (Taylor, 1960).

## 2.7. Sintering

Sintering adalah pengikatan bersama-sama antar partikel yang terjadi ketika bahan dipanaskan pada suhu tinggi (German, 1988). Menurut J.S. Hilrshorn, sintering adalah terjadinya ikatan kimia dari sekumpulan partikel atau bakalan dan menjadi kompak sebagai pengaruh kenaikan temperatur (Febrianto, 2000).

Sintering dapat dibagi menjadi tiga tahap; inisial, intermediet, dan final. Pada tahap inisial, partikel-partikel membentuk ikatan pada bagian titik temu antar partikel (Gb. 2.3a).. Peristiwa tersebut terus berlanjut sehingga akan muncul semakin banyak titik temu. Pada setiap titik temu antar partikel terjadi pertumbuhan batas butir. Ikatan yang terbentuk menjadi semakin lebar membentuk semacam leher yang menyebabkan struktur pori yang terdapat di celah-celah partikel menjadi semakin halus (Gb. 2.3b) (German, 1988).

Pada tahap intermediet bentuk pori yang ada akan semakin halus strukturnya dan berbentuk silinder. Proses pemadatan terjadi secara dominan pada tahap intermediet tersebut dibanding pada tahap lainnya, fakta tersebut disebabkan oleh pertumbuhan batas butir yang makin tinggi (Gb.2.3c). Jaringan pori yang terbuka menjadi tidak stabil ketika densitasnya mencapai sekitar 92 % dari densitas teoritisnya. Pada saat tersebut pori yang tadinya berbentuk silinder berubah menjadi bentuk bulat dan tertutup. Proses tertutupnya pori tersebut menjadi tanda dimulainya tahap akhir dari sintering. Semua pori yang berbentuk bulat tersebut mengecil dan tertutup. Pori-pori tersebut terbentuk pada patahan-patahan batas butir. Pemadatan berjalan dengan lambat pada tahap tersebut. Adanya gas-gas di dalam pori-pori akan menghambat proses pemadatan selanjutnya sehingga menjadi penentu akhir dari proses pemadatan (Gb. 2.3d) (German, 1988).



Gambar 2.3 Tahap-tahap dalam sintering (German, 1988)

Kecepatan sintering sangat dipengaruhi oleh temperatur, semakin tinggi temperatur semakin cepat terjadi perubahan dalam struktur material. Temperatur sinter dicapai pada 80 – 90 % dari temperatur lelehnya (Febrianto, 2000). Ukuran butir juga sangat mempengaruhi kecepatan sintering. Semakin kecil ukurannya maka semakin cepat proses pematatannya. Pada partikel dengan ukuran kecil difusi permukaan dan batas butir berjalan semakin cepat. Selain itu juga adanya pertumbuhan leher yang lebih cepat (German, 1988).

## 2.8. Difraksi Sinar-X

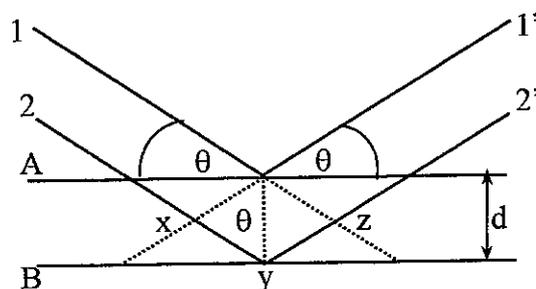
Salah satu jenis analisa zat padat yang sangat penting adalah dengan metode difraksi sinar-X yang hanya dapat digunakan untuk mengkarakterisasi bahan-bahan kristalin dan struktur kristalnya (Kittel, 1986).

Sinar-X adalah radiasi elektromagnetik dengan kisaran panjang gelombang  $10^{-10} - 10^{-9}$  m. Jika sinar-X diarahkan ke sebuah permukaan kristal, maka sebagian akan didifraksikan dengan sudut difraksi sama dengan sudut datangnya, sedangkan sebagian lagi diteruskan kemudian didifraksikan oleh lapisan di bawah lapisan permukaan kristal yang pertama (German, 1988). Sudut difraksi tersebut dinyatakan dalam Hukum Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6)$$

Sudut difraksi dinyatakan dalam  $\theta$ ,  $\lambda$  menyatakan panjang gelombang,  $n$  adalah jumlah gelombang, dan  $d$  adalah jarak antar lapisan. Penggunaan utama Hukum

Bragg menentukan jarak antar lapisan dalam kisi. Setelah sudut  $\theta$  yang bersangkutan dengan sebuah difraksi ditentukan maka  $d$  dapat langsung dihitung (Whitson, 1987).



Gambar 2.4 Skema perjalanan sinar-X dalam kristal (German, 1988)

Masing-masing kristal dari senyawa yang berbeda mempunyai jarak antar kisi ( $d$ ) yang spesifik dan berbeda-beda. Dalam analisa suatu struktur kristal, dari pengolahan data puncak-puncak difraktogram yang diperoleh akan diketahui nilai  $d$  untuk masing-masing puncak (Kittel, 1986).