

## **BAB II**

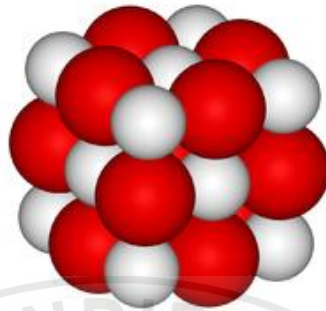
### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Keramik**

Keramik merupakan campuran padatan yang terdiri dari sebuah unsur logam dan nonlogam atau unsur logam dan nonlogam padat, gabungan dari unsur nonlogam dan unsur nonlogam padat, atau gabungan dari dua buah unsur nonlogam padat yang dibentuk dengan perlakuan panas (Barsoum, 1997). Dalam definisi yang lebih khusus lagi, keramik didefinisikan sebagai bahan inorganik yang merupakan pencampuran senyawa logam dan nonlogam dengan memberi perlakuan seperti pemanasan, pemberian tekanan sehingga memiliki sifat kuat, keras dan memiliki titik cair yang tinggi serta lambat terhadap proses kimia (Yet Ming Chiang et al, 1997).

#### **2.2 CaO (*Calcium Oxide*)**

Calcium oxide (CaO) dikenal sebagai kapur atau kapur yang dibakar, merupakan bahan kimia yang banyak digunakan. CaO ini berwarna putih, kaustik, kristal alkali padat pada suhu kamar (Anonim, 2006).



Gambar 2.1 Struktur kristal CaO (Anonim, 2006)

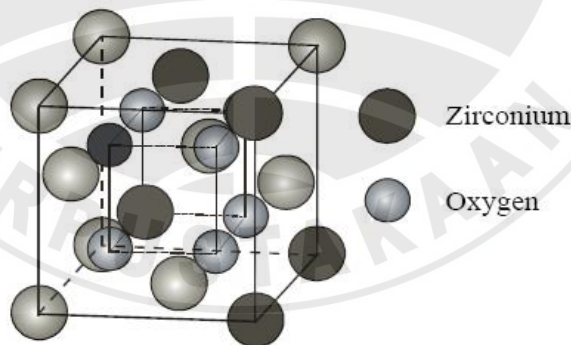
CaO biasanya dibuat oleh dekomposisi termal dari bahan seperti batu gamping, yang mengandung kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ; mineral kalsit) melalui pembakaran kapur. Hal ini dilakukan pada pemanasan material di atas  $825\text{ }^\circ\text{C}$ , proses ini disebut kalsinasi atau pembakaran kapur, untuk pembebasan sebuah molekul karbon dioksida ( $\text{CO}_2$ ). Kapur tersebut tidak stabil dan ketika didinginkan, secara spontan akan bereaksi dengan  $\text{CO}_2$  dari udara akan diubah kembali menjadi karbonat kalsium. CaO menghasilkan energi panas dengan pembentukan hidrat, kalsium hidroksida melalui persamaan berikut (Collie, 1976):



CaO memiliki banyak kegunaan, seperti hidrat, sebuah hasil reaksi eksotermik. Hidrat ini dapat dikonversi kembali menjadi kapur dengan cara membuang air dengan pemanasan menjadi warna kemerahan untuk membalikkan reaksi hidrasi.

### 2.3 ZrO<sub>2</sub> (Zirkonium Dioksida)

Zirkonium dioksida (ZrO<sub>2</sub>), juga dikenal dengan zirkonia, merupakan oksida kristalin putih dari zirkonium. Zirkonia murni memiliki tiga struktur kristal pada temperatur yang berbeda (Accuratus, 2005). Pada suhu yang sangat tinggi (>2370 °C) material tersebut memiliki sebuah struktur berbentuk kubik. Pada suhu menengah (1170-2370 °C) memiliki struktur tetragonal. Sedangkan pada suhu rendah (<1170 °C) material berubah menjadi struktur monoklinik (Yet Ming Chiang et al, 1997). ZrO<sub>2</sub> berbentuk kubus mempunyai struktur yang ideal seperti struktur CF<sub>2</sub>, dengan parameter kisinya adalah 0.517 nm. Atom ZrO<sub>2</sub> berbentuk kristal fcc (*face center cubic*), atom oksigen berada di arah (111) seperti ditunjukkan pada gambar 2.2 berikut :

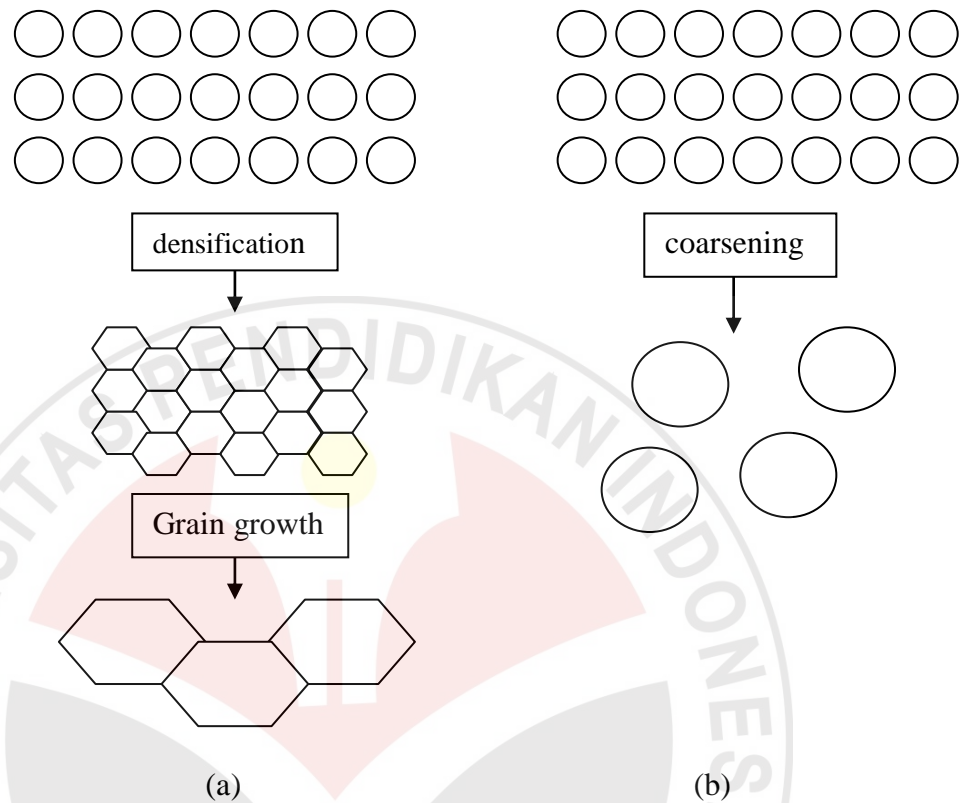


Gambar 2.2 Struktur kristal cubic- ZrO<sub>2</sub> (Yet Ming Chiang, 1997)

### 2.4 Sintering

Teknik sintering digunakan untuk meningkatkan kerapatan keramik sesuai dengan mikrostruktur dan komposisi fasa yang diinginkan. Praktek sintering meliputi kontrol dari karakteristik partikel, struktur padatan muda, dan perkiraan struktur kimia yang terbentuk sebagai fungsi dari kondisi selama proses sintering

berlangsung (Anonim, 2010). Suhu pada proses sinter biasanya dilakukan dibawah titik leleh bahan dasarnya (sekitar 60%-80% dari titik leleh bahan dasarnya) (Van Vlack, 1995). Gaya penggerak yang bekerja selama proses sintering adalah pengurangan kelebihan energi yang dihubungkan dengan permukaan bulir. Ini dapat terjadi oleh (1) pengurangan seluruh daerah permukaan oleh peningkatan rata-rata ukuran bulir yang mengarah ke coarsening dan atau (2) mengeliminasi penghubung antar bulir dan dan menciptakan area batas bulir diikuti oleh pertumbuhan bulir yang mengarah ke densifikasi (Barsoum, 1997). Kedua mekanisme ini saling berlomba. Jika proses atomik densifikasi lebih dominan, maka pori-pori menjadi kecil dan menghilang sedikit demi sedikit lalu saling menempel dan akhirnya menjadi padat. Tetapi bila proses atomik coarsening lebih dominan pori-pori dan grain menjadi kasar dan membesar sedikit demi sedikit.



Gambar 2.3 (a) Densifikasi (b) Coarsening (Barsoum, 1997)

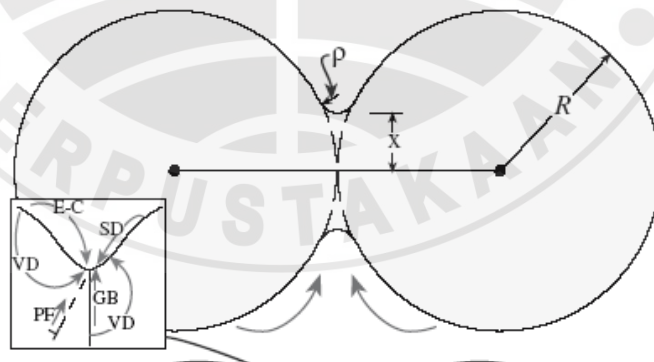
#### 2.4.1 Gaya penggerak dan mekanisme atomik dalam sintering

Gaya penggerak yang bekerja selama sintering adalah pengurangan energi permukaan yang ditunjukkan sebagai perbedaan kelengkungan (Barsoum, 1997). Suatu permukaan yang lengkung cenderung akan selalu datar yang disebabkan oleh adanya perbedaan tekanan antara bagian luar dan bagian dalam dari permukaan lengkung tersebut. Besarnya perbedaan tekanan tersebut adalah (C. B. Carter dan M. G. Norton, 2007)

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.2)$$

Dimana  $\gamma$  adalah energi permukaan dan  $r$  jari-jari bola atau lengkung (C. B. Carter dan M. G. Norton, 2007). Permukaan yang

cekung mempunyai jari-jari negatif sedangkan permukaan yang cembung mempunyai jari-jari positif. Pada permukaan yang cembung mempunyai tekanan parsial lebih besar dari pada permukaan yang datar dan permukaan yang datar mempunyai tekanan parsial lebih besar daripada permukaan yang cekung. Selain efek terhadap tekanan parsial, perbedaan kelengkungan juga memberikan efek terhadap konsentrasi vakansi (Barsoum, 1997). Konsentrasi vakansi dibawah permukaan cekung lebih besar daripada dibawah permukaan datar dan sebaliknya konsentrasi vakansi dibawah permukaan yang datar lebih besar daripada permukaan yang cembung. Sehingga dari kedua kasus ini gaya penggerak menyebabkan atom bergerak dari permukaan cembung ke permukaan cekung.



Gambar 2.4 Kelengkungan sebagai gaya penggerak sintering (C. B. Carter dan M. G. Norton, 2007)

Bila ada dua partikel yang saling bersentuhan melalui titik kontak antar partikel, maka pada daerah kontak antar partikel ini akan terjadi pertumbuhan leher. Pertumbuhan leher ini dihasilkan dari berbagai mekanisme transport massa. Mekanisme ini dapat dibagi menjadi

mekanisme transport permukaan dan mekanisme transport bulk (Aini Ayu Rizkiyani, 2008). Di dalam mekanisme transport permukaan atom-atom bergerak dari suatu permukaan partikel ke permukaan partikel yang lainnya. Sedangkan dalam mekanisme transport bulk, atom-atom bergerak dari partikel dalam ke permukaan. Mekanisme transport permukaan mendorong pertumbuhan leher tanpa penyusutan atau densifikasi sementara mekanisme transport bulk menghasilkan pergerakan neto partikel mendorong ke penyusutan dan densifikasi. Mekanisme transport permukaan terdiri dari difusi permukaan dan transport uap air. Sedangkan mekanisme transport bulk yaitu difusi kisi, difusi batas bulir dan aliran viscous.

Pada difusi permukaan, atom-atom diasumsikan berdifusi sepanjang permukaan dari daerah disekitar leher menuju ke daerah leher. Difusi batas bulir atom-atom diasumsikan berdifusi dari batas bulir menuju daerah leher. Sedangkan aliran plastis terjadi ketika suhu sinter yang tinggi menurunkan tegangan luluh material serbuk. Tegangan kontak yang ada antar partikel dapat melebihi tegangan luluh sehingga atom-atom berpindah mengisi rongga antar partikel yang ada.

#### **2.4.2 Tahap-tahap sintering**

Tahap-tahap sintering adalah sebagai berikut (Alice C. De Bellis, 2002):

##### **1. Tahap awal**

Pada tahap ini leher mulai terbentuk pada titik kontak antar partikel-partikel yang bersebelahan. Pembentukan leher dikendalikan oleh perbedaan

energi yang disebabkan oleh perbedaan kelengkungan antara permukaan partikel dan leher. Difusi permukaan merupakan mekanisme transport massa yang dominan selama tahap awal pertumbuhan leher.

## **2. Tahap intermediet**

Tahap intermediet ini dimulai ketika leher yang bersebelahan mulai bertumbukan satu sama lain. Densifikasi dan pertumbuhan bulir terjadi selama tahap ini. Densitas pelet mentah sangat berpengaruh pada proses ini. Densitas pelet mentah yang tinggi menghasilkan sedikit pori-pori sedangkan densitas pelet mentah yang rendah sekitar 40% dapat mengarah ke coarsening tanpa densifikasi. Selama tahap ini bulir-bulir mulai terbentuk dari partikel-partikel individu dan struktur bulir material akhir mulai dibangun. Jaringan pori-pori mulai dibentuk sepanjang batas bulir lama-kelamaan pori-pori mulai tertutup oleh pertumbuhan leher. Dan akhirnya pori-pori menjadi lembut dan terisolasi satu sama lain.

Mekanisme transport bulk seperti difusi batas bulir dan difusi volum sangat dominan pada tahap ini. Seperti dinyatakan sebelumnya mekanisme transport bulk ini menyebabkan material berpindah dari bagian dalam ke bagian permukaan menghasilkan densifikasi.

## **3. Tahap akhir**

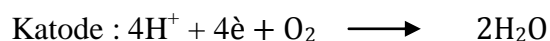
Tahap akhir sintering dimulai ketika kebanyakan pori-pori tertutup. Tahap akhir sintering lebih lambat daripada tahap awal dan tahap intermediet. Ketika ukuran bulir meningkat pori-pori cenderung melarikan diri dari batas bulir dan menjadi bulat. Pori-pori yang kecil dihilangkan



sementara pori-pori yang besar dapat tumbuh. Penomena ini disebut penomena Ostwald (Ostwald, 1895). Dalam beberapa kasus pertumbuhan pori selama tahap akhir ini dapat mengarah kepenurunan kerapatan.

## 2.5 Fuel Cell (Sel Bahan Bakar)

*Fuel cell* adalah sebuah alat elektrokimia yang dapat mengubah energi kimia menjadi energi listrik. Alat ini terdiri dari dua buah elektroda, yaitu anoda dan katoda yang dipisahkan oleh sebuah membran polimer yang berfungsi sebagai elektrolit (Anonim, 2007). Prinsip kerja *fuel cell* sama dengan baterai, namun bahan bakar dan oksidanya berada di luar, sehingga memungkinkan *fuel cell* dioperasikan sepanjang reaktan terus disuplai (Anonim, Sel Bahan Bakar *Fuel Cell*). Bahan bakar utama *fuel cell* adalah hidrogen. Oksidasi terjadi pada anoda membebaskan elektron yang mengalir melalui sirkuit luar menuju katoda. Reaksi kimia yang terjadi pada *fuel cell* (Hendrata, 2001):



Konversi energi *fuel cell* biasanya lebih efisien daripada jenis pengubah energi lainnya. Efisiensi konversi energi dapat dicapai hingga 60-80%. Keuntungan lain *fuel cell* adalah mampu menyuplai energi listrik dalam waktu yang cukup lama. Tidak seperti baterai yang hanya mampu mengandung material bahan bakar yang terbatas, *fuel cell* dapat secara kontinu diisi bahan bakar (hidrogen) dan oksigen dari sumber luar. *Fuel cell* merupakan sumber energi ramah lingkungan

karena tidak menimbulkan polutan dan sungguh-sungguh dapat digunakan terus-menerus jika ada suplai hidrogen yang berasal dari sumber daya alam yang dapat diperbarui.

Keuntungan *fuel cell* yaitu, efisiensi tinggi dapat mencapai 80%, tidak bising dan gas buang yang bersih bagi lingkungan (Tata Chemiawan, 1999).

Kendala yang masih membatasi penggunaan *fuel cell* adalah (Tata Chemiawan, 1999):

1. Apabila digunakan bahan bakar hidrogen, maka dibutuhkan tanki pengaman yang berdinding tebal dan memiliki katup pengaman. Selain itu diperlukan kompresor untuk memasukan ke dalam tanki.
2. Apabila yang dibawa adalah hidrogen cair, maka akan timbul kesulitan karena harus dipertahankan pada temperatur  $-253,15^{\circ}\text{C}$  pada tekanan  $10^5$  Pa.
3. Apabila digunakan metanol sebagai pengganti hidrogen, maka dibutuhkan reformer. Tetapi efisiensi menjadi menurun.
4. Temperatur yang cukup tinggi saat pengoperasian antara  $60^{\circ}$ - $120^{\circ}\text{C}$

Jenis *fuel cell* ditentukan oleh material yang digunakan sebagai elektrolit yang mampu menghantar proton. Saat ini jenis-jenis *fuel cell* dikenal dalam lima kategori yaitu *alkaline fuel cell* (AFC), *phosphoric acid fuel cell* (PAFC), *molten carbonate fuel cell* (MCFC), *solid oxide fuel cell* (SOFC), dan *polymer electrolyte fuel cell* (PEFC) (Eniya L. Dewi et al, 2008). PEFC yang berbahan bakar hidrogen

disebut *proton exchange membrane fuel cell* (PEMFC) sedangkan yang berbahan bakar metanol disebut *direct methanol fuel cell* (DMFC) (Eniya L. Dewi et al, 2008).

## 2.6 Anode SOFC

Anode merupakan bagian komponen terpenting dari SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). SOFC merupakan alat pengkonversi (*converter*) energi melalui proses reaksi elektrokimia antara bahan bakar dengan oksidan. SOFC terdiri dari tiga bagian komponen utama yaitu anode, elektrolit, dan katode. Ketiga komponen ini terbuat dari bahan tertentu yang berbeda. Umumnya anode terbuat dari komposit zirkonia yang distabilkan  $Y_2O_3$  (YSZ) dan Ni, katode terbuat dari komposit YSZ dan LSM ( $LaSrMnO_3$ ), dan elektrolit biasanya dari YSZ khususnya 8YSZ (Syarif et al, 2010).

Adapun kriteria anode yang harus dipenuhi dalam sel bahan bakar (Goodenough dan Huang, 2007), yaitu:

1. Memiliki konduktivitas listrik yang tinggi.
2. Aktivitas katalik dan elektrokimia yang tinggi untuk mengoksidasi bahan bakar.
3. Stabil dalam lingkungan reduksi.
4. Memiliki struktur berpori untuk mengalirkan bahan bakar
5. Memiliki aktivitas elektrokimia yang tinggi.

Untuk memenuhi kriteria di atas, dilakukan sintesis anode terhadap keramik yang akan dibuat, baik keramik YSZ-Ni, CSZ-Ni, dan lain-lain. Keramik

yang telah dibuat akan dikarakterisasi, tujuan pengkarakterisasi ini yaitu untuk membuktikan apakah sampel yang dibuat memenuhi kriteria diatas atau tidak. Keramik yang dibuat harus stabil dalam lingkungan reduksi agar mendapatkan suhu yang optimal. Karena pada proses reduksi ini sangat berpengaruh penting terhadap karakteristik anode. Karakterisasi dapat dilakukan dengan difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui struktur kristal, parameter kisi, dan lain-lain pada keramik (mengetahui sifat mekanik), apabila struktur kristal keramik menunjukkan struktur kubik maka keramik ini merupakan keramik zirkonia yang stabil. Karakterisasi kedua dengan menggunakan SEM untuk mengetahui jumlah porositas dan ukuran butirnya, apabila dalam suatu keramik menunjukkan banyaknya porositas maka keramik ini memenuhi kriteria diatas. Banyaknya porositas pada keramik ini akan memudahkan pengoksidasian bahan bakar yang disebabkan aktivitas katalik dan elektrokimia yang tinggi. Selanjutnya dilakukan karakterisasi konduktivitas listrik dengan mengukur nilai resistansinya. Apabila resistivitasnya semakin meningkat maka konduktivitas listriknya rendah, tetapi untuk memenuhi kriteria di atas maka resistivitas yang dihasilkan harus semakin kecil agar bisa dijadikan anode pada SOFC.

## **2.7 Zirkonia yang Distabilkan dengan CaO**

Zirkonia yang paling stabil adalah struktur kubik. Untuk membuat zirkonia yang stabil, dapat ditambahkan dengan aditif seperti CaO untuk menggantikan Zr dengan Ca dan membentuk CSZ (Zirkonia yang distabilkan dengan CaO). Ini merupakan contoh khusus dari  $ZrO_2$  elektrolit padat. Selain itu juga zirkonium

oksida dapat distabilkan dengan aditif lain seperti  $Y_2O_3$  sehingga membentuk YSZ.

Kekosongan oksigen dalam jumlah besar membuat bahan CSZ menjadi pilihan untuk sel bahan bakar padat oksida (SOFC). Bahan ini merupakan insulator listrik dan konduktor ionik, sehingga ion oksigen bergerak sangat cepat melalui CSZ (Carter, 2007). Zirkonia,  $ZrO_2$ , yang distabilkan dengan kalsia (CaO), adalah contoh padatan ionik.

## 2.8 Porositas Keramik

Salah satu penyebab kegagalan suatu material adalah keberadaan porositas. Porositas adalah suatu cacat (*void*) pada keramik yang dapat menurunkan kualitas keramik itu sendiri. Porositas bisa diakibatkan oleh penyusutan atau oleh gas yang terperangkap. Penyusutan yang terjadi pada saat pemadatan merupakan sumber utama pembentukan porositas, hal ini dihasilkan dari pengurangan volume yang diikuti pengerasan, sedangkan porositas akibat gas, dihasilkan dari penurunan daya larut gas dalam padatan. Porositas akan mempengaruhi sifat mekanis komposit keramik, struktur berpori akan menurunkan kekuatan dan kekerasan jika dibandingkan dengan struktur padat. Porositas juga sangat merusak kualitas permukaan setelah proses permesinan. Berdasarkan literatur, interval porositas yang baik suatu keramik agar memenuhi syarat sebagai anode SOFC adalah antara (20-40)%.

## 2.9 Metode *Tape Casting*

*Tape casting* adalah teknik yang sangat umum digunakan untuk pembentukan film tipis atau plat dengan jangkauan ketebalan sekitar 20  $\mu\text{m}$  sampai 1 mm (Anonim, 2011). *Tape casting* baik digunakan untuk pembuatan komponen-komponen elektronik seperti kapasitor, induktor, dan bahan-bahan untuk rangkaian mikroelektronik. Salah satu keuntungan dari proses ini adalah peralatannya yang sederhana, mudah dilakukan pengukuran untuk pengujian dalam laboratorium dan biaya produksi rendah. Selain itu juga memungkinkan untuk pembentukan kebanyakan keramik menjadi lembaran-lembaran lapisan ganda dan untuk pembentukan bahan baku menjadi struktur dua atau tiga dimensi (Anonim, 2011).

Dalam proses *tape casting* dibutuhkan slurry yang baik yang dipengaruhi pada pemilihan zat aditif seperti dispersan, binder, plasticizer, dan solvent (Hariansyah, 2007). Hasil slurry yang baik dapat dilihat dari hasil karakterisasi setelah slurry diolah menjadi sebuah substrat (Hariansyah, 2007).