

BAB 1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Peningkatan kebutuhan masyarakat terhadap energi listrik terus bertambah seiring dengan laju pertumbuhan jumlah penduduk dan perkembangan ekonomi dunia. Kebutuhan energi listrik yang terus meningkat ini mengakibatkan semakin besarnya konsumsi bahan bakar fosil sedangkan bahan bakar fosil sebagai sumber energi tidak dapat diperbaharui mengakibatkan secara *financial* harga bahan bakar fosil juga mengalami peningkatan¹. Di samping itu, pemakaian bahan bakar fosil juga berdampak negatif bagi lingkungan hidup, mulai dari polusi udara, penipisan lapisan ozon, pemanasan global, serta emisi dari unsur radioaktif. Oleh karena itu, dibutuhkan energi listrik alternatif yang dapat diperbarui (*renewable energy*), ramah lingkungan, serta mampu memenuhi kebutuhan energi di masa mendatang dengan biaya yang relatif lebih murah².

Salah satu teknologi yang dapat digunakan untuk mengatasi masalah tersebut adalah *fuel cell* (sel bahan bakar). *Fuel cell* adalah perangkat konversi energi yang mengubah bahan bakar hidrogen menjadi listrik secara langsung melalui reaksi elektrokimia dengan produk buangan berupa panas dan uap air². *Solid oxide fuel cell* (SOFC) adalah satu dari beberapa jenis *fuel cell* yang menggunakan elektrolit padat untuk mengubah gas menghasilkan listrik dan memiliki daya tarik tersendiri karena memiliki efisiensi yang tinggi dalam pengkonversian energi (sekitar 85%), bahan bakar yang dapat diperbaharui, menghasilkan emisi yang rendah, serta ramah lingkungan. Dalam sistem kerjanya, SOFC memiliki komponen utama anoda, katoda, dan elektrolit padat. *Yttria stabilized zirconia* (YSZ) sebagai elektrolit padat merupakan senyawa ZrO_2 yang memiliki struktur kristal yang tidak stabil terhadap perubahan suhu sehingga dapat mengganggu kinerjanya sebagai elektrolit padat SOFC. Oleh sebab itu, senyawa ZrO_2 ditambahkan logam Y untuk menstabilkan struktur kristal dan memiliki konduktivitas yang baik³.

Berdasarkan hal tersebut, untuk meningkatkan konduktivitas YSZ dilakukan penambahan Y sebanyak 8% sampai 12% untuk menghasilkan struktur kristal kubik⁴ serta penambahan senyawa organik untuk meningkatkan pembentukan struktur kristal kubik dan menurunkan ukuran partikel^{5,6}. Dalam upaya sintesis YSZ dilakukan *green synthesis* dengan penambahan ekstrak daun gambir karena ekstrak daun

gambir memiliki kandungan senyawa utama katekin sekitar 7-33% yang berperan sebagai *capping agent* sehingga membantu pengontrolan ukuran partikel. Selain itu, tanaman ini merupakan tanaman yang sangat mudah ditemukan di Indonesia khususnya Sumatera Barat (Kabupaten 50 Kota) yang merupakan tanaman lokal daerah tersebut. Oleh Karena itu, *Green synthesis* dengan ekstrak daun gambir merupakan pendekatan yang efektif, ramah lingkungan, dan hemat biaya⁷.

Beberapa metode telah dilakukan dalam mensintesis YSZ secara efektif dan efisien, seperti metode kopresipitasi, tetapi memiliki kekurangan karena sulit untuk mensintesis YSZ sesuai dengan formula yang diinginkan, sedangkan metode solvotermal memiliki kekurangan karena limbah hasil sintesis tidak ramah bagi lingkungan⁸, dan metode sol-gel yang membutuhkan waktu yang lama dalam sintesis. Oleh karena itu, dilakukan sintesis YSZ dengan metode hidrotermal karena metode ini dapat melakukan sintesis skala besar dengan kontrol ukuran, kristalinitas, dan komposisi yang baik. Pencampuran cepat memungkinkan kontrol yang sangat baik dari kondisi reaksi (suhu, tekanan, dan laju aliran). Teknik pengontrolan panas dengan menggunakan air sebagai pelarut menambah keramahan lingkungan dan kelayakan metode ini⁹.

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka dilakukan *green synthesis* YSZ dengan variasi komposisi Y menggunakan teknik hidrotermal dengan tambahan ekstrak daun gambir untuk mendapatkan struktur kristal kubik, ukuran partikel yang efektif lebih kecil, dan konduktivitas yang baik.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut didapatkan rumusan masalah pada penelitian ini di antaranya :

1. Bagaimana efek variasi komposisi Y (0,06, 0,08, dan 0,10) dalam *green synthesis* YSZ menggunakan teknik hidrotermal terhadap struktur kristal?
2. Bagaimana efek variasi komposisi Y (0,06, 0,08, dan 0,10) dalam *green synthesis* YSZ menggunakan teknik hidrotermal terhadap konduktivitas listrik?
3. Bagaimana efek penambahan ekstrak daun gambir dalam *green synthesis* YSZ menggunakan teknik hidrotermal terhadap ukuran partikel?

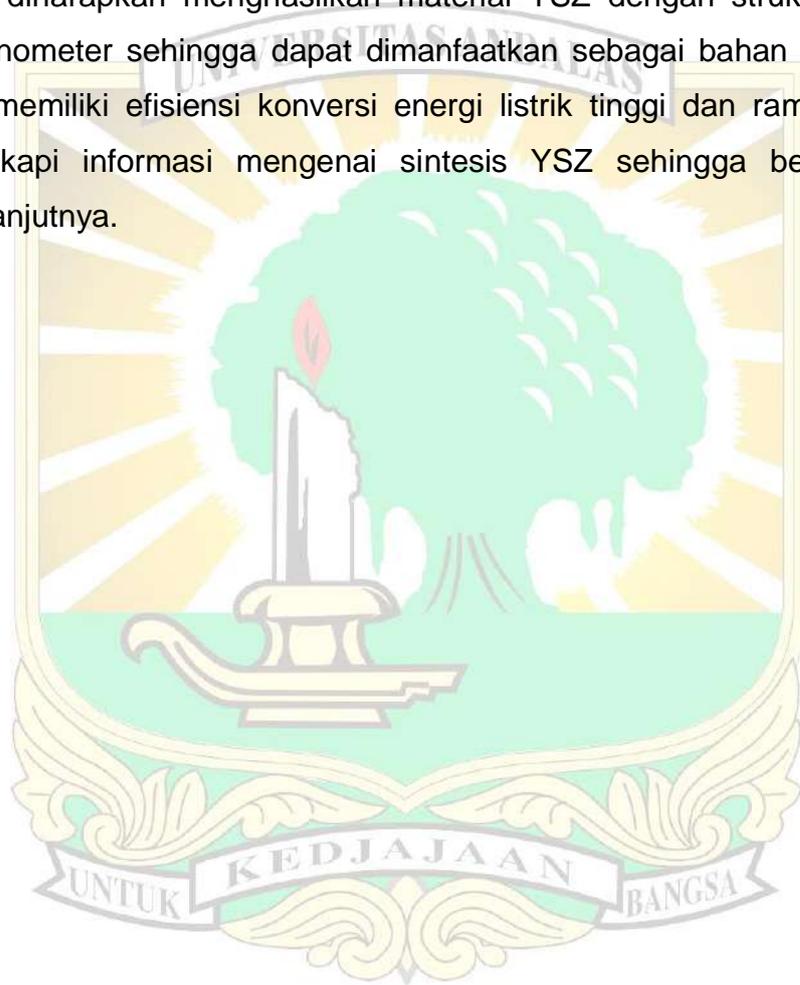
1.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini sebagai berikut :

1. Menganalisis efek variasi komposisi (0,06, 0,08, dan 0,10) dalam *green synthesis* YSZ menggunakan teknik hidrotermal terhadap struktur kristal.
2. Menganalisis efek variasi komposisi Y (0,06, 0,08, dan 0,10) dalam *green synthesis* YSZ menggunakan teknik hidrotermal terhadap konduktivitas listrik.
3. Menganalisis efek penambahan ekstrak daun gambir dalam *green synthesis* YSZ menggunakan teknik hidrotermal terhadap ukuran partikel.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan menghasilkan material YSZ dengan struktur kubik yang berukuran nanometer sehingga dapat dimanfaatkan sebagai bahan elektrolit padat SOFC yang memiliki efisiensi konversi energi listrik tinggi dan ramah lingkungan serta melengkapi informasi mengenai sintesis YSZ sehingga bermanfaat bagi penelitian selanjutnya.



BAB II. TINJAUAN PUSTAKA

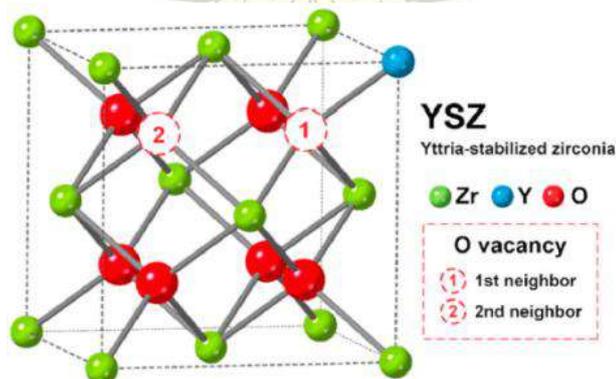
2.1 Yttria Stabilized Zirconia (YSZ)

Stabilisasi ZrO_2 dengan logam oksida (Y_2O_3) dilakukan agar fasenya dapat stabil pada suhu ruang dalam berbagai aplikasi. Penambahan yttrium pada zirkonia dalam stabilisasi fasa tetragonal terjadi pada konsentrasi dopan yang lebih rendah (untuk ketangguhan mekanik) dan fasa kubik pada konsentrasi dopan yang lebih tinggi. Dalam rentang 2-3% mol yttrium, jenis struktur mikro hasil *doping* zirkonia ini disebut sebagai *Tetragonal Zirconia Polycrystals* (TZP), zirkonia yang mengandung 5% sampai dengan 7% mol yttria disebut *Partially Stabilized Zirconia* (PSZ), dan > 7% mol yttria disebut *Cubic Stabilized Zirconia* (CSZ)^{4,10}.



Gambar 2.1 Struktur polikristalin YSZ

YSZ merupakan substitusi parsial kation Zr^{4+} dengan kation Y^{3+} pada ZrO_2 sehingga mengubah sifat-sifat ZrO_2 sebagai senyawa induk. ZrO_2 sebagai induk mempunyai kisi kristal berbentuk polimorfi oksida, dimana berbentuk monoklinik pada suhu < 1170 °C, tetragonal pada suhu 1170–2370 °C, dan kubik pada suhu > 2370 °C¹¹.



Gambar 2.2 Struktur kristal kubik YSZ

ZrO₂ memiliki stabilitas termal dan sifat mekanik yang buruk karena terjadi transformasi volume struktur kristal terhadap perubahan suhu. Substitusi parsial kation Zr⁴⁺ dengan kation Y³⁺ menghasilkan dua efek yang menguntungkan yaitu terciptanya konduktivitas ion oksigen dalam kisi oksida karena kekosongan oksigen dan stabilisasi struktur sehingga meningkatkan sifat mekanik dan stabilitas termal¹¹. Adapun aplikasi YSZ adalah sebagai elektrolit padat SOFC. SOFC adalah perangkat yang digunakan sebagai pengubah energi yang mengubah bahan bakar (hidrogen, gas alam, dan biogas) menjadi energi listrik secara langsung menggunakan elektrolit padat dengan sebagian energi buangan berupa panas³. Penggunaan suhu tinggi pada SOFC saat beroperasi dapat memungkinkan kombinasi siklus gabungan yang mempunyai efisiensi tinggi seperti SOFC/turbin gas/turbin uap. SOFC telah dianggap sangat sesuai jika dibutuhkan untuk mendapatkan tenaga listrik efisiensi tinggi dari gas alam. Gas buang suhu tinggi dari SOFC dapat digunakan dalam siklus lain *Rankine* dan *Brayton* untuk pembangkit listrik tambahan yang akan meningkatkan efisiensi hingga 90% tergantung pada kondisi operasi dan konfigurasi pemulihan panas yang digunakan¹².

YSZ sebagai elektrolit padat SOFC menjadi pilihan yang terbaik pada operasi suhu > 700°C dibandingkan dengan material lain seperti *gadolinium doped ceria* (GDC) dan *scandia stabilized zirconia* (ScSZ)³. Operasi pada suhu tinggi dapat mempercepat reaksi bahan bakar dan mendorong pencegahan reaksi kimia yang tidak diinginkan. SOFC telah dikembangkan untuk skala kecil untuk aplikasi dalam *auxiliary power units* (APU), *uninterrupted power sources* (UPS), dan *combined heat and power* (CHP) sebagai unit pembangkit listrik skala kecil dan menengah¹³.

2.2 Daun Gambir

Daun gambir (*Uncaria gambir Roxb.*) berasal golongan dari famili *Rubiaceae*. Di Indonesia, daun gambir mempunyai daya jual yang tinggi dan biasanya digunakan sebagai campuran obat, seperti luka bakar, sakit kepala, diare, disentri, obat kumur, sariawan, sakit kulit, melancarkan proses pencernaan di lambung, usus, dan pewarna tekstil¹⁴. Dilihat dari sisi kandungan, ekstrak daun gambir terdiri dari katekin sebagai komponen utama serta beberapa komponen lain, seperti asam kateku tanat, kuersetin, kateku merah, gambir fluoresen, lemak, dan lilin¹⁵. Ekstrak daun gambir dapat berfungsi sebagai *capping agent*. Keberadaan *capping agent* dalam reaksi akan mengubah proses kinetika pertumbuhan kristal sehingga dapat

mengontrol ukuran partikel karena interaksi antara *capping agent* dan kristal menghambat proses pertumbuhan kristal, mempertahankan bentuk yang hampir sama, dan distribusi ukuran yang sempit.

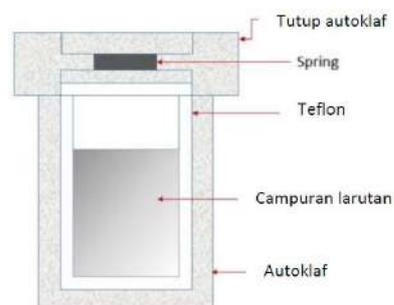


Gambar 2.3 Daun gambir

Hal ini karena sifat hidrofilik yang kuat dari gugus hidroksil, kemungkinan dari tahanan senyawa katekin dan asam kateku tanat. *Capping agent* menutupi permukaan tertentu dari kristal yang sedang tumbuh dan menghambat pertumbuhan di sekitar permukaan tertentu. *Capping agent* menempel pada permukaan tertentu karena adanya gaya elektrostatis antara permukaan yang tumbuh dan aditif^{16,17}.

2.3 Hidrotermal

Hidrotermal didefinisikan sebagai metode sintesis dari kristal tunggal yang tergantung pada kesolutan dari mineral pada air panas dibawah tekanan tinggi. Pertumbuhan kristal dibentuk dalam apparatus yang terdiri dari tekanan vessel baja yang disebut autoclave, yang mana nutrient disuplai terus bersama air. Gradien suhu ditentukan pada akhir kebalikan dari ruang pertumbuhan. Sintesis hidrotermal termasuk salah satu teknik dari dari pengkristalan dari temperatur tinggi pada aqueous solutions pada tekanan tinggi¹⁸



Gambar 2.4 Skema alat hidrotermal

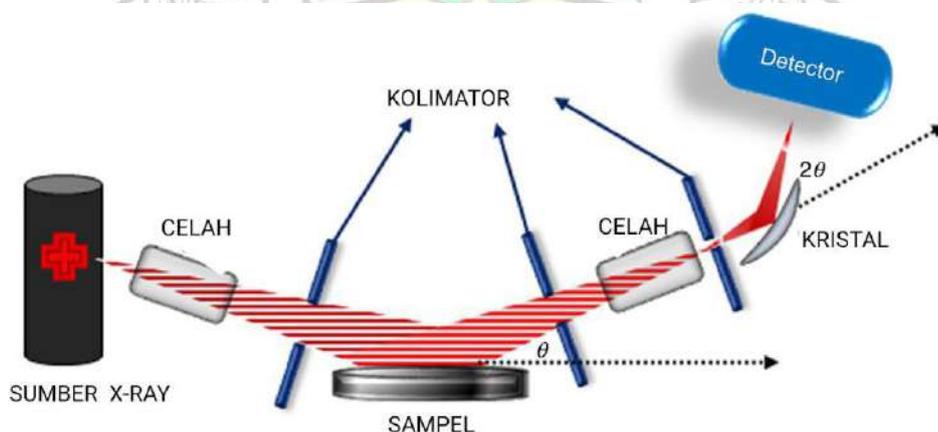
Metode hidrotermal sering digunakan dalam sintesis nanopartikel. Berbagai nanomaterial telah berhasil disintesis dengan metode ini karena memiliki keunggulan dibandingkan dengan metode lainnya. Melalui metode hidrotermal dapat dihasilkan suatu nanomaterial yang stabil pada suhu dan tekanan tinggi, resiko kehilangan material yang minimum, dan komposisi dari nanomaterial yang dapat dikontrol¹⁹. Pertumbuhan kristal dengan metode hidrotermal dimulai dengan memasukkan reaktan dalam bentuk ion atau molekul larut dalam pelarut. Kemudian, perbedaan suhu menyebabkan ion/molekul terpisah ke bagian atas dan bawah teflon. Ion/molekul bergerak ke daerah bagian suhu rendah tempat benih kristal. Lalu, ion/molekul akan teradsorpsi, terurai, dan terdesorpsi pada pertumbuhan interface. Kemudian material bergerak pada *interface* dan akhirnya larut mengkristal²⁰.

2.4 Karakterisasi Senyawa YSZ

2.4.1 X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) merupakan teknik karakterisasi untuk bahan kristal yang dapat memberikan informasi mengenai struktur, fase, dan tekstur kristal, ukuran kristal, kristalinitas, regangan, serta cacat kristal. Keunggulan dari karakterisasi XRD diantaranya cepat dan tepat untuk mengidentifikasi suatu senyawa, mineral yang ditentukan biasanya jelas, serta sampel yang diperlukan sedikit²¹.

Melalui karakterisasi X-ray Diffraction (XRD), dapat ditentukan suatu kristal tunggal atau polikristalin. Pada umumnya, XRD bekerja berdasarkan geometri refleksi dengan sumber sinar X dan detektor berada di sisi sampel yang sama. Sinar X dipantulkan ke detektor melalui sampel. Sehingga sinar X yang tersebar saling terinterferensi konstruktif²².



Gambar 2.5 Skema diagram XRD

Difraksi sinar X merupakan suatu teknik yang mempelajari struktur kristal dan jarak atom. Metode ini didasari oleh sampel kristal dan sinar X monokromatis. Sinar X dihasilkan oleh tabung sinar katoda disaring untuk menghasilkan sinar radiasi monokromatis dan kemudian diarahkan atau dipantulkan ke sampel. Interaksi sinar X dengan sampel sesuai dengan Hukum Bragg dengan persamaan²¹ :

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

Keterangan :

n = bilangan bulat

λ = panjang gelombang sinar X

d = jarak antar bidang yang menghasilkan difraksi

Θ = sudut difraksi

Untuk menentukan fasa kristal dari suatu material, dapat ditentukan dengan mengukur selisih antar bidang di dalam kristal. Ketika difraksi sinar-X dengan sudut datang (θ) dan panjang gelombang (λ) tertentu melewati kisi kristal dengan jarak antar bidang kristal (d), maka ukuran kristal dapat dihitung dengan persamaan Scherrer, yaitu²³:

$$L = \frac{K \lambda}{B \cos\Theta}$$

keterangan :

L = ukuran kristal

λ = panjang gelombang sinar Cu

k = konstanta (0,89)

B = lebar setengah puncak maksimum

θ = sudut datang terhadap bidang Bragg/sudut Bragg

Berdasarkan metode ini, semakin kecil ukuran kristal, maka semakin lebar puncak difraksi yang dihasilkan. Hal ini disebabkan karena kristalinitas yang kecil memiliki bidang pantul sinar-X yang terbatas, sehingga puncak difraksi yang dihasilkan lebar²⁴.

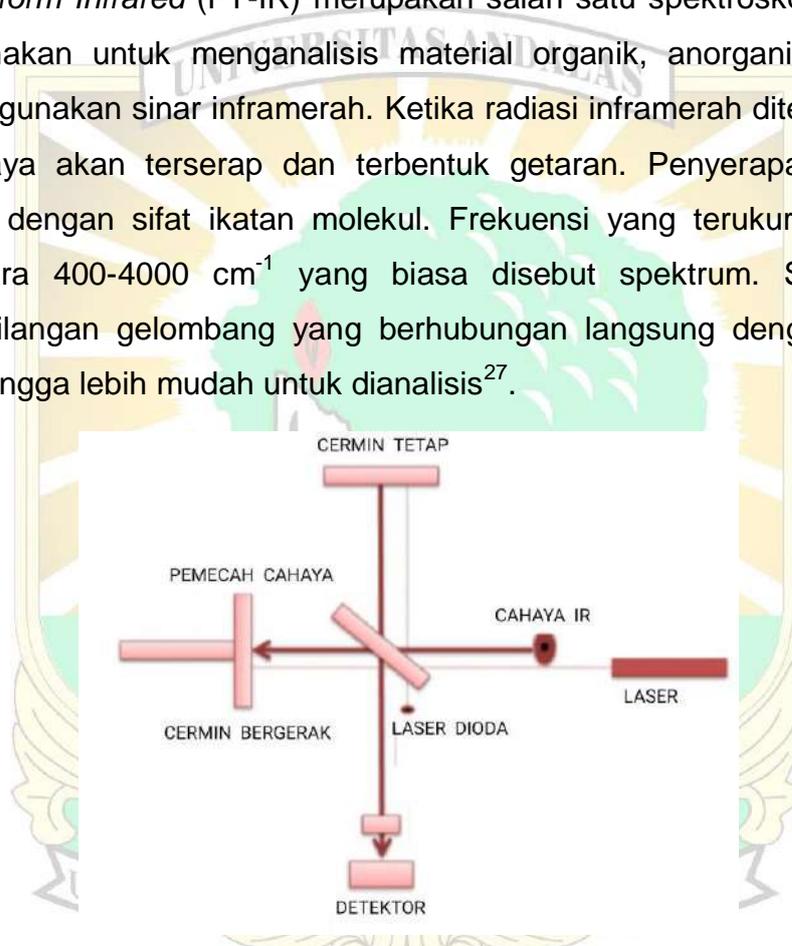
2.4.2 Refinement Le Bail

Proses *refinement* merupakan analisis lanjutan dari pola difraksi sinar-X dengan cara mencocokkan data dari pola difraksi sinar-X hasil eksperimen dengan parameter sel standar dari kristal acuan untuk mendapatkan informasi lebih banyak mengenai struktur kristal yang dihasilkan. Indikasi kecocokan dapat dilihat dari nilai eror profil

fasa (R_p) dan eror profil berat fasa (R_{wp}), dimana nilai R_p dan R_{wp} ini diminimalkan selama proses *refinement*²⁵. Pemilihan grup ruang yang cocok untuk senyawa dilakukan dengan *fitting* puncak teori terhadap puncak percobaan, selanjutnya dibandingkan nilai R_p dan R_{wp} paling kecil. Selain itu analisis *refinement* juga dapat digunakan untuk menentukan nilai parameter sel a, b, dan c sehingga dapat menentukan volume sel kristal²⁶.

2.4.3 Fourier Transform-Infrared (FT-IR)

Fourier Transform Infrared (FT-IR) merupakan salah satu spektroskopi vibrasi yang banyak digunakan untuk menganalisis material organik, anorganik, dan polimer dengan menggunakan sinar inframerah. Ketika radiasi inframerah ditembakkan pada sampel, cahaya akan terserap dan terbentuk getaran. Penyerapan yang terjadi berhubungan dengan sifat ikatan molekul. Frekuensi yang terukur pada detektor berkisar antara $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ yang biasa disebut spektrum. Spektrum FTIR merupakan bilangan gelombang yang berhubungan langsung dengan energi dan frekuensi sehingga lebih mudah untuk dianalisis²⁷.

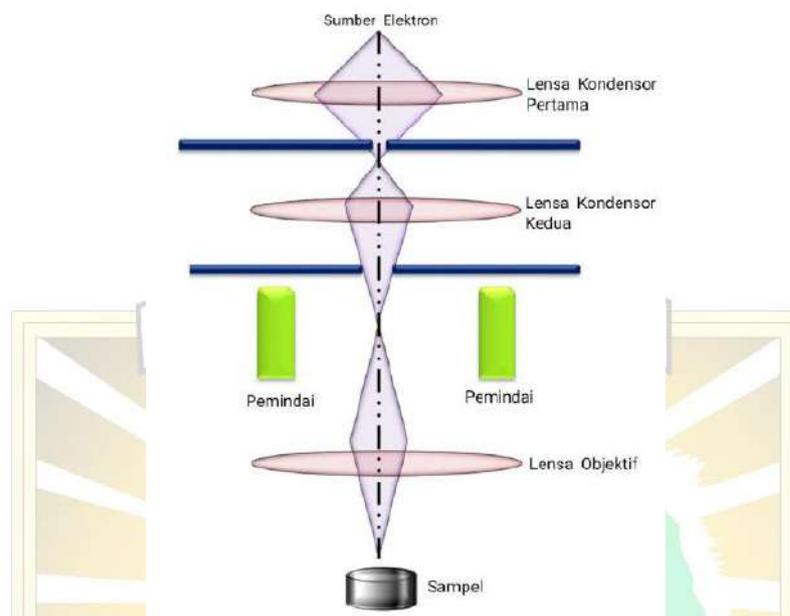


Gambar 2.6 Skema digram FTIR

2.4.4 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

SEM-EDX merupakan instrumen berteknologi tinggi yang digunakan untuk menganalisis permukaan suatu material. Prinsip kerja dari SEM-EDX menggunakan elektron yang dipancarkan ke material untuk memindai permukaan sinar yang memasuki material mengakibatkan terjadinya beberapa interaksi berbeda. Interaksi berkas elektron dengan sampel menghasilkan emisi sinar x. karakteristik sinar x dari unsur-unsur tertentu dipisahkan menjadi spektrum energi oleh detektor *energi*

dispersive ray, yang menganalisis kelimpahan unsur-unsur tertentu dalam sampel dan sinar elektron yang keluar akan menghasilkan gambar yang memberikan informasi tentang topografi, morfologi, komposisi, dan kristalografi²⁸.



Gambar 2.7 Skema diagram SEM-EDX

Sifat SEM-EDX hampir sama dengan mikroskop elektron cahaya, akan tetapi SEM-EDX menggunakan berkas elektron untuk memfokuskan objek, sedangkan mikroskop cahaya menggunakan foton. SEM-EDX dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang ilmiah dan industri terutama karakterisasi bahan padat. Perbesaran gambar yang dihasilkan SEM-EDX adalah sampai dengan satu juta kali dan mampu mengamati skala objek hingga 0,1 nm. Selain informasi topografi, morfologi, dan komposisi SEM-EDX juga dapat mengidentifikasi informasi rekahan permukaan, informasi struktur mikro, informasi kontaminasi permukaan, analisis kualitatif, dan struktur kristal. Oleh karena itu, SEM-EDX sangat berguna dan dimanfaatkan di berbagai bidang ilmu pengetahuan. Beberapa keuntungan SEM-EDX adalah informasi yang diberikan luas, gambar 3D, topografi yang terperinci, dapat mengukur berbagai jenis sampel, dapat berupa sampel basah atau kering serta mudah dioperasikan dalam waktu cepat^{29,30}.

2.4.5 Ultraviolet – Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)

Uv- Vis DRS adalah instrumen yang digunakan untuk menentukan sifat optik suatu senyawa salah satunya yaitu Energi celah pita (E_g), E_g adalah parameter penting dari semikonduktor yang menentukan aplikasi mereka dalam optoelektronik.

Spektroskopi serapan UV-Vis sering digunakan untuk mengkarakterisasi lapisan tipis semikonduktor karena hamburan yang rendah dalam film padat sehingga mudah untuk mengekstrak nilai E_g dari spektrum penyerapannya dengan mengetahui ketebalannya. Namun, dalam sampel koloid efek hamburan ditingkatkan karena area yang lebih dangkal terkena berkas cahaya. Biasanya, cahaya yang terdispersi dihitung sebagai cahaya yang diserap dan teknik penyerapan optik tidak membedakan antara kedua fenomena tersebut³¹.

Pengukuran menggunakan *diffuse reflectance* dengan spektrofotometer UV-Vis adalah teknik standar dalam menentukan kemampuan absorpsi dari material. DRS UV-Vis digunakan untuk menentukan sifat optik dan mengukur serapan dari eksitasi elektron pada keadaan dasar hingga mencapai keadaan tereksitasi. Teori yang memungkinkan dalam DRS UV-Vis dikemukakan oleh teori Kubelka-Munk, menyatakan bahwa ketika suatu lapisan material dengan ketebalan tertentu diiradiasi dengan sejumlah energi foton, maka energi foton yang melewati material tersebut sebagian akan menyerap dan sebagian lagi akan menghamburkan foton³².

2.4.6 Induktansi, Kapasitansi, dan Resistansi (LCR Meter)

LCR meter merupakan alat untuk mengukur induktansi (L), Kapasitansi (C), dan resistansi (R) dari suatu material. Persyaratan utama untuk LCR meter adalah rentang frekuensi yang luas. Prinsip kerja dari LCR meter ini adalah dengan menggunakan pengukuran impedansi. Impedansi kemudian diukur secara internal dan dikonversi ke layar penampil pengukuran, yang selanjutnya diubah menjadi nilai kapasitansi atau induktansi yang sesuai. Dalam pengukuran kapasitansi (C) atau muatan listrik, alat ini akan menghitung jumlah muatan yang tersimpan pada suatu titik tertentu, yang biasanya disebut sebagai potensial listrik dan diukur dalam volt, yang mengindikasikan muatan listrik statis. Pembacaan akan menjadi tepat jika perangkat yang diuji, baik kapasitor maupun induktor, tidak memiliki resistansi komponen yang signifikan. Sensor induktansi digunakan untuk mengukur nilai induktansi komponen, sedangkan sensor kapasitansi digunakan untuk mengukur nilai kapasitor, dan sensor resistansi digunakan untuk membaca nilai resistor.^{33,34}