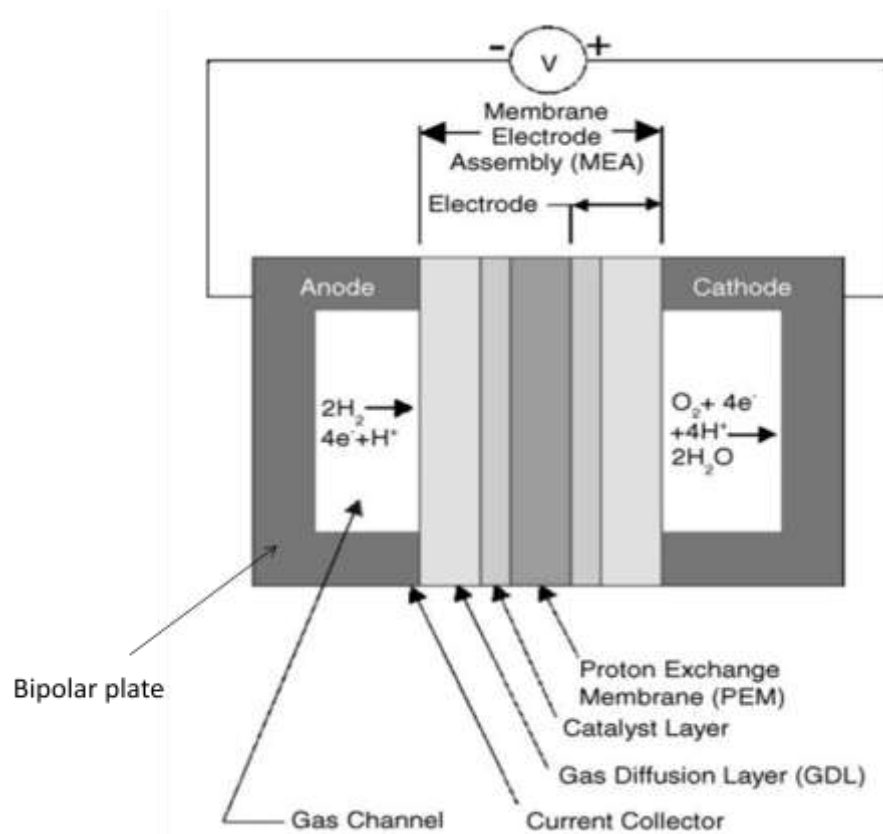


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

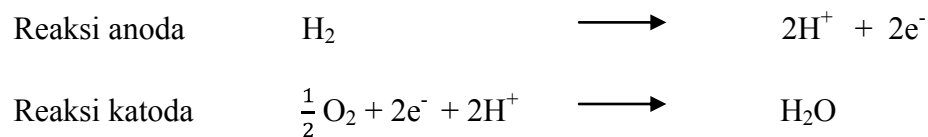
A. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

PEMFC merupakan sel elektrokimia menggunakan bahan bakar hidrogen yang dioksidasi pada anoda dan oksigen yang direduksi pada katoda. Komponen PEMFC yang paling penting adalah elektroda sebagai tempat terjadinya reaksi kimia. Elektroda terdiri dari : PEM, CL dan GDL.



Gambar 1. Komponen PEMFC
(Litsster & Lean , 2004)

Gas hidrogen akan teroksidasi dilapisan anoda menjadi proton dan electron. Beda potensial antar elektroda menghasilkan arus listrik, sedangkan proton melewati elektrolit dan bertemu oksigen di lapisan katoda menghasilkan arus listrik, sedangkan proton melewati elektrolit dan bertemu oksigen dilapisan katoda menghasilkan air dan panas. Lapisan anoda dan katoda mengandung suatu katalis agar reaksi elektrokimia menjadi lebih cepat. Reaksi dari anoda dan katoda sebagai berikut (Litsster & Lean , 2004) :



Aplikasi PEMFC ini biasanya digunakan pada transportasi (otomotif), rumah tangga, dan aplikasi portable (Rohendi & Yuliar, 2010).

B. Carbon Paper (CP)

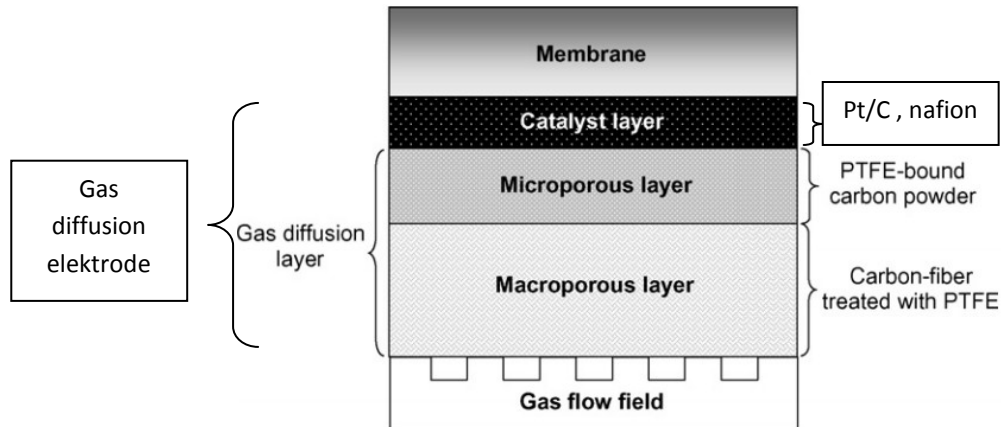
Carbon paper (CP) merupakan *carbon fiber* berpori yang terpotong-potong dan digabungkan berbentuk seperti kertas. Biasanya digunakan sebagai penopang *Catalyst Layer* (CL) dan tempat gas bahan bakar berdifusi (mengalir). CP ini memiliki porositas yang tinggi dan sangat bagus untuk transport gas (Mathur, dkk. 2007). CP dilapisi dengan *Fluorinated ethylene propylene* (FEP) atau *Polytetrafluoroethylene* (PTFE) untuk membuat CP agar hidrofobik. CP yang seperti ini sering disebut sebagai *Gas Diffusion Layer* (GDL) *single layer*. Karakter yang dimiliki oleh CP adalah porositas 70% (Mathur, dkk. 2007), tebal 100-300 μm (Litsster & Lean , 2004).

C. Microporous Layer (MPL)

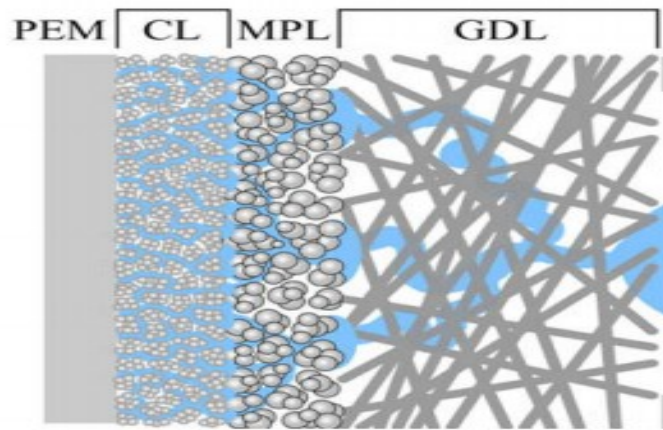
Microporous layer (MPL) terdiri dari serbuk karbon hitam dan zat hidrofobik (Park, dkk. 2006). Merupakan suatu lapisan yang terletak antara CL dan CP yang berfungsi untuk menopang tinta katalis. Susunan lapisan sesuai pada Gambar 2, memiliki ketebalan masing-masing lapisan sebagai berikut (Nam, dkk. 2009)

Tabel 1. Tebal masing- masing komponen pada GDE

komponen	Tebal (μm)
CP	200-400
MPL	10- 100
CL	10-50



Gambar 2. Skema Diagram GDL untuk PEMFC (Park, dkk. 2006)



Gambar 3. Struktur Katoda dengan MPL
(Nam, dkk. 2009)

Diketahui bahwa MPL meningkatkan pemanfaatan katalis. Lin dan Nguyen menguji tiga jenis GDL yang berbeda yang tersedia secara komersial. Mereka menunjukkan bahwa kinerja bahan bakar yang lebih tinggi diperoleh dengan menggunakan MPL yang dilapiskan pada *carbon – fiber paper* bila dibandingkan dengan *carbon paper* tanpa MPL . Para penulis menyatakan bahwa MPL memfasilitasi difusi balik air dari katoda melalui membran ke anoda (Park , dkk. 2006).

Manfaat MPL selain meningkatkan pemanfaatan katalis adalah untuk meminimalkan resistensi kontak listrik dengan CL, membuat lapisan yang bersifat hidrofobik yang dapat menghindarkan dari banjir air (Park , dkk. 2006). MPL dengan ukuran pori antara CP dan CL yang dilapiskan pada CP yang berhadapan dengan lapisan katalis. MPL dipercaya untuk meningkatkan kinerja dari sel dengan menurunkan “*the ohmic losses*” , memfasilitasi penghapusan cairan air dari CL dan meningkatkan stabilitas mekanik dan kimia pada CL dan membrane (Chan, dkk. 2012).

Jordan dkk, secara eksperimen menemukan bahwa MPL yang terlalu tebal akan membuat kinerja sel memburuk karena akan memperbesar hambatan dan memperpanjang jalan difusi gas. Jadi seharusnya mengoptimalkan ketebalan MPL (Yan, dkk. 2007).

Dalam pembuatan MPL, perlu diperhatikan kandungan bahan yang digunakan. Kandungan bahan pada MPL biasanya dinyatakan sebagai *carbon loading* dan *FEP content*. *Carbon loading* akan berpengaruh pada ketebalan MPL. Peningkatan *carbon loading* meningkatkan ketebalan MPL yang akan berpengaruh terhadap tranfer gas, pemanfaatan katalis dan porositas. Hubungan *carbon loading* dengan pemanfaatan katalis adalah semakin banyak *carbon loading* yang digunakan maka pemanfaatan katalis akan lebih tinggi. Jumlah *carbon loading* yang bagus antara 4-6 mg/cm² (Han, dkk. 2006).

Fluorinated ethylene propylene (FEP) ialah kopolimer dari *hexafluoropropylene* dan *tetrafluoroetilena*, merupakan suatu bahan teflon. FEP akan meleleh pada suhu 270 °C. Ang Wei-Mon Yan melakukan penelitian dan menemukan FEP content yang bagus adalah 30% dengan metode *sreen printing* (Yan, dkk. 2010). Jika kandungan FEP terlalu tinggi maka porositas dalam MPL akan mengecil yang disebabkan karena beberapa pori akan ditutupi oleh FEP, apabila porositas mengecil maka gas bahan bakar akan susah berdifusi pada MPL. Jika kandungan FEP terlalu rendah, air didalam sel tidak terhapus secara efektif. Sedangkan menurut Shih – Kun Lo kinerja dkk menyatakan bahwa sel terbagus diperoleh pada kandungan FEP 10% untuk carbon paper dan 20% pada MPL (Tseng, dkk. 2010).

D. Karakter *micoporous layer* (MPL)

1. Konduktivitas

Konduktivitas adalah ukuran kemampuan suatu bahan untuk menghantarkan arus. Ketebalan dari MPL ini akan berpengaruh terhadap konduktivitas dan resistivitas, sesuai dengan persamaan berikut ini(Lobato, dkk. 2007):

$$R = \frac{L}{\sigma A} \quad (1)$$

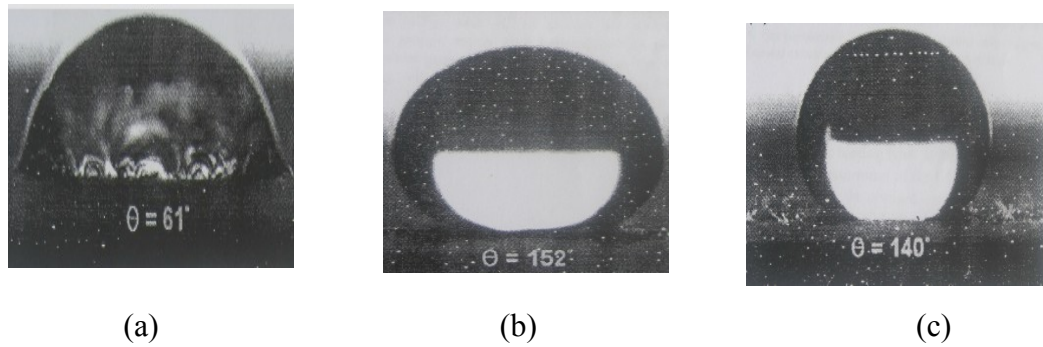
Keterangan :

R= hambatan (Ω), L= tebal (cm),

A= luas permukaan (cm²), σ = konduktivitas (S/cm)

2. Hidrofobisitas

Hidrofobisitas merupakan tingkat penolakan suatu molekul air. Gambar sudut kontak dari air yang dijatuhkan pada CP (tidak dilapisi, dilapisi PTFE, dan dilapisi *Hepradecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl triethoxysilane* (HTTS) terdapat pada Gambar 4. Secara umum sudut kontak dibagi menjadi 2 yaitu hidrofilik apabila $\theta_c < 90^\circ$ dan hidrofobik $\theta_c > 90^\circ$, dimana θ_c merupakan sudut kontak (Yoo, dkk. 2007). Untuk karbon yang tidak diberi lapisan ditunjukkan pada Gambar 4.a sudut kontaknya 61° ini berarti CP bersifat hidrofilik. Pada gambar 4.b dan c sudut kontak dari CP yang dilapisi PTFE dan HTTS adalah 140° dan 150° . Sudut kontak yang dilapisi HTTS lebih besar dibandingkan sudut kontak yang dilapisi PTFE, ini menunjukkan bahwa CP yang dilapisi dengan HTTS memiliki hidrofobisitas lebih tinggi dibandingkan PTFE (Yoo, dkk. 2007).



Gambar 4. Foto Dari Tetesan Air pada *Carbon Paper*. (a) *Carbon Paper* Tanpa Pelapisan . (b) *Carbon Paper* yang Dilapisi Dengan PTFE Dan (c) *Carbon Paper* yang Dilapisi Dengan HTTS. (Yoo, dkk. 2007).

3. Porositas

Porositas suatu medium adalah perbandingan volum rongga–rongga pori terhadap volum total seluruh padatan (Sutapa, dkk. 2012). Perbandingan ini biasanya dinyatakan dalam persen dan disebut porositas. Untuk meningkatkan kinerja PEMFC khususnya yang berhubungan dengan udara seperti oksidan, sifat–sifat dari GDL perlu sekali untuk ditingkatkan. GDL diuji melalui *Hg porosimetry* untuk mengetahui hubungan sifat - struktur terhadap karakteristik gas reaktan dan transport air dalam PEMFC. Distribusi ukuran pori merupakan salah satu parameter penting yang paling bertanggung jawab untuk berbagai modus trasport gas dan air di seluruh GDL sebagaimana diatur oleh volume spesifik pori-pori kecil dan besar GDL yang terdiri dari MPL yang terbuat dari carbon hitam yang ditambah teflon di atas CP. Porositas pada GDL secara langsung dikontrol oleh jumlah PTFE. Tinta MPL dengan porositas yang rendah tidak dapat menyediakan suplai oksigen secara kontinue (Lin, dkk. 2010). Semakin tinggi jumlah zat hidrofobik maka porositas akan semakin menurun (Labota , dkk.2008) . Pori pada

GDL diukur dengan *Hg porosimetry*. Pori –pori pada GDL dibedakan menjadi 3 kelas yaitu :

Tabel 2. Ukuran Diameter Pori (Wang, dkk. 2006)

Kelas pori	Diameter pori [20]
makro-pori	7 – 70 μm
meso-pori	0,05 – 7 μm
micro-pori	kurang dari 0,05 μm

Tabel 3. Porositas Tiap Komponen (Nam, dkk. 2009)

komponen	Porositas
GDL / CP	70-80%
MPL	50%
CL	20-30%

E. *Catalyst Layer (CL)*

Proton, elektron dan gas sering ditemukan pada CL. Proses transport pada partikel katalis merupakan aktivitas vital untuk pengoperasian yang efektif dari bahan bakar PEM. Lapisan katalis berhubungan langsung dengan membran dan GDL yang mempengaruhi keaktifan lapisan. Dalam membuat lapisan katalis ini dibutuhkan bahan yang harus dicampurkan menjadi tinta katalis, bahan yang dimaksud adalah Pt/C dan nafion. PEMFC memerlukan katalis platina (Pt) sebagai bahan aktif dari elektroda, ini penting untuk meningkatkan tempat reaksi

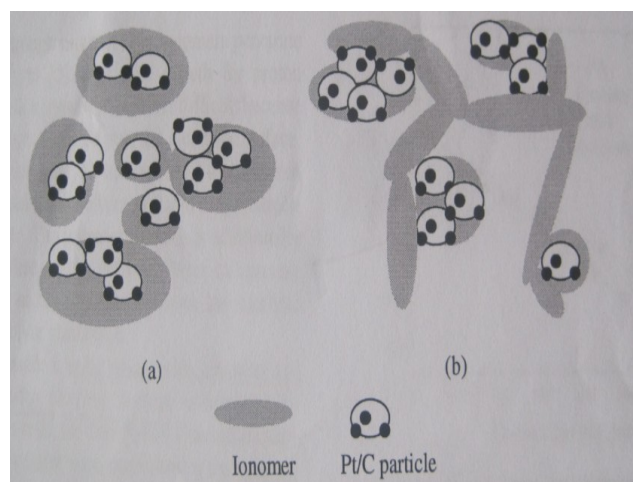
di lapisan katalitik dan untuk meningkatkan kinerja elektroda. Pt/C merupakan campuran antara platina dan bubuk karbon. Rasio berat platina pada karbon (Pt/C) merupakan perbandingan dari berat platina yang dideposisikan pada karbon pendukung terhadap berat karbon pendukung itu sendiri. Biasanya perbandingan berat Pt/C bervariasi dalam kisaran 10 % sampai 40%. Apabila rasio ini meningkat maka akan menjadikan kinerja katalis memburuk. Kemudian dari penelitian lebih lanjut menemukan bahwa pada rasio 10% ini diabaikan sehingga rasio Pt terhadap karbon ini menjadi 20% sampai 40% yang mana menghasilkan kinerja katalis yang lebih bagus dengan platina loading $0,2 \text{ mg/cm}^2$ (Litsster & Lean, 2004).

Kandungan ionomer nafion dalam lapisan katalis yang secara signifikan mengurangi kandungan platina di bawah 1 mg/cm^2 tanpa mempengaruhi rapat daya yang dikeluarkan dari cell. Dengan kata lain, ionomer meningkatkan pemanfaatan katalis (Wang, dkk. 2007). Nafion merupakan komponen yang penting dalam elektroda. Nafion disini berfungsi sebagai bahan pengikat. Kandungan nafion yang optimal sangat penting untuk mencapai kinerja sel yang baik pada lapisan katalis. Dengan adanya nafion yang optimal, maka proton dari anoda dapat ditransfer pada anoda dengan baik, apabila kandungan nafion rendah maka akan menghasilkan kontak elektrolit dengan katalis yang jelek. Tingginya kandungan Nafion juga menyebabkan penurunan kinerja dengan menghalangi keaktifan katalis dan mengurangi permeabilitas gas. Penurunan kandungan nafion berefek menurunkan performance sel (Kim, dkk. 2008).

Ketika nafion ionomer dicampur dengan pelarut organik, campuran akan terbentuk menjadi 3 keadaan : (i) *solution*, (ii) *colloids*, (iii) *precipitates*. Menurut

perbedaan konstanta dielektrik ϵ dari pelarut organik dan hubungan interaksi antara ionomer dan pelarut, diketahui bahwa Nafion solution bentuk solution dalam solven dengan $\epsilon > 10$, *colloids* solution dengan ϵ antara 3 sampai 10, dan *precipitates* dengan $\epsilon < 3$. Bentuk ionomer koloid dalam “*colloidal method*” digunakan *normal-butyl acetate* (NBA $\epsilon = 5.01$) (Shin, dkk. 2002)

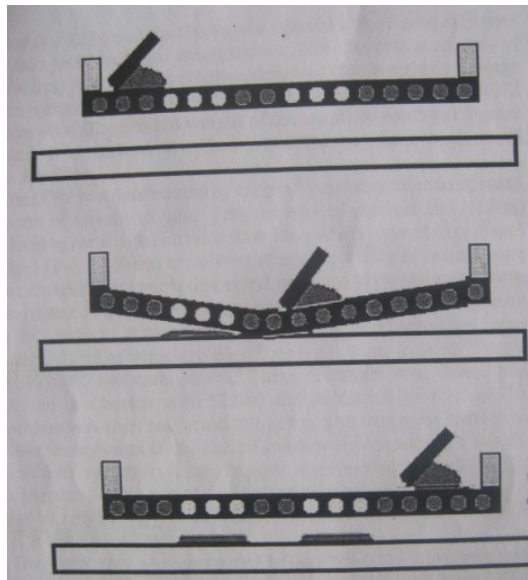
Dalam *colloidal method* dengan menggunakan bahan nafion dan Pt/C, ionomer coloid dari nafion menyerap bubuk Pt/C dan ukuran agregat Pt/C meningkat. Terbentuknya agregat ini maka akan membentuk pori –pori nano antar agregat sehingga porositas dari elektroda akan meningkat. Dengan porositas yang meningkat maka hambatan transfer masa akan berkurang. Selanjutnya jaringan kerja ionomer melewati lapisan katalis juga meningkat yang akan meningkatkan perpindahan proton dari elektrode ke membrane. Gambar 5 menunjukkan diagram skema dari mikro struktur dari lapisan katalis yang dibuat dengan *colloidal method* dan *solution method* (Shin, dkk. 2002).



Gambar 5. (a) tinta katalis dengan metode *solution ionomer*, (b) tinta katalis dengan metode *colloidal ionomer* (Shin, dkk. 2002)

F. METODE *SCREEN PRINTING*

Screen printing merupakan suatu metode pelapisan yang sangat sederhana untuk mendeposisikan tinta keatas substrat dan diratakan dengan rakel (<http://sablun-screenprinting.blogspot.com>) . Tinta dilewatkan pada *screen* dan akan terjatuh pada lubang antar kawat yang berada pada *screen* Tinta yang terjatuh dari *screen* ini yang akan menempel pada substrat. Gambar 6 merupakan ilustrasi pelapisan dengan *screen*.



Gambar 6. skema proses *screen print* sebelum, selama, dan setelah pencetakan
(Bonifacio, dkk. 2011)

Dalam metode *screen printing* harus memperhatikan beberapa faktor antara lain : tegangan permukaan, viskositas, *vapour pressure*, ukuran screen. Tegangan pelarut merupakan tegangan permukaan tinta. Tegangan permukaan yang benar harusnya tegangan permukaan tinta lebih rendah dari tegangan

permukaan substrat, ini bertujuan untuk menghindari masalah kebasahan dan adhesi, bermaksud untuk mencegah kerusakan lapisan (Bonifacio, dkk. 2011).

Ketika cairan dengan tegangan permukaan yang berbeda dicampur maka akan dihasilkan tegangan permukaan yang menurun, karena tegangan permukaan yang tinggi akan bergerak ketegangan permukaan yang lebih rendah ini disebabkan permukaan cairan diperkaya dengan jumlah fluida yang lebih besar, mengandung tegangan permukaan yang lebih rendah (Bonifacio, dkk. 2011).

Tabel 4. Tegangan permukaan pada beberapa pelarut yang sering digunakan.

Pelarut	Tegangan permukaan (dyne cm ⁻¹)
Air	71,5
etanol	26,8
Ethylene glycol	43,0
Tetrahidrofur	26
1-heptanol	27,6

Viskositas pada tinta MPL ini sangat berpengaruh pada kualitas lapisan. Apabila viskositas tinta terlalu rendah maka lapisan yang terbentuk akan terlalu tipis, dan apabila viskositas tinta terlalu tinggi maka lapisan akan tebal. Selain itu viskositas ini berpengaruh pada saat pelapisan yang dikarenakan terlalu rendah atau terlalu tinggi viskositas akan memberikan efek yang kurang bagus untuk lapisan. Oleh karena itu perlunya memperhatikan viskositas tinta, sebagai acuannya

adalah tinta yang komersil, nilai viskositasnya adalah 2,92 PaS (Bonifacio, dkk. 2011).

Vapor pressure ini akan mempengaruhi dalam proses pengeringan lapisan. *Vapor pressure* yang rendah, solven akan susah mengering, sehingga dibutuhkan waktu yang lama untuk mengeringkan lapisan. Berikut ini adalah *Vapor pressure* dari beberapa pelarut. Penggunaan pelarut harus disesuaikan dengan metode yang digunakan. Apabila menggunakan *screen printing method* maka digunakan pelarut yang susah menguap, supaya tinta katalis tidak mudah mengering sewaktu dicetak (Bonifacio, dkk. 2011)

Tabel 5. *Vapor pressure* pelarut

Pelarut	<i>Vapor pressure</i> (mm Hg pada 20 °C)
Ethylene glycol	0,08
Ethanol	44,6
Methanol	96,0
1-heptanol	0,50

Ukuran screen ini akan berhubungan pada volume tinta yang akan dilapiskan pada substrat. Semakin tinggi ukuran screen maka semakin sedikit tinta yang akan menempel pada screen. Ukuran pada screen dinyatakan dengan huruf “T” dimana ini memiliki satuan yaitu “ jumlah garis tiap centimeter. (Bonifacio, dkk. 2011)

Tabel 6. Hubungan ukuran screen (T) dengan volume yang terjatuh pada screen.

T (lines per centimeter)	Volume (BCM cm ²)
15	27,2
32	12,6
50	7,17
77	5,24
120	2,24

G. Karakterisasi Fisik

1. *Scanning electron microscopy (SEM)*

Scanning electron microscopy (SEM) adalah suatu teknik yang sangat sederhana untuk menentukan bentuk dan topografi permukaan GDL. SEM merupakan metode penggambaran permukaan dengan resolusi tinggi. SEM menggunakan elektron untuk menghasilkan gambar dengan perbesaran diatas 100.000 kali atau lebih (Husna Mursyida, 2006).

Elektron ditembakkan dari atas mikroskop dengan menggunakan *elektron gun*. Elektron akan mengikuti jalur vertikal pada mikroskop tanpa terganggu partikel lain. Lintasan elektron ini kemudian melalui medan elektromagnetik dan difokuskan pada sample. Ketika menumbuk sample, elektron dan sinar-X dihasilkan oleh sample. Kemudian detektor akan mengumpulkan sinar $-X$, *back scattered electrons*, dan *secondary electrons* lalu mengubahnya menjadi sinyal yang akan diolah dan ditampilkan pada layar. Proses inilah yang menghasilkan

gambar akhir SEM. Hasil gambar ini kemudian diolah dengan sistem pencitraan yang terdapat pada alat sehingga dihasilkan gambar perbesaran dari sample (Husna Mursyida, 2006).

2. Contact Angle

Half angle technique digunakan untuk mengetahui *contact angel* (sudut kontak) dari sampel. Cara kerja dari alat ini sangatlah mudah, yaitu dengan meneteskan air pada sampel. Akan terbentuk butiran air diatas sample dan akan terlihat pada layar penangkap bayangan, bayangan terbentuk karena adanya cahaya yang dikenakan pada butiran air tersebut. Bayangan yang berada pada layar dapat ditentukan sudutnya dengan mengatur atau memutar penunjuk sudut. (<http://www.google.com/patents/US5268733>)

3. Hg porosimetry

Struktur pori dari GDL dikarakterisasi menggunakan *Hg porosimetry*. PSD kurva ditentukan dari data instruksi merkuri, yaitu volume merkuri menembus pori-pori terhadap tekanan (p) yang digunakan. Dengan asumsi semua pori –pori berbentuk silinder , diameter pori –pori (d_p) yang dihitung menggunakan nilai p menggunakan hukum kapiler (Wang, dkk. 2006)

$$d_p = \frac{4\gamma \cos \theta}{p} \quad (2)$$

Keterangan = γ adalah tegangan permukaan merkuri.

θ adalah sudut kontak merkuri dengan sample.

4. *Impedance bridge*

Pengukuran konduktivitas dilakukan dengan menggunakan alat general radio 1650B *impedance bridge* yang memiliki kemampuan mengukur resistansi dari $1\text{m}\Omega$ sampai $1,1\text{M}\Omega$ dan konduktansi dari $1\text{m}\Omega$ sampai $1,1\text{M}\Omega$. Hasil pengukuran yang diperoleh adalah harga resistansi total (Hendrana, 2007).

Pengukuran resistansi total dilakukan dengan menempelkan sample pada permukaan elektroda kuningan yang berdiameter 1cm dan diberi pemberat. Dengan dipasangnya pemberat diharapkan seluruh permukaan sample yang akan diukur menempel pada permukaan elektroda dan membaca resistansi lebih akurat. Luas permukaan elektroda dijadikan sebagai luas permukaan sample yang diukur (Hendrana, 2007).

5. *Cyclic Voltammetry (CV)*

Elektrokimia merupakan bidang ilmu pengetahuan yang berhubungan dengan reaksi–reaksi kimia yang diinisiasi oleh energi listrik atau yang menghasilkan energi listrik. Analisis yang sering digunakan dalam analisis elektrokimia antara lain *cyclic voltammetry*, *Rotating Disk Voltametry* dan *Differential Pulse Voltametry*. Pada penelitian ini digunakan metode analisis *cyclic voltammetry* (Mursyida, 2006)

Elektrode pada sel elektrokimia terdiri dari elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda bantu. Elektroda kerja adalah tempat terjadinya reaksi elektrokimia yang diamati seperti arus yang dihasilkan. Elektrode kerja yang

umumnya berasal dari logam, bahan semikonduktor dan karbon. Fungsi elektroda pembanding adalah sebagai pembanding beda potensial pada elektroda dalam sel elektrokimia, biasanya menggunakan SCE calomel. Elektrode bantu merupakan elektroda yang berperan sebagai tempat berkumpulnya elektron sehingga arus dapat dilewatkan melalui sel tetapi tidak mempengaruhi reaksi pada elektroda kerja (elektroda bantu harus bersifat inert), biasanya menggunakan kawat Pt (Mursyida, 2006).

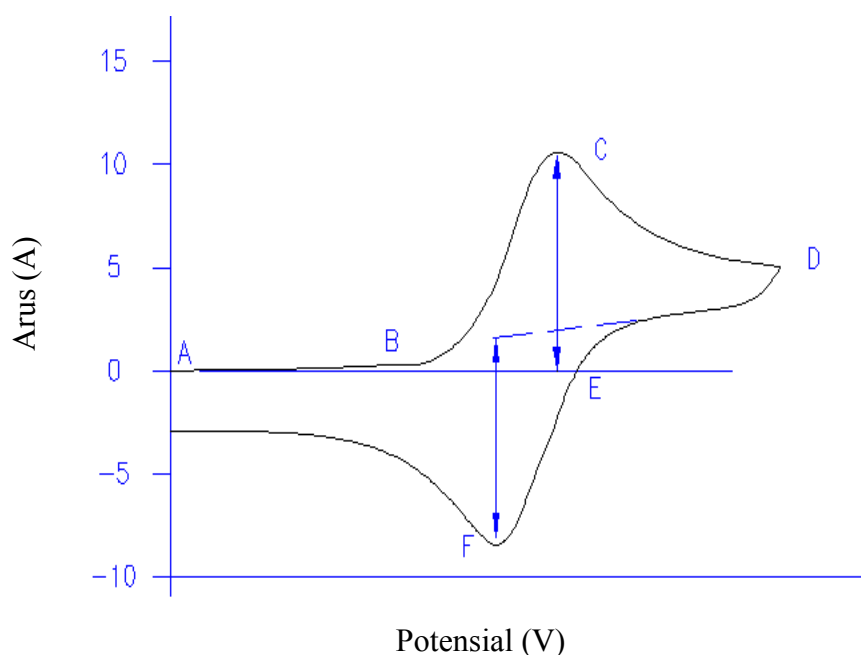
Voltametri merupakan suatu metode elektroanalisis yang didasarkan pada prinsip elektrolisis dari suatu larutan yang mengandung analit elektroaktif dan reaksi terjadi pada elektroda logam dengan larutan elektrolitnya (Mursyida, 2006).

Prinsip kerja adalah dengan memberikan potensial tertentu pada elektroda kerja, maka akan diketahui arus yang terjadi. Plot antara arus yang diukur dengan potensial kerja yang diberikan disebut *voltamogram*. Arus yang dihasilkan dari reaksi reduksi disebut arus katodik dan arus yang dihasilkan dari reaksi oksidasi disebut arus anodik. Berdasarkan potensialnya, CV dilakukan sapuan bolak-balik sehingga informasi reduksi dan oksidasi dapat diketahui dengan baik (Mursyida, 2006).

Teknik *cyclic voltammetry* merupakan teknik paling luas yang digunakan untuk mengetahui informasi kuantitatif dan kualitatif dari reaksi elektrokimia. Teknik ini didasarkan pada variasi penggunaan potensial pada elektrode kerja dalam arah maju dan balik (*reverse*) dengan pencatatan arus yang ditimbulkannya.

Potensial yang digunakan biasanya berubah secara linear sebagai fungsi waktu, nilai perubahan potensial terhadap waktu disebut *scan rate* (v) (Mursyida, 2006).

Dimulai dengan tanda polaritas negatif. Pada titik B potensial menjadi semakin negatif sehingga analit pada elektroda kerja dapat direduksi, ditandai dengan munculnya arus katodik. Proses reduksi berlangsung hingga hampir semua analit tereduksi, ditandai dengan munculnya puncak arus katodik pada titik C. Arus akan berkurang hingga mencapai titik D, dan tanda polaritas negatifnya mulai berkurang. Arus katodik terus berkurang hingga potensial mencapai titik E, kemudian arus katodik mulai dominan. Pada titik F arus anodik akan bertambah dengan berkurangnya konsentrasi analit yang tereduksi. Arus anodik berkurang dari puncak hingga kembali kepotensial awal (Mursyida, 2006).



Gambar 7. *voltammogram* hubungan arus terhadap potensial (Mursyida, 2006)