

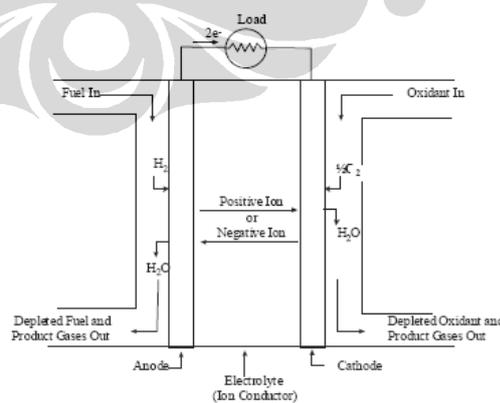
BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

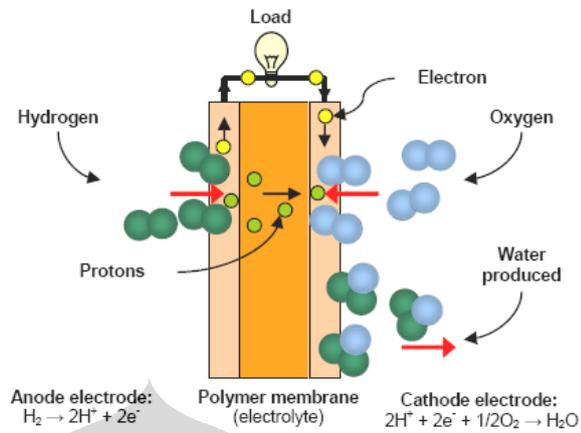
2.1. Teknologi Sel Tunam

Sel tunam (fuel cell) merupakan sebuah piranti konversi energi elektrokimia. Piranti ini mengubah secara langsung energi reaksi kimia hidrogen dan oksigen menjadi energi listrik dan kalor, menghasilkan air di dalam prosesnya. [2] Sehingga dibandingkan dengan sistem pembangkitan daya listrik konvensional yang memanfaatkan energi termal dari proses pembakaran energi fosil, proses sel tunam mempunyai efisiensi yang lebih tinggi dan lebih bersih tidak polusi terhadap lingkungan. Selain itu ukuran sistem sel tunam juga bersifat *modular* (kompak) lebih praktis. Saat ini teknologi pembangkitan daya tersebut sudah banyak diaplikasikan sebagai energi penggerak dalam sistem transportasi.

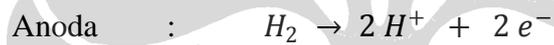
Proses konversi energi kimia menjadi energi listrik terjadi karena adanya proses oksidasi bahan bakar dan reduksi oksigen sehingga terbentuk proton dan elektron sebagai partikel bermuatan listrik (*ion*). Melalui sebuah elektrolit proton berpindah dari *anoda* (elektroda negatif) ke *katoda* (elektroda positif) sementara elektron akan mengalir melalui suatu beban eksternal memberikan kerja arus listrik. [2]



Gambar 2.1. Skematik Sel Tunam Tunggal [2]



Gambar 2.2. Proses Reaksi elektrokimia Pada Sel Tunam ^[10]



Kerja elektrokimia maksimum yang dapat dihasilkan oleh sebuah sel tunam dapat ditentukan menggunakan persamaan Nernst sebagai berikut ^[6,9,10] :

$$E = E^o - \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\prod_k p_k^m \right) \quad (2-1)$$

Di mana E = potensial listrik hasil reaksi elektrokimia

E^o = potensial pada tekanan standar 1 atm

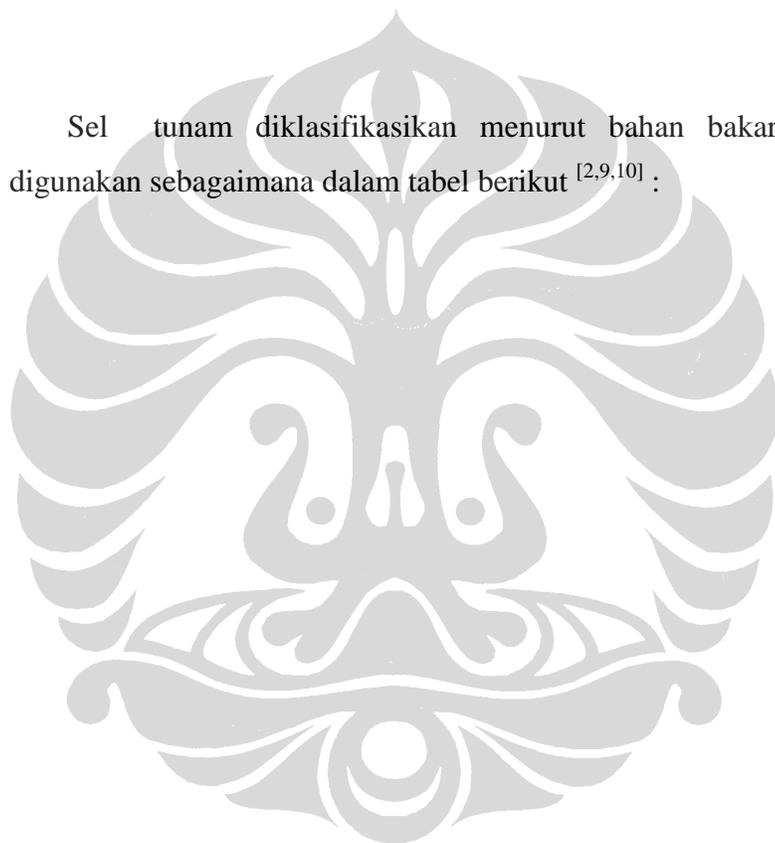
= perubahan energi Gibbs bebas reaksi

R = konstanta gas

T = temperatur gas

p_k	=	tekanan parsial spesies k dalam campuran
m	=	konstanta koefisien stokiometri spesies
n_e	=	jumlah elektron bebas reaksi
F	=	jumlah muatan listrik per 1 mol elektron
	=	konstanta Faraday

Sel tunam diklasifikasikan menurut bahan bakar dan elektrolit yang digunakan sebagaimana dalam tabel berikut ^[2,9,10] :



Tabel 2.1. Tipe dan Karakteristik Sel Tunam

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Hydrated Polymeric Ion Exchange Membranes	Mobilized or Immobilized Potassium Hydroxide in asbestos matrix	Immobilized Liquid Phosphoric Acid in SiC	Immobilized Liquid Molten Carbonate in LiAlO ₂	Perovskites (Ceramics)
Electrodes	Carbon	Transition metals	Carbon	Nickel and Nickel Oxide	Perovskite and perovskite / metal cermet
Catalyst	Platinum	Platinum	Platinum	Electrode material	Electrode material
Interconnect	Carbon or metal	Metal	Graphite	Stainless steel or Nickel	Nickel, ceramic, or steel
Operating Temperature	40 – 80 °C	65°C – 220 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C
Charge Carrier	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
External Reformer for hydrocarbon fuels	Yes	Yes	Yes	No, for some fuels	No, for some fuels and cell designs
External shift conversion of CO to hydrogen	Yes, plus purification to remove trace CO	Yes, plus purification to remove CO and CO ₂	Yes	No	No
Prime Cell Components	Carbon-based	Carbon-based	Graphite-based	Stainless-based	Ceramic
Product Water Management	Evaporative	Evaporative	Evaporative	Gaseous Product	Gaseous Product
Product Heat Management	Process Gas + Liquid Cooling Medium	Process Gas + Electrolyte Circulation	Process Gas + Liquid cooling medium or steam generation	Internal Reforming + Process Gas	Internal Reforming + Process Gas

Keterangan :

PEFC : Polymer Electrolite Fuel Cell; *AFC* : Alkaline Fuel Cell; *PAFC* : Phosphoric Acid Fuel Cell; *MCFC* : Molten Carbonate Fuel Cell,

Universitas Indonesia

Saat ini terdapat tiga area aplikasi teknologi sel tunam : *portable power*, *distributed power* dan transportasi (khususnya otomotif). Pada setiap aplikasi umumnya ditemukan bahwa satu jenis tipe sel tunam lebih cocok digunakan dari yang lain untuk memenuhi keperluan kebutuhan aplikasi . DMFC memiliki temperatur operasi yang rendah dan densitas penyimpanan bahan bakar yang relatif tinggi dalam bentuk larutan metanol cair lebih cocok untuk peralatan portabel seperti peralatan elektronik personal. SOFC dengan temperatur operasinya yang tinggi, densitas power dan limbah panas yang tinggi mungkin digunakan di dalam aplikasi kogenerasi adalah sumber energi alternatif di industri. PEFC mempunyai banyak kualitas yang dibutuhkan sistem tenaga otomotif termasuk temperatur operasi yang rendah, densitas power tinggi dan start up yang cepat. PEFC juga digunakan pada sistem energi perumahan dan komersial.^[10]

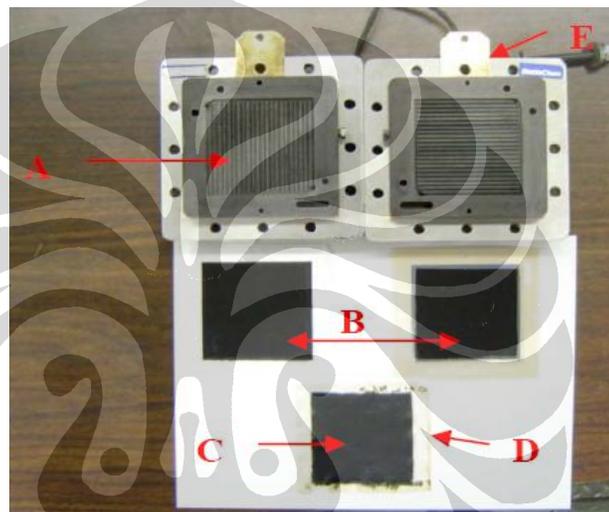
2.2. Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)

Elektrolit di dalam sel tunam ini adalah sebuah membran pertukaran ion (*fluorinated sulfonic acid polymer* atau polimer sejenis) atau disebut juga sel tunam pertukaran proton (PEMFC) yang merupakan sebuah konduktor proton terbaik. Cairan yang ada dalam sel tunam ini hanya air sehingga problem korosi berkurang. Secara tipikal, elektroda karbon dengan katalis platinum dipakai di kedua anoda dan katoda, bersama dengan baik interkoneksi karbon atau logam.^[9]

Pengelolaan air (*water management*) di membrane merupakan hal kritis bagi performance sel tunam. Sel tunam harus beroperasi pada kondisi air produk tidak boleh terevaporasi lebih cepat untuk menjaga agar membran tidak terhidrasi. Karena keterbatasan temperatur operasi polimer, umumnya tidak melebihi 100 °C secara tipikal sekitar 60 hingga 80 °C, dan problem dengan kesetimbangan air, digunakan gas kaya H₂ dengan minimal atau tidak ada CO (sebuah racun pada temperatur rendah) sebagai bahan bakar. Katalis Pt yang lebih tinggi dari yang

digunakan pada sel tunam asam fosfor (PAFC) diperlukan pada kedua anoda dan katoda, sebab temperatur operasi yang rendah laju reaksi juga rendah.^[2]

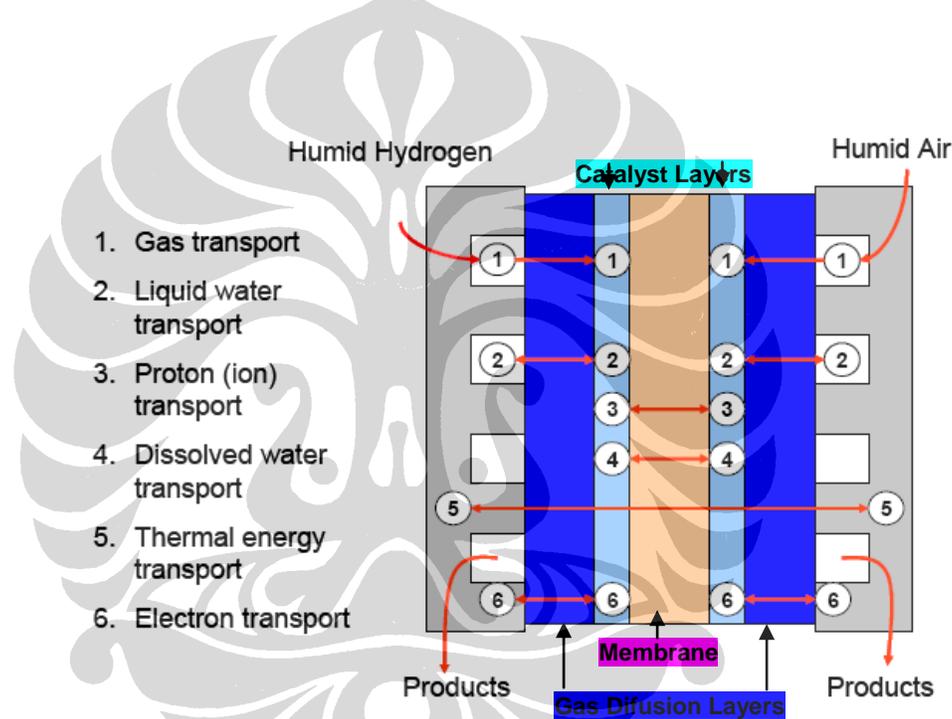
Gambar berikut memperlihatkan perangkat uji PEMFC menggunakan hidrogen sebagai bahan bakar dan oksigen atau udara sebagai oksidan. Sel tersusun dari sebuah kolektor arus (mencakup kanal-kanal gas), lapisan difusi gas, dan lapisan katalis di sisi anoda katoda juga membran polimer konduksi ion.^[10]



Gambar 2.3. Perangkat uji PEMFC^[9]

Gas masuk melalui kanal gas (A) yang menempel pada kolektor arus. Lapisan difusi gas (B), terbuat dari kain atau kertas karbon untuk mendistribusikan seragam reaktan melintas lapisan katalis (C) dan memberikan sebuah koneksi elektrik antara lapisan katalis dan kolektor arus. Reaksi elektrokimia pada sel tunam terjadi pada lapisan katalis yang terdapat di kedua sisi membran. Lapisan katalis harus dirancang untuk dapat membantu transport proton, elektron dan reaktan gas. Hasil oksidasi hidrogen di anoda, proton dialirkan melalui polimer

konduksi ion lapisan katalis dan membrane sedangkan elektron pada bagian konduksi listrik grafit atau logam katalis ke lapisan difusi gas lalu menuju ke kolektor arus melalui plat terminal ke beban dan akhirnya ke katoda. Reaktan gas mengalir karena proses difusi dan adveksi di lubang pori katalis. Proton mengalir menuju katoda bereaksi dengan oksigen membentuk air, bisa berbentuk uap atau cairan tergantung kondisi lokal. Kemudian air tersebut melalui katalis, lapisan difusi gas menuju kanal gas keluar akibat proses difusi, beda konsentrasi anoda-katoda dan *electro-osmotic drag* (tarikan proton pada molekul air).^[10]



Gambar 2.4. Proses Transport dalam PEMFC^[10]

Kebanyakan PEMF hampir 50% efisien, separuh energi kimia dikonversi menjadi listrik sisanya menjadi thermal energi (heat) yang terlepas melalui proses konduksi dan konveksi coolant yang bersentuhan dengan kolektor arus. Energi kimia yang hilang disebabkan karena resistansi ohmik, energi aktivasi reaksi dan heat transfer reversibel.^[2,10]

Tegangan keluaran (output Voltage) V_T akan lebih kecil daripada tegangan sirkuit terbuka (open circuit Voltage) E akibat adanya kerugian pada sel tunam yang diakibatkan oleh ^[2,10] :

- a. Kerugian aktivasi oleh adanya laju reaksi yang menurun saat adanya beban arus yang meningkat.

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2-2)$$

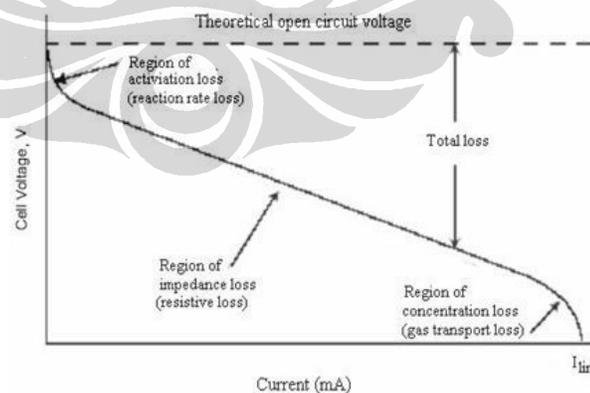
α = koefisien transfer elektron (empirik) = 0.5

I = arus beban ; I_0 = arus pertukaran

- b. Kerugian impedansi yang ditimbulkan oleh adanya beban resistif dan kapasitif aliran elektron dan ion dalam elektroda dan elektrolit.
c. Kerugian konsentrasi akibat ketidakmampuan untuk mengalirkan konsentrasi reaktan yang dibutuhkan dalam reaksi karena adanya penyumbatan.

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_{lim}}{I_{lim} - I} \right) \quad (2-3)$$

I_{lim} adalah batas arus beban maksimum di mana tegangan drop tiba tiba.

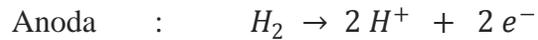


Gambar 2.5. Kurva Sel Tunam Spesifik V-I ^[2]

2.3. Termodinamika dan Kimia Dasar

2.3.1. Reaksi Dasar

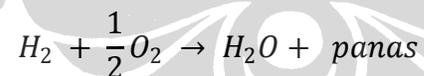
Reaksi dalam sel tunam terjadi secara simultan pada kedua sisi membran-anoda dan katoda. Reaksi dasar sel tunam yaitu :



Tepatnya reaksi berlangsung pada sebuah media antara (interface) elektrolit konduktif ionik dan elektroda konduktif elektrik. Oleh karena terdapat gas reaktan dalam reaksi elektrokimia, elektroda harus berupa porus yang dapat membantu gas mencapai dan juga produk air keluar dari sisi reaksi.

2.3.2. Panas Reaksi

Reaksi oksidasi hidrogen merupakan reaksi yang menghasilkan panas (eksotermis) yang dituliskan dalam bentuk persamaan :

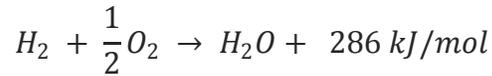


Panas reaksi kimia, disebut dengan entalpi adalah perbedaan antara panas pembentukan (h_f) produk dengan reaktan, sehingga besarnya entalpi dinyatakan oleh :

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - \frac{1}{2} (h_f)_{O_2}$$

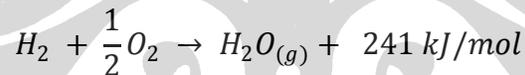
Di mana pada kondisi temperatur 25 °C tekanan 1 atm , untuk h_{fH_2O} cair = -286 kJ/mol (melepas panas) , sedangkan h_f elemen/spesies = 0.

Sehingga untuk reaksi oksidasi hidrogen secara lengkap dapat dituliskan kembali sebagai berikut :



2.3.3. Nilai Pemanasan Bawah dan Atas Hidrogen

Panas yang dilepas dalam reaksi oksidasi hidrogen bersama produk senyawa H₂O cair dinamakan nilai pemanasan atas (Higher Heating Value, HHV). Namun H₂O yang terbentuk ada yang masih berupa uap air (vapour) akibat adanya H₂O yang tidak bereaksi (unburned) yang bercampur dengan O₂ lebih (excess). Nilai panas yang dilepaskan harganya lebih rendah dari HHV yang dinamakan nilai pemanasan bawah (Lower Heating Value, LHV), sehingga umumnya reaksi kimianya dinyatakan dengan persamaan :



Selisih HHV dengan LHV disebut nilai panas penguapan H_{fg}, maka pada 25 °C untuk air : H_{fg} = 286 – 241 = 45 kJ/mol

2.3.4. Kerja Elektrik Teoritis

Dalam sel tunam sebagai ukuran untuk energi input dihitung dari nilai pemanasan hidrogen, yaitu jumlah energi termal maksimum yang dapat dimanfaatkan. Namun tidak semua energi input ini dapat diubah menjadi energi berguna, hal ini disebabkan terdapat entropi yang dihasilkan di dalam setiap reaksi kimia. Energi yang dapat dikonversikan menjadi listrik dalam sel tunam ditentukan oleh nilai energi bebas Gibbs yaitu :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-4)$$

Besarnya entropi pembentukan (s_f) yang dihasilkan dalam reaksi kimia oksidasi hidrogen, dihitung dari perbedaan entropi antara produk dengan reaktan :

$$\Delta S = (s_f)_{H_2O} - (s_f)_{H_2} - (s_f)_{O_2} \quad (2-5)$$

Dan berdasarkan sifat pada kondisi 25 °C, nilai energi input HHV hidrogen sebesar 286,02 kJ/mol yang dapat diubah menjadi energi listrik adalah sebesar 237,34 kJ/mol dan sisanya 48,68 kJ/mol dikonversikan menjadi energi irreversibel panas.

2.3.5. Potensial Sel Tunam Teoritis

Secara umum, kerja listrik W_{el} dinyatakan oleh hasil perhitungan parameter muatan listrik q (elektron) dan potensial E (tegangan) sebagai berikut :

$$W_{el} = qE \quad (2-6)$$

Untuk muatan listrik q ditentukan oleh muatan total 1 mol elektron dan jumlah mol elektron n yang terlibat dalam reaksi, yang dituliskan dengan :

$$q = n N_{avg} q_{el} = n F \quad (2-7)$$

N_{avg} = jumlah molekul/partikel dalam 1 mol
= bilangan Avogadro = $6,022 \times 10^{23}$ molekul/mol

q_{el} = muatan 1 elektron
= $1,602 \times 10^{-19}$ Coulomb/elektron

$N_{avg} q_{el}$ = 96485 Coloumb/mol
= konstanta faraday = F

Karena energi listrik yang diperoleh berasal dari energi bebas Gibbs maka secara teoritis, besarnya potensial sel tunam dapat dihitung melalui persamaan berikut :

$$W_{el} = -\Delta G \quad \text{atau} \quad E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (2-8)$$

Karena harga ΔG , n dan F diketahui, maka potensial teoritis sel tunam hidrogen/oksigen pada 25 °C 1 atm, dapat dikalkulasi yaitu :

$$E = \frac{237,340 \text{ J/mol}}{2.96485 \text{ Asmol}} = 1,23 \text{ Volt}$$

2.3.6. Pengaruh Temperatur

Potensial sel tunam besarnya berubah menurut temperatur berdasarkan hubungan berikut :

$$E = \frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF} \quad (2-9)$$

Yang memperlihatkan semakin tinggi temperatur maka akan mengurangi potensial sel tunam, sedangkan propertis entalpi dan entropi dinyatakan oleh hubungan temperatur sebagai berikut :

$$h_T = h_{298,15} + \int_{298,15}^T c_p dT \quad (2-10)$$

$$s_T = s_{298,15} + \int_{298,15}^T \frac{1}{T} c_p dT \quad (2-11)$$

Di mana kapasitas panas jenis c_p nilainya ditentukan oleh persamaan kuadrat koefisien empirik a, b dan c berikut :

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (2-12)$$

Jika disubstitusikan diperoleh :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298,15} + \Delta a(T - 298,15) + \Delta b \frac{(T^2 - 298,15^2)}{2} + \Delta c \frac{(T^3 - 298,15^3)}{3} \quad (2-13)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298,15} + \Delta a \ln\left(\frac{T}{298,15}\right) + \Delta b(T - 298,15) + \Delta c \frac{(T^2 - 298,15^2)}{2} \quad (2-14)$$

Di mana untuk Δa , Δb dan Δc merupakan koefisien empirik selisih produk dengan reaktan yaitu :

$$\Delta a = a_{H_2O} - a_{H_2} - a_{O_2} \quad (2-15)$$

$$\Delta b = b_{H_2O} - b_{H_2} - b_{O_2} \quad (2-16)$$

$$\Delta c = c_{H_2O} - c_{H_2} - c_{O_2} \quad (2-17)$$

2.3.7. Pengaruh Tekanan

Untuk proses isothermal perubahan energi bebas gibs dapat ditunjukkan oleh hubungan volume molar V_m dan perubahan tekanan dP :

$$dG = V_m dP \quad (2-18)$$

Untuk gas ideal volume molar ditentukan oleh persamaan :

$$V_m = \frac{RT}{P} \quad (2-19)$$

Maka perubahan energi bebas gibs dapat dituliskan kembali menjadi :

$$G = G_o + RT \ln\left(\frac{P}{P_o}\right) \quad (2-20)$$

Yaitu G_o adalah energi bebas gibs pada keadaan standar tekanan P_o 1 atm 25 °C.

Untuk setiap reaksi kimia yang dinyatakan oleh persamaan reaksi berikut :



Perubahan energi bebas gibs antara produk dengan reaktan adalah :

$$\Delta G = mG_C + nG_D - jG_A - kG_B \quad (2-22)$$

$$\Delta G = \Delta G_o + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P_o}\right)^m \left(\frac{P_D}{P_o}\right)^n}{\left(\frac{P_A}{P_o}\right)^j \left(\frac{P_B}{P_o}\right)^k} \right] \quad (2-23)$$

Yang dikenal dengan persamaan Nerst.

Untuk reaksi hidrogen/oksigen dalam elektrokimia sel tunam, bentuk hubungan energi bebas gibs adalah :

$$\Delta G = \Delta G_o + RT \ln \left[\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}} \right] \quad (2-24)$$

Substitusi persamaan (2-8) ke dalam persamaan (2-24) didapatkan potensial sel tunam :

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right] \quad (2-25)$$

Jika H₂O cair yang dihasilkan maka tekanan parsial P_{H₂O} = 1 dan apabila udara yang digunakan sebagai oksidan maka :

$$\Delta E = E_{O_2} - E_{udara} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P_{udara}} \right)^{0,5} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{0,21} \right)^{0,5} \quad (2-26)$$

2.3.8. Efisiensi

Efisiensi konversi energi merupakan rasio antara energi yang dimanfaatkan (output) dan energi yang dibutuhkan (input). Untuk sel tunam efisiensi konversi energi diperhitungkan melalui hubungan :

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2-27)$$

2.4. Elektrokimia Sel Tunam

2.4.1. Kinetika Elektroda

Analisa terhadap perhitungan laju reaksi yang diturunkan menurut hubungan dalam kesetimbangan persamaan reaksi yang meliputi analisa

konsumsi reaktan dan jumlah arus yang dihasilkan.

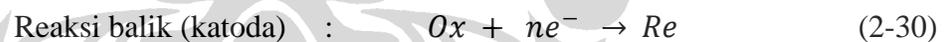
2.4.1.1. Laju Reaksi

Laju reaksi elektrokimia ditentukan oleh batas energi aktivasi bagi elektron untuk berpindah dari elektrolit ke elektroda atau sebaliknya. Kecepatan reaksi tersebut bergantung pada laju elektron yang dihasilkan atau yang digunakan, yang dinamakan dengan arus listrik. Densitas arus adalah arus (elektron atau ion) per unit luas permukaan reaksi, besarnya ditentukan oleh hukum Faraday sebagai berikut :

$$i = nF j \quad (2-28)$$

Di mana nF adalah muatan yang dipindahkan (Coulomb/mol) dan j merupakan fluks reaktan (mol/s.cm^2)

Dalam reaksi elektrokimia sel tunam persamaan reaksi oksidasi terjadi pada anoda dan reduksi terjadi pada katoda dengan persamaan berikut :



Untuk kondisi kesetimbangan di elektroda , tidak ada aliran arus eksternal, maka oksidasi dan reduksi terjadi pada laju yang sama :



Dan konsumsi spesies reaktan pada permukaan reaksi ditentukan oleh hubungan berikut yang proporsional dengan konsentrasi permukaan C:

Reaksi maju di katoda :

$$j_f = k_f C_{ox} \quad (2-32)$$

k_f adalah koefisien laju reaksi maju (reduksi), dan

Reaksi balik di anoda :

$$j_b = k_b C_{red} \quad (2-33)$$

k_b merupakan koefisien laju reaksi balik (oksidasi)

Arus yang dibangkitkan dihitung menurut selisih besarnya densitas arus maju dengan balik yaitu :

$$i = nF(k_f C_{ox} - k_b C_{red}) \quad (2-34)$$

2.4.1.2. Konstanta Reaksi, Koefisien Transfer

Koefisien laju reaksi k untuk reaksi elektrokimia ditentukan oleh fungsi energi bebas Gibbs :

$$k = \frac{k_B}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (2-35)$$

k_B adalah konstanta Boltzman dan h konstanta Planck.

Dalam reaksi di anoda (balik) dan katoda (maju), energi bebas Gibbs dapat dinyatakan menurut hubungan koefisien transfer muatan α sebagai berikut :

$$\text{Reaksi reduksi} \quad : \Delta G = \Delta G_{ch} + \alpha_{red} FE \quad (2-36)$$

$$\text{Reaksi oksidasi} \quad : \Delta G = \Delta G_{ch} - \alpha_{red} FE \quad (2-37)$$

Sehingga koefisien laju reaksi adalah :

$$\text{Reaksi maju reduksi } O_2 \quad : k_f = k_{o,f} \exp\left(\frac{-\alpha_{red} FE}{RT}\right) \quad (2-38)$$

$$\text{Reaksi balik oksidasi } H_2 \quad : k_b = k_{o,b} \exp\left(\frac{\alpha_{red} FE}{RT}\right) \quad (2-39)$$

2.4.1.3. Persamaan Butler Volmer- Hubungan Potensial dan Arus

Densitas arus netto yang dihasilkan untuk membangkitkan arus eksternal dihitung berdasarkan fungsi konsentrasi permukaan dan potensial

ditunjukkan oleh sebuah korelasi yang dinamakan persamaan Butler Volmer :

$$i = nF (k_{o,f} C_{Ox} \exp \left[\frac{-\alpha_{red} FE}{RT} \right] - k_{o,b} C_{Red} \exp \left[\frac{\alpha_{Ox} FE}{RT} \right]) \quad (2-40)$$

Pada keadaan kesetimbangan, tegangan yang terjadi adalah E_r (potensial reversible) dan arus netto yang dihasilkan adalah nol. Dengan demikian densitas arus maju di katoda = densitas arus balik anoda, yang disebut dengan densitas arus pertukaran (exchange current density) :

$$i_o = nF \left(k_{o,f} C_{Ox} \exp \left[\frac{-\alpha_{red} FE_r}{RT} \right] \right) = nF \left(k_{o,b} C_{Red} \exp \left[\frac{\alpha_{Ox} FE_r}{RT} \right] \right) \quad (2-41)$$

Hubungan antara densitas arus netto dengan densitas arus pertukaran dapat dituliskan menjadi :

$$i = i_o \left(\exp \left[\frac{-\alpha_{red} F(E-E_r)}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_{Ox} F(E-E_r)}{RT} \right] \right) \quad (2-42)$$

Selisih potensial ($E-E_r$) dinamakan dengan overpotensial, yaitu beda potensial yang dibutuhkan untuk membangkitkan arus, di mana untuk kondisi acuan 1 atm 25 °C potensial reversibel di anoda $E_{r,a} = 0$ Volt dan di katoda $E_{r,c} = 1,229$ Volt

Sehingga jika dinyatakan kembali, densitas arus untuk di masing-masing elektroda oleh persamaan Butler Volmer adalah :

$$i_a = i_{o,a} \left(\exp \left[\frac{-\alpha_{red} F(E-E_{r,a})}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_{Ox} F(E-E_{r,a})}{RT} \right] \right) \quad (2-43)$$

Untuk di anoda overpotensial ($E-E_r$) adalah positif sehingga densitas arus anoda menjadi :

$$i_a = -i_{o,a} \exp \left[\frac{\alpha_{Ox,a} F(E-E_{r,a})}{RT} \right] \quad (2-44)$$

Tanda negatif menunjukkan bahwa muatan elektron meninggalkan elektroda (reaksi oksidasi netto).

$$i_c = i_{o,c} \left(\exp \left[\frac{-\alpha_{\text{red}} F(E-E_{r,c})}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_{\text{ox}} F(E-E_{r,c})}{RT} \right] \right) \quad (2-45)$$

Sedangkan untuk di katoda overpotensial adalah negatif, maka densitas arus yang terjadi :

$$i_c = i_{o,c} \exp \left[\frac{-\alpha_{\text{red}} F(E-E_{r,c})}{RT} \right] \quad (2-46)$$

Koefisien transfer muatan dalam sel tunam hidrogen/oksigen menggunakan katalis platinum (Pt) adalah 1, namun ada beberapa literatur yang memakai parameter angka jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi (n) per 1 mol spesies reaktan di mana $\alpha = 1$, untuk sisi anoda $n = 2$ dan di katoda $n = 4$.

2.4.1.4. Densitas Arus Pertukaran

Merupakan fungsi konsentrasi permukaan dan temperatur, dan ukuran kemudahan elektroda dalam proses reaksi elektrokimia. Semakin tinggi densitas arus pertukaran maka permukaan elektroda semakin aktif atau batas energi aktivasi menjadi semakin rendah, dan arus yang dibangkitkan semakin besar untuk setiap overpotensial.

Densitas arus pertukaran di anoda jauh lebih besar daripada di katoda sekitar 10^{-4} dan 10^{-9} A/cm²Pt, atau absolut overpotensial di katoda sangat besar dibandingkan overpotensial di anoda. Sehingga sering digunakan persamaan (2-46) dalam aproksimasi hubungan potensial – arus.

2.4.2. Rugi Tegangan

Dalam keadaan operasional, potensial yang dihasilkan untuk membangkitkan arus ditentukan oleh variabel tekanan, temperatur dan konsentrasi reaktan. Dalam hubungan tanpa beban (*open circuit*) besarnya potensial tersebut kurang dari potensial reversibel 1 volt, sehingga ada suatu kerugian potensial yang nilainya akan bertambah besar jika terdapat

sebuah beban arus eksternal.

Ada beberapa jenis kerugian potensial dalam sel tunam yang diakibatkan oleh faktor-faktor seperti berikut ini :

- Kinetika reaksi elektrokimia (energi aktivasi)
- Hambatan internal ionik dan elektrik
- Kesulitan memperoleh reaktan di sisi reaksi
- Arus internal
- Reaktan crossover

Istilah kerugian potensial sering dinamakan juga dengan polarisasi, di mana perbedaan ini menunjukkan kemampuan (driver) bagi reaksi ataupun merupakan suatu kerugian (loss) tegangan dan daya.

2.4.2.1. Rugi aktivasi

Adalah beda potensial terhadap kondisi kesetimbangan (reversibel) akibat kelambanan kinetika reaksi. Dalam reaksi sel tunam reduksi oksigen membutuhkan polarisasi yang lebih besar, reaksi yang lebih lamban daripada oksidasi hidrogen.

Akibat relatif potensial yang lebih negatif di katoda, maka overpotensial di katoda dari persamaan Butler Volmer dinyatakan dengan :

$$\Delta V_{act,c} = E_{r,c} - E_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i}{i_{o,c}} \right) \quad (2-47)$$

Dan overpotensial positif di anoda adalah :

$$\Delta V_{act,a} = E_{r,a} - E_a = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{i}{i_{o,a}} \right) \quad (2-48)$$

Dalam definisi untuk reaksi elektrokimia, potensial reversibel di anoda adalah nol dalam semua temperatur, sehingga polarisasi aktivasi oksidasi hidrogen anoda jauh lebih rendah dibandingkan reduksi hidrogen katoda.

Terdapat bentuk lain yang dinamakan persamaan tafel untuk menganalisis polarisasi aktivasi yang dituliskan dalam persamaan berikut :

$$\Delta V_{act} = a + b \log(i) \quad (2-49)$$

Di mana $a = -2,3 \frac{RT}{\alpha F} \log(i_0)$ dan $b = 2,3 \frac{RT}{\alpha F}$ (slope Tafel)

Jika polarisasi aktivasi ini merupakan kerugian yang hanya terjadi dalam sel tunam, maka potensial aktual yang terjadi adalah :

$$E_{cell} = E_c - E_a = E_r - \Delta V_{act,c} - \Delta V_{act,a} \quad (2-50)$$

Jika polarisasi aktivasi di anoda diabaikan, maka :

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2-51)$$

2.4.2.2. Rugi Arus Internal dan *Crossover*

Meskipun polimer elektrolit membran bersifat non konduktif listrik dan impermeable bagi gas reaktan, ada sejumlah hidrogen yang berdifusi dari anoda ke katoda menyebabkan kekurangan 2 elektron per molekul dalam pembangkitan arus. Keadaan ini dinamakan dengan arus crossover ekuivalen dengan arus internal. Pada kondisi operasional, pengaruh ini sangat kecil dibandingkan dengan laju konsumsi reaktan hidrogen, namun untuk keadaan open circuit ataupun densitas arus rendah dapat menyebabkan efek yang signifikan pada potensial sel.

Total arus I dihitung berdasarkan jumlah arus eksternal dan arus internal ($I = I_{eks} + I_{loss}$), sehingga potensial aktual akibat rugi aktivasi menjadi :

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i_{eks} + i_{loss}}{i_0}\right) \quad (2-52)$$

Untuk kondisi arus terbuka, tanpa beban arus eksternal :

$$E_{cell,OCV} = E_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i_{loss}}{i_o} \right) \quad (2-53)$$

Hidrogen crossover bergantung kepada permeabilitas membran, ketebalan membran dan tekanan parsial (beda konsentrasi pada kedua sisi membran). Sewaktu arus eksternal dibangkitkan, konsentrasi hidrogen di katalis berkurang sehingga mengurangi *driving force* bagi hidrogen menembus membran.

2.4.2.3. Rugi Ohmik

Rugi ini ditimbulkan oleh hambatan aliran ion dalam elektrolit $R_{i,i}$ dan aliran elektron melalui komponen sel tunam konduktif elektris $R_{i,e}$ serta kontak permukaan $R_{i,c}$, dan overpotensial yang terjadi dapat dihitung sebagai berikut :

$$\Delta V_{ohm} = i R_i = i (R_{i,i} + R_{i,e} + R_{i,c}) \quad (2-54)$$

Hambatan elektronik sering diabaikan, walaupun menggunakan grafit atau komposit grafit/polimer sebagai pengumpul arus. Secara tipikal nilai hambatan ionik dan kontak permukaan adalah sama dan besarnya hambatan ohmik dalam praktek berkisar antara 0,1 – 0,2 $\Omega \text{ cm}^2$.

2.4.2.4. Rugi Konsentrasi

Terjadi akibat menurunnya konsentrasi reaktan pada saat terjadi kenaikan beban arus. Potensial reaksi elektrokimia berubah menurut besarnya tekanan parsial reaktan sebagaimana dinyatakan dalam persamaan Nerst :

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_B}{C_S} \right) \quad (2-55)$$

Di mana C_B = konsentrasi reaktan bulk (mol/cm^2) dan C_S = konsentrasi reaktan di permukaan katalis (mol/cm^2)

Dan berdasarkan hukum Fick, fluks reaktan N proporsional dengan gradien konsentrasi sebagai berikut :

Universitas Indonesia

$$N = \frac{D(C_B - C_S)}{\delta} A \quad (2-56)$$

A adalah area aktif elektroda (cm^2) dan δ jarak difusi (cm)

Pada keadaan steady, fluks reaktan sama dengan fluks difusi, maka densitas arus dinyatakan sebagai :

$$i = \frac{nF D (C_B - C_S)}{\delta} \quad (2-57)$$

Konsentrasi reaktan di permukaan katalis dipengaruhi oleh besarnya densitas arus. Konsentrasi katalis nol ketika laju konsumsi reaktan akibat beban arus melebihi laju difusi, atau laju konsumsi reaktan lebih cepat daripada laju pencapaian permukaan katalis. Kondisi ini disebut dengan densitas arus batas (*limiting current density*) saat $C_s = 0$ sehingga :

$$i_L = \frac{nF D C_B}{\delta} \quad (2-58)$$

Akhirnya rugi tegangan akibat polarisasi konsentrasi dapat dinyatakan :

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (2-59)$$

Namun dalam kondisi praktis, densitas arus batas tidak akan pernah tercapai karena keadaan porus permukaan elektroda yang tidak uniform. Sehingga keadaan densitas arus batas ini berbeda untuk di masing-masing area permukaan elektroda. Secara empirik hasil analisa yang diberikan oleh Kim dkk menunjukkan polarisasi konsentrasi :

$$\Delta V_{conc} = c \exp \left(\frac{i}{d} \right) \quad (2-60)$$

c dan d adalah koefisien empirik ($c = 3 \times 10^{-5}$ V dan $d = 0,125$ A/ cm^2)

2.5. CFD dan Aplikasinya^[13]

Computational Fluid Dynamics (CFD) adalah sebuah analisis system yang melibatkan aliran fluida, perpindahan panas dan fenomena terkait seperti reaksi kimia dengan cara simulasi berbasis computer. Teknik ini sangat handal dan meliputi cakupan luas dalam area industry dan non industry. Beberapa contohnya yaitu :

- Aerodinamika pesawat dan kendaraan : lift dan drag
- Hidrodinamika kapal
- Pembangkit Tenaga : pembakaran dalam mesin IC dan turbin gas
- Mesin turbo : aliran dalam laluan rotating, diffuser dsb.
- Rekayasa electrical dan electronic : pendingin peralatan termasuk microchip
- Rekayasa proses kimia : mixing dan separation, polymer moulding
- Lingkungan internal dan eksternal gedung : beban angin dan pendinginan/ventilasi
- Rekayasa kelautan : beban struktur off-shore
- Rekayasa lingkungan : distribusi polutan dan anak sungai
- Oceanografi dan hidrologi : aliran sungai, muara, laut
- Meteorologi : prediksi cuaca
- Rekayasa biomedis : aliran darah melalui arteri dan vena

Keunggulan/keuntungan teknik analisis ini dibandingkan dengan pendekatan eksperimen dalam sebuah desain system fluida yaitu :

- Reduksi substansial waktu dan biaya untuk desain baru
- Kemampuan studi system yang tidak mampu dikontrol dengan eksperimen (misal system yang sangat luas)
- Kemampuan studi system dalam kondisi berbahaya pada dan di luar batas kinerja normal (seperti pada studi keselamatan dan scenario kecelakaan)
- Detil hasil yang lebih banyak secara praktis

Sistem analisis CFD tersusun dari beberapa algoritma numeric (disebut Code), yang terbagi oleh 3 elemen sebagai berikut :

2.5.1. Pre-processor

Merupakan bagian input suatu problem fluida ke sebuah program CFD melalui interface dan transformasi lanjut ke dalam sebuah bentuk yang sesuai untuk solver. Langkah-langkah pengguna dalam tahap pre-processing yaitu :

- Definisi geometri region analisa : domain komputasional
- Pembuatan grid : pemecahan domain menjadi beberapa sub domain yang lebih kecil dan non overlapping : sebuah grid (*mesh*) atau volume atur/elemen
- Pemilihan fenomena fisik dan kimia yang perlu dimodelkan
- Definisi properties fluida
- Spesifikasikan kondisi batas yang sesuai pada sel-sel yang berhimpit dengan batas domain

Solusi sebuah problem fluida (kecepatan, tekanan, temperature dsb) didefinisikan di setiap nodal di dalam masing-masing sel. Akurasi sebuah solusi CFD ditentukan oleh jumlah sel dalam grid. Secara umum, semakin besar jumlah sel semakin baik akurasi solusi. Baik akurasi solusi dan biaya hardware computer serta lama kalkulasi tergantung kepada halusnya/rapatnya grid. Mesh-mesh optimal sering merupakan non-uniform : lebih rapat pada area di mana variasi-variasi banyak terjadi dari poin ke poin dan lebih jarang pada region dengan perubahan yang sedikit. Kemampuan teknik mandiri (*self*) *adaptive meshing* telah membantu pengembangan CFD guna otomatisasi penghalusan grid untuk area dengan variasi yang padat. Sekitar 50% waktu proyek CFD di industry tercurah pada pendefinisian geometri domain dan penyusunan grid. Guna meningkatkan produktivitas pengguna code-code utama sekarang termasuk interface jenis CAD dan/atau fasilitas import data dari pemodelan surface dan meshing seperti PATRAN dan I-DEAS. Pre-prosesor hingga saat ini juga

membantu user mengakses data library properties fluida umum dan fasilitas memasukkan model proses fisikal dan kemikal (model turbulence, perpindahan kalor radiatif, pembakaran) bersama persamaan aliran fluida utama.

2.5.2. Solver

Terdapat 3 macam teknik solusi numeric : beda hingga (finite difference), elemen hingga (finite element) dan metode spectral. Kerangka utama metode numeric untuk dasar sebuah solver terdiri dari langkah :

- Aproksimasi variable-variabel aliran yang tidak diketahui dengan fungsi-fungsi sederhana.
- Diskretisasi dengan substitusi aproksimasi ke dalam persamaan atur aliran dan manipulasi matematis lanjut.
- Solusi persamaan-persamaan aljabar. Perbedaan utama di antara ketiga macam teknik adalah pada cara aproksimasi variable-variabel aliran dan proses diskretisasi.

2.5.2.1. Metode Beda Hingga

Menggambarkan variable tidak diketahui Φ sebuah problem aliran dengan cara sampel-sampel titik pada titik-titik nodal sebuah grid dari garis koordinat. Ekspansi Deret Taylor terpotong sering dipakai untuk membangun aproksimasi-aproksimasi beda hingga derivative Φ dalam suku-suku sampel-sampel titik Φ di masing-masing titik grid dan tetangga terdekat. Derivatif tersebut muncul dalam persamaan atur digantikan oleh beda hingga menghasilkan persamaan aljabar untuk nilai-nilai Φ di setiap titik grid. Smith (1985) memberikan sebuah perhitungan komperhensif dari seluruh aspek metode beda hingga.

2.5.2.2. Metode Elemen Hingga

Menggunakan fungsi-fungsi potong (piecewise) sederhana (misal linier atau kuadratik) pada elemen-elemen untuk menggambarkan variasi-variasi local variable aliran yang tidak diketahui Φ . Persamaan atur terpenuhi secara tepat oleh solusi eksak Φ . Jika fungsi-fungsi aproksimasi potong untuk Φ disubstitusikan ke dalam persamaan, terdapat sebuah ketidak pastian hasil (residual) yang didefinisikan untuk mengukur kesalahan. Kemudian residual (kesalahan) diminimalkan melalui sebuah pengalihan dengan sebuah set fungsi berbobot dan mengintegrasikannya. Hasilnya diperoleh sekumpulan persamaan aljabar untuk koefisien-koefisien tak diketahui dari fungsi-fungsi aproksimasi. Teori elemen hingga awalnya dikembangkan untuk analisis tegangan struktur. Untuk sebuah standar aplikasi fluida adalah Zienkiewics dan Taylor (1991).

2.5.2.3. Metode Spektral

Mengaproksimasikan variable Φ dengan deret Fourier terpotong atau deret Polinomial Chebyshev. Aproksimasi tidak secara local namun valid di semua domain komputasional, mengganti tak diketahui dalam persamaan atur dengan deret-deret terpotong. Batasan yang membawa ke persamaan aljabar untuk seluruh koefisien deret Fourier dan Chebyshev diberikan oleh konsep residual berbobot mirip dengan elemen hingga atau membuat fungsi aproksimasi serupa dengan solusi eksak pada sebuah nilai dari titik-titik grid. Informasi selebihnya dapat diperoleh dalam Gottlieb dan Orszag (1977).

2.5.2.4. Metode Volume Hingga (Finite Volume)

Awalnya dikembangkan untuk special formulasi beda hingga, algoritma numeric terdiri dari langkah :

- Integrasi persamaan atur aliran fluida di seluruh volume atur (hingga) dari domain solusi
- Diskretisasi dengan substitusi beragam aproksimasi beda hingga untuk suku-suku persamaan terintegrasi proses aliran seperti konveksi, difusi dan sumber. Akan dikonversikan persamaan integral menjadi sebuah istem persamaan aljabar.
- Solusi persamaan-persamaan aljabar dengan metode iterative

Langkah awal, integrasi volume atur, membedakan metode volume hingga dari seluruh teknik CFD. Hasilnya menggambarkan konservasi (eksak) properties relevan di setiap sel ukuran hingga. Relasi yang jelas antara algoritma numeric dan prinsip konservasi fisis dasar memberikan sebuah ketertarikan dan konsep yang lebih mudah bagi para engineer.

Konservasi variable umum aliran Φ contohnya sebuah komponen kecepatan atau entalpi, dalam sebuah volume hingga dapat digambarkan sebagai keseimbangan di antara bermacam proses berkecenderungan menambah atau mengurangi. Dengan kata lain :

$$\frac{d}{dt} \int_V \Phi \, dV = \int_V \left(\frac{d\Phi}{dt} \right) dV + \int_V \text{div}(\Phi \mathbf{u}) \, dV + \int_V S \, dV \quad (2-61)$$

2.5.3. Post-processor

Hasil perhitungan modul solver berupa nilai-nilai numerik (angka-angka) variabel-variabel dasar aliran seperti komponen-komponen kecepatan, tekanan, temperatur dan fraksi-fraksi masa. Dalam modul post-processor nilai-nilai numerik ini diolah agar pengguna dapat dengan mudah membaca dan menganalisis hasil-

hasil perhitungan CFD. Hasil-hasil ini dapat disajikan dalam bentuk grafis-grafis ataupun kontur-kontur distribusi parameter-parameter aliran fluida. Selain itu juga, modul post-processor menghitung parameter-parameter desain seperti koefisien gesek, C_d , C_l , Fluks panas, Gaya-gaya yang dikembangkan aliran fluida, Torsi, Daya dan lain sebagainya.

2.6. Deskripsi Matematis dan Ketetapan Konservasi Fenomena Fisik

Solusi numerik bagi perpindahan panas, aliran fluida dan proses terkait lainnya diawali oleh sebuah ketetapan-ketetapan yang mengatur (*Governing Laws*) proses-proses fisik tersebut yang dinyatakan dalam bentuk matematis, umumnya dalam bentuk suku-suku persamaan differensial. Variabel differensial tersebut digeneralisasikan melalui sebuah analisis pemodelan sistem dengan ketetapan konservasi kuantitatif pada suatu model analisa volume atur (*control volume*). Dalam sebuah sistem fisik didekati oleh penyederhaanan dengan menggunakan elemen-elemen diskretisasi (pemecahan) dan penyelesaian persamaan dengan memasukkan nilai batas variabel fisik sebagai nilai batas perhitungan numerik.

2.6.1. Persamaan Differensial Pengatur ^[9,13]

Ketetapan konservasi yang dipergunakan dalam membangun sebuah pemodelan matematis bagi sistem aliran fluida terdiri dari :

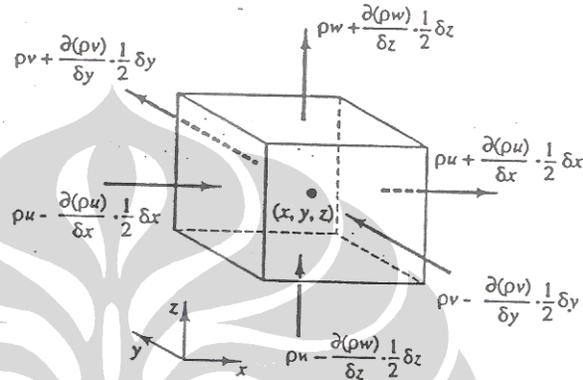
- Massa aliran fluida adalah tetap.
- Laju perubahan momentum sama dengan jumlah gaya partikel fluida (hukum Newton kedua).
- Laju perubahan energi besarnya adalah laju panas dan kerja masukan pada partikel fluida (hukum termodinamika pertama)

2.6.2. Konservasi Massa dan Laju Perubahan Properti

Dalam memperoleh persamaan differensial matematis untuk sistem aliran massa fluida, pertama adalah dengan menuliskan kesetimbangan massa untuk

elemen fluida mengacu pada variabel kecepatan dan area penampang aliran sebagai berikut :

Laju penambahan massa = laju netto aliran massa
 fluida dalam elemen fluida ke dalam elemen



Gambar 2.5. Keseimbangan Massa Aliran^[13]

Laju penambahan massa di dalam elemen fluida adalah :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \delta x \delta y \delta z) = \frac{\partial \rho}{\partial t} \delta x \delta y \delta z \quad (2-62)$$

Dan dengan menyamakan pada besarnya laju aliran massa netto, diperoleh kekekalan massa aliran yaitu :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} + \frac{\partial \rho w}{\partial z} = 0 \quad (2-63)$$

Dalam bentuk notasi vektor dituliskan secara umum :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2-64)$$

Yang menyatakan konservasi pada fluida kompresibel unsteady 3 dimensional. Laju perubahan properti fisik ditentukan oleh suku konvektif (akibat adanya aliran) keluar masuk sistem.

Untuk fluida inkompresibel persamaan differensial konservasi massa adalah :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (2-65)$$

Dalam menganalisa perubahan properti dalam suatu sistem model numerik dalam konservasi momentum dan massa, setiap properti dipengaruhi oleh variabel posisi (jarak) dan waktu, di mana jika properti dihitung per satuan massa adalah Φ , maka derivatif total ditentukan melalui total derivatif terhadap jarak dan waktu sebagai berikut :

$$\frac{D\Phi}{Dt} = \frac{\partial\Phi}{\partial t} + \frac{\partial\Phi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial\Phi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial\Phi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} \quad (2-66)$$

$$\frac{D\Phi}{Dt} = \frac{\partial\Phi}{\partial t} + \frac{\partial\Phi}{\partial x} \mathbf{u} + \frac{\partial\Phi}{\partial y} \mathbf{v} + \frac{\partial\Phi}{\partial z} \mathbf{w} = \frac{\partial\Phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \text{grad } \Phi \quad (2-67)$$

Untuk laju perubahan properti Φ per satuan volume ditentukan dengan :

$$\rho \frac{D\Phi}{Dt} = \rho \left(\frac{\partial\Phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \text{grad } \Phi \right) \quad (2-68)$$

Sehingga dalam bentuk general konservasi massa dituliskan :

$$\frac{\partial\rho\Phi}{\partial t} + \text{div}(\rho\Phi\mathbf{u}) = 0 \quad (2-69)$$

2.6.3. Konservasi Momentum

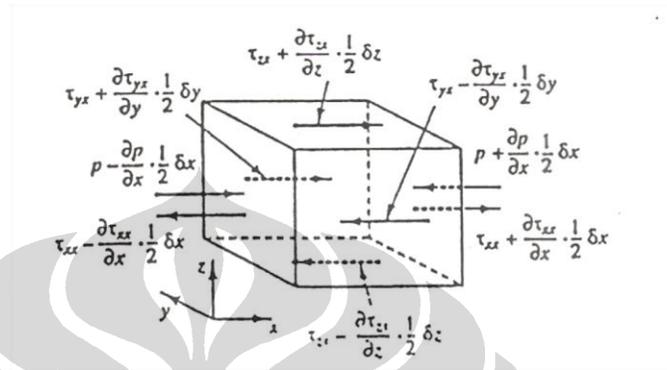
Hukum Newton kedua menyatakan laju perubahan momentum partikel fluida sama dengan jumlah gaya yang bekerja :

Laju pertambahan momentum = jumlah gaya bekerja

Laju penambahan momentum ke arah x,y z adalah $\rho \frac{Du}{Dt}$, $\rho \frac{Dv}{Dt}$, $\rho \frac{Dw}{Dt}$

Dua jenis gaya yang terdapat pada partikel fluida :

- Gaya permukaan
 - gaya tekanan
 - gaya viskos
- Gaya body
 - gaya gravitasi – gaya elektromagnetik
 - gaya sentrifugal - gaya koriolis



Gambar 2.6. Kestimbangan gaya arah x^[13]

Dengan menghilangkan pertimbangan kepada gaya body, dan memasukan sebuah sumber momentum per volume per waktu S_M maka dapat laju perubahan momentum dituliskan :

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \frac{\partial(-p + \tau_{xx})}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + S_{Mx} \quad (2-70)$$

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial(-p + \tau_{yy})}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + S_{My} \quad (2-71)$$

$$\rho \frac{Dw}{Dt} = \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial(-p + \tau_{zz})}{\partial z} + S_{Mz} \quad (2-72)$$

2.6.4. Konservasi Spesies

Dalam suatu fenomena reaksi kimia, interaksi spesies reaktan membentuk produk reaksi, proses analisa numerik sistem melibatkan variabel fraksi spesies m_i yaitu fraksi massa di mana kekekalan spesies diatur oleh sebuah persamaan differensial matematis :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho m_i) + \text{div} (\rho u m_i + J_i) = R_i \quad (2-73)$$

$\frac{\partial}{\partial t}(\rho m_l)$ merupakan laju perubahan massa spesies per volume dan suku-suku $\rho \mathbf{u} m_l$ adalah fluks konveksi spesies yang dibawa oleh medan aliran $\rho \mathbf{u}$ sedangkan J_l menunjukkan fluks difusi akibat gradien fraksi massa m_l yang diekspresikan oleh hubungan Fick tentang difusi :

$$J_l = -\Gamma_l \text{grad } m_l \quad (2-74)$$

Γ_l merupakan koefisien difusi, sehingga bila disubstitusikan maka :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho m_l) + \text{div}(\rho \mathbf{u} m_l) = \text{div}(\Gamma_l \text{grad } m_l) + R_l \quad (2-75)$$

R_l adalah laju pembangkitan spesies kimia per unit volume.

2.7. Modelisasi dan Persamaan Pengatur dalam Sel Tunam

Berdasarkan fenomena transport yang terlibat dalam proses reaksi kimia dalam operasional sistem sel tunam, maka untuk melakukan analisa pemodelan numerik ditetapkan bahwa secara umum proses analisa dibagi menjadi 2 sistem analisa yaitu pemodelan pada daerah kanal distribusi gas reaktan dan pada sistem lapisan difusi gas untuk menguniformkan distribusi aliran fluida gas reaktan.

Untuk aliran di dalam kanal gas diatur oleh persamaan kekekalan massa dan momentum Navier-Stokes yaitu ^[5,9,11] :

Persamaan Kontinuitas :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$$

Persamaan Momentum :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u} - \mu \nabla \mathbf{u}) = -\nabla \left(\rho + \frac{2}{3} \mu \nabla \cdot \mathbf{u} \right) + \nabla \cdot [\mu (\nabla \mathbf{u})]$$

Persamaan Energi :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h) - \nabla \cdot (k \nabla T) = 0$$

di mana :

ρ = densitas (kg/m^3)

\mathbf{u} = vektor kecepatan (m/s)

μ = viskositas (kg/ms)

h = entalpi jenis total (J/kg)

T = temperatur (K)

Transport Massa :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_i) - \nabla \cdot (\rho D_{ii} \nabla Y_i) = \nabla \cdot (\rho D_{ij} \nabla Y_i)$$

Subkrip i menyatakan oksigen pada sisi katoda dan hidrogen pada sisi anoda, dan j adalah uap air.

D_{ii} dan D_{ij} merupakan koefisien difusi Stefan- Maxwell. Campuran gas bercampur sempurna pada level molekuler dengan kecepatan, tekanan dan temperatur yang sama.

Pada lapisan difusi gas, transport gas terjadi pada sebuah media porus dengan bilangan porositas ε maka dapat dituliskan kembali ^[5,9,11] :

Persamaan Kontinuitas :

$$\nabla \cdot (\rho \varepsilon \mathbf{u}) = 0$$

Persamaan Momentum (Hukum Darcy):

$$\mathbf{u} = - \frac{k}{\mu} \nabla p \qquad k_p = \text{permeabilitas hidrolis (m}^2\text{)}$$

Transport Massa :

$$\nabla \cdot (\rho \epsilon u Y_i) - \nabla \cdot (\rho \epsilon D_{ii} \nabla Y_i) = \nabla \cdot (\rho \epsilon D_{ij} \nabla Y_i)$$

Untuk batasan geometri porus memakai angka difusi koreksi Bruggemann :

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} \cdot \epsilon^{1,5}$$

Persamaan Energi :

$$\nabla \cdot (\rho \epsilon u h) - \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) = 0$$

