

BAB II

DASAR TEORI

2.1 Penyimpanan Hidrogen

Energi bersih menjadi ketertarikan global karena penipisan bahan bakar fosil dan dampaknya terhadap lingkungan. Hidrogen merupakan salah satu solusi sebagai energi bersih[3]. Namun demikian, salah satu masalah terbesar dalam penerapan ekonomi hidrogen adalah kebutuhan akan teknologi penyimpanan hidrogen[7]. Beberapa metode penyimpanan hidrogen antara lain: kompresi gas, pencairan hidrogen, logam hidrida, nanotube karbon, amonia, dan gas hidrat.

Kapasitas penyimpanan hidrogen menggunakan metode kompresi gas adalah 6,7 %w/w dan 6,0 %w/w dengan densitas sistem 310 dan 500 g dm⁻³. Metode ini dapat menyimpan sejumlah kecil hidrogen dalam wadah yang besar. Berdasarkan perhitungan konsumsi energi spesifik (SEC), 9-12% dari energi yang dihasilkan, dibutuhkan pada proses kompresi[8].

Metode pencairan hidrogen dapat menyimpan hidrogen sampai dengan 14 %w/w pada densitas sistem 444,44 g dm⁻³. Analisis SEC menunjukkan bahwa 36 %w/w energi yang dihasilkan, digunakan dalam proses produksi. Metode ini tidak efisien karena penguapan berlanjut akibat titik didih hidrogen yang sangat rendah (20K)[8].

Logam hidrida dapat menyimpan hidrogen sampai dengan 40 %w/w. Namun demikian, metode ini mempunyai masalah dalam jumlah hidrogen yang dapat dilepaskan pada kondisi yang memungkinkan. Masalah lainnya adalah pada ketersediaan bahan mentah, pengemasan produk, dan kompleksitas dari tangki penyimpanan[8].

Nanotube karbon dapat menyimpan hidrogen hingga 2,3 %w/w pada 80 K dan tekanan 70 bar. Metode ini diklaim mempunyai kapasitas penyimpanan yang tinggi namun menurut perhitungan SEC, 98% energy yang dihasilkan terbuang selama proses penyimpanan dan pelepasan[8].

Amonia dapat menyimpan hidrogen dalam jumlah besar (17,7 %w/w). Namun demikian, amonia merupakan senyawa beracun dan penggunaan langsung amonia sebagai bahan bakar dapat menyebabkan pencemaran lingkungan karena emisi NO_x[8].

Hidrat gas dapat menyimpan hidrogen hingga 4 %w/w. Hidrat gas memiliki banyak kelebihan, seperti i) energi yang dibutuhkan dalam proses penyimpanan dan pelepasan sangat rendah; ii) aman; iii) biaya rendah karena komponen utamanya adalah air ; iv) efisien; dan v) bersih karena produksi gas yang tidak berbahaya dan mudah untuk diuraikan[8]

2.2 Klatrat Hidrat

Klatrat hidrat merupakan senyawa padatan kristal yang terdiri dari sangar molekul air yang dihubungkan oleh ikatan hidrogen dan diisi oleh molekul tamu[9]. Morfologi dari struktur kristal bergantung pada ukuran molekul tamu[7]. Stabilitas dari struktur hidrat utamanya disebabkan oleh interaksi tarik menarik jarak dekat antara molekul tamu dan sangkar hidrat. stabilitas dari struktur hidrat bergantung pada kumpulan interaksi molekul tamu dan tuan rumah, ikata hidrogen, dan interaksi lainnya[10].

Contoh klatrat hidrat yang terbentuk di alam adalah metana klatrat hidrat yang terbentuk ketika ruang kosong pada kisi molekul tuan rumah ditempati oleh metana. Metana klatrat hidrat terbentuk pada lingkungan daratan dan lautan. Deposit daratan ditemukan pada daerah kutub, sedangkan keberadaan deposit lautan utamanya telah ditemukan pada batas benua Bumi terluar[11].

Hidrat lain yang telah berhasil disintesis adalah hidrogen hidrat. Hidrogen hidrat merupakan senyawa yang terdiri dari sistem hidrogen-air. Material ini diharapkan sebagai material penyimpanan molekul hidrogen yang sesuai karena dapat menyimpan dan melepaskan molekul hidrogen dengan mudah. Baru-baru ini, hidrat hidrogen dari struktur II (sII), ice II, dan ice Ic telah berhasil disintesis. Rasio molekular dari molekul tamu terhadap molekul air untuk es II dan es Ic yang terisi adalah 1:6 dan 1:1 [12].

Berdasarkan aturan Villard, kltrat pada tekanan ambien dapat ditempati oleh sedikit molekul tamu dengan rasio molekul hidrogen terhadap air sebesar 1:6. Mao et al. melaporkan bahwa rasio hidrogen/air untuk hidrat hidroen sII adalah 0,63 pada 10 hingga 12 K. Ada juga kemungkinan untuk menumbuhkan klatrat hidrat dengan merembeskan hidrogen ke bentuk lain dari es amorf[13]

Patchkovskii dan Tse menentukan okupansi hidrogen pada sangkar besar dan kecil sII klatrat hidrat pada kondisi tekanan dan temperatur yang berbeda menggunakan teori fungsi densitas (DFT) dan perhitungan Moller-Plesset (MP2). Mereka memprediksikan bahwa sangkar kecil dapat ditempati oleh 2 moleku hidrogen sedangkan sangkar besar dapat ditempati oleh 4 molekul hidrogen. Kalkulasi dinamika kisi pada hidrogen klatrat hidrat padat telah dilakukan oleh Inarbaev dkk. untuk menentukan stabilitas fasa untuk tiap okupansi hidrogen dalam sangkar besar dan kecil. Baik sangkar besar maupun kecil stabil[14]. Penambahan molekul tamu kedua juga mempengaruhi stabilitas dari hidrat. Sun dkk. melaporkan efek adanya Tetra-*n*-butyl ammonium bromide (TBAB) dalam pembentukan hidrat CH₄-C₂H₄. TBAB berperan sebagai promotor pembentukan hidrat CH₄-C₂H₄ pada suhu rendah namun menjadi inhibitor pada suhu tinggi[15].

2.3 Teori van der Waals-Platteuw

Teori ini mendefinisikan klatrat sebagai kisi tua rumah yang distabilkan oleh adanya komponen kedua. Senyawa klatrat merupakan larutan padat dari komponen kedua dalam kisi tuan rumah (meta-stabil).[6].

Kristal klatrat terdiri dari zat pembentuk sangkar, Q , dan sejumlah senyawa yang terperangkap, A, B, \dots, M . Analisis statistika dari teori ini berdasarkan pada beberapa asumsi berikut[6]:

1. Kontribusi dari molekul Q pada energi bebas tidak bergantung pada mode okupansi dalam ruang kosong.
2. Molekul yang terperangkap terlokalisasi dalam ruang kosong dan ruang kosong tersebut tidak dapat menampung lebih dari satu molekul tamu .
3. Interaksi antara molekul tamu dapat diabaikan.
4. Mekanika klasik valid.

Metode ini dapat digunakan sebagai alat teoritis untuk menghitung okupansi hidrogen dalam es. Lukman dkk. melaporkan bahwa metode ini sesuai dengan hasil simulasi GC-NPT MC hidrogen hidrat dari es II dan Ice Ic[16]

2.4 Energi Helmholtz dari Fungsi Partisi

Mekanika statistik diperkenalkan oleh Maxwell dan Boltzmann pada kerja mereka tahun 1860 - 1900. Mekanika statistik menghubungkan sifat mikroskopik dan makroskopik seperti termodinamika. Mekanika statistik mendeskripsikan sifat makroskopik materi dari sifat molekul yang menyusun sistem. Pusat dari mekanika statistik adalah fungsi partisi yang terbentuk dari penjumlahan faktor Boltzmann pada semua keadaan yang mungkin dalam penataan tertentu. Penataan dapat didefinisikan sebagai angka tertentu dari sistem yang tidak berinteraksi [17]. Secara arti, fungsi partisi kanonikal dapat didefinisikan sebagai

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (2.1)$$

Energi Helmholtz merepresentasikan spontanitas perubahan dari sistem. Perubahan pada T, V konstan itu spontan ketika $A_{T,V} < 0$ [18]. Energi Helmholtz juga merepresentasikan kerja maksimum dari sistem [19], dan didefinisikan sebagai

$$A \equiv U - TS \quad (2.2)$$

$$dA = -pdV - SdT + \mu_w dN_w + \mu_g dN_g \quad (2.3)$$

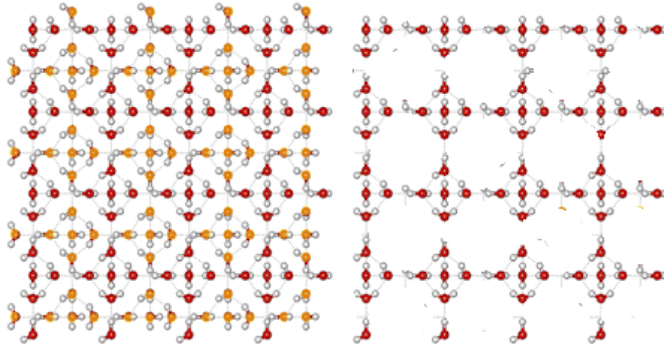
Energi Helmholtz dihubungkan secara langsung dengan fungsi partisi kanonikal dengan

$$A = kT \ln Z \quad (2.4)$$

2.5 Es VI dan Es VI/2

Es VI terbentuk dari molekul air pada 1,1 GPa dengan menurunkan temperatur menuju 270 K. Es VI terdiri dari dua jaringan tumpang tindih terpisah tanpa adanya ikatan hidrogen antara kedua jaringan tersebut [20]

Es VI/2 diperoleh dengan menghilangkan salah satu subkisi dari es VI. Ruang kosong pada es VI/2 mempunyai potensi untuk ditempati oleh molekul tamu.



Gambar 2.1: Struktur es VI (kiri) dan es struktur VI/2 (kanan).

2.6 Potensial Kimia dan Transisi Fasa

Transisi fasa merupakan konversi spontan dari satu fasa ke fasa lainnya. Pada senyawa kristal, istilah tersebut juga digunakan untuk konversi satu morfologi ke lainnya. Stabilitas fasa pada T, p konstan ditentukan oleh energi Gibbs, dan energi Gibbs molar, G_m , dari zat tersebut. Pada sistem satu komponen, energi Gibbs molar sama dengan potensial kimia, $G_m = \mu$ [18], dan untuk sistem multi komponen, potensial kimia dari zat 1 didefinisikan sebagai

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,n_3,\dots} \quad (2.5)$$