

Pencirian Fizikal dan Terma Komposit Seramik Elektrolit SDC-(Li/Na)₂CO₃ (Physical and Thermal Characterisations of SDC-(Li/Na)₂CO₃ Electrolyte Ceramic Composites)

JAROT RAHARJO, ANDANASTUTI MUCHTAR*, WAN RAMLI WAN DAUD,
NORHAMIDI MUHAMAD & EDY HERIANTO MAJLAN

ABSTRAK

Dalam kertas ini dibentangkan hasil kajian sifat fizikal dan terma komposit elektrolit berasaskan samarium terdop seria (Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}, SDC) dan karbonat (67%mol Li₂CO₃/ 33%mol Na₂CO₃). Komposit SDC-(Li/Na)₂CO₃ adalah pengalir berion yang berpotensi digunakan sebagai bahan elektrolit sel fuel oksida pepejal bersuhu rendah (LT-SOFC). Pencirian komposit elektrolit ini meliputi morfologi, luas permukaan bahan, analisis terma dan keliangan pelet elektrolit. Komposit elektrolit SDC-(Li/Na)₂CO₃ disediakan dalam dua langkah: (1) penyediaan serbuk samarium terdop seria melalui kaedah sol-gel dan (2) pencampuran samarium terdop seria dan karbonat dalam pelbagai komposisi yang berbeza melalui kaedah tindak balas keadaan pepejal. Pelet elektrolit dihasilkan dengan tekanan mampatan 25, 50, 150 and 200 MPa pada suhu pensinteran 500, 600, 700 dan 800°C. Keputusan XRD menunjukkan bahawa penambahan karbonat tidak mengubah struktur fasa SDC. Keputusan FESEM menunjukkan bahawa sebatian karbonat adalah amorfus dan tersebar dengan baik dalam matriks SDC. Semakin tinggi kandungan karbonat dalam komposit, luas permukaan serbuk komposit didapati semakin kecil. Keputusan analisis terma menunjukkan bahawa takat lebur fasa karbonat berkurang dengan berkurangnya kandungan karbonat. Keliangan optimum yang sesuai bagi elektrolit LT-SOFC iaitu 3.38% dan 4.85% telah dicapai masing-masing untuk sampel dengan kandungan karbonat 20% (SDC8020) dan 30% (SDC7030) dengan suhu pensinteran 600°C dan tekanan mampatan 200 MPa.

Kata kunci: Komposit elektrolit; SDC-(Li/Na)₂CO₃; pencirian fizikal dan terma; pensinteran tanpa tekanan; sel fuel oksida pepejal

ABSTRACT

This paper presents the physical and thermal properties of composite electrolytes based on samarium-doped cerium (Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}, SDC) and carbonates (67 mol% Li₂CO₃/ 33mol% Na₂CO₃). SDC-(Li/Na)₂CO₃ composite is an excellent ionic conductor that is potentially viable for use as an electrolyte material for low temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC). Characterisation of the composite electrolyte includes the morphology, surface area, thermal analysis and porosity of the electrolyte pellets. The fabrication of the SDC-(Li/Na)₂CO₃ electrolyte composites were achieved in two steps: (1) preparation of the samarium-doped cerium powders by sol-gel and (2) mixing of the samarium-doped cerium with carbonates in various compositions by solid state reaction. The electrolyte pellets were compacted at different pressures (25, 50, 150 and 200 MPa) and sintered at 500, 600, 700 and 800°C. The XRD results demonstrated that the introduction of carbonates did not change the SDC phase structure. FESEM images showed that the carbonate component was amorphous and well distributed in the SDC matrix. The greater the carbonate content in the composite, the smaller the surface area. Thermal analysis indicated that the melting point of the carbonate phase decreased with a reduction of the fraction of carbonate content. The optimum porosity most suitable for LT-SOFC electrolytes, 3.38% and 4.85%, were achieved for samples with carbonate content of 20% (SDC8020) and 30% (SDC7030), respectively. These were for samples sintered at 600°C and cold pressed at 200 MPa.

Keywords: Electrolyte composites; physical and thermal characterisations; pressureless sintering; SDC-(Li/Na)₂CO₃; solid oxide fuel cells

PENDAHULUAN

Kebimbangan terhadap masalah alam sekitar dan ekonomi seperti pembebasan gas rumah kaca, pemanasan global dan berkurangnya sumber bahan api fosil, telah meningkatkan tumpuan perhatian kepada teknologi tenaga boleh dibaharu seperti sel fuel. Sel fuel adalah peranti elektrokimia yang mengubah secara langsung tenaga tindak balas gas fuel

dan gas oksigen menjadi tenaga elektrik secara berterusan dengan keluaran buangan iaitu air dan sedikit gas CO₂ (Steele 2001). Suhu operasi sel fuel bergantung kepada jenis elektrolit yang digunakan. Sel fuel oksida pepejal (SOFC) konvensional yang beroperasi pada julat suhu 800-1000°C menjadikan mangkin logam yang mahal tidak diperlukan. Suhu operasi yang tinggi juga membolehkan

gas fuel lain selain hidrogen boleh digunakan dalam sel fuel. Sebagai contoh, gas asli boleh digunakan sebagai fuel tanpa alat pengubah (*reformer*). SOFC konvensional menggunakan elektrolit oksida seramik seperti jenis yttria terstabil zirkonia, YSZ dan scandia terstabil zirkonia, ScSZ memerlukan suhu pengoperasian tinggi pada julat 800-1000°C untuk mencapai kecukupan kekonduksian ion oksigen (10^{-1} S/cm). Ini memerlukan elektrolit tersebut disediakan dalam bentuk filem nipis atau membran tumpat seramik yang berkos tinggi (Boden et al. 2007; Huang et al. 2010). Suhu operasi yang tinggi akan mempengaruhi bahan yang digunakan dalam SOFC, seperti sifat termomekanik, jangka hayat, kos yang tinggi dan kesukaran dalam pemilihan bahan (Yokokawa et al. 2008).

Dalam beberapa dekad terakhir, penyelidikan SOFC telah memfokuskan terhadap penurunan suhu operasi. Ini memandangkan suhu operasi yang lebih rendah telah ditemui mampu mengatasi dua masalah besar dalam penggunaan SOFC, iaitu jangka hayat dan kehandalan. Walau bagaimanapun, penurunan suhu operasi turut mengakibatkan hilangnya prestasi sel. Untuk mengatasi masalah ini, sebahagian besar penyelidikan terfokus pada pengembangan sistem bahan baru dengan sifat-sifat unggul pada suhu yang lebih rendah dan akhirnya terhasil SOFC suhu sederhana (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*, IT-SOFC) yang mampu beroperasi di antara 600-800°C (Zhu 2006).

Oksida seria (CeO_2) terdop dengan alkali tanah dan oksida nadir bumi adalah bahan konvensional yang sangat sesuai untuk digunakan sebagai elektrolit dalam IT-SOFC. Komposit ini menunjukkan kekonduksian yang tinggi dan dilaporkan menunjukkan kekonduksian ionik tulen pada tekanan separa oksigen yang lebih tinggi. Namun, elektrolit konvensional berasaskan seria juga didapati boleh menyebabkan konduksi elektronik dalam persekitaran yang akan mengurangkan prestasi, contohnya di dalam peranti sel fuel kerana ketidakstabilan seria dalam keadaan penurunan (Zhu 2003; Zhu et al. 2006). Walau bagaimanapun, kekonduksian ionik yang tidak memadai, kekonduksian elektronik, kestabilan rendah dan kos penghasilan yang tinggi masih membatasi penggunaan IT-SOFC.

SOFC bersuhu rendah yang terkini (*Low Temperature SOFC*, LT-SOFC) telah dibangunkan dengan suhu operasi antara 400-600°C (Boden et al. 2007; Huang et al. 2010; Li et al. 2007; Ma et al. 2010; Wang et al. 2008; Zhu et al. 2003). Dalam kajian mereka, LT-SOFC yang unik berasaskan dua kekonduksian elektrolit iaitu komposit elektrolit konvensional IT-SOFC dan ion oksigen seria terdop (gadolinium atau samarium) dengan proton karbonat telah berjaya dihasilkan. Bahan tersebut ditemui mempunyai dua kekonduksian ionik iaitu O^{2-}/H^+ dengan kekonduksian ionik sebanyak 10-1 Scm⁻¹ pada suhu 600°C (Zhu et al. 2006). Namun, bahan komposit elektrolit dan penggunaannya dalam LT-SOFC masih pada tahap pengkajian secara luas. Pada masa ini, kaedah umum yang digunakan untuk menyediakan elektrolit yang digunakan dalam sistem LT-SOFC adalah menggunakan kaedah penekanan panas (Ma

et al. 2010; Raza et al. 2010; Zhu et al. 2008a). Kaedah penekanan panas adalah berkos tinggi dan tidak sesuai untuk pengeluaran secara pukal. Selain itu, kaedah ini tidak boleh digunakan untuk pembuatan filem nipis. Pensinteran tanpa tekanan (*pressureless sintering*) pula merupakan proses yang mampu memberikan keberkesanan kos dan lebih berpadanan untuk pengeluaran secara pukal serta memungkinan penghasilan filem nipis.

Dalam penyelidikan ini, untuk memahami lebih baik kesan karbonat terhadap sifat fizikal dan terma komposit elektrolit SDC-(Li/Na)₂CO₃, dua kandungan karbonat yang berbeza (20 dan 30% berat) telah dipilih dan disediakan untuk pencirian. Sifat-sifat yang dikaji termasuklah morfologi, luas permukaan serbuk, analisis terma dan peratus keliangan pelet komposit elektrolit yang dihasilkan dengan kaedah pensinteran tanpa tekanan.

BAHAN DAN KAEDAH

Bahan serbuk samarium terdop seria ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, SDC) yang digunakan untuk kajian ini disediakan dengan menggunakan kaedah sol-gel (Boden et al. 2007). Berasaskan pengiraan stoikiometri, sejumlah seriusm (III) nitrat heksahidrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan samarium (III) nitrat heksahidrat $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang kesemuanya berketulenan 99.9% (Sigma Aldrich) dicampur dan dilarutkan dalam air suling. Serbuk pepejal asid sitrik yang berketulenan 99.9% (Sigma Aldrich) ditambahkan ke dalam larutan, pada nisbah molar ion logam dan asid sitrik iaitu 1 : 1.2. Larutan kemudian diletakkan dalam pengacau mekanik dan dipanaskan di atas plat panas pada suhu 70°C untuk membentuk gel. Gel kemudian dipanaskan dalam ketuhar pada suhu 120°C selama 24 jam untuk menghilangkan air. Gel kering kemudian ditumbuk dan disinter pada suhu 850°C selama 5 jam untuk menghasilkan serbuk SDC bersaiz nanometer.

Untuk membuat serbuk komposit elektrolit, campuran garam karbonat (Li/Na)₂CO₃, disiapkan dengan mencampurkan Li₂CO₃ dan Na₂CO₃ yang semuanya berketulenan 99.9% (Sigma Aldrich) dengan nisbah molar 67:33. Pembuatan serbuk komposit elektrolit SDC-(Li/Na)₂CO₃ adalah dengan kaedah tindak balas keadaan pepejal. Serbuk SDC dicampur dengan karbonat (Li/Na)₂CO₃ pada kandungan karbonat 20 dan 30% berat, masing-masing dinamakan SDC8020 dan SDC7030. Kandungan isipadu SDC : (Li/Na)₂CO₃ adalah 57 : 43% (SDC8020) dan 43 : 57% (SDC7030). Campuran dikalsin pada suhu 680°C selama 40 min. Komposit SDC-(Li/Na)₂CO₃ ini kemudian dikenakan proses penyahaglomerat untuk mengurangkan aglomerat dengan penambahan agen penyerak Darvan-C sebanyak 0.5% berat dan dikisar dengan mesin pengisar bebola selama 2 jam. Serbuk terhasil dikeringkan dalam ketuhar, kemudian ditumbuk dan dihaluskan dengan menggunakan mortar bagi menghasilkan serbuk komposit elektrolit SDC-(Li/Na)₂CO₃.

Bagi mengenal pasti kesan pensinteran dan tekanan mampatan terhadap pelet komposit elektrolit, serbuk terhasil dibentuk menjadi pelet dengan menggunakan alat

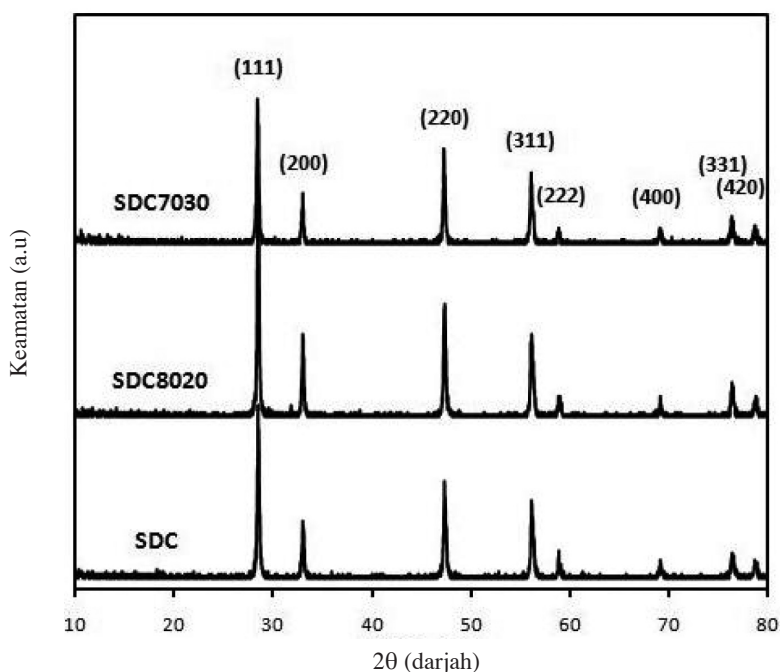
penekan hidraulik. Pelet komposit elektrolit disiapkan dengan tekanan mampatan kira-kira 1.5 g serbuk pada tekanan mampatan 25, 50, 150 dan 200 MPa. Serbuk ditambahkan bahan kimia polietilen glikol (PEG) sebagai pelincir dan bahan pengikat untuk membantu dalam pembentukan sampel. Pelet kemudian disinter pada suhu yang berbeza iaitu 500, 600, 700 dan 800°C, selama 1 jam. Pelet yang terhasil mempunyai ketebalan kira-kira 1.0 mm dan berdiameter 25 mm.

Spektrum pembelauan sinar-x (XRD) serbuk komposit elektrolit dicatat pada suhu ruangan menggunakan mesin pembelauan sinar-x (Shimadzu XRD-6000) dengan sinaran $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$), 40kV dan 40mA, dengan sudut 2θ banjaran 10° sehingga 80° . Mikroskop imbasan pancaran medan elektron (FESEM) (Zeiss Supra-55VP), digunakan untuk pencirian morfologi serbuk komposit elektrolit yang disediakan dengan pembesaran sehingga 100kX. Analisis luas permukaan dilakukan terhadap serbuk komposit menggunakan mesin penganalisis luas permukaan (Brunauer-Emmett-Teller BET, Altamira Instrument AMI-200). Analisis terma dijalankan menggunakan permeteran kalori pengimbasan kebezaan (*differential scanning calorimetry* DSC, Netzsch STA-449-F3), menggunakan mangkuk pijar 40 μL bertekanan tinggi dalam atmosfera N_2 dengan aliran 80 mL/minit. Pencirian keliangan sampel pelet komposit elektrolit ditentukan menggunakan prinsip Archimedes. Kaedah ini menggunakan isopropanol menggantikan air kerana karbonat sedikit larut dalam air. Pengecutan pelet ditentukan sebagai $(d_1-d_2)/d_1$, dengan d_1 dan d_2 masing-masing merupakan diameter awal dan akhir pelet.

HASIL DAN PERBINCANGAN

Rajah 1 menunjukkan spektrum XRD bagi serbuk SDC tulen dan komposit dengan pelbagai kandungan nisbah karbonat yang berbeza iaitu 20 dan 30% berat, masing-masing disebut SDC8020 dan SDC7030. Serbuk SDC tulen diuji sebagai rujukan. Struktur hablur yang terhasil merupakan jenis kekisi kubus berpusat muka dengan kumpulan ruang $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (JCPDS No.43-1002). Komposit SDC-karbonat adalah sejenis komposit seria yang mengandungi fasa leburan karbonat $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$. Spektrum XRD hanya memperlihatkan SDC yang mana leburan karbonat tidak terlihat pada spektrum XRD.

Kandungan karbonat dalam komposit didapati tidak mengubah struktur fasa SDC. Spektrum XRD dari SDC tulen dan komposit elektrolit memperlihatkan posisi puncak yang sama yang bermaksud bahawa struktur fasa oksida pepejal tidak berubah. Dalam kes ini komposit diandaikan mempunyai salutan fasa amorfus pada zarah SDC disebabkan semasa pengolahan terma, karbonat melebur lalu membuat salutan pada zarah SDC, seperti yang pernah dilaporkan oleh penyelidik sebelumnya (Boden et al. 2007; Zhu et al. 2003) dengan komposisi berbeza masing-masing 20% berat $(0.66\text{Li}/0.34\text{Na})_2\text{CO}_3$ dan 10% berat $(0.52\text{Li}/0.48\text{Na})_2\text{CO}_3$. Hasil yang serupa juga ditemui oleh Huang et al. (2010) yang menggunakan karbonat yang berbeza-beza iaitu $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$, $(\text{Li}/\text{K})_2\text{CO}_3$ dan $(\text{Na}/\text{K})_2\text{CO}_3$. Keputusan penyelidikan ini tidak menemukan spektrum XRD yang baru pada komposit, yang memperlihatkan bahawa tidak ada tindak balas kimia atau sebatian baru antara fasa SDC dan karbonat.



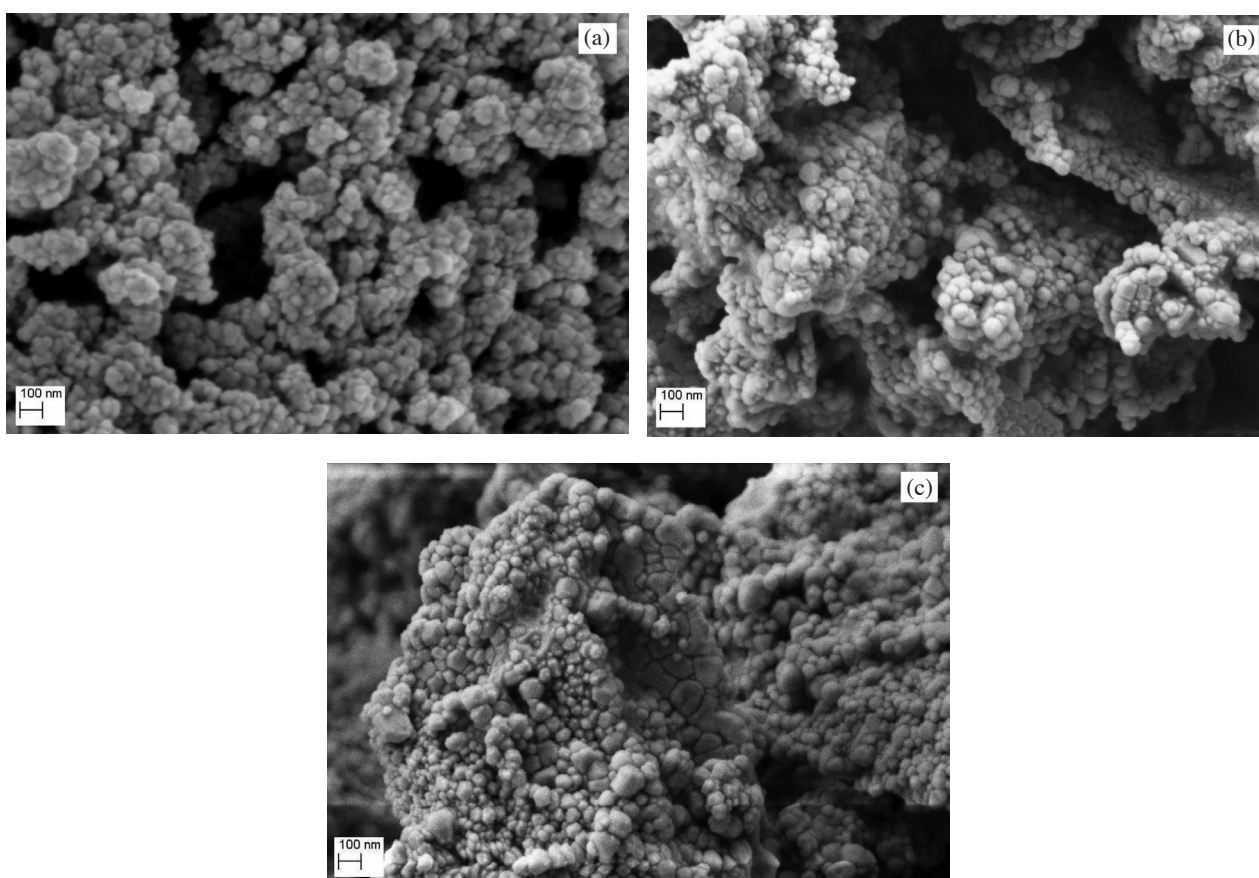
RAJAH 1. Spektrum XRD SDC tulen dan komposit elektrolit SDC- $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ dengan kandungan karbonat dalam % berat: 20% (SDC8020) dan 30% (SDC7030)

Morfologi serbuk SDC tulen dan komposit elektrolit SDC-(Li/Na)₂CO₃ dengan pelbagai kandungan karbonat telah dikenal pasti dengan menggunakan alat FESEM. Rajah 2(a) – 2(c) menunjukkan mikrostruktur dan taburan saiz butiran bagi serbuk SDC tulen dan komposit elektrolit SDC8020 dan SDC7030. Morfologi permukaan serbuk komposit elektrolit dengan suhu pensinteran 680°C memperlihatkan bahawa karbonat melebur dan “membasahi” serbuk seria. Selain itu, ketika penyejukan, mendakan karbonat didapati membentuk campuran karbonat yang homogen pada permukaan serbuk seria. Sebahagian hablur mempunyai bentuk bulatan dengan banyak pengagregatan. Hasil yang serupa telah dilaporkan oleh Huang et al. (2008) yang sebelumnya telah menyelidiki komposit SDC-karbonat dengan kandungan 10-35% berat (2Li₂CO₃ : 1Na₂CO₃). Serbuk SDC yang digunakan oleh Huang et al. (2007) dihasilkan dengan kaedah sepemendakan oksalat dan proses glisin-nitrat, sedangkan dalam kajian ini serbuk SDC dihasilkan menggunakan kaedah sol-gel.

Luas permukaan spesifik telah diukur dengan menggunakan mesin penganalisis luas permukaan BET. Sampel diuji pada suhu -180°C dalam cecair nitrogen semasa analisis. Penjerapan nitrogen diukur pada lima tekanan sebahagian yang berbeza, bervariasi antara 0.05 dan 0.30, menggunakan helium sebagai agen pencair gas. Hasil akhir diukur menggunakan analisis perisian

komputer. Jadual 1 menunjukkan hasil analisis BET komposit elektrolit, di mana luas permukaan semakin rendah dengan meningkatnya kandungan karbonat dalam komposit. Ini terjadi apabila fasa karbonat yang ada pada bahan elektrolit melebur dan melapisi permukaan SDC semasa proses pensinteran. Keputusan ini menunjukkan semakin besar kandungan karbonat dalam komposit, luas permukaan komposit menjadi semakin rendah. Berasaskan kesan antara muka dari komposit elektrolit, semakin besar luas permukaan serbuk meningkatkan luas antara muka yang menghasilkan laluan kekonduksian ionik (*ionic conductivity path*) dengan isipadu yang lebih besar, sehingga meningkatkan prestasi elektrolit (Zhu et al. 2008a).

Rajah 3 menunjukkan pengukuran permeteran kalori pengimbangan kebezaan (*differential scanning calorimetry* DSC). Ujian DSC dilakukan terhadap sampel SDC tulen, komposit elektrolit SDC8020 dan SDC7030 serta serbuk (Li/Na)₂CO₃ tulen. Semua hasil ujian DSC ke atas sampel yang mengandungi (Li/Na)₂CO₃ menunjukkan fenomena endoterma kerana melebur dalam julat suhu yang diselidiki iaitu 450-550°C. DSC diukur pada suhu sapuan rata-rata 2°C/minit dalam julat suhu 450-550°C untuk memperoleh pengukuran yang tepat. Puncak endoterma didapati pada 497.1°C, 497.9°C dan 502.1°C masing-masing untuk komposit SDC8020, SDC7030 dan serbuk (Li/Na)₂CO₃ tulen.



RAJAH 2. FESEM SDC tulen, (a) komposit elektrolit SDC-(Li/Na)₂CO₃ dengan pelbagai kandungan karbonat dalam % berat, (b) 20% (SDC8020) dan (c) 30% (SDC7030) dengan pembesaran 100kx

JADUAL 1. Analisis BET serbuk komposit elektrolit

Elektrolit	BET (m ² /g)
SDC	36.12
SDC8020	19.93
SDC7030	14.96

Keputusan ini selari dengan titik eutektik sistem karbonat biner iaitu 498°C dalam rajah fasa biner $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (Center for Research in Computational Thermochemistry 2009). Rajah 3 juga menunjukkan bahawa serbuk SDC tulen tidak melalui perubahan fasa dalam julat suhu yang diselidiki. Peleburan fasa $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ dan semua komposit (SDC8020 dan SDC7030) didapati bermula pada suhu yang sama iaitu kira-kira 450-460°C, tetapi takat lebur pukal komposit lebih rendah daripada serbuk $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$. SDC8020 didapati memiliki takat lebur yang lebih rendah daripada SDC7030. Hasil yang serupa diperolehi oleh penyelidik terdahulu (Boden et al. 2007) dengan kandungan karbonat 10% berat $(0.52\text{Li}/0.48\text{Na})_2\text{CO}_3$.

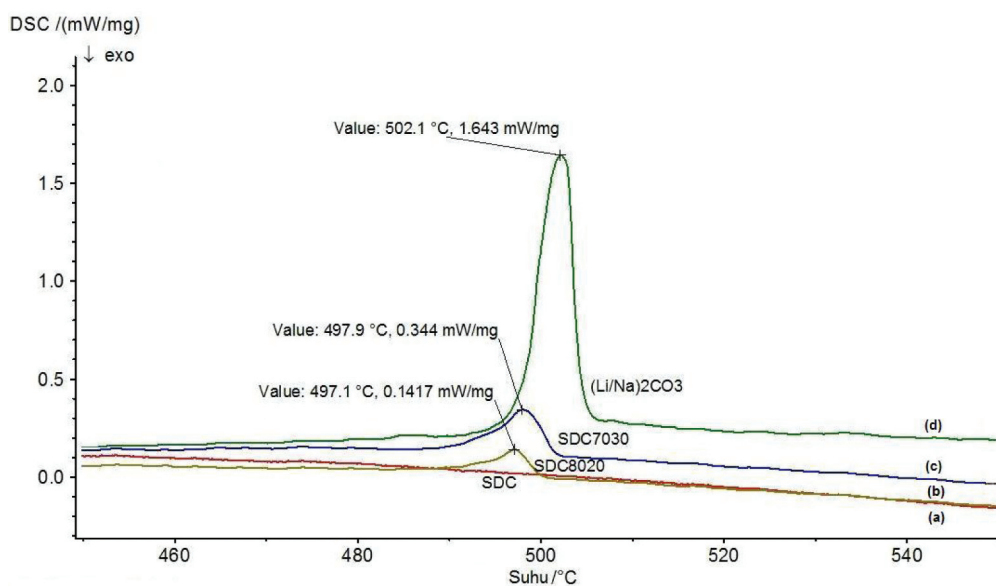
Dalam kajian ini, didapati sebahagian besar peleburan bergeser ke arah suhu yang lebih rendah dengan penurunan kandungan $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$. Keputusan berbeza dikemukakan oleh Huang et al. (2010) yang menggunakan analisis terma beza (TGA) yang mana mereka mendapati peleburan fasa karbonat dalam komposit bermula dari titik eutektik sistem karbonat biner. Dalam kajian ini, DSC menguji perbezaan jumlah panas yang diperlukan untuk meningkatkan suhu sampel dan rujukan yang diukur sebagai fungsi suhu, manakala TGA menguji jumlah masa hilang (peralihan fasa) yang diukur sebagai fungsi suhu. Analisis TGA oleh Huang et al. (2010), dijalankan dengan suhu sapan rata-rata 4°C/min. Perbezaan kaedah pengujian

dan komposisi karbonat mungkin telah menyebabkan perbezaan keputusan hasil kajian. Komposisi karbonat biner yang digunakan oleh Huang et al. (2010) adalah 50%mol Li_2CO_3 dan 50%mol Na_2CO_3 , sesuai dengan rajah fasa biner $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ bahawa komposisi tersebut akan melebur mulai suhu eutektik iaitu 498°C.

Suhu pensinteran komposit elektrolit ini lebih rendah berbanding suhu pensinteran SDC konvensional iaitu 900-1300°C (Li et al. 2006). Ini memungkinkan fasa karbonat melebur sebagai tahap karbonat menjadi fasa cecair pada suhu kira-kira 600°C dan mempercepatkan penempatan. Perpindahan massa seramik lambat pada suhu rendah, menghadkan pertumbuhan saiz ira dan penghasilan mikrostruktur halus.

Kesan suhu pensinteran dan tekanan mampatan terhadap keliangan bagi pelet komposit elektrolit SDC8020 dan SDC7030 ditunjukkan dalam Rajah 4. Sasaran keliangan adalah sebanyak $\leq 5\%$, seperti diperlihatkan dalam garis putus-putus. Elektrolit yang akan digunakan dalam LT-SOFC mesti tumpat dan bebas daripada cacat. Keperluan ketumpatan yang tinggi adalah diperlukan untuk mendapatkan pengaliran ion yang maksimum dan mengelakkan pencampuran gas antara anod dan katod. Pensinteran tanpa tekanan memberikan hasil dengan kualiti yang baik apabila mempunyai geometri yang baik iaitu ketumpatan tinggi, bebas cacat dan pelet terhasil tanpa retak ketika pengeluaran secara pukal.

Dalam Rajah 4 ditunjukkan bahawa pada tekanan mampatan rendah iaitu 25 dan 50 MPa, keliangan optimum diperolehi bagi kedua-dua pelet komposit elektrolit SDC8020 dan SDC7030 pada suhu pensinteran 800°C di antara 2.92-3.60%. Pada tekanan rendah, keliangan SDC7030 didapati selalu lebih rendah berbanding SDC8020 meskipun dengan tekanan yang berbeza. Peningkatan amaun fasa karbonat



RAJAH 3. Analisis permeteran kalori pengimbasan kebezaan SDC tulen (a), (b) SDC8020, (c) SDC7030 dan (d) Serbuk $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$

menyebabkan peningkatan pemampatan elektrolit kerana pecahan isipadu fasa cecair yang lebih tinggi semasa pensinteran. Sebagaimana yang telah dijelaskan bahawa pecahan isipadu karbonat dalam komposit SDC7030 (57%) lebih besar berbanding SDC8020 (43%). Pada tekanan rendah juga ditunjukkan bahawa keliangan pelet semakin rendah dengan kenaikan suhu pensinteran dan tekanan mampatan. Sedangkan dalam tekanan mampatan yang tinggi iaitu 150 dan 200 MPa, parameter tekanan mampatan memberikan kesan lebih ketara terhadap keliangan pelet elektrolit. Ujian keliangan untuk komposit SDC7030 dan SDC8020 pada tekanan tinggi ditunjukkan bahawa semakin tinggi suhu, keliangan cenderung semakin kecil. Keliangan lebih kecil daripada 5% (2.67-4.85%) didapati pada banjaran suhu 600-800°C. Pada suhu 500°C, keliangan cenderung lebih besar daripada 5%. Pada suhu 500°C dalam pelbagai tekanan mampatan didapati peratusan kebarangkalian pelet rosak adalah tinggi (>50%), hal ini kerana belum sempurnanya proses penumpatan pada suhu tersebut yang menyebabkan kekuatan mekanis rendah. Pada suhu pensinteran 800°C juga didapati peratusan kebarangkalian pelet rosak adalah tinggi (50%) kerana retak setelah pensinteran. Suhu pensinteran yang terlalu tinggi juga tidak dibenarkan kerana menyebabkan penguraian karbonat pada suhu yang tinggi. Oleh itu suhu pensinteran 600°C adalah suhu yang sesuai dalam penghasilan pelet elektrolit.

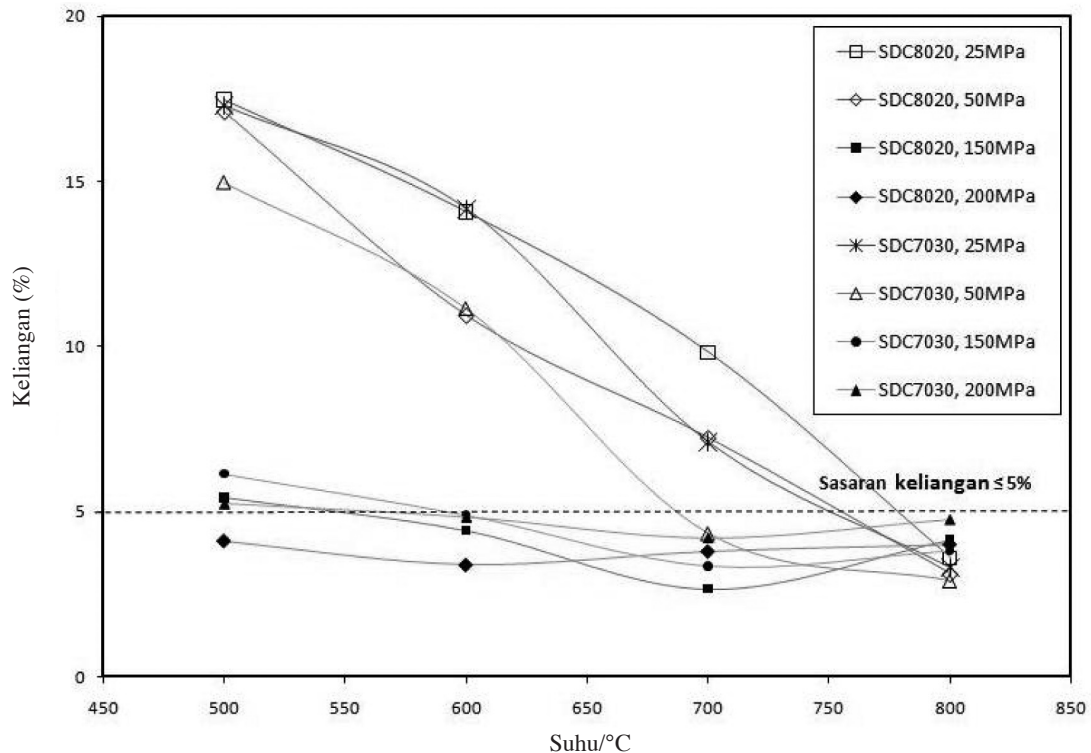
Analisis ketumpatan ke atas pelet SDC8020 dan SDC7030 mendapati suhu pensinteran 600°C dan tekanan mampatan 200 MPa paling sesuai untuk penghasilan pelet

elektrolit bagi kegunaan LT-SOFC yang mana keliangan terhasil masing-masing ialah 3.38% dan 4.85%.

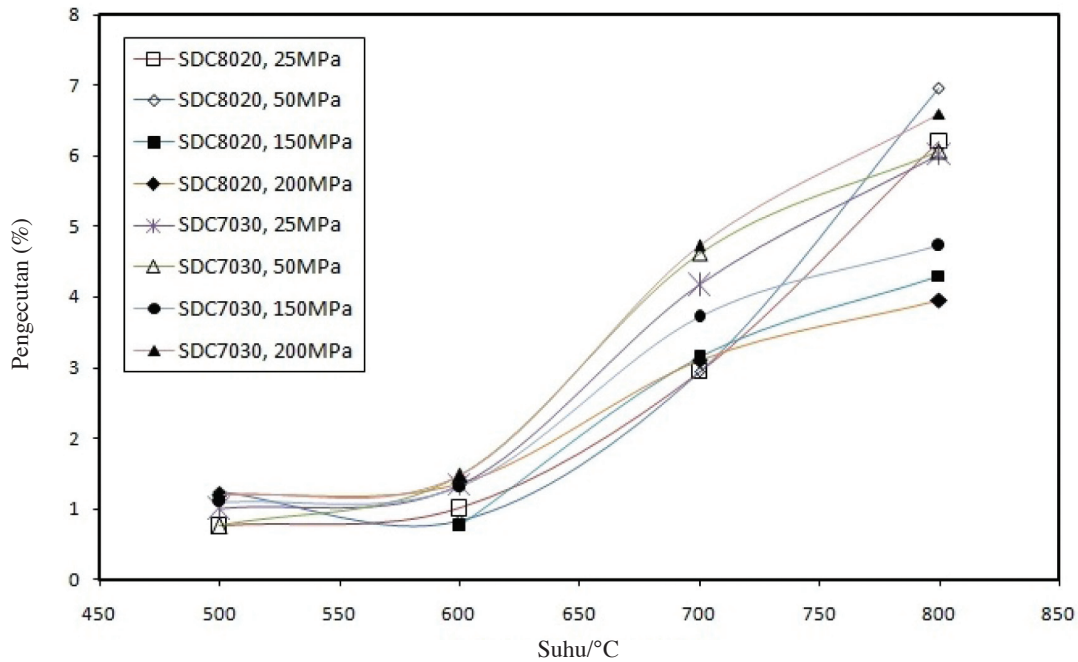
Pengecutan bahan diukur untuk mendapatkan pelet elektrolit yang tidak banyak melalui perubahan dari segi saiz setelah disinter. Perubahan saiz pelet yang besar boleh menyebabkan keretakan serta ketidaksesuaian saiz dengan elektrod dan alat uji prestasi butang sel. Kesan suhu pensinteran dan tekanan mampatan terhadap pengecutan pelet komposit elektrolit SDC8020 dan SDC7030 ditunjukkan dalam Rajah 5. Berdasarkan rajah tersebut, pengecutan pelet SDC8020 dan SDC7030 pada tekanan 25, 50, 150 dan 200 MPa didapati meningkat dengan kenaikan suhu pensinteran. Pengecutan terendah diperolehi pada suhu pensinteran 500°C bagi kedua-dua pelet komposit elektrolit (SDC8020 dan SDC7030) pada pelbagai tekanan dengan nilai di antara 0.65 dan 1.25 dan selanjutnya pada suhu 600°C di antara 0.83-1.48%. Memandangkan pengecutan pelet pada suhu 600°C adalah tidak begitu besar, maka suhu pensinteran sebanyak 600°C didapati sesuai untuk menghasilkan elektrolit SDC8020 dan SDC7030 dengan mengekalkan keliangan pada nilai optimum $\leq 5\%$.

KESIMPULAN

Kertas kerja ini membentangkan hasil kajian terhadap bahan komposit elektrolit berasaskan SDC-(Li/Na)₂CO₃ bagi kegunaan SOFC suhu rendah (LT-SOFC). Serbuk elektrolit dengan kandungan SDC:(Li/Na)₂CO₃ masing-masing 80:20 dan 70:30% berat iaitu SDC8020 dan SDC7030 telah berjaya



RAJAH 4. Kesan suhu pensinteran dan tekanan mampatan terhadap keliangan pelet komposit elektrolit dengan dua kandungan karbonat 20% dan 30% (% berat)



RAJAH 5. Kesan suhu pensinteran dan tekanan mampatan terhadap pengecutan pelet komposit elektrolit dengan dua kandungan karbonat 20% dan 30% (% berat)

dihasilkan. Kajian menunjukkan bahawa kandungan karbonat tidak mengubah struktur fasa SDC. Unsur karbonat ditunjukkan sebagai fasa yang amorfus dan berserakan merata di antara zarah SDC. Semakin tinggi kandungan karbonat dalam komposit, luas permukaan zarah semakin berkurang. Analisis terma mendapati bahawa takat lebur fasa karbonat berkurang dengan berkurangnya kandungan karbonat manakala peleburan separa terjadi sebelum takat lebur pukal karbonat tercapai. Suhu pensinteran 600°C dan tekanan mampatan 200 MPa dipilih kerana (i) menghasilkan keliangan optimum ($\leq 5\%$) yang sesuai untuk LT-SOFC iaitu 3.38% dan 4.85%, masing-masing untuk sampel dengan kandungan karbonat 20% (SDC8020) dan 30% (SDC7030), (ii) menghasilkan pengecutan yang rendah diantara 0.83-1.48% dan (iii) pelet terhasil tanpa retak ketika pengeluaran secara pukal. Kaedah pensinteran tanpa tekanan ini didapati berpotensi untuk pembuatan komposit elektrolit ini.

PENGHARGAAN

Penulis merakamkan penghargaan kepada Universiti Kebangsaan Malaysia dan Kementerian Pengajian Tinggi di atas tajaan projek ini melalui geran penyelidikan UKM-GUP-TK-08-17-324 dan UKM-OUP-TK-16-75/2009. Penulis juga merakamkan penghargaan kepada Mohd Rais Najmee Bin Ramli di atas perolehan sebahagian data ujian.

RUJUKAN

Boden, A., Di, J., Lagergren, C., Lindbergh, G. & Wang., C.Y. 2007. Conductivity of SDC and $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ composite electrolytes in reducing and oxidising atmospheres. *Journal of Power Sources* 172: 520-529.

Center for Research in Computational Thermochemistry. 2009. Compound and solution data bases (atas talian). <http://www.crct.polymtl.ca/fact/Documentation/FTsalt> [28 April 2009].

Huang, J., Gao, Z. & Mao, Z. 2010. Effect of salt composition on the electrical properties of samaria-doped ceria/ carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 4270-4275.

Huang, J., Zongqiang, M., Zhixiang, L. & Cheng, W. 2008. Performance of fuel cells with proton-conducting ceria-based composite electrolyte and nickel-based electrodes. *Journal of Power Sources* 175: 238-243.

Li, H., Xia, C., Zhu, M., Zhou, Z. & Meng, G. 2006. Reactive $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powder synthesized by carbonate coprecipitation : Sintering and electrical characteristics. *Acta Materialia* 54: 721-727.

Li, S., Wang, X. & Zhu, B. 2007. Novel ceramic fuel cell using non-ceria-based composites as electrolyte. *Electrochemistry Communications* 9 (12): 2863-2866.

Ma, Y., Wang, X., Raza, R., Muhammed, M. & Zhu, B. 2010. Thermal stability study of SDC/ Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 2580-2585

Raza, R., Wang, X., Mac, Y., Liua, X. & Zhu, B. 2010. Improved ceria-carbonate composite electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 2684-2688.

Steele, B.C.H. 2001. Material science and engineering: the enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. *Journal of Material* 36: 1053-1068.

Wang, X., Ma, Y., Raza, R., Muhammed, M. & Zhu, B. 2008. Novel core-shell SDC/amorphous Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs. *Electrochemistry Communications* 10(10): 1617-1620.

Xia, C., Li, Y., Tian, Y., Liu, Q., Wang, Z., Jia, L., Zhao, Y. & Li, Y. 2010. Intermediate temperature fuel cell with a doped ceria-carbonate composite electrolyte. *Journal of Power Sources* 195: 3149-3154.

- Yokokawa, H., Tu, H., Iwanschitz, B. & Mai, Andreas. 2008. Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability. *Journal of Power Sources* 182: 400-412.
- Zhu, B. 2006. Next generation fuel cell R&D. *International Journal of Energy Research* 30: 895-903.
- Zhu, B., Albinsson, I., Andersson, C., Borsand, K., Nilsson, M. & Mellander, B.E. 2006. Electrolysis studies based on ceria-based composites. *Journal Electrochemistry Communications* 8: 495-498.
- Zhu, B., Li, S. & Mellander, B.-E. 2008. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300-600°C) solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* 10: 302-305.
- Zhu, B., Liu X., Sun, M., Ji, S. & Sun, J. 2003. Calcium doped ceria-based materials for cost-effective intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Sciences* 5: 1127-1134.
- Zhu, B. & Mat, M.D. 2006. Studies on Dual Phase Ceria-based Composites in Electrochemistry. *International Journal of Electrochemical Science* 1: 383-402.
- Jarot Raharjo, Andanastuti Muchtar*, Wan Ramli Wan Daud, Norhamidi Muhamad & Edy Herianto Majlan
Institut Sel Fuel
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600, UKM Bangi, Selangor D.E.
Malaysia
- Jarot Raharjo
Pusat Teknologi Material,
Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi
Jl. MH. Thamrin no. 8
Jakarta Pusat, 10340
Indonesia
- *Pengarang untuk surat-menyurat; email: muchtar@vlsi.eng.ukm.my
- Diserahkan: 10 Mei 2010
Diterima: 22 Desember 2010