

## ABSTRAK

### STRUKTUR, KONDUKTIVITAS, DAN KINERJA SEL DARI ELEKTROLIT CERIA DOPING GANDA

$Ce_{1-x-y}Gd_xLn_yO_{2-\delta}$  (Ln=Dy, Er, atau Nd dan x,y=0,05 atau 0,1)

Oleh

**Arie Hardian**

**NIM : 30512022**

**(Program Studi Doktor Kimia)**

Sel bahan bakar padatan oksida (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) seperti halnya baterai yang merupakan piranti elektrokimia yang mampu mengubah energi kimia dari bahan bakar menjadi energi listrik. Perkembangan SOFC saat ini difokuskan pada penurunan suhu operasional SOFC menuju rentang suhu menengah (500-750 °C) yang kemudian disebut *Intermediate Temperature-SOFC* (IT-SOFC). Penurunan suhu operasional ini berdampak pada penurunan biaya produksi dimana suhu operasional yang rendah memungkinkan digunakannya material interkoneksi yang lebih murah. Bagaimanapun, penurunan suhu operasional berdampak pada peningkatan resistansi elektrolit dan penurunan laju elektrokatalisis kedua elektroda. Terdapat dua upaya dalam mengatasi masalah tingginya resistansi elektrolit yaitu penggunaan elektrolit lapis tipis dan/ atau pencarian material alternatif untuk elektrolit yang memiliki konduktivitas tinggi pada suhu menengah. Namun demikian, pencarian material alternatif elektrolit menjadi prioritas utama mengingat pembuatan lapis tipis dapat digunakan untuk tahap selanjutnya.

Elektrolit berbasis ceria ( $CeO_2$ ) merupakan kandidat unggul sebagai elektrolit alternatif pengganti zirkonia terstabilkan ittria (*Yttria Stabilized Zirconia*, YSZ) yang merupakan elektrolit komersil SOFC. Hal tersebut dikarenakan elektrolit berbasis ceria memiliki konduktivitas yang lebih tinggi dibandingkan YSZ. Konduktivitas ionik ceria akan meningkat berkali-kali lipat setelah didoping dengan kation bervalensi 3+ atau 2+ seperti  $Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ , dan lainnya. Penelitian elektrolit berbasis ceria difokuskan pada pencarian dopan ideal dan komposisinya yang mampu meningkatkan konduktivitas ceria melebihi  $10^{-2} S cm^{-1}$  pada suhu 600 °C dan energi aktivasi lebih kecil dari 1 eV. Adapun strategi doping ganda hingga multi doping digunakan dalam upaya yang sama.

Penelitian ini bertujuan untuk mencari pengaruh komposisi doping ganda terhadap konduktivitas ionik ceria, pengaruh metode sintesis, dan pengujian sel tunggal SOFC. Dopan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu  $Gd^{3+}$  sebagai dopan pertama dan  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , atau  $Er^{3+}$  sebagai dopan kedua sehingga dihasilkan tiga set doping ganda yaitu GdDy, GdEr, dan GdNd. Adapun komposisi yang digunakan yaitu 5%5%; 5%10%; 10%5%; dan 10%10% berturut-turut untuk dopan pertama dan kedua. Dengan demikian, dihasilkan dua belas ceria doping ganda. Penggunaan

singkatan digunakan untuk mempersingkat rumus kimia dari masing-masing sampel sebagai contoh GNDC510 artinya Gd 5% Nd10% *Doped Ceria* (ceria terdoping) atau  $Ce_{0,85}Gd_{0,05}Nd_{0,1}O_{1,925}$ .

Berdasarkan uji konduktivitas dari kedua belas ceria doping ganda, hampir semua ceria doping ganda yang dihasilkan memiliki nilai konduktivitas lebih besar dari  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  pada suhu  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dan energi aktivasi lebih kecil dari 1 eV. Konduktivitas tertinggi dicapai oleh komposisi GNDC510 yaitu  $1,05 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  pada suhu  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  dengan energi aktivasi 0,8 eV. Set GNDC memiliki konduktivitas yang lebih tinggi dibandingkan set GEDC dan set GDDC yang mungkin dapat dijelaskan dengan fakta bahwa indeks efektif kristalografi ( $I$ ) dari set GNDC mendekati angka 1 dan nomor atom rata-rata dopannya mendekati nomor atom Pm (Prometium) yakni 61. Pada penelitian ini, asumsi radius kritis tampaknya tidak dapat menjelaskan kecenderungan dari konduktivitas yang dihasilkan.

Kecenderungan lain yang diperoleh dari semua set komposisi baik GEDC, GDDC, maupun GNDC yaitu seiring dengan meningkatnya persentase total dopan awalnya konduktivitas meningkat dan kemudian turun pada komposisi 20%. Fenomena ini dijelaskan oleh pembentukan pasangan defek antara dopan ( $M'_{Ce}$ ) dengan vakansi ion oksida ( $V_O^{\circ}$ ). Bukti keberadaan pasangan defek ini teramati dalam spektra Raman set GDDC dan GNDC pada bilangan gelombang  $540\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ . Set GEDC menunjukkan spektra Raman yang berbeda dari kedua set lainnya akibat adanya efek fluoresensi dari dopan erbium. Intensitas vibrasi dari mode ini meningkat seiring meningkatnya konsentrasi total dopan.

Penggunaan *sintering aid* CuO sebanyak 0,5% b/b dapat meningkatkan densitas relatif GNDC510 sebesar 23% dari sebelumnya meskipun pada suhu sintering  $1350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Berdasarkan hasil XRD, pola difraksi CuO tidak tampak, hal ini dimungkinkan karena kecilnya intensitas pola difraksi CuO atau larutnya CuO di dalam kristal ceria. Berdasarkan hasil analisis konduktivitas, resistansi total GNDC510 ini mengalami peningkatan dibandingkan GNDC510 sebelumnya, terutama pada resistansi batas butir. Berdasarkan hasil ini, CuO kemungkinan tersegregasi pada batas butir dan bersifat resistif.

Dalam meningkatkan konduktivitas GNDC510 maka penggunaan metode sintesis kompleksasi asam sitrat digunakan. Berdasarkan hasil XRD, GNDC510 berhasil terbentuk dengan metode kompleksasi sitrat dimana hanya fasa tunggal dari fluorit yang tampak. Berdasarkan uji densitas, metode ini mampu meningkatkan densitas relatif GNDC510 sebesar 22% meski suhu sintering  $1350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Berdasarkan hasil analisis konduktivitas, GNDC510 ini memiliki konduktivitas total yang lebih tinggi. Hal ini berkaitan dengan distribusi dopan yang merata pada butir dan ukuran butir yang kecil.

Fabrikasi sel tunggal SOFC berpendukung elektrolit berhasil dilakukan melalui teknik *screen printing*. Adapun susunan sel tunggal SOFC yaitu Pt|Ni-GDC15|GNDC510 (0,8 mm)|LSCF6428|Pt. Pt berperan sebagai pengumpul arus, Ni-GDC15 berperan sebagai anoda, GNDC510 sebagai elektrolit sekaligus pendukung atau penyangga sel, LSCF6428 berperan sebagai katoda. Berdasarkan

hasil uji kinerja sel tunggal pada suhu 600-500 °C dengan bahan bakar H<sub>2</sub> lembab (3% H<sub>2</sub>O) dan oksidan berupa udara, nilai OCV sel tunggal mencapai 0,971 V pada suhu 600 °C. Nilai OCV ini menurun seiring meningkatnya suhu dan menyimpang sebesar 0,1 V dari nilai teoritisnya. Hal ini mungkin disebabkan oleh *crossover* bahan bakar melalui pori-pori elektrolit. Adapun rapat daya maksimum sel mencapai 30,31 mW cm<sup>-2</sup> pada suhu 600 °C. Rendahnya rapat daya ini disebabkan oleh nilai ASR sel yang besar yakni 4,1 Ω cm<sup>2</sup> akibat ketebalan dari sel, khususnya elektrolit.

Kata kunci: Ceria, Doping Ganda, Elektrolit, *Intermediate Temperature*, Sel Tunggal, SOFC



## ABSTRACT

### STRUCTURE, CONDUCTIVITY, AND CELL PERFORMANCE OF CODOPED CERIA BASED ELECTROLYTES

$Ce_{1-x-y}Gd_xLn_yO_{2-\delta}$  ( $Ln=Dy, Er, \text{ or } Nd$  and  $x,y=0,05$  or  $0,1$ )

By

**Arie Hardian**

**NIM : 30512022**

**(Doctoral Program in Chemistry)**

*Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), just like a battery, is an electrochemical device that convert chemical energy from fuel into electrical energy. Up to now, the development of SOFC is focusing on lowering the operating temperature to intermediate range (500-700 °C), called Intermediate Temperature SOFC (IT-SOFC). Lowering the operating temperature give some benefit such as lowering the fabrication cost due to the probabily of using cheaper interconnect material (metal based) and increase the durability of SOFC performance. However, lowering the temperature increase the electrolyte resistance which lead to the low cell performace. The challenge of IT-SOFC development is to find alternative electrolyte which has high conductivity at IT range.*

*Ceria (CeO<sub>2</sub>) based electrolytes become one of the best candidate for IT-SOFC electrolyte due to their higher ionic conductivity than a commercial electrolyte Ytria Stabilized Zirconia (YSZ) at IT range. The conductivity of ceria will be increase many times after it has been doped by lower valence cation ( $M^{3+}$  or  $M^{2+}$ ) such as  $Gd^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ , etc. The researchs on ceria based electrolyte are focusing on finding an ideal dopant and its ideal composition in order to achieve higher conductivity which is higher than  $10^{-2} S cm^{-1}$  and lower activation energy below 1 eV at 600 °C. Codoped and multidoped strategy have been also used in order to reach those targets.*

*The aims of this research was to find the effect of codoping composition, the effect of synthesis method on ionic conductivity.  $Gd^{3+}$  dopan had been choosen as the first dopant and  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , or  $Er^{3+}$  dopants had been choosen as the second dopant. The composition of first and second dopants was 5%5%, 5%10%, 10%5%, and 10%10% (in mol%), respectively. These variation produced twelve types of codoped ceria. Abbreviation was used to facilitate the writing of sample compositions, for example GNDC510 means 5%Gadolinia 10%Neodimia Doped Ceria or  $Ce_{0.85}Gd_{0.05}Nd_{0.1}O_{1.925}$ .*

*Based on conductivity analysis using electrical impedance spectroscopy, all codoped ceria have conductivity value which is higher than  $10^{-2} S cm^{-1}$  and the activation energy were below 1 eV at 600 °C. The best composition was GNDC510 which has  $1.05 \times 10^{-2} S cm^{-1}$  conductivity and 0.8 eV activation energy at 600 °C.*

*GNDC sets have higher conductivity than GDDC and GEDC sets due to the crystallographic effective index ( $I_{eff}$ ) of GNDC sets were closer to unity and the average of atomic number of dopants were closer to the atomic number of Pm (Promethium) which is 61. However, the assumption about critical radius seems could not explain the trend of the conductivity data.*

*The conductivity increase for material with 10% to 15% of total dopants concentration and then decrease at 20% of total dopants concentration. The decrease of conductivity at higher total dopant concentration was due to the increasing of pair defect concentration ( $[M'_{Ce}-V_O^{\circ}]$ ). An extra vibration Raman mode was found in both GDDC and GNDC set which is in the range of 540-600  $cm^{-1}$ . These vibration mode is believed related to the defect pair vibration mode. Its intensity was also increase by increasing the total dopant concentration. The Raman spectra of GEDC sets showed different profile probably due to the fluorescence effect of erbium dopant.*

*The relative density of GNDC510 increase as large as 23% with addition of 0.5% w/w CuO as sintering aid, even the sintering temperature was 15% lower then the previous solid state sample. There is no CuO pattern was detected in XRD pattern of CuO added GNDC510 which is probably due to the intensity of CuO pattern was too small or the CuO solved in GNDC510 structure. However, the conductivity of GNDC510+0.5% CuO was lower than GNDC510 especially at grain boundary conductivity. This probably due to the aggregation of CuO at grain boundary and become a resistive phase.*

*The used of citrate complexation method increase the relative density and the conductivity of GNDC510. The relative density of GNDC510 was 22% higher than the previous solid state sample even at 1350 °C of sintering temperature. The increasing of relative density was probably due to the smaller size of particle. The conductivity either grain or grain boundary of citrate sample were also increase due to the dopant distribution with higher homogeneity and the smaller size of grain which is produced by this method.*

*The single cell of electrolyte supported SOFC has been successfully fabricated using screen printing technique. Platinum mesh has been used as the current collector, Ni-GDC15 has been used as the anode, and LSCF6428 has been used as the cathode. The OCV of the cell was 0.971 V and the maximum power density (MPD) was 30  $mW\ cm^{-2}$  at 600 °C using humidified hydrogen fuel (97%/3%) and air as oxidant. The low of OCV due to the fuel crossover through the electrolyte pores. The low of MPD due to the high of area spesific resistance (ASR) of the cell which is 4.1  $\Omega\ cm^2$ .*

*Keyword: Ceria, Codoped, Electrolyte, Intermediate Temperature, Single Cell, SOFC*