

[JRM] Submission Acknowledgement Eksternal Kotak Masuk x



Prof. Ir. Djarot B. Darmadi, M.T., Ph.D <rekayasa.mesin@ub.ac.id>

Kam, 3 Mar 2022, 00.46 ☆ ↶ ⋮

kepada saya ▾

Subardi Adi:

Thank you for submitting the manuscript, "Sifat Termal, Elektrokimia Dan Microstruktur Oksida Perovskit Ganda sebagai Material Katoda SOFC Beroperasi Pada Suhu Menengah" to Jurnal **Rekayasa Mesin**. With the online journal management system that we are using, you will be able to track its progress through the editorial process by logging in to the journal web site:

Manuscript URL: <https://rekayasamesin.ub.ac.id/index.php/rm/authorDashboard/submission/1202>

Username: subardi

If you have any questions, please contact me. Thank you for considering this journal as a venue for your work.

Prof. Ir. Djarot B. Darmadi, M.T., Ph.D

Editor in Chief Jurnal **Rekayasa Mesin** Fakultas Teknik Universitas Brawijaya Jl. MT. Haryono 167 Malang Jawa

Timur, Indonesia 65145

[JRM] New notification from Jurnal **Rekayasa Mesin** Eksternal Kotak Masuk x



Mr. Fikrul Akbar Alamsyah <fikrul@ub.ac.id>

Kam, 24 Mar 2022, 10.54 ☆ ↶ ⋮

kepada saya ▾

You have a new notification from Jurnal **Rekayasa Mesin**:

You have been added to a discussion titled "revision needed" regarding the submission "Sifat Termal, Elektrokimia Dan Microstruktur Oksida Perovskit Ganda sebagai Material Katoda SOFC Beroperasi Pada Suhu Menengah".

Link: <https://rekayasamesin.ub.ac.id/index.php/rm/authorDashboard/submission/1203>

Prof. Ir. Djarot B. Darmadi, M.T., Ph.D

Editor in Chief Jurnal **Rekayasa Mesin** Fakultas Teknik Universitas Brawijaya Jl. MT. Haryono 167 Malang Jawa

Timur, Indonesia 65145



https://rekayasamesin.ub.ac.id/index.php/rm/authorDashboard/submission/1203

80% ☆

Jurnal **Rekayasa Mesin**

— Back to Submissions

Messages

Note

From

Ysh. Bapak Adi Subardi, beberapa bagian sudah kami sesuaikan format JRM-UB. Sedangkan terdapat beberapa bagian lain yang perlu penulis perbaiki menyesuaikan format JRM-UB. Silahkan diperiksa pada lampiran untuk saran perbaikan dari editor. Mohon tidak membuka diskusi baru, jika selesai memperbaiki silahkan diunggah pada diskusi ini dengan cara membalas pesan (Add Message).

fikrul_aa
2022-03-24 03:49
AM

- fikrul_aa, 1203-Article Text-4412-1-2-20220303.docx
- fikrul_aa, 01 Author Manual OJS 3.0 JRM.pdf
- fikrul_aa, TemplateRekayasaMesin_revjanuary2022.doc

Jurnal Rekayasa Mesin

← Back to Submissions

YSH, Bapak Fikrul Akbar Alamsyah

Terima kasih sekali telah berkenan mereview dan memberikan saran yang sangat berharga. Saya telah membaca secara seksama atas hasil review dan naskah telah diperbaiki sesuai yang disarankan. Perbaikan ditandai pada bagian/kalimat yang berwarna kuning. Bila masih ada yang perlu saya tindaklanjuti, akan saya perbaiki dengan senang hati.

Terima kasih atas semua bantuannya

Hormat saya,

Adi Subardi

Prodi Teknik Mesin Institut Teknologi Nasional Yogyakarta [ITNY]

E-Mail: subardi@itny.ac.id

WA: 082133167082

subardi, 1203-Article Text-4527-1-18-20220324 [Revisi].docx

subardi
2022-07-04 05:47
AM

[JRM] Editor Decision

Eksternal

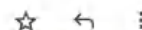
Kotak Masuk ✕



Mr. Fikrul Akbar Alamsyah <fikrul@ub.ac.id>

kepada saya ▾

Sel, 8 Nov 2022, 15.00



Indonesia ▾ > Inggris ▾ Terjemahkan pesan

Nonaktifkan untuk: Indonesia ✕

Subardi Adi:

We have reached a decision regarding your submission to Jurnal **Rekayasa Mesin**, "Sifat Termal, Elektrokimia Dan Mikrostruktur Oksida Perovskit Ganda sebagai Material Katoda SOFC Beroperasi Pada Suhu Menengah".

Our decision is to: Article Accepted

Editor in Chief Jurnal **Rekayasa Mesin** Fakultas Teknik Universitas
Brawijaya Jl. MT. Haryono 167 Malang Jawa Timur, Indonesia 65145

SIFAT TERMAL, ELEKTROKIMIA DAN STRUKTURMIKRO OKSIDA PEROVSKIT GANDA SEBAGAI MATERIAL KATODA SOFC BEROPERASI PADA SUHU MENENGAH

Adi Subardi

Tenaga Pengajar (Dosen)
Institut Teknologi Nasional Yogyakarta
Prodi Teknik Mesin
subardi@itny.ac.id

The oxides $\text{SmBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBSC) have been explored as cathode materials for IT-SOFCs using SDC as the electrolyte. XRD was used to determine the structure of SBSC powder, and SEM was used to observe the morphology of the microstructure. Thermogravimetric Analysis (TGA) is used to measure the change in amount and rate in weight of SBSC cathode powder as a function of temperature in a controlled atmosphere. Symmetrical cells were tested using a potentiostat Voltalab PGZ 301. The weight loss of SBSC oxide during the heating temperature range between room temperature and 800 °C was 0.003%. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), low field (LF), and high field (HF) approaches are used to obtain activation energy (E_a) values of 99.77 kJ mol⁻¹, 70.26 kJ mol⁻¹, and 73.10 kJ mol⁻¹. The E_a of polarization resistance (R_p) for the SBSC cathode reaches 104.59 kJ mol⁻¹. The well-connected cathode-electrolyte contact determines the low resistance, and the SBSC cathode particle size is consistently dispersed in the interval of 1-1.5 μm.

Keywords: SOFC, Cathode, Symmetrical Cell, Electrochemical Properties

1. PENDAHULUAN

telah menarik minat dan perhatian para peneliti selama beberapa dekade terakhir yang telah bekerja dalam pembuatan sel bahan bakar. Dalam beberapa dekade terakhir, para ilmuwan telah memberikan perhatian besar untuk membangun sumber energi baru menggantikan bahan bakar fosil. Sel bahan bakar oksida padat yang beroperasi pada suhu menengah (intermediate-temperature solid oxide fuels cell, IT-SOFCs) memiliki potensi menjadi yang paling efisien dan bahan bakarnya fleksibel jika dibandingkan dengan semua jenis sel bahan bakar lainnya [1-4]. Sel bahan bakar oksida padat adalah jenis sel bahan bakar yang menggunakan oksida padat sebagai sel bahan bakar. Gasifikasi padat karbon (misalnya, limbah padat kota dan biomassa) adalah salah satu bahan bakar yang tersedia untuk SOFC, hidrogen diproduksi melalui gas alam, gas batubara, dan gasifikasi karbon padat [5,6].

Salah satu masalah yang paling penting dalam aplikasi SOFC adalah bahwa aktivitas elektrokimia katoda berkurang secara substansial sebagai akibat dari penurunan suhu. Katoda yang merupakan komponen SOFC memainkan peran penting dalam menentukan kinerja sel secara keseluruhan. Penemuan bahan katoda baru dengan kinerja aktivitas elektrokatalitik tinggi menjadi perhatian utama untuk digunakan dalam sel bahan bakar oksida padat suhu menengah (IT-SOFCs) [7,8]. Telah diakui secara luas bahwa perovskit ganda menunjukkan kinerja elektrokimia yang mengesankan, dan strukturnya telah diselidiki secara ekstensif untuk digunakan dalam sistem SOFC yang beroperasi pada suhu menengah yaitu kisaran suhu 600–800 °C. Struktur perovskit ganda, di mana ion tanah jarang (RE) menempati situs A, Barium situs A, dan Kobalt situs B. Material ini telah banyak dilaporkan selama beberapa dekade terakhir karena memiliki konsentrasi oxygen vacancies tinggi, konduktivitas listrik dan aktivitas katalitik yang tinggi [9].

Suhu operasi yang lebih rendah menyebabkan aktivitas katalitik elektroda menurun secara signifikan, dan katoda merupakan faktor pembatas untuk kinerja sel bahan bakar secara keseluruhan. Oleh karena itu, penelitian difokuskan untuk menjaga stabilitas bahan katoda dan meningkatkan kinerja elektrokimia tinggi.

Dengan kata lain, hasil penting dari penelitian kinerja SOFC adalah menghilangkan polarisasi katoda [10]. Namun, penerapan SOFC secara luas masih terbatas karena dampak aktivitas katalitik yang rendah pada reaksi reduksi oksigen (ORR) pada komponen katoda. Beberapa group peneliti juga telah menyelidiki sifat elektrokimia dari jenis baru oksida MIEC (the mixed ionic and electronic conducting), kation berorde LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln=La, Pr, Sm, Gd, Y) sebagai bahan katoda potensial untuk SOFC suhu menengah. Ada banyak penelitian yang mendoping lantanida dan/atau logam alkali tanah ke dalam situs-A LnBaCo₂O_{5+δ} seperti LaBa_{0,5}Sr_{0,5}Co₂O_{5+δ} [11], SmaBa_{0,5}Sr_{0,5}Co₂O_{5+δ} [12], YBa_{0,6}Sr_{0,4}Co₂O_{5+δ} [13], GdBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ} [14,15], dan PrBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{2-x}F_xO_{5+δ} [16].

Kobalt dalam katoda bermanfaat untuk aktivasi reduksi oksigen yang mengurangi polarisasi aktivasi yang lebih rendah. Katoda berbasis kobalt memiliki koefisien ekspansi termal (TEC) yang tinggi. Laporan terbaru menunjukkan ketika situs A' sebagian digantikan oleh Sr, hal itu berpotensi meningkatkan konduktivitas oksida perovskit ganda di mana oksida yang didoping Sr YBa_{0,5}Sr_{0,5}Co₂O_{5+δ} menunjukkan nilai konduktivitas yang sangat baik (sekitar 32 kali lebih tinggi daripada spesimen tanpa Sr). Selain itu, sistem oksida perovskit ganda Sr-doped LnBa_{0,5}Sr_{0,5}Co₂O_{5+δ} (Ln=Pr, Sm, dan Gd) menunjukkan resistansi polarisasi yang lebih rendah berdasarkan elektrolit Ceria yang didoping [17].

Dalam makalah ini, struktur perovskit ganda oksida SmBa_{0,8}Sr_{0,2}Co₂O_{5+δ} (SBSC) disiapkan dan diuji. Aspek yang dikarakterisasi meliputi struktur oksida, kinerja termal dan elektrokimia serta struktur mikro diselidiki.

2. METODE DAN BAHAN

2.1. Fabrikasi Katoda dan Elektrolit

Serbuk katoda SmBa_{0,8}Sr_{0,2}Co₂O_{5+δ} (SBSC) dibuat dengan metode *solid-state reaction*. Serbuk Sm₂O₃, SrCO₃, CoO, dan BaCO₃ digunakan sebagai bahan awal. Bubuk ini dicampur etanol dan digiling selama 12 jam menggunakan bola zirkonia. Campuran yang dihasilkan dikeringkan dan digiling menjadi bubuk halus dengan mortar dan alu, kemudian dikalsinasi di udara pada 1100 °C selama 6 jam. Serbuk Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9} (SDC) disintesis dengan proses kopresipitasi menggunakan bahan awal Ce(NO₃)₃.6H₂O, dan Sm(NO₃)₃.6H₂O. Bahan awal ini dilarutkan dalam air suling dengan rasio stoikiometri dan kemudian ditambahkan ke dalam larutan amonia (28%). Larutan campuran diatur ke nilai pH dalam kisaran 9,5-10. Endapan yang dihasilkan disaring dalam keadaan vakum, dan dicuci masing-masing tiga kali dengan air suling dan etanol. Kemudian serbuk kopresipitasi dikalsinasi di udara pada suhu 600 °C selama 2 jam. Sampel bubuk SDC dibuat pelet dengan tambahan polivinil alkohol (PVA) sebagai pengikat di bawah tekanan uniaksial sebesar 1000 kgf/cm² dengan dimensi diameter 15 mm dan tebal 1 mm. Sampel *disk* kemudian disinter pada 1500 °C selama 5 jam dengan laju pemanasan terprogram 5 °C/menit dan laju pendinginan 3 °C/menit [18].

2.2. Fabrikasi Spesimen Sel Simetris

Konfigurasi sel simetris dengan susunan SBSC|SDC|SBSC difabrikasi fabricated melalui teknik *screen-printing*. Pasta katoda SBSC terdiri dari serbuk katoda, pelarut, dan pengikat. Pasta katoda dioleskan dengan cara sablon pada kedua sisi cakram elektrolit SDC berbentuk lingkaran berdiameter 13 mm dan tebal 1 mm. Di satu sisi, pasta katoda komposit SBSC disablon sebagai komposit elektroda kerja (WE) dengan luas permukaan 0,385 cm². Elektroda referensi Ag (RE) ditempatkan jauh dari WE sekitar 0,3-0,4 cm. Jarak tersebut dipilih untuk menghindari kesalahan pengukuran karena ketidaksejajaran dari elektroda kerja dan elektroda *counter* (the working and counter electrodes) [19-21]. *Ag counter electrode* (CE) ditempatkan di sisi lain dari disk SDC. Setelah bahan katoda SBSC disablon pada elektrolit, tahap berikutnya disinter pada 1000 °C selama 4 jam.

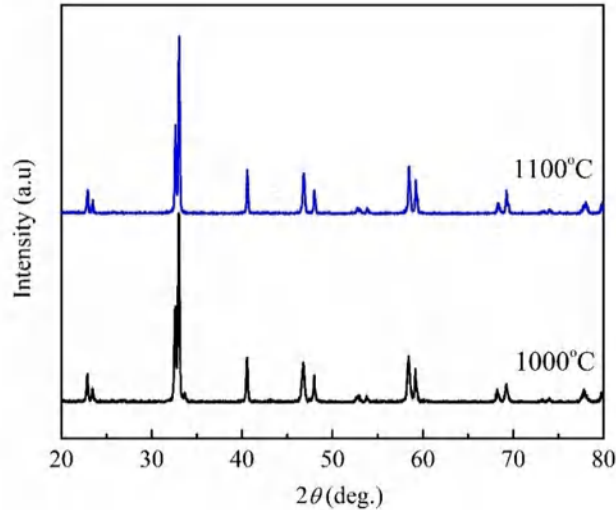
2.3. Pengujian spesimen sel simetris

Pengujian sel simetris dilakukan di bawah tekanan udara (PO₂ = 0,21 atm) pada suhu berkisar antara 600 hingga 850 °C dengan interval 50 °C dalam *furnace*. Pengukuran impedansi AC dilakukan dengan menggunakan VoltaLab PGZ301 potentiostat dengan rentang frekuensi yang diterapkan dari 100 kHz hingga 0,1 Hz dengan amplitudo sinyal AC 10 mV. Di bawah kondisi terpolarisasi katodik (the cathodic polarized condition), fitting EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) dilakukan sebagai fungsi dari tegangan katodik yang diterapkan. Analisis fitting EIS dilakukan dengan perangkat lunak Z-view. *Linear sweep voltametry* diukur antara -0,4 V dan 0,1 V dengan *sweep rate* 0,5 mV/s versus RE.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Struktur katoda SBSC

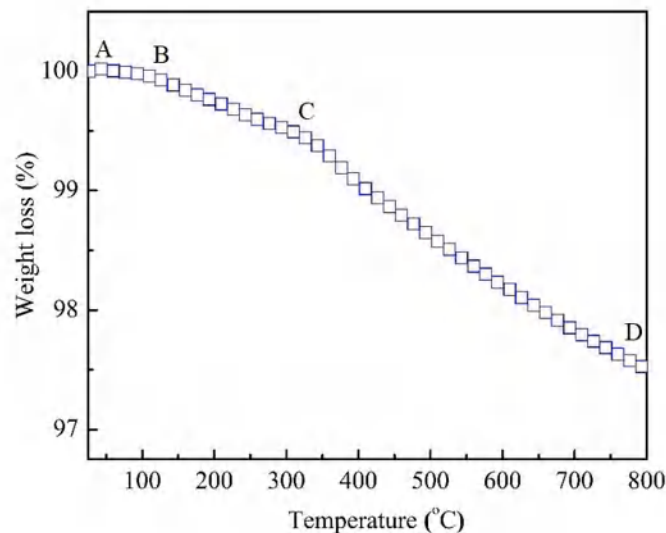
Gambar 1 menyajikan pola difraksi sinar-X dari serbuk SBSC dikalsinasi pada suhu yang berbeda (1000 dan 1100 °C) selama 5 jam, puncak XRD karakteristik oksida perovskit ganda terdeteksi. Sebuah puncak bergeser ke arah sudut yang lebih rendah dengan meningkatnya suhu kalsinasi, yang menunjukkan bahwa ada ekspansi volume sel satuan; namun, jumlah pengotor menurun dengan meningkatnya suhu kalsinasi. Hampir tidak ada puncak karena kotoran, ketika bubuk katoda SBSC dikalsinasi pada suhu 1100 °C menunjukkan bahwa proses sintesis sampel berhasil.



Gambar 1: Pola XRD serbuk SBSC yang disinter pada 1000 °C dan 1100 °C

3.2. Analisis gravimetri termal

Gambar 2 menunjukkan kurva gravimetri termal serbuk katoda SBSC setelah proses kalsinasi yang diamati dari suhu kamar hingga 800 °C. Sumbu y menunjukkan persentase TG (%) serbuk SBSC selama proses pemanasan. Kurva gravimetri termal menunjukkan perilaku penurunan berat bahan katoda. Kurva yang terlihat pada Gambar 2 dimulai dari titik A pada 25 °C dan relatif stabil hingga 125 °C. Kehilangan berat (*weight loss*) secara signifikan mulai terjadi pada temperatur 125 °C hingga 332 °C sebesar 0,005 % (titik B ke C). Terakhir, penurunan kurva secara drastis di sepanjang titik C–D dengan penurunan 0,025% TG saat suhu mencapai 800 °C.



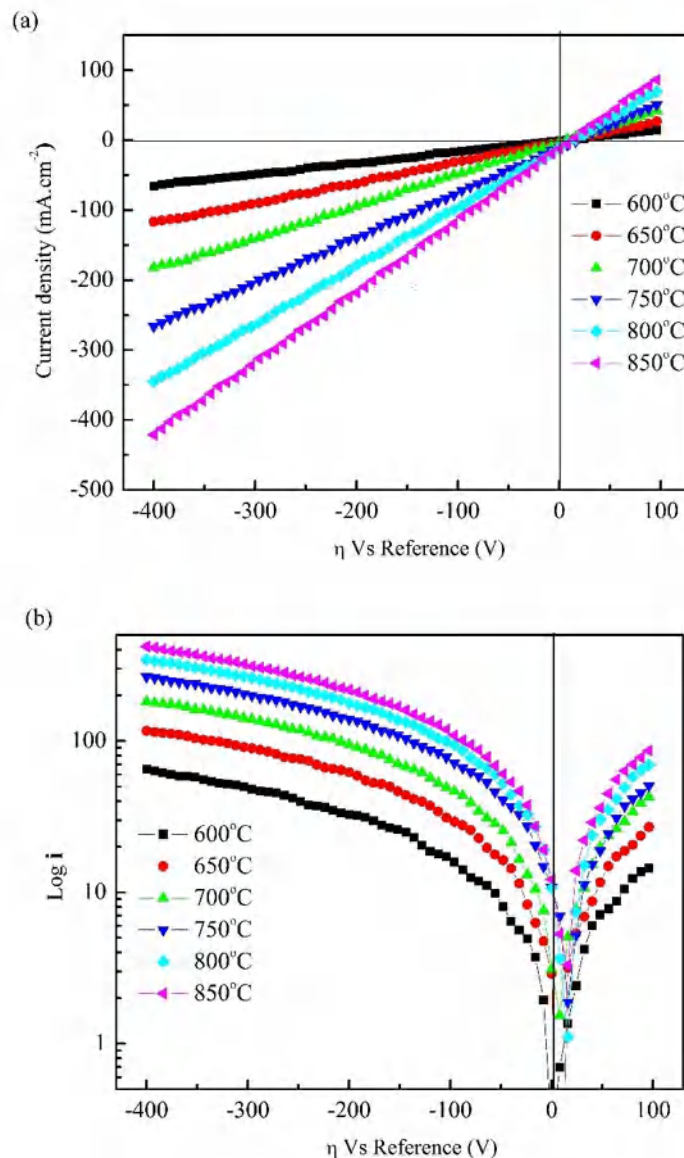
Gambar 2: Kurva gravimetri termal bubuk katoda SBSC

3.3. Elektrokimia sel simetris

Nilai i_0 merupakan parameter penting untuk menilai laju reduksi oksigen intrinsik dan mengevaluasi sifat elektrokimia katoda [10]. Nilai i_0 dapat diperoleh melalui teknik pengukuran yang berbeda. Dalam laporan ini, nilai i_0 ditentukan menggunakan teknik EIS, LF dan HF. Untuk teknik EIS, nilai i_0 diukur dari resistansi polarisasi (R_p) *plot Nyquist* dan dihitung menggunakan Persamaan (1), yang diturunkan dari persamaan Butler Volmer [22]:

$$i_0 = \frac{RTv}{nFR_p} \tag{1}$$

Di sini, n adalah jumlah total elektron yang dilewatkan dalam reaksi, n mencerminkan berapa kali langkah penentuan laju terjadi untuk satu kejadian reaksi penuh, F adalah konstanta Faraday ($F = 96.500 \text{ C/mol}$), dan R adalah konstanta gas ideal ($R = 8,31 \text{ J/mol K}$). Untuk ORR, dan n umumnya diasumsikan masing-masing 4 dan 1, karena jumlah total elektron yang ditransfer per molekul oksigen tereduksi adalah 4 dan langkah pembatas laju kemungkinan akan memiliki stoikiometri 1 untuk reaksi reduksi oksigen [23].



Gambar 3: (a) cyclic voltammogram; (b) Tafel plot pada 0,5 mV s⁻¹ antara 100 mV dan -400 mV

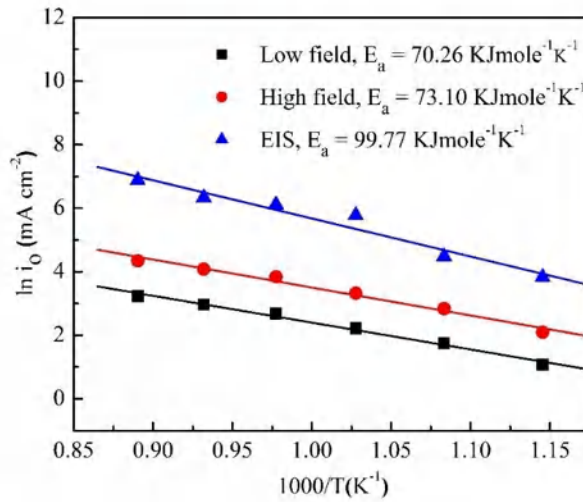
Untuk teknik LF, nilai i_0 ditentukan dari kemiringan plot i vs. h seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5(a). Perhitungan nilai i_0 didasarkan pada Persamaan (2). Kemiringan ditentukan dalam kisaran potensial $\pm 30,1, 31,8, 33,5, 35,3, 37,1$ dan $38,7 \text{ mV}$ pada suhu 600, 650, 700, 750, 800 dan 850 °C.

$$i_o = \frac{RTv}{nF} slope \tag{2}$$

Untuk teknik HF, nilai i_o dapat diperoleh dari perpotongan y dari plot i vs. h seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5(b) berdasarkan Persamaan (3).

$$\log i = \log i_o + \frac{\alpha nF}{2.3RT} \eta \tag{3}$$

di mana η adalah polarisasi katodik, dan untuk koefisien transfer α , $\alpha = \gamma/v + r \beta = 0,5$, di mana γ , r dan β berturut-turut adalah jumlah elektron yang lewat sebelum langkah pembatasan laju, jumlah elektron yang lewat dalam langkah pembatasan laju, dan koefisien simetri, biasanya diasumsikan 0,5 [24]. Nilai i_o yang ditentukan oleh teknik EIS adalah yang terbesar di antara teknik pengukuran. Nilai i_o yang diukur melalui berbagai metode dapat diurutkan sebagai EIS>HF>LF. Gambar 4 menunjukkan plot Arrhenius untuk nilai i_o yang diperoleh pada katoda komposit SBSC pada rentang suhu operasi 600-850 °C, menggunakan teknik EIS, LF dan HF.

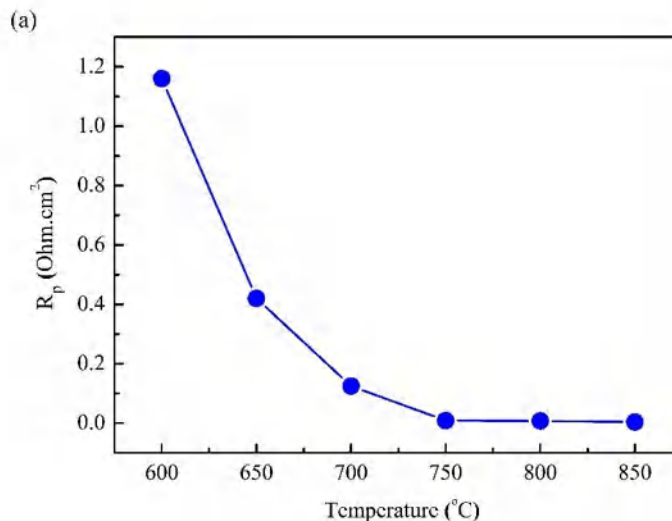


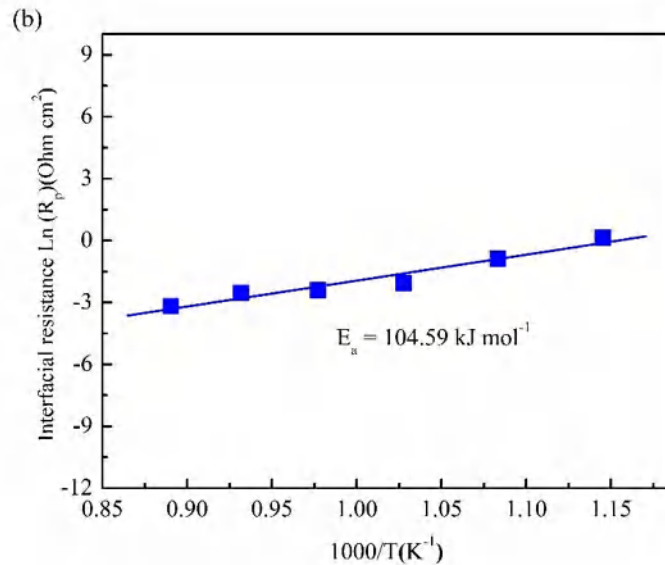
Gambar 4: Plot Arrhenius dari ORR katoda SBSC pada elektrolit SDC, nilai i_o diperoleh melalui EIS, pengukuran dengan *low field* dan *high field* pada rentang 600–850 °C

Dari kemiringan plot Arrhenius, energi aktivasi keseluruhan (E_a) untuk ORR ditentukan oleh persamaan sebagai berikut:

$$Lni_o = LnK - \frac{E_a}{RT} \tag{4}$$

di mana K adalah konstanta *pre-exponential*, yang dapat dihitung dari perpotongan y, dan E_a adalah energi aktivasi reaksi. E_a untuk ORR mungkin terkait dengan metode preparasi katoda yang berbeda, struktur katoda, atau komposisi katoda yang berbeda. Nilai E_a yang ditentukan melalui teknik EIS, LF dan HF masing-masing adalah 99,77 kJ mol⁻¹, 70,26 kJ mol⁻¹ dan 73,10 kJ mol⁻¹. Linearitas plot Arrhenius menunjukkan bahwa katoda komposit SBSC stabil sebagai fungsi suhu.



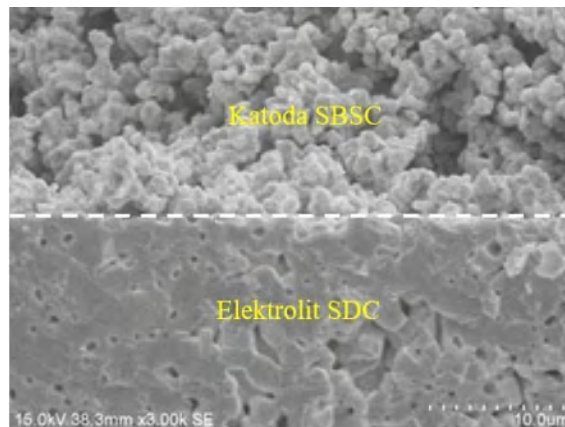


Gambar 5: (a) Resistansi antara katoda dan elektrolit sebagai fungsi suhu, dan (b) $\ln(R_p)$ vs. $1000/T$ katoda SBSC

Resistansi polarisasi (R_p) katoda menurun secara nyata dari $1,16 \Omega \text{ cm}^2$ pada suhu $600 \text{ }^\circ\text{C}$ menjadi $0,041 \Omega \text{ cm}^2$ pada suhu $850 \text{ }^\circ\text{C}$ untuk katoda SBSC seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5(a). Energi aktivasi (E_a) resistansi polarisasi katoda dari plot $\ln(R_p)$ vs $1000/T$ adalah $104,59 \text{ kJ mol}^{-1}$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5(b). Energi aktivasi SBSC hampir setara dengan katoda $\text{NdBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ yaitu sebesar $102,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [25]. Informasi rinci mengenai teknik ini dapat merujuk pada makalah yang diterbitkan kelompok kami [18]. Nilai i_o mengalami peningkatan dari 46 mA cm^{-2} pada $600 \text{ }^\circ\text{C}$ menjadi 563 mA cm^{-2} pada $800 \text{ }^\circ\text{C}$ berdasarkan teknik EIS.

3.4. Strukturmikro spesimen sel simetris

Gambar 4 menunjukkan kinerja sel tunggal SOFC terdiri atas lapisan anoda, elektrolit dan katoda (NiO- Gambar 6 menampilkan gambar SEM penampang katoda SBSC spesimen sel simetris SBSC|SDC|SBSC. Dalam sel simetris, lapisan katoda SBSC dikalsinasi di udara selama 2 jam pada $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Struktur mikro berpori yang seragam memfasilitasi difusi gas dari lapisan katoda. Struktur katoda memiliki dampak signifikan pada elektron dan *oxygen transport*. Sel bahan bakar, struktur katoda memiliki karakteristik yang mempengaruhi kinerja sel bahan bakar, termasuk kinetika reaksi, *charge transport*, dan *mass transport preprocess* [26,27].



Gambar 6: Penampang spesimen sel simetris

Pada sel bahan bakar oksida padat, kontak elektrolit-katoda yang terhubung dengan baik menentukan resistansi yang rendah. Elektrolit SDC melekat dengan baik pada lapisan katoda SBSC. Gambar 6 terdiri atas dua lapisan yaitu SBCC (katoda) di bagian atas dan SDC (anoda) di bagian bawah. Garis putih menunjukkan batas dua lapisan antara katoda dan anoda. Ukuran butir katoda SBSC terdistribusi secara merata pada kisaran 1-1,5 μm dan berpori.

4. KESIMPULAN

Oksida katoda SBSC terdeteksi sebagai struktur perovskite ganda. Kehilangan berat (weight loss) bubuk katoda SBSC secara drastis terjadi pada rentang temperatur 332 oC dan 800 oC dengan penurunan sebesar 0,025%. Nilai i_0 yang diukur melalui berbagai metode dapat diurutkan sebagai $\text{EIS} > \text{HF} > \text{LF}$. Energi aktivasi (E_a) resistansi polarisasi katoda SBSC sebesar 104,59 kJ mol⁻¹. Data yang diperoleh menunjukkan bahwa oksida SBSC merupakan material yang potensial untuk katoda SOFC yang beroperasi pada suhu menengah antara 600–800 °C.

5. PERNYATAAN TERIMAKASIH

Penelitian ini didukung oleh Departemen Ilmu Material dan Engineering National Dong Hwa University (NDHU) Taiwan. Penulis berterima kasih kepada Prof Yen-Pei Fu atas fasilitas Lab A113 dan diskusi yang berharga.

6. DAFTAR PUSTAKA

1. N. SETIAWAN, C.J. TSENG, C.T., SHEN, I. WARDANA, “Pengaruh Doping Cu Terhadap Karakterisasi Material Anoda $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BCZY}$ Untuk PSOFC”, *Rekayasa Mesin*, v. 16, pp. 441–447, **Sep.** 2020.
2. F.P., LOHMANN, P.S.C, SCHULZE, M. WAGNER, O. NAUMOV, A. LOTNYK, B. ABEL, A. VARGA, “The next generation solid acid fuel cell electrodes: stable, high performance with minimized catalyst loading”, *J. Mater. Chem.*, v. 5, pp. 15021–15025, **Jun.** 2017.
3. B. TJADEN, M. GANDIGLIO, A. LANZINI, “Small-scale biogas-SOFC plant: technical analysis and assessment of different fuel reforming options”, *Energy Fuels*, v. 28, pp. 4216–4242, **May** 2014.
4. T. PIRASACI, “Non-uniform, multi-stack solid oxide fuel cell (SOFC) system design for small system size and high efficiency”, *J Power Sources*, v. 426, pp. 135-142, **Jun.** 2019.
5. A. FUENTE-CUESTA, C. JIANG, A. ARENILLAS, J.T., IRVINE, “Role of coal characteristics in the electrochemical behaviour of hybrid direct carbon fuel cells”, *Energy Environ. Sci.*, v. 9, pp. 2868–22880, **Aug.** 2016.
6. C. ZUO, M. LIU, “*Solid Oxide Fuel Cells Springer Science Business Media*”, New York, 2012.
7. L. ZHU, B. WEI, Z.H. WANG, K.F. CHEN, H.W. ZHANG, Y.H. ZHANG, X.Q. HUANG, Z. LUE, “Electrochemically driven deactivation and recovery in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxygen electrodes for reversible solid oxide fuel cells”, *Chemsuschem*, v. 9, pp. 2443–2450, **Aug.** 2016.
8. Q. ZHOU, T. HE, Y. JI, “ $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ double-perovskite structure cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *J. Power Sources*, v. 185, pp. 754–758, **Dec.** 2008.
9. R. PELOSATO, G. CORDARO, D. STUCCHI, C. CRISTIANI, G. DOTELLI, “Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells: A brief review”, *J. Power Sources*, v. 298, pp. 46–67, **Dec.** 2015.
10. S.B., ADLER, “Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes”, *Chemical Reviews*, v. 104 (10), pp. 4791–4844, **Oct.** 2004.
11. A. SUBARDI, K.Y. LIAO, Y.P. FU, “Oxygen permeation, thermal expansion behavior and electrochemical properties of $\text{LaBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for SOFCs”, *RSC Advances*, v. 7, pp. 14487–14495, **Mar.** 2017.
12. A. SUBARDI, C.C. CHEN, Y.P. FU, “Oxygen transportation, electrical conductivity and electrochemical properties of layered perovskite $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, pp. 5284–5294, **Feb.** 2017.
13. H. GU, H. CHEN, L. GAO, Y. ZHENG, X. ZHU, L. GUO, “Oxygen reduction mechanism of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells under cathodic polarization”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 34, pp. 2416–2420, **Mar.** 2009.
14. X. KONG, X. DING, “Novel layered perovskite $\text{SmBaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$ as a potential cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 36, pp. 15715–15721, **Dec.** 2011.

15. J.H. KIM, Y. KIM, P.A. CONNOR, J.T.S IRVINE, J. BAE, W. ZHOU, “Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, v. 194, pp. 704–711, **Dec.** 2009.
16. W. LIU, C. YANG, X. WU, H. GAO, Z. CHEN, “Oxygen relaxation and phase transition in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxide”, *Solid State Ionics*, v. 192, pp. 245–247, **Jun.** 2011.
17. S. LÜ, G. LONG, X. MENG, Y. JI, B. LÜ, H. ZHAO, “ $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material based on LSGM and GDC electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 37, pp. 5914–5919, **Apr.** 2012.
18. A. SUBARDI, C.C. C.H. CHENG, Y.P. FU, “Chemical bulk diffusion and electrochemical properties of $\text{SmBa}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for intermediate solid oxide fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 39, pp. 20783–20790, **Dec.** 2014.
19. S.B. ADLER, B.T. HENDERSON, M.A. WILSON, D.M. TAYLOR D, R.E. RICHARDS, “Reference electrode placement and seals in electrochemical oxygen generators”, *Solid State Ion*, v. 134, pp. 35–42, **Oct.** 2000.
20. Y.P. FU, R.H. CHEN, M.Y. HSIEH, A. SUBARDI, W.K. CHANG, “Double Perovskite $\text{LaSrCo}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{5-\delta}$ Cathode for IT-SOFCs with Pulsed Laser Technique Deposited Bi-Layer Electrolyte”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 162, pp. F1029–F1035, **Jul.** 2015.
21. S.H. CHAN, X.J. CHEN, K.A. KHOR, “Reliability and accuracy of measured overpotential in a three-electrode fuel cell system”, *J Appl Electrochem.*, v. 31, pp. 1163–1170, **Oct.** 2001.
22. J. PIAO, K. SUN, N. ZHANG, X. CHEN, S. XU, D. ZHOU, “Preparation and characterization of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *J Power Sources*, v. 172, pp. 633–640, **Oct.** 2007.
23. J. LIU, A.C. CO, B. PAULSON, V.I. BIRSS, “Oxygen reduction at sol-gel derived $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ cathode”, *Solid State Ion*, v. 177, pp. 377–387, **Jan.** 2006.
24. J.O.M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, “*Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area*”, New York: Plenum Publishing Corporation, 1977.
25. A. SUBARDI, K.Y. LIAO, Y.P. FU, “Oxygen transport, thermal and electrochemical properties of $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for SOFCs”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, pp. 30–40, **Feb.** 2019.
26. J.H. NAM, D.H. JEON, “A Comprehensive microscale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cell”, *Electrochim Acta*, v. 51, 3446–34460, **Apr.** 2006.
27. M. ANDERSON, J. YUAN, B. SUNDEN, “Review on modeling development for multiscale chemical reactions coupled transport phenomena in solid oxide fuel cell”, *Appl Energy*, v. 87, pp. 1461–1476, **May** 2010.

SIFAT TERMAL, ELEKTROKIMIA DAN STRUKTUR MIKRO OKSIDA PEROVSKIT GANDA SEBAGAI MATERIAL KATODA SOFC BEROPERASI PADA SUHU MENENGAH

Adi Subardi

Tenaga Pengajar (Dosen)
Institut Teknologi Nasional Yogyakarta
Prodi Teknik Mesin
subardi@itny.ac.id

The oxides $\text{SmBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBSC) have been explored as cathode materials for IT-SOFCs using SDC as the electrolyte. XRD was used to determine the structure of SBSC powder, and SEM was used to observe the morphology of the microstructure. Thermogravimetric Analysis (TGA) is used to measure the change in amount and rate in weight of SBSC cathode powder as a function of temperature in a controlled atmosphere. Symmetrical cells were tested using a potentiostat Voltalab PGZ 301. The weight loss of SBSC oxide during the heating temperature range between room temperature and 800 °C was 0.003%. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), low field (LF), and high field (HF) approaches are used to obtain activation energy (E_a) values of 99.77 kJ mol⁻¹, 70.26 kJ mol⁻¹, and 73.10 kJ mol⁻¹. The E_a of polarization resistance (R_p) for the SBSC cathode reaches 104.59 kJ mol⁻¹. The well-connected cathode-electrolyte contact determines the low resistance, and the SBSC cathode particle size is consistently dispersed in the interval of 1-1.5 μm.

Keywords: SOFC, Cathode, Symmetrical Cell, Electrochemical Properties

1. PENDAHULUAN

Dalam beberapa dekade terakhir, para ilmuwan telah memberikan perhatian besar untuk membangun sumber energi baru menggantikan bahan bakar fosil. Sel bahan bakar oksida padat yang beroperasi pada suhu menengah (intermediate-temperature solid oxide fuel cell, IT-SOFC) memiliki potensi menjadi yang paling efisien dan bahan bakarnya fleksibel jika dibandingkan dengan semua jenis sel bahan bakar lainnya [1-4]. Sel bahan bakar oksida padat adalah jenis sel bahan bakar yang menggunakan oksida padat sebagai sel bahan bakar. Gasifikasi padat karbon (misalnya, limbah padat kota dan biomassa) adalah salah satu bahan bakar yang tersedia untuk SOFC, hidrogen diproduksi melalui gas alam, gas batubara, dan gasifikasi karbon padat [5,6].

Salah satu masalah yang paling penting dalam aplikasi SOFC adalah bahwa aktivitas elektrokimia katoda berkurang secara substansial sebagai akibat dari penurunan suhu. Katoda yang merupakan komponen SOFC memainkan peran penting dalam menentukan kinerja sel secara keseluruhan. Penemuan bahan katoda baru dengan kinerja aktivitas elektrokatalitik tinggi menjadi perhatian utama untuk digunakan dalam sel bahan bakar oksida padat suhu menengah (IT-SOFCs) [7,8]. **Telah diakui secara luas bahwa perovskit ganda menunjukkan kinerja elektrokimia yang mengesankan, dan strukturnya telah diselidiki secara ekstensif untuk digunakan dalam sistem SOFC yang beroperasi pada suhu menengah yaitu kisaran suhu 600–800 °C. Material berbasis perovskit ganda menunjukkan kinerja elektrokimia yang mengesankan, dan strukturnya telah diselidiki secara ekstensif untuk digunakan dalam sistem SOFC yang beroperasi pada suhu menengah yaitu kisaran suhu 600–800 °C.** Struktur perovskit ganda, di mana ion tanah jarang (RE) menempati situs A, Barium situs A, dan Kobalt situs B. Material ini telah banyak dilaporkan selama beberapa dekade terakhir karena memiliki konsentrasi oxygen vacancies tinggi, konduktivitas listrik dan aktivitas katalitik yang tinggi [9].

Suhu operasi yang lebih rendah menyebabkan aktivitas katalitik elektroda menurun secara signifikan, dan katoda merupakan faktor pembatas untuk kinerja sel bahan bakar secara keseluruhan. **Oleh karena itu, penelitian difokuskan untuk menjaga stabilitas bahan katoda dan meningkatkan kinerja elektrokimia tinggi.**

Penelitian saat ini difokuskan untuk menjaga stabilitas bahan katoda dan meningkatkan kinerja elektrokimia tinggi. Dengan kata lain, hasil penting dari penelitian kinerja SOFC adalah menghilangkan polarisasi katoda [10]. Hal yang penting dalam penelitian SOFC adalah upaya menghilangkan polarisasi katodik [10]. Namun, penerapan SOFC secara luas masih terbatas karena dampak aktivitas katalitik yang rendah pada reaksi reduksi oksigen (ORR) pada komponen katoda. Beberapa group peneliti juga telah menyelidiki sifat elektrokimia dari jenis baru oksida MIEC (the mixed ionic and electronic conducting), kation berorde $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr, Sm, Gd, Y}$) sebagai bahan katoda potensial untuk SOFC suhu menengah. SOFC belum diterapkan secara massal karena dampak aktivitas katalitik yang rendah pada reaksi reduksi oksigen (ORR) pada komponen katoda. Beberapa group peneliti telah menyelidiki sifat elektrokimia dari jenis oksida MIEC (the mixed ionic and electronic conducting), kation berorde $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr, Sm, Gd, Y}$) sebagai bahan katoda potensial untuk SOFC suhu menengah. Banyak penelitian dengan cara mendoping lantanida dan/atau logam alkali tanah ke dalam situs-A $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ seperti $\text{LaBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ [11], $\text{SmaBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ [12], $\text{YBa}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ [13], $\text{GdBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ [14,15], dan $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{2-x}\text{F}_x\text{O}_{5+\delta}$ [16].

Kobalt dalam katoda bermanfaat untuk aktivasi reduksi oksigen yaitu mengurangi polarisasi aktivasi yang lebih rendah. Katoda berbasis kobalt memiliki koefisien ekspansi termal (TEC) yang tinggi. Laporan terbaru menunjukkan ketika situs A' sebagian digantikan oleh Sr, spesimen tersebut berpotensi meningkatkan konduktivitas oksida perovskit ganda di mana oksida yang didoping Sr $\text{YBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ menunjukkan nilai konduktivitas yang sangat baik (sekitar 32 kali lebih tinggi daripada spesimen tanpa Sr). Selain itu, sistem oksida perovskit ganda, *Sr-doped LnBa_{0,5}Sr_{0,5}Co₂O_{5+δ}* ($\text{Ln}=\text{Pr, Sm, dan Gd}$) menunjukkan resistansi polarisasi yang lebih rendah berdasarkan doping elektrolit Cerium [17].

Dalam makalah ini, struktur perovskit ganda oksida $\text{SmBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBSC) disintesis dan diuji. Aspek yang dikarakterisasi meliputi struktur oksida, kinerja termal dan elektrokimia serta struktur mikro.

2. METODE DAN BAHAN

2.1. Fabrikasi Katoda dan Elektrolit

Serbuk katoda $\text{SmBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBSC) dibuat dengan metode *solid-state reaction*. Serbuk Sm_2O_3 , SrCO_3 , CoO , dan BaCO_3 digunakan sebagai prekursor. Bubuk tersebut dicampur etanol dan digiling selama 12 jam menggunakan bola zirkonia. Campuran yang dihasilkan kemudian dikeringkan dan digiling menjadi bubuk halus dengan menggunakan mortar dan alu, tahap berikutnya dikalsinasi di udara pada 1100 °C selama 6 jam. Serbuk $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (SDC) disintesis dengan proses kopresipitasi menggunakan bahan awal $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bahan awal tersebut dilarutkan dalam air suling dengan rasio stoikiometri dan kemudian ditambahkan ke dalam larutan amonia (28%). Larutan campuran diatur dengan nilai pH dalam kisaran 9,5-10. Endapan yang dihasilkan disaring dalam keadaan vakum, dan dicuci masing-masing tiga kali dengan air suling dan etanol. Kemudian serbuk kopresipitasi dikalsinasi di udara pada suhu 600 °C selama 2 jam. Sampel bubuk SDC dibuat pelet dengan tambahan polivinil alkohol (PVA) sebagai pengikat di bawah tekanan uniaksial sebesar 1000 kgf/cm² dengan dimensi diameter 15 mm dan tebal 1 mm. Pelet kemudian disinter pada 1500 °C selama 5 jam dengan laju pemanasan terprogram 5 °C/menit dan laju pendinginan 3 °C/menit [18].

2.2. Fabrikasi Spesimen Sel Simetris

Konfigurasi sel simetris dengan susunan SBSC|SDC|SBSC difabrikasi fabricated melalui teknik *screen-printing*. Pasta katoda SBSC terdiri dari serbuk katoda, pelarut, dan pengikat. Pasta katoda dioleskan dengan cara sablon pada kedua sisi cakram elektrolit SDC yang berbentuk lingkaran berdiameter 13 mm dan tebal 1 mm. Di satu sisi permukaan cakram, pasta katoda komposit SBSC disablon sebagai komposit elektroda kerja (WE) dengan luas permukaan 0,385 cm². Elektroda referensi Ag (RE) ditempatkan dari WE sejauh 0,3-0,4 cm. Jarak tersebut dipilih untuk menghindari kesalahan pengukuran karena ketidaksejajaran dari elektroda kerja dan elektroda *counter* (the working and counter electrodes) [19-21]. *Ag counter electrode* (CE) ditempatkan di sisi lain dari cakram SDC. Setelah katoda SBSC disablon pada elektrolit, tahap berikutnya disinter pada 1000 °C selama 4 jam.

2.3. Pengujian spesimen sel simetris

Pengujian sel simetris dilakukan di bawah tekanan udara ($\text{PO}_2 = 0,21$ atm) pada suhu berkisar antara 600 °C hingga 850 °C dengan interval 50 °C dalam *furnace*. Pengukuran impedansi AC dilakukan dengan menggunakan Volta Lab PGZ301 potentiostat dengan rentang frekuensi yang diterapkan dari 100 kHz hingga 0,1 Hz dengan amplitudo sinyal AC 10 mV. Di bawah kondisi terpolarisasi katodik (the cathodic polarized condition), fitting EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) dilakukan sebagai fungsi dari tegangan

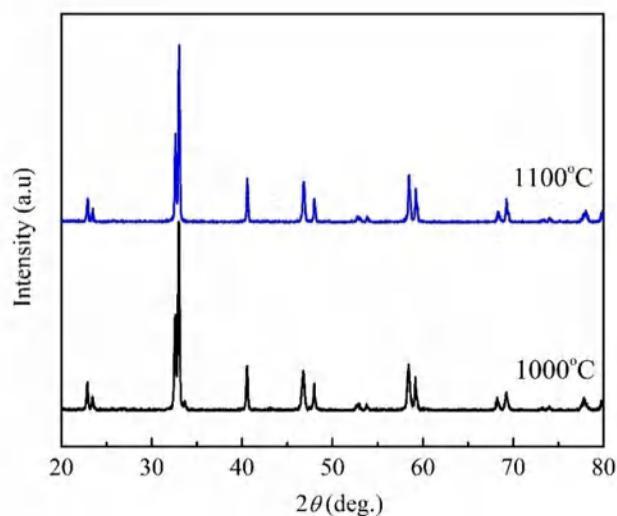
katodik yang diterapkan. Fiting EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) dilakukan di bawah kondisi polarisasi katodik (*the cathodic polarized condition*) sebagai fungsi dari tegangan katodik yang diterapkan. Analisis fitting EIS dilakukan dengan perangkat lunak Z-view. *Linear sweep voltammetry* diukur antara -0,4 V dan 0,1 V dengan *sweep rate* 0,5 mV/s versus RE.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

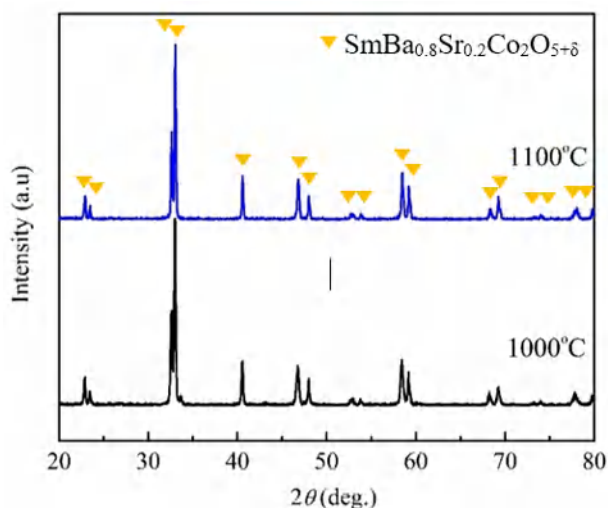
3.1. Struktur katoda SBSC

Gambar 1 menyajikan pola difraksi sinar X dari serbuk SBSC yang dikalsinasi pada suhu yang berbeda (1000 dan 1100 °C) selama 5 jam, puncak XRD karakteristik oksida perovskit ganda terdeteksi. Sebuah puncak bergeser ke arah sudut yang lebih rendah dengan meningkatnya suhu kalsinasi, yang menunjukkan bahwa ada ekspansi volume sel satuan; namun, jumlah pengotor menurun dengan meningkatnya suhu kalsinasi. Hampir tidak ada puncak karena kotoran, ketika bubuk katoda SBSC dikalsinasi pada suhu 1100 °C menunjukkan bahwa proses sintesis sampel berhasil.

Pola XRD sampel yang disinter pada suhu yang berbeda untuk perbandingan disajikan pada Gambar 1. Software *high score plus* digunakan untuk mencocokkan dengan basis data *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)*. Fasa/senyawa katoda SBSC ($\text{SmBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$) yang terdiri atas Sm_2O_3 , SrCO_3 , CoO , dan BaCO_3 sesuai dengan basis data ICSD 98-026-1845 yang memiliki sistem kristal orthorombik dengan space group PMMM. Spesimen yang dikalsinasi pada suhu 1000 °C dan 1100 °C menghasilkan pola XRD yang relatif sama menunjukkan bahwa katoda SBSC masih mempertahankan fasenya tanpa perubahan komposisi. Katoda SBSC relatif stabil terhadap perubahan temperatur selama proses kalsinasi sehingga sesuai dengan operasi SOFC jangka panjang. Pola XRD hanya berisi puncak karakteristik dari katoda SBSC dan tidak ada puncak pengotor lainnya yang terdeteksi.



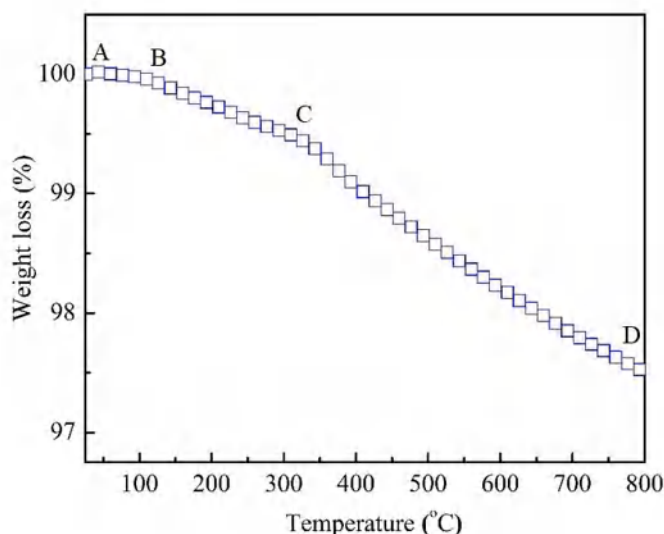
Gambar 1: Pola XRD serbuk SBSC yang disinter pada 1000 °C dan 1100 °C



Gambar 1: Pola XRD serbuk SBSC yang disinter pada 1000 °C dan 1100 °C

3.2. Analisis gravimetri termal

Gambar 2 menunjukkan kurva gravimetri termal serbuk katoda SBSC setelah proses kalsinasi yang diamati dari suhu kamar hingga 800 °C. Sumbu y menunjukkan persentase TG (%) serbuk SBSC selama proses pemanasan. Kurva gravimetri termal menunjukkan perilaku penurunan berat bahan katoda. Kurva yang terlihat pada Gambar 2 dimulai dari titik A pada 25 °C dan relatif stabil hingga 125 °C. Kehilangan berat (*weight loss*) secara signifikan mulai terjadi pada temperatur 125 °C hingga 332 °C sebesar 0,005 % (titik B ke C). Terakhir, penurunan kurva secara drastis di sepanjang titik C–D dengan penurunan 0,025% TG saat suhu mencapai 800 °C. Kurva gravimetri termal memperlihatkan perilaku penurunan berat bahan katoda. Pemanasan dimulai dari titik A pada 25 °C hingga 125 °C dengan laju relatif stabil. Pada temperatur 125 °C hingga 332 °C terjadi pengurangan berat (*weight loss*) cukup signifikan sebesar 0,005 % (titik B ke C). Pada pemanasan akhir, kurva mengalami penurunan drastis di sepanjang titik C–D dengan pengurangan berat sebesar 0,025% TG pada saat mencapai 800 °C.



Gambar 2: Kurva gravimetri termal bubuk katoda SBSC

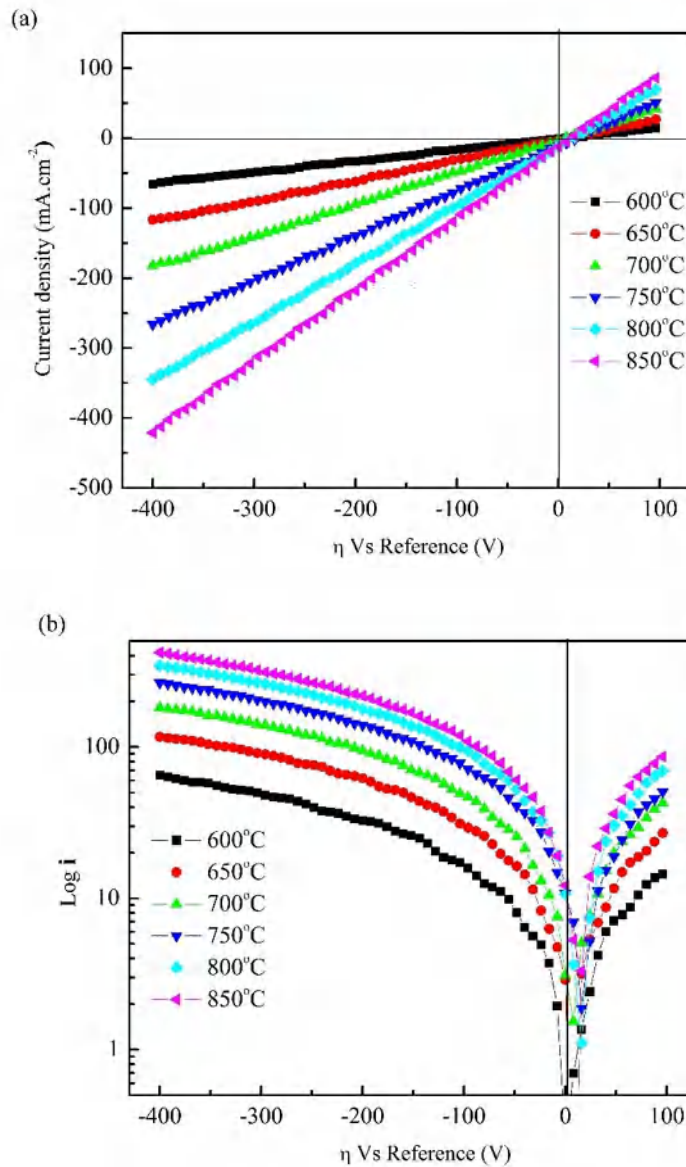
3.3. Elektrokimia sel simetris

Nilai i_0 merupakan parameter penting untuk menilai laju reduksi oksigen intrinsik dan mengevaluasi sifat elektrokimia katoda [10]. Nilai i_0 dapat diperoleh melalui teknik pengukuran yang berbeda. Dalam laporan ini, nilai i_0 ditentukan menggunakan teknik EIS, LF dan HF. Teknik pengukuran EIS, nilai i_0 ditentukan dari resistansi polarisasi (R_p) *plot Nyquist* dan dihitung menggunakan Persamaan (1) yang diturunkan dari rumus Butler Volmer [22]:

$$i_0 = \frac{RTv}{nFR_p} \quad (1)$$

Di sini, n adalah jumlah total elektron yang dilewatkan dalam reaksi, n mencerminkan berapa kali langkah penentuan laju terjadi untuk satu kejadian reaksi penuh, F adalah konstanta Faraday ($F = 96.500 \text{ C/mol}$), dan R adalah konstanta gas ideal ($R = 8,31 \text{ J/mol K}$). Untuk ORR, dan n umumnya diasumsikan masing-masing 4 dan 1, karena jumlah total elektron yang ditransfer per molekul oksigen tereduksi adalah 4 dan langkah pembatas laju kemungkinan akan memiliki stoikiometri 1 untuk reaksi reduksi oksigen [23].

Dimana, n = jumlah total elektron yang dilewatkan dalam reaksi; F = konstanta Faraday ($F = 96.500 \text{ C/mol}$); dan R = konstanta gas ideal ($R = 8,31 \text{ J/mol K}$). Nilai n untuk ORR, pada umumnya diasumsikan masing-masing 4 dan 1 karena jumlah total elektron yang ditransfer per molekul oksigen tereduksi adalah 4 dan langkah pembatas laju kemungkinan akan memiliki stoikiometri 1 untuk reaksi reduksi oksigen [23].



Gambar 3: (a) cyclic voltammogram; (b) Tafel plot pada 0,5 mV s⁻¹ antara 100 mV dan -400 mV

Perhitungan nilai i_o dengan teknik LF ditentukan dari kemiringan plot i_o vs. T seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5(a). Perhitungan nilai i_o didasarkan pada Persamaan (2). Kemiringan plot i_o ditentukan dalam kisaran potensial $\pm 30,1, 31,8, 33,5, 35,3, 37,1$ dan $38,7$ mV pada suhu $600^\circ\text{C}, 650^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}, 750^\circ\text{C}, 800^\circ\text{C},$ dan 850°C .

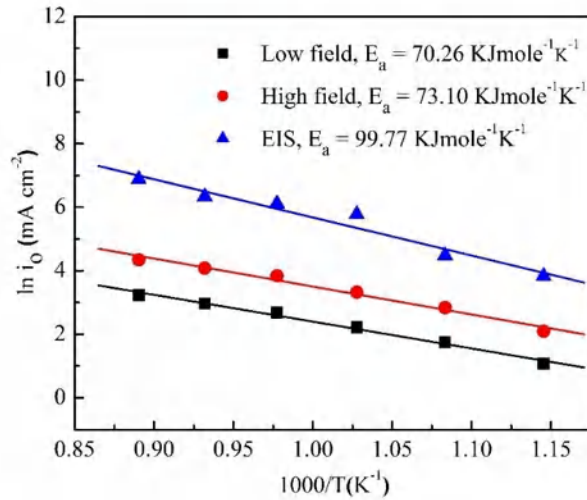
$$i_o = \frac{RTv}{nF} \text{slope} \quad (2)$$

Perhitungan nilai i_o dengan teknik HF diperoleh dari perpotongan y dari plot i vs. h seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5(b) berdasarkan Persamaan (3).

$$\log i = \log i_o + \frac{\alpha nF}{2.3RT} \eta \quad (3)$$

di mana η adalah polarisasi katodik, dan untuk koefisien transfer α , $\alpha = \gamma/v + r \beta = 0,5$, di mana γ , r dan β berturut-turut adalah jumlah elektron yang lewat sebelum langkah pembatasan laju, jumlah elektron yang lewat dalam langkah pembatasan laju, dan koefisien simetri, biasanya diasumsikan $0,5$ [24]. Nilai i_o yang ditentukan oleh teknik EIS adalah yang terbesar di antara teknik pengukuran. Nilai i_o yang diukur melalui berbagai metode

dapat diurutkan sebagai EIS>HF>LF. Gambar 4 menunjukkan plot Arrhenius untuk nilai i_o yang diperoleh pada katoda komposit SBSC pada rentang suhu operasi 600-850 °C, menggunakan teknik EIS, LF dan HF.



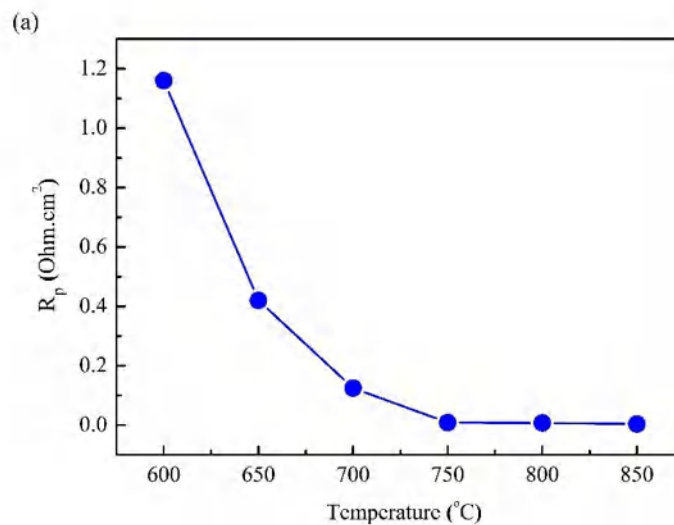
Gambar 4: Plot Arrhenius dari ORR katoda SBSC pada elektrolit SDC, nilai i_o diperoleh melalui teknik pengukuran EIS, *low field* dan *high field* pada rentang 600–850 °C

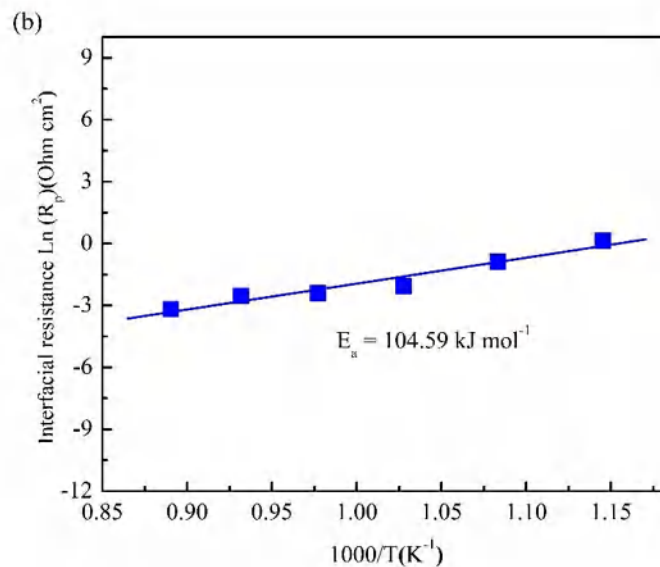
Dari kemiringan plot Arrhenius, energi aktivasi keseluruhan (E_a) untuk ORR ditentukan oleh persamaan sebagai berikut:

Energi aktivasi keseluruhan (E_a) dari kemiringan plot Arrhenius untuk ORR ditentukan oleh persamaan sebagai berikut:

$$Ln i_o = Ln K - \frac{E_a}{RT} \tag{4}$$

di mana K adalah konstanta *pre-exponential* yang dapat dihitung dari perpotongan y, dan E_a adalah energi aktivasi reaksi. E_a untuk ORR mungkin terkait dengan metode preparasi katoda yang berbeda, struktur katoda, atau komposisi katoda yang berbeda. Nilai E_a yang ditentukan melalui teknik EIS, LF dan HF masing-masing adalah 99,77 kJ mol⁻¹, 70,26 kJ mol⁻¹ dan 73,10 kJ mol⁻¹. Linearitas plot Arrhenius menunjukkan bahwa katoda komposit SBSC stabil sebagai fungsi suhu.





Gambar 5: (a) Resistansi antara katoda dan elektrolit sebagai fungsi suhu, dan (b) $\ln(R_p)$ vs. $1000/T$ katoda SBSC

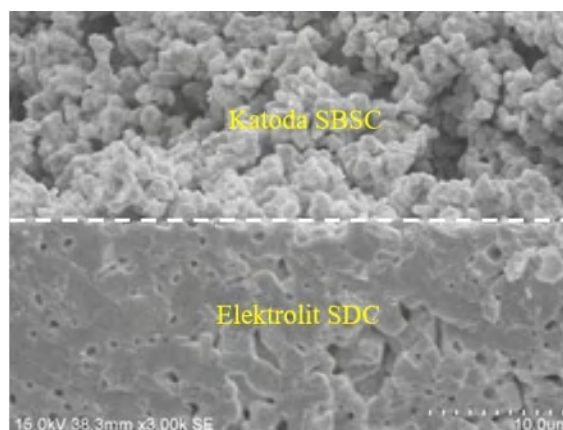
Resistansi polarisasi (R_p) katoda SBSC menurun secara nyata dari $1,16 \Omega \text{ cm}^2$ pada $600 \text{ }^\circ\text{C}$ menjadi $0,041 \Omega \text{ cm}^2$ pada $850 \text{ }^\circ\text{C}$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5(a). Pada Gambar 5(b), Energi aktivasi (E_a) resistansi polarisasi katoda dari plot $\ln(R_p)$ vs $1000/T$ sebesar $104,59 \text{ kJ mol}^{-1}$. Energi aktivasi SBSC hampir setara dengan katoda $\text{NdBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ yaitu sebesar $102,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [25]. Informasi rinci mengenai teknik ini dapat merujuk pada makalah yang diterbitkan sebelumnya [18]. Nilai i_0 mengalami peningkatan dari 46 mA cm^{-2} pada $600 \text{ }^\circ\text{C}$ menjadi 563 mA cm^{-2} pada $800 \text{ }^\circ\text{C}$ berdasarkan teknik EIS.

3.4. Struktur mikro spesimen sel simetris

Gambar 4 menunjukkan kinerja sel tunggal SOFC terdiri atas lapisan anoda, elektrolit dan katoda (NiO– Gambar 6 menampilkan gambar SEM penampang katoda SBSC spesimen sel simetris SBSC|SDC|SBSC. Dalam sel simetris, lapisan katoda SBSC dikalsinasi di udara selama 2 jam pada $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Struktur mikro berpori yang seragam memfasilitasi difusi gas dari lapisan katoda. Struktur katoda memiliki dampak signifikan pada elektron dan *oxygen transport*. Sel bahan bakar, struktur katoda memiliki karakteristik yang mempengaruhi kinerja sel bahan bakar, termasuk kinetika reaksi, *charge transport*, dan *mass transport preprocess* [26,27].

Gambar 6 menampilkan gambar SEM penampang katoda SBSC pada spesimen sel simetris SBSC|SDC|SBSC. Lapisan lapisan katoda SBSC dikalsinasi di udara selama 2 jam pada $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Struktur mikro berpori yang seragam memfasilitasi difusi gas dari lapisan katoda. Struktur katoda mempengaruhi kinerja sel bahan bakar, termasuk kinetika reaksi, *charge transport*, dan *mass transport preprocess* [26,27].

Pada sel bahan bakar oksida padat, kontak elektrolit-katoda yang terhubung dengan baik menentukan resistansi yang rendah. Gambar 6 terdiri atas dua lapisan yaitu SBCC (katoda) di bagian atas dan SDC (anoda) di bagian bawah. Elektrolit SDC melekat dengan baik pada lapisan katoda SBSC. Garis putih menunjukkan batas dua lapisan antara katoda dan anoda. Ukuran butir katoda SBSC terdistribusi secara merata pada kisaran $1\text{-}1,5 \mu\text{m}$ dan berpori.



Gambar 6: Penampang spesimen sel simetris**4. KESIMPULAN**

Oksida katoda SBSC terdeteksi sebagai struktur perovskite ganda. Kehilangan berat (weight loss) bubuk katoda SBSC secara drastis terjadi pada rentang temperatur 332 °C dan 800 °C dengan penurunan sebesar 0,025%. Nilai i_0 yang diukur melalui berbagai metode dapat diurutkan sebagai EIS>HF>LF. Nilai i_0 yang diukur menggunakan metode berbeda dapat diurutkan sebagai EIS>HF>LF. Energi aktivasi (E_a) resistansi polarisasi katodik SBSC sebesar 104,59 kJ mol⁻¹. Data yang diperoleh menunjukkan bahwa oksida SBSC merupakan material yang potensial untuk katoda SOFC yang beroperasi pada suhu menengah antara 600 °C–800 °C.

5. PERNYATAAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didukung oleh Departemen Ilmu Material dan Engineering National Dong Hwa University (NDHU) Taiwan. Penulis berterima kasih kepada Prof Yen-Pei Fu atas fasilitas Lab A113 dan diskusi yang berharga.

6. DAFTAR PUSTAKA

- [1] N. SETIAWAN, C.J. TSENG, C.T., SHEN, I. WARDANA, “Pengaruh Doping Cu Terhadap Karakterisasi Material Anoda Ni_{1-x}Cu_xBCZY Untuk PSOFC”, *Rekayasa Mesin*, v. 16, pp. 441–447, Sep. 2020.
- [2] F.P., LOHMANN, P.S.C, SCHULZE, M. WAGNER, O. NAUMOV, A. LOTNYK, B. ABEL, A. VARGA, “The next generation solid acid fuel cell electrodes: stable, high performance with minimized catalyst loading”, *J. Mater. Chem.*, v. 5, pp. 15021–15025, Jun. 2017.
- [3] B. TJADEN, M. GANDIGLIO, A. LANZINI, “Small-scale biogas-SOFC plant: technical analysis and assessment of different fuel reforming options”, *Energy Fuels*, v. 28, pp. 4216–4242, May 2014.
- [4] T. PIRASACI, “Non-uniform, multi-stack solid oxide fuel cell (SOFC) system design for small system size and high efficiency”, *J Power Sources*, v. 426, pp. 135-142, Jun. 2019.
- [5] A. FUENTE-CUESTA, C. JIANG, A. ARENILLAS, J.T., IRVINE, “Role of coal characteristics in the electrochemical behaviour of hybrid direct carbon fuel cells”, *Energy Environ. Sci.*, v. 9, pp. 2868–22880, Aug. 2016.
- [6] C. ZUO, M. LIU, “*Solid Oxide Fuel Cells Springer Science Business Media*”, New York, 2012.
- [7] L. ZHU, B. WEI, Z.H. WANG, K.F. CHEN, H.W. ZHANG, Y.H. ZHANG, X.Q. HUANG, Z. LUE, “Electrochemically driven deactivation and recovery in PrBaCo₂O_{5+δ} oxygen electrodes for reversible solid oxide fuel cells”, *Chemsuschem*, v. 9, pp. 2443–2450, Aug. 2016.
- [8] Q. ZHOU, T. HE, Y. JI, “SmBaCo₂O_{5+δ} double-perovskite structure cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *J. Power Sources*, v. 185, pp. 754–758, Dec. 2008.
- [9] R. PELOSATO, G. CORDARO, D. STUCCHI, C. CRISTIANI, G. DOTELLI, “Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells: A brief review”, *J. Power Sources*, v. 298, pp. 46–67, Dec. 2015.
- [10] S.B., ADLER, “Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes”, *Chemical Reviews*, v. 104 (10), pp. 4791–4844, Oct. 2004.
- [11] A. SUBARDI, K.Y. LIAO, Y.P. FU, “Oxygen permeation, thermal expansion behavior and electrochemical properties of LaBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} cathode for SOFCs”, *RSC Advances*, v. 7, pp. 14487–14495, Mar. 2017.
- [12] A. SUBARDI, C.C. CHEN, Y.P. FU, “Oxygen transportation, electrical conductivity and electrochemical properties of layered perovskite SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ}”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, pp. 5284–5294, Feb. 2017.
- [13] H. GU, H. CHEN, L. GAO, Y. ZHENG, X. ZHU, L. GUO, “Oxygen reduction mechanism of NdBaCo₂O_{5+δ} cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells under cathodic polarization”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 34, pp. 2416–2420, Mar. 2009.
- [14] X. KONG, X. DING, “Novel layered perovskite SmBaCu₂O_{5+δ} as a potential cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 36, pp. 15715–15721, Dec. 2011.
- [15] J.H. KIM, Y. KIM, P.A. CONNOR, J.T.S IRVINE, J. BAE, W. ZHOU, “Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite SmBaCo₂O_{5+δ} a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, v. 194, pp. 704–711, Dec. 2009.
- [16] W. LIU, C. YANG, X. WU, H. GAO, Z. CHEN, “Oxygen relaxation and phase transition in GdBaCo₂O_{5+δ} oxide”, *Solid State Ionics*, v. 192, pp. 245–247, Jun. 2011.
- [17] S. LÜ, G. LONG, X. MENG, Y. JI, B. LÜ, H. ZHAO, “PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} as cathode material based on LSGM and GDC electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 37, pp. 5914–5919, Apr. 2012.

- [18] A. SUBARDI, C.C. C.H. CHENG, Y.P. FU, “Chemical bulk diffusion and electrochemical properties of $\text{SmBa}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for intermediate solid oxide fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 39, pp. 20783–20790, Dec. 2014.
- [19] S.B. ADLER, B.T. HENDERSON, M.A. WILSON, D.M. TAYLOR D, R.E. RICHARDS, “Reference electrode placement and seals in electrochemical oxygen generators”, *Solid State Ion*, v. 134, pp. 35–42, Oct. 2000.
- [20] Y.P. FU, R.H. CHEN, M.Y. HSIEH, A. SUBARDI, W.K. CHANG, “Double Perovskite $\text{LaSrCo}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{5-\delta}$ Cathode for IT-SOFCs with Pulsed Laser Technique Deposited Bi-Layer Electrolyte”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 162, pp. F1029–F1035, Jul. 2015.
- [21] S.H. CHAN, X.J. CHEN, K.A. KHOR, “Reliability and accuracy of measured overpotential in a three-electrode fuel cell system”, *J Appl Electrochem.*, v. 31, pp. 1163–1170, Oct. 2001.
- [22] J. PIAO, K. SUN, N. ZHANG, X. CHEN, S. XU, D. ZHOU, “Preparation and characterization of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *J Power Sources*, v. 172, pp. 633–640, Oct. 2007.
- [23] J. LIU, A.C. CO, B. PAULSON, V.I. BIRSS, “Oxygen reduction at sol-gel derived $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ cathode”, *Solid State Ion*, v. 177, pp. 377–387, Jan. 2006.
- [24] J.O.M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, “*Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area*”, New York: Plenum Publishing Corporation, 1977.
- [25] A. SUBARDI, K.Y. LIAO, Y.P. FU, “Oxygen transport, thermal and electrochemical properties of $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for SOFCs”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, pp. 30–40, Feb. 2019.
- [26] J.H. NAM, D.H. JEON, “A Comprehensive microscale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cell”, *Electrochim Acta*, v. 51, 3446–34460, Apr. 2006.
- [27] M. ANDERSON, J. YUAN, B. SUNDEN, “Review on modeling development for multiscale chemical reactions coupled transport phenomena in solid oxide fuel cell”, *Appl Energy*, v. 87, pp. 1461–1476, May 2010.