

Sifat Serbuk dan Sifat Elektrik Bahan Katod $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ yang Disediakan Melalui Kaedah Sol-Gel Terubahsuai bagi Aplikasi Sel Fuel Oksida Pepejal

(Powder and Electrical Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ Cathode Material Prepared by a Modified Sol-Gel Method for Solid Oxide Fuel Cell Application)

Abdullah Abdul Samat^a, Wan Nor Anasuhah Wan Yusoff^a, Nur Wardah Norman^a, Mahendra Rao Somalu^{a,*}

^aFuel Cell Institute

Universiti Kebangsaan Malaysia Malaysia

Nafisah Osman^b

^bFakulti Sains Gunaan, Universiti Teknologi MARA, Malaysia

ABSTRACT

The powder properties and electrical conductivity of lanthanum strontium cobalt oxide, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) material were systematically characterized with respect to application as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell (SOFC). The LSC was prepared via a modified sol-gel method assisted with a combination of ethylene glycol and activated carbon as a chemical additive. The decomposition of impurity compounds such carbon compounds and nitrates in the precursor powder was completed at 870°C as revealed by thermogravimetry (TG) analysis. As the calcination temperature increased from 800°C to 1000°C, the purity and crystallite size of the calcined precursor powder also increased as confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis. The micrograph of scanning electron microscope (SEM) image showed that the particle of the calcined powders form agglomeration and this led to low relative density (80.18%) of the sintered LSC pellet at 1200°C. The direct current electrical conductivities (σ_{dc}) of the sintered LSC pellet measured using Van der Pauw technique in air were 1504 S cm⁻¹ and 1069 S cm⁻¹ at 400°C and 800°C, respectively. The relatively high σ_{dc} with low activation energy (E_a) of 0.021 eV indicates that the LSC prepared in this work has a great potential to be used as a cathode material for intermediate temperature SOFC application.

Keywords: Electrical conductivity; Perovskite phase; Microstructure; Calcination temperature

ABSTRAK

Sifat serbuk dan kekonduksian elektrik bahan lantanum strontium kobalt oksida, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) telah dicirikan secara sistematik bagi aplikasi sebagai bahan katod dalam sel fuel oksida pepejal (SFOP) bersuhu sederhana. LSC telah disediakan melalui kaedah sol-gel terubah suai dengan dibantu oleh gabungan etilena glikol dan karbon teraktif sebagai bahan kimia tambahan. Penguraian sebatian bendasing seperti sebatian karbon dan nitrat dalam serbuk pelopor telah lengkap pada suhu 870°C seperti yang telah dinyatakan oleh analisis termogravimetrik (TG). Apabila suhu kalsin meningkat daripada 800°C kepada 1000°C, ketulenan dan saiz kristalit bagi serbuk pelopor yang dikalsin juga meningkat seperti yang telah disahkan oleh analisis pembelauan sinar-X (XRD). Imej mikrogram mikroskop elektron pengimbas (SEM) menunjukkan bahawa zarah serbuk yang telah dikalsin membentuk aglomerat dan ini menyebabkan pelet LSC yang disinter pada suhu 1200°C mempunyai nilai ketumpatan relatif yang rendah (80.18 %). Kekonduksian elektrik arus terus (σ_{dc}) bagi pelet LSC tersebut yang diukur dalam persekitaran udara menggunakan teknik Van der Pauw pada suhu 400°C dan 800°C masing-masing adalah 1504 S cm⁻¹ dan 1069 S cm⁻¹. Nilai σ_{dc} yang tinggi dengan tenaga pengaktifan (E_a) yang rendah, iaitu 0.021 eV menunjukkan bahawa LSC yang disediakan dalam kajian ini mempunyai potensi yang besar untuk digunakan sebagai bahan katod bagi aplikasi SFOP bersuhu sederhana.

Kata kunci: Kekonduksian elektrik; Fasa perovskit; Mikrostruktur; Suhu kalsin

PENGENALAN

Sel fuel oksida pepejal (SFOP) merupakan peranti elektrokimia yang menukarkan tenaga kimia kepada tenaga elektrik secara terus. Peranti elektrokimia ini mempunyai pelbagai kelebihan yang menarik jika dibandingkan dengan peranti penjanaan tenaga konvensional seperti kecekapan penukaran tenaga yang tinggi, pembebasan bahan pencemar yang rendah/tiada

dan fleksibel terhadap fuel. Pada masa kini, kajian mengenai SFOP tertumpu kepada pembangunan SFOP yang beroperasi pada suhu sederhana (500 – 800°C). Masalah yang dihadapi dalam pembangunan SFOP bersuhu sederhana tersebut ialah peningkatan rintangan pengutuban katod dan penurunan aktiviti elektromangkin katod yang menjejaskan prestasi sel SFOP secara keseluruhannya (Wang et al. 2015; Zeng & Huang, 2017; Abd. Rahman et al. 2010). Bagi mengatasi

masalah tersebut, pencarian dan pembangunan bahan katod yang sesuai bagi aplikasi SFOP bersuhu sederhana adalah amat penting. Secara amnya, sesuatu bahan katod perlulah bersifat konduktor campuran ionik dan elektronik (*mixed ionic electronic conductor*, MIEC) dan mempunyai nilai kekonduksian elektronik, σ_e ($> 100 \text{ S cm}^{-1}$) serta kekonduksian ionik, σ_i ($\sim 0.1 \text{ S cm}^{-1}$) yang tinggi (Sun et al. 2010). Nilai σ_e bagi bahan katod selalunya lebih tinggi daripada nilai σ_i (Zhang et al. 2013). Antara bahan MIEC yang mempunyai nilai σ_e yang tinggi pada suhu sederhana ialah bahan jenis oksida perovskit dengan struktur ABO_3 yang terkandung kobalt seperti $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) (Egger et al. 2012; Gwon et al. 2014; Wu et al. 2017). Namun begitu, nilai σ_e bahan LSC ini dipengaruhi oleh sifat mikrostruktur bahan LSC tersebut. Sifat mikrostruktur bahan ini pula berkait rapat dengan kaedah penyediaan bahan (Vidal et al. 2016).

Kaedah kimia basah seperti kaedah sol-gel merupakan satu kaedah yang terkenal dengan keupayaan untuk menghasilkan serbuk katod yang bersaiz halus, berketulenan tinggi dan homogen pada suhu pemprosesan yang rendah berbanding dengan kaedah tindak balas keadaan pepejal (*solid state reaction*, SSR). Serbuk yang terhasil mempunyai sifat mikrostruktur yang baik seperti saiz zarah yang halus dalam skala sub-mikro ke nano dan luas permukaan spesifik BET yang besar. Sifat mikrostruktur yang baik ini boleh membantu meningkatkan prestasi bahan katod dan mengurangkan nilai rintangan pengutuban katod (Celikbilek et al. 2017; Oda et al. 2014). Lazimnya, pembangunan pertumbuhan zarah dalam serbuk yang terhasil melalui kaedah sol-gel dipengaruhi oleh bahan kimia tambahan seperti surfaktan dan agen serakan. Bahan kimia tambahan ini membantu dalam mengawal pembentukan dan saiz zarah seperti yang telah dilaporkan oleh Mazlan et al. (2016) dan Ismail et al. (2016). Agen pempolimeran yang lazim digunakan dalam kaedah sol-gel ialah etilena glikol (*ethylene glycol*, EG) dan karbon teraktif (*activated carbon*) pula digunakan sebagai agen serakan. Hasil daripada kajian kepustakaan yang dijalankan, kedua-dua bahan kimia tambahan ini selalunya digunakan secara berasingan dan masih belum terdapat kajian tentang penggunaan bahan kimia tambahan ini secara gabungan. Oleh yang demikian, kajian tentang penggunaan EG dan karbon teraktif sebagai gabungan bahan kimia tambahan amat menarik untuk dikaji seperti mana penggunaan gabungan agen pengkelatan dalam kaedah-sol gel terubah suai yang telah dilaporkan oleh pengkaji terdahulu (Abdullah et al. 2013; Shao et al. 2009).

Dalam kajian ini, sifat serbuk LSC yang dihasilkan melalui kaedah sol-gel terubahsuai dengan bantuan gabungan bahan kimia tambahan EG-karbon teraktif dicirikan melalui analisis termogravimetrik (*thermogravimetry*, TG), analisis pembelauan sinar-X (*X-ray diffraction*, XRD) dan analisis mikroskop elektron pengimbas (*scanning electron microscope*, SEM). Seterusnya, sifat kekonduksian elektrik arus terus (*direct current electrical conductivity*, σ_{dc}) yang merujuk kepada σ_e bagi bahan LSC ini juga dikaji bagi menilai potensi bahan ini sebagai bahan katod bagi aplikasi SFOP bersuhu sederhana.

METODOLOGI

PENYEDIAAN SAMPEL

Serbuk $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) disediakan melalui kaedah sol-gel terubah suai. Logam garam nitrat iaitu lantanum nitrat, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.995% tulen, Acros Organics), strontium nitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99+% tulen, Acros Organics) dan kobalt nitrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% tulen, Acros Organics) digunakan sebagai bahan pelopor. Larutan bahan pelopor disediakan dengan melarutkan kesemua logam garam nitrat tersebut ke dalam air ternyahion dan dikacau di atas plat pemanas dengan fungsi pengacau dengan menggunakan magnet pengacau. Setelah kesemua logam garam nitrat melarut sepenuhnya, asid sitrik (*citric acid*, 99.5% tulen, Merck) dan asid etilenadiamintetraasetik (*ethylene-diaminetetraacetic acid*, EDTA, 99% tulen, Acros Organics) yang berfungsi sebagai agen pengkelatan gabungan ditambah ke dalam larutan tersebut dan campuran ini terus dikacau sehingga agen pengkelatan gabungan melarut sepenuhnya. Selepas itu, larutan ammonia hidroksida (25% *assays*, HmbG® Chemicals) dimasukkan setitis demi setitis ke dalam campuran larutan tadi sehingga nilai pH 0.5 diperolehi. Seterusnya, EG (99.97% tulen, Acros Organics) sebagai agen pempolimeran dan karbon teraktif (HmbG® Chemicals) sebagai agen serakan ditambah ke dalam campuran larutan tersebut dan proses pengacauan diteruskan sehingga karbon teraktif melarut sepenuhnya. Kemudian, suhu plat pemanas dinaikkan secara berkala kepada 90°C sehingga 150°C untuk mengeluarkan air daripada campuran larutan tersebut. Setelah gel likat terhasil, suhu plat pemanas dinaikkan kepada 250°C dan proses pemanasan ini diteruskan selama 5 jam untuk mengeringkan gel likat tersebut. Ketulan hitam kering yang terbentuk dihancurkan dan dikisar menjadi halus dengan menggunakan lesung akik. Serbuk pelopor hitam halus ini kemudian dikalsin pada suhu 800°C , 900°C dan 1000°C selama 5 jam dengan kadar kenaikan/penurunan suhu sebanyak 5°C min^{-1} di dalam relau bersuhu tinggi (Berkeley Scientific BSK-1700X-S, USA). Serbuk yang dikalsin pada suhu 800°C , 900°C dan 1000°C masing-masing dilabel sebagai LSC8, LSC9 dan LSC10. Prosedur yang lebih terperinci mengenai penyediaan serbuk LSC ini telah dijelaskan di dalam kajian terdahulu (Abdul Samat et al. 2016a; Abdul Samat et al. 2016b).

Bagi ujian kekonduksian elektrik, serbuk LSC yang disediakan ditekan menjadi pelet melalui teknik penekanan ekapaksi. 1 g serbuk LSC yang telah dikalsin dikisar dengan menggunakan lesung akik dan dimasukkan ke dalam acuan pelet yang berdiameter 13 mm (Specac PT. No 300, USA). Serbuk ini kemudian ditekan pada beban tekanan 5 tan selama 1 minit dengan menggunakan mesin penekanan hidraulik (4350 Carver, USA). Pelet yang terbentuk disinter pada suhu 1200°C selama 2 jam dengan kadar kenaikan/penurunan suhu sebanyak 5°C min^{-1} di dalam relau bersuhu tinggi (Berkeley Scientific BSK-1700X-S, USA). Prosedur ini telah dijelaskan di dalam kajian terdahulu (Abdul Samat et al. 2018).

PENCIRIAN SAMPEL

Perlakuan penguraian terma melalui ujian kehilangan berat serbuk pelopor dikaji melalui analisis TG. Analisis TG ini dilakukan bermula pada suhu 30°C sehingga suhu 1200°C dengan kenaikan/penurunan suhu pada kadar 5°C min⁻¹ dengan menggunakan instrumen TG (PerkinElmer PYRIS Diamond, USA). Struktur fasa serbuk yang telah dikalsin dicirikan melalui analisis XRD. Analisis ini dilakukan dengan menggunakan instrumen XRD (Bruker D8-Advance, Jerman) pada sudut pembelauan 2θ dalam julat 20° sehingga 80° dengan nilai $\lambda = 0.15406$ nm. Morfologi serbuk dan pelet yang dihasilkan dianalisis dengan menggunakan SEM (Zeiss Supra 55, Jerman). Analisis taburan unsur pula dilakukan dengan menggunakan instrumen penyebaran tenaga sinar-X (*energy dispersive X-ray* (EDX), Carl Zeiss EVO MA 10, Jerman) yang dipadankan bersama dengan SEM. Analisis kekonduksian elektrik arus terus (σ_{dc}) pelet LSC diukur dengan menggunakan kaedah Van der Pauw. Analisis ini dijalankan pada suhu 400°C sehingga 800°C dalam persekitaran udara dengan kadar alirannya ditetapkan kepada 100 mL min⁻¹ dengan menggunakan bekalan kuasa arus terus (Keithley 2230-30-1, USA) dan multimeter (Fluke 8808A, USA). Nilai arus yang digunakan sepanjang pengukuran σ_{dc} berlangsung ialah 0.001 A. Nilai σ_{dc} dihitung dengan menggunakan Persamaan (1) dan Persamaan (2) seperti berikut:

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{R_s l} \quad (1)$$

$$R_s = \frac{\pi R_{ave}}{\ln 2} \quad (2)$$

R_s ialah resistiviti, R_{ave} adalah rintangan purata (*average resistance*) dan l adalah ketebalan sampel. Ketumpatan pelet yang telah disinter diukur menggunakan kaedah Archimedes.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

SIFAT SERBUK

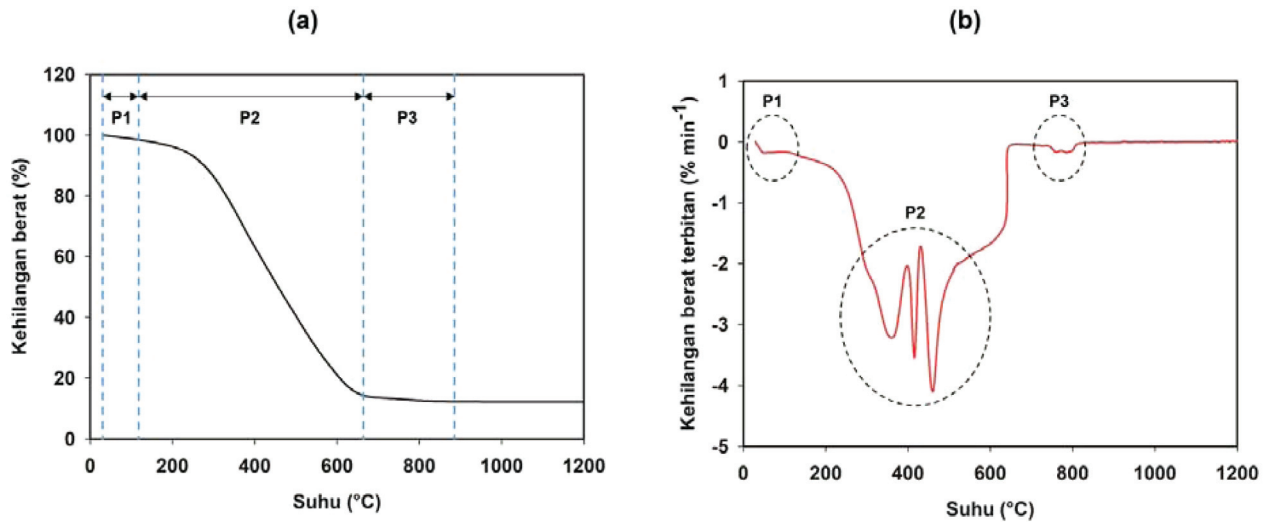
Rajah 1 menunjukkan graf keputusan analisis TG bagi serbuk pelopor LSC yang dikeringkan pada suhu 250°C. Pemerhatian terhadap bentuk graf menunjukkan serbuk pelopor LSC mengalami kehilangan berat secara berperingkat daripada suhu 30°C sehingga suhu 1200°C. Kehilangan berat secara berperingkat ini adalah disebabkan oleh proses penyingkiran pelbagai jenis bendasing berbeza yang terdapat di dalam serbuk pelopor tersebut. Terdapat tiga peringkat kehilangan berat seperti yang ditunjukkan oleh isyarat TG dalam graf peratus kehilangan berat melawan suhu (Rajah 1(a)) dan setiap peringkat kehilangan berat ini diwakili oleh pembentukan puncak negatif (endotermik) isyarat pembeza termogravimetri (DTG) seperti yang ditunjukkan dalam graf kehilangan berat terbitan melawan suhu (Rajah 1(b)). Pada

peringkat permulaan iaitu peringkat pertama (P1) dengan suhu sekitar 30 – 120°C, kehilangan berat serbuk pelopor yang direkodkan ialah 1.61%. Kehilangan berat pada peringkat awal ini dikaitkan dengan proses penyingkiran lebihan air atau lembapan yang terdapat di dalam serbuk pelopor. Kehilangan berat dengan peratus paling tinggi (84.73%) telah direkodkan pada peringkat kedua (P2) dengan suhu di antara 120°C hingga 660°C. Kehilangan berat pada peringkat ini adalah merujuk kepada proses penguraian bahan-bahan organik seperti asid sitrik, EDTA, EG dan karbon teraktif. Selain itu, kehilangan berat yang berlaku pada peringkat ini juga merujuk kepada proses penguraian lebihan nitrat yang tertinggal di dalam serbuk pelopor selepas dikeringkan. Hal ini disebabkan oleh bahan pelopor yang digunakan dalam penyediaan serbuk pelopor adalah logam yang berasaskan garam nitrat. Peringkat ketiga (P3) proses kehilangan berat pula berlaku pada suhu di antara 660°C hingga 870°C dengan kehilangan berat sebanyak 1.61%. Kehilangan berat yang berlaku pada peringkat ini merupakan kesan daripada penguraian sisa lebihan karbon yang terkandung dalam serbuk pelopor. Selepas P3, graf isyarat TG dan isyarat DTG didapati mula mendatar dan tiada lagi kehilangan berat serbuk pelopor direkodkan. Proses penguraian bendasing di dalam serbuk pelopor dikatakan telah lengkap dan sebatian oksida dijangka terbentuk selepas peringkat ini. Keputusan yang diperoleh adalah selari dengan hasil keputusan oleh pengkaji terdahulu (Abdul Samat et al. 2018; Abdul Samat et al. 2016a; Tao et al. 2008; Bansal dan Zhong 2006). Hasil daripada keputusan analisa perlakuan penguraian terma ini, suhu minima bagi proses pengkalsinan serbuk pelopor yang dicadangkan untuk menghasilkan sebatian oksida perovskit LSC tulen adalah 800°C.

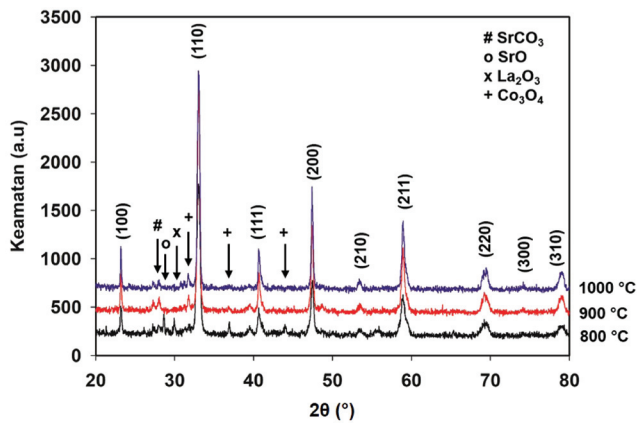
Rajah 2 menunjukkan spektrum XRD bagi serbuk pelopor LSC yang telah dikalsin pada suhu 800°C, 900°C dan 1000°C selama 5 jam. Berdasarkan rajah tersebut, semua serbuk yang telah dikalsin mengandungi fasa perovskit LSC (Kod rujukan ICDD 00-048-0121) di samping fasa sekunder atau fasa bendasing yang terdiri daripada strontium karbonat (SrCO₃, kod rujukan ICDD 00-005-0418), kobalt oksida (Co₃O₄, kod rujukan ICDD 00-042-1467), strontium oksida (SrO, kod rujukan ICDD 00-006-0520) dan lantanum oksida (La₂O₃, kod rujukan ICDD 00-005-0602). Kesemua serbuk yang telah dikalsin ini diindeks dalam struktur fasa kubus dengan kumpulan ruang Pm-3m. Keamatan puncak bagi fasa LSC meningkat apabila suhu kalsin meningkat. Hal ini menunjukkan bahawa berlakunya pertambahan dalam peratus ketulenan serbuk LSC. Pertambahan dalam peratus ketulenan ini boleh dibuktikan melalui pengiraan nilai peratusan fasa perovskite (*perovskite phase*) dengan menggunakan Persamaan (3) seperti berikut (Wongmaneerung et al. 2009):

$$\text{Fasa perovskit} = \frac{I_p}{I_p + I_m} \times 100\% \quad (3)$$

I_p adalah keamatan puncak tertinggi fasa perovskit paling tinggi dan I_m adalah keamatan puncak tertinggi fasa sekunder atau bendasing paling tinggi. Peratus fasa perovskit LSC dalam



RAJAH 1. Graf analisis termogravimetrik dengan (a) isyarat TG dan (b) isyarat DTG bagi serbuk pelopor $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ setelah dikeringkan pada suhu 250°C selama 5 jam



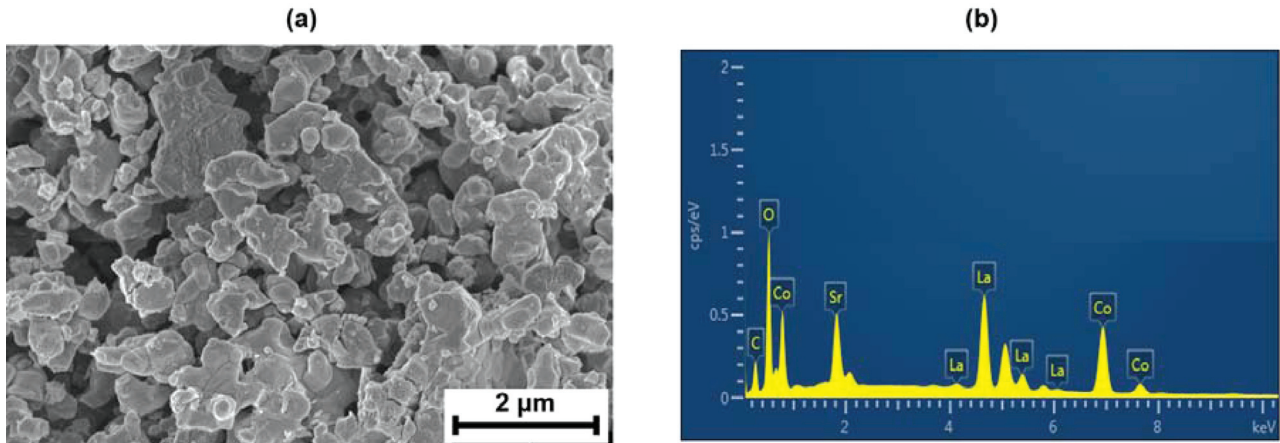
RAJAH 2. Spektrum XRD bagi serbuk $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ setelah dikalsin pada suhu berbeza selama 5 jam

serbuk LSC8 adalah sebanyak 81.62% dan meningkat kepada 93.44% dan 93.45% dalam serbuk LSC9 dan LSC10. Ketulenan fasa perovskit melebihi 90% adalah sudah memadai bagi penghasilan serbuk dalam skala makmal seperti yang telah dilaporkan oleh Komova et al. (2015) dan Baharuddin et al. (2017). Oleh itu, suhu 900°C dan 1000°C merupakan suhu kalsin yang terbaik untuk menghasilkan serbuk LSC dengan ketulenan fasa perovskit yang tinggi berbanding suhu 800°C . Keputusan ini adalah selari dengan keputusan analisis TG di mana suhu melebihi 800°C adalah diperlukan untuk menghasilkan serbuk perovskit LSC tulen. Selain itu, saiz kristalit juga bertambah dengan peningkatan suhu kalsin. Hal ini disebabkan oleh berlakunya pertumbuhan saiz ira kesan daripada tindakan haba. Saiz kristalit (*crystallite size*, D) dihitung dengan menggunakan formula Scherrer seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan (4):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

dengan λ merujuk kepada panjang gelombang sinar-X ($\text{Cu-K}_\alpha = 0.15406 \text{ nm}$), β adalah lebar separa lengkap maksimum (*full width at half maximum*, FWHM) puncak XRD dalam unit radian dan θ adalah sudut belauan XRD, juga dalam unit radian. D_{110} bagi serbuk LSC8, LSC9 dan LSC10 masing-masing adalah 29 nm, 35 nm dan 45 nm.

Serbuk LSC8 dan LSC9 mempunyai morfologi yang hampir sama dengan serbuk LSC10 seperti yang ditunjukkan oleh imej mikrograf SEM dalam Rajah 3(a). Serbuk LSC10 ini mempunyai zarah dengan bentuk yang seragam. Jelas kelihatan di sini bahawa zarah-zarah ini membentuk aglomerat. Pembentukan aglomerat ini adalah hasil daripada percantuman kristal-kristal bersaiz nano yang aktif dan perkara ini merupakan kelemahan utama dalam penghasilan serbuk melalui kaedah kimia basah, termasuklah kaedah sol-gel (Accardo et al. 2016; Benel et al. 2013). Spektrum EDX untuk mengesahkan kehadiran unsur La, Sr, Co dan O di dalam serbuk LSC10 ditunjukkan dalam Rajah 3(b). Selain itu, spektrum EDX ini juga menunjukkan kehadiran unsur C yang datang daripada pemegang sampel, iaitu pita karbon (Baharuddin et al. 2017). Terdapat sedikit perbezaan nisbah mol yang diperolehi daripada eksperimen berbanding dengan nisbah mol sebenar bagi unsur La dan Sr seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 1. Perbezaan ini disebabkan oleh analisis EDX hanya dilakukan pada kawasan tertentu sahaja, dan taburan unsur sentiasa berubah-ubah pada setiap kawasan yang bebeza (Choudhury & Choudhury, 2013). Selain itu, perbezaan ini juga mungkin disebabkan oleh unsur Sr telah dilitupi oleh unsur yang lain, lalu menyebabkan unsur Sr tidak dapat dikesan semasa analisis EDX dijalankan seperti yang telah dilaporkan dalam kajian terdahulu (Abdul Samat et al. 2016b).



RAJAH 3. Imej (a) mikrograf SEM dan (b) spektrum EDX bagi serbuk $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ yang telah dikalsin pada suhu 1000°C selama 5 jam

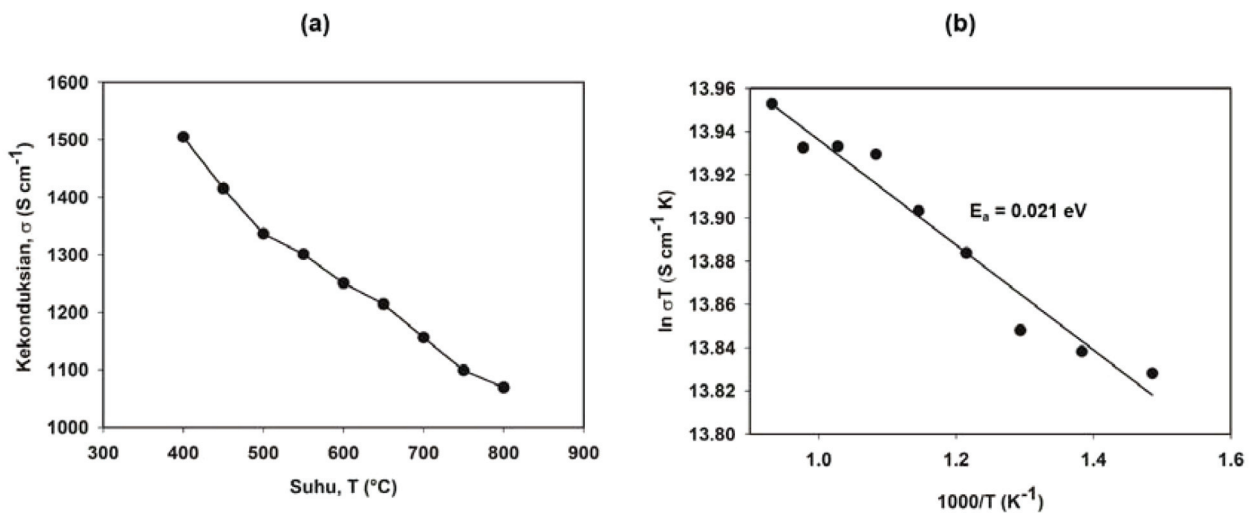
JADUAL 1. Data analisis EDX bagi serbuk $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ setelah dikalsin pada suhu 1000°C selama 5 jam

Elemen	% berat	Jisim atom relatif	Mol	Nisbah mol eksperimen	Nisbah mol sebenar
La	53.41	138.91	0.39	0.68	0.60
Sr	13.07	87.62	0.15	0.26	0.40
Co	33.52	58.93	0.57	1.00	1.00

KEKONDUKSIAN ELEKTRIK

Serbuk LSC10 digunakan dalam pembentukan pelet LSC bagi ujian pengukuran kekonduksian elektrik kerana serbuk ini mempunyai sifat ketulen yang paling tinggi berbanding dengan serbuk LSC8 dan LSC9. Umumnya, pengukuran σ_{dc} adalah hasil jumlah σ_i dan σ_e . Oleh kerana σ_i adalah jauh lebih rendah daripada σ_e dalam bahan oksida jenis perovskit, maka

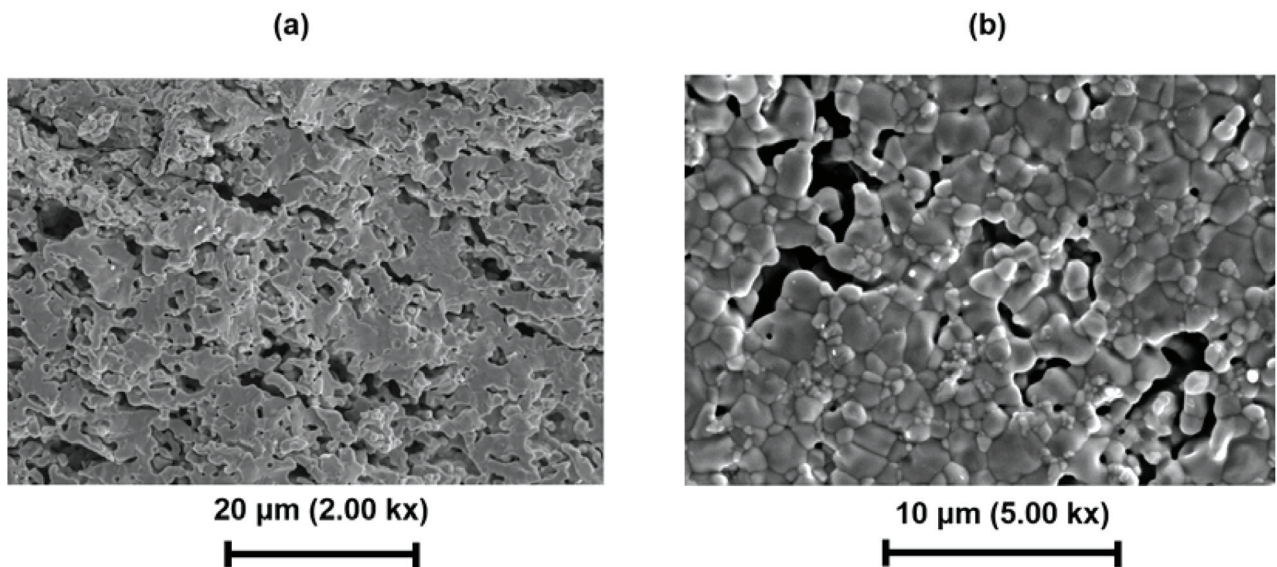
nilai pengukuran σ_{dc} yang diukur adalah didominasi oleh σ_e sahaja (Zhang et al. 2013). Pengukuran nilai σ_e bagi komponen katod adalah penting kerana komponen ini menerima elektron daripada komponen anod untuk membenarkan tindak balas penurunan oksigen berlaku (Ahmed et al. 2016). Graf σ_{dc} melawan suhu bagi pelet serbuk LSC10 ditunjukkan dalam Rajah 4(a). Berdasarkan kepada rajah tersebut, nilai σ_{dc} didapati menurun daripada 1504 S cm^{-1} kepada 1069 S cm^{-1} apabila suhu meningkat daripada 400°C kepada 800°C . Keputusan ini menandakan bahawa bahan LSC ini mempunyai perlakuan seperti logam (*metallic-like behavior*). Keputusan yang sama juga telah dilaporkan oleh pengkaji terdahulu bagi bahan LSC ini (Wu et al. 2017; Gwon et al. 2014; Abdul Samat et al. 2018). Penurunan nilai σ_{dc} dengan peningkatan suhu adalah berkaitan dengan peralihan konfigurasi tenaga daripada keadaan putaran rendah (*low spin state*) kepada keadaan putaran tinggi (*high spin state*).



RAJAH 4. Graf (a) σ melawan suhu dan (b) plot Arrhenius bagi pelet serbuk LSC10 yang telah disinter pada suhu 1200°C selama 2 jam

Peralihan konfigurasi tenaga ini menyebabkan berlakunya peralihan elektron daripada elektron setempat (*localized electron*) kepada bergerak (*itinerant electron*) di dalam ion kobalt trivalen (Co^{3+}). Selain itu, penurunan nilai σ_{dc} ini juga berkaitan dengan peningkatan kepekatan ion kobalt tetravalen (Co^{4+}) dan kekosongan oksigen (*oxygen vacancy*) apabila suhu meningkat. Kekosongan oksigen ini akan memecahkan ikatan Co-O-Co, lalu menyebabkan penurunan σ_{dc} bahan LSC (Petrov et al. 1995). Walaupun nilai σ_{dc} bahan LSC yang dihasilkan daripada kajian ini adalah lebih tinggi daripada nilai σ_{dc} yang disasarkan bagi aplikasi bahan katod dalam SFOP iaitu $> 100 \text{ S cm}^{-1}$, tetapi nilai σ_{dc} bahan LSC ini adalah sedikit lebih rendah berbanding dengan nilai σ_{dc} yang dilaporkan dalam kajian terdahulu (Sogaard et al. 2006; Egger et al. 2012; Gwon et al. 2014; Abdul Samat et al. 2018). Hal ini disebabkan oleh ketumpatan relatif pelet LSC yang diperolehi dalam kajian ini adalah sedikit rendah (80.18%) berbanding dengan kajian-kajian tersebut ($> 90\%$). Ketumpatan relatif yang sedikit rendah ini dapat dibuktikan dengan pembentukan liang pada permukaan dan keratan rentas pelet katod serbuk LSC10 yang disinter pada

suhu 1200°C selama 2 jam seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 5. Kewujudan liang dalam pelet yang disinter ini mengurangkan kawasan bersentuhan yang efektif (*effective contact area*) antara ira dan meningkatkan luas sempadan, lalu meningkatkan rintangan dalaman bagi pergerakan laluan elektrik di dalam pelet. Oleh yang demikian, pelet dengan ketumpatan relatif yang tinggi ($> 90\%$) sangat diperlukan kerana pengukuran σ_{dc} sangat bergantung kepada mikrostruktur dan nisbah isi padu liang (El Khal et al. 2017). Ketumpatan relatif pelet yang rendah ini juga boleh dikaitkan dengan sifat mikrostruktur serbuk LSC10. Pembentukan zarah aglomerat di dalam serbuk sesuatu bahan akan mengurangkan ketumpatan relatif bahan tersebut dengan menghasilkan liang kasar (*coarse pores*) yang sukar dibuang semasa proses pensinteran (Ahsanzadeh-Vadeqani et al. 2017; Amat et al. 2012). Plot Arrhenius $\ln(\sigma T)$ melawan $1000/T$ bagi pelet serbuk LSC10 yang disinter pada suhu 1200°C selama 2 jam ditunjukkan dalam Rajah 4(b). Berdasarkan daripada plot Arrhenius ini, nilai tenaga pengaktifan (*activation energy*, E_a) dihitung dengan menggunakan persamaan Arrhenius seperti di persamaan 5:



RAJAH 5. SEM mikrograf imej bagi (a) keratan rentas dan (b) permukaan pelet serbuk LSC10 yang telah disinter pada suhu 1200°C selama 2 jam

$$\ln(\sigma T) = \ln C - \frac{E_a}{kT} \quad (5)$$

dengan σ merujuk kepada σ_{dc} , T adalah suhu dalam unit kelvin (K), C ialah pemalar bahan yang mengandungi istilah kepekatan pembawa (*carrier concentration term*) ($\text{S cm}^{-1} \text{ K}$) dan k ialah pemalar Boltzmann ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$). Nilai E_a yang diperolehi daripada plot Arrhenius tersebut ialah 0.021 eV. Nilai E_a ini adalah hampir sama dengan nilai E_a pelet LSC yang disinter pada suhu 1200°C iaitu 0.028 eV seperti yang telah dilaporkan oleh Wu et al. (2017) dan lebih rendah daripada nilai E_a yang dilaporkan oleh Eslem & Demircan (2017) iaitu 0.049 eV bagi pelet LSC yang disinter pada suhu

1100°C . Nilai E_a yang rendah ini menunjukkan entalpi kecil bagi mekanisme lompatan-polaron (*polaron-hopping*) dan sesuatu bahan tersebut adalah sesuai untuk digunakan sebagai bahan katod bagi aplikasi SFOP bersuhu sederhana (Eslem & Demircan, 2017).

KESIMPULAN

Serbuk LSC telah berjaya disediakan melalui kaedah sol-gel terubahsuai dengan menggunakan gabungan bahan kimia tambahan yang terdiri daripada etilena glikol dan karbon teraktif. Sifat perlakuan penguraian terma serbuk pelopor

LSC yang dikaji menggunakan TGA telah lengkap pada suhu 870°C dan terdiri daripada tiga peringkat iaitu, penguraian air atau lembapan, penguraian sebatian karbon serta nitrat dan pembentukan sebatian oksida. Pembentukan fasa perovskit LSC yang merujuk kepada sifat ketulenan serbuk LSC dan saiz kristalit didapati telah dipengaruhi oleh suhu kalsin. Apabila suhu kalsin meningkat, ketulenan serbuk LSC dan saiz kristalit juga meningkat. Serbuk LSC10 mempunyai ketulenan yang paling tinggi (93.45%) dan saiz kristalit paling besar (45 nm) berbanding dengan serbuk LSC8 dan LSC9. Serbuk LSC10 yang ditekan menjadi pelet dan disinter pada suhu 1200°C mempunyai ketumpatan relatif yang rendah, iaitu 80.81%. Ketumpatan relatif yang rendah ini disebabkan pembentukan liang kasar semasa proses pensinteran pelet serbuk LSC10 yang mempunyai zarah aglomerat. Nilai σ_{dc} bagi pelet LSC ini didapati menurun apabila suhu pengukuran meningkat daripada 400°C kepada 800°C. Namun begitu, nilai σ_{dc} yang dicatatkan ($> 1000 \text{ S cm}^{-1}$) adalah jauh lebih tinggi daripada nilai σ_{dc} yang disasarkan, iaitu $> 100 \text{ S cm}^{-1}$ bagi sesuatu bahan untuk digunakan sebagai bahan katod bagi aplikasi SFOP bersuhu sederhana. Selain itu, nilai E_a yang diperolehi, iaitu 0.021 eV merupakan antara nilai E_a yang paling rendah dicatatkan berbanding dengan nilai E_a kajian-kajian terdahulu. Nilai E_a yang rendah ini juga membuktikan bahawa bahan LSC yang disediakan dalam kajian ini mempunyai potensi besar untuk digunakan sebagai bahan katod bagi aplikasi SFOP bersuhu sederhana. Selain daripada sifat kekonduksian elektrik ini, sifat elektrokimia sesuatu bahan katod dan bahan elektrolit dengan nilai rintangan pengutuban yang rendah ($\leq 1 \Omega \text{ cm}^2$) juga adalah penting untuk menentukan sama ada sesuatu bahan itu sesuai atau tidak digunakan sebagai bahan katod bagi aplikasi SFOP bersuhu sederhana. Oleh itu, sifat elektrokimia bahan LSC yang disediakan dalam kajian ini dengan bahan elektrolit konduktor proton barium serium zirkonium yttrium, $\text{Ba}[\text{CeZr}]\text{YO}_3$ (BCZY) sedang dijalankan dan keputusan mengenai sifat elektrokimia ini akan dilaporkan dalam penerbitan yang akan datang.

PENGHARGAAN

Penulis ingin mengucapkan jutaan terima kasih kepada Kementerian Pengajian Tinggi (KPT) Malaysia dan Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) di atas pemberian geran penyelidikan (DIP-2016-005) untuk membantu menjayakan kajian ini. Penulis juga ingin mengucapkan terima kasih kepada Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (CRIM) UKM, Institut Sel Fuel (ISF) UKM, Universiti Teknologi MARA (UiTM) dan Universiti Tun Hussein Onn Malaysia (UTHM) di atas kemudahan fasiliti yang disediakan untuk menyediakan dan menganalisis sampel kajian. Abdullah Abdul Samat berterima kasih kepada KPT Malaysia dan Universiti Malaysia Perlis (UniMAP) di atas pemberian biasiswa Skim Latihan Akademik Bumiputera/Skim Latihan Tenaga Pengajar Akademik (SLAB/SLTPA) untuk melanjutkan pengajian di peringkat Doktor Falsafah (PhD) di ISF, UKM.

- Abd. Rahman, H., Muchtar, A., Muhamad, N. & Abdullah, H. 2010. Komposit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) sebagai bahan katod tahan lama bagi sel fuel oksida pejal bersuhu sederhana-rendah: Ulasan kajian. *Jurnal Kejuruteraan* 22: 1-10.
- Abdul Samat, A., Jais, A.A., Somalu, M.R., Osman, N., Muchtar, A. & Lim, K.L. 2018. Electrical and electrochemical characteristics of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode materials synthesized by a modified citrate-EDTA sol-gel method assisted with activated carbon for proton-conducting solid oxide fuel cell application. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 86(3): 617-630.
- Abdul Samat, A., Somalu, M.R., Muchtar, A., Hassan, O.H. & Osman, N. 2016. LSC cathode prepared by polymeric complexation method for proton-conducting SOFC application. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 78(2): 382-393.
- Abdul Samat, A., Somalu, M.R., Muchtar, A. & Osman N. 2016. Preparation of lanthanum strontium cobalt oxide powder by a modified sol-gel method. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 20(6): 1458-1466.
- Abdullah, N.A., Hasan, S. & Osman, N. 2013. Role of CA-EDTA on the synthesizing process of cerate-zirconate ceramics electrolyte. *Journal of Chemistry* 2013: 1-7.
- Accardo, G., Claudio, F. & Raffaele, C. 2016. Influence of lithium on the sintering behavior and electrical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Energy Technology* 4(3): 409-416.
- Ahmed, B., Lee, S.B., Song, R.H., Lee, J.W., Lim, T.H. & Park, S.J. 2016. A study on sintering inhibition of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ cathode material for cathode-supported fuel cells. *Journal of Korean Ceramic Society* 53(5): 494-499.
- Ahsanzadeh-Vadeqani, M., Razavi, R.S., Barekat, M., Borhani, G.H. & Mishra, A.K. 2017. Preparation of yttria nanopowders for use in transparent ceramics by dry ball-milling technique. *Journal of the European Ceramic Society* 37(5): 2169-2177.
- Amat, N.F., Muchtar, A., Ghazali, M.J. & Yahaya, N. 2012. Kesan agen penyerak dan pH ampaian dalam pemprosesan berkoloid serbuk nano zirkonia. *Jurnal Kejuruteraan* 24: 15-20.
- Baharuddin, N.A., Muchtar, A., Somalu, M.R. & Seyednezhad, M. 2017. Influence of mixing time on the purity and physical properties of $\text{SrFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ powders produced by solution combustion. *Powder Technology* 313: 382-388.
- Bansal, N.P. & Zhong, Z. 2006. Combustion synthesis of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources* 158(1): 148-153.

- Benel, C., Darbandi, A.J., Djenadic, R., Evans, A., Tolke, R., Prestat, M. & Hahn, H. 2013. Synthesis and characterization of nanoparticulate $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathodes for thin-film solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 229: 258-264.
- Celikbilek, O., Dessemond, L. & Djurado, E. 2017. State-of-the-art $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for SOFC: microstructural and electrochemical properties. *ECS Transactions* 78(1): 747-758.
- Choudhury, B. & Choudhury, A. 2013. Oxygen vacancy and dopant concentration dependent magnetic properties of Mn doped TiO_2 nanoparticle. *Current Applied Physics* 13(6): 1025-1031.
- Egger, A., Bucher, E., Yang, M. & Sitte, W. 2012. Comparison of oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode materials $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* 225: 55-60.
- El Khal, H., Cordier, A., Batis, N., Siebert, E., Georges, S. & Steil, M.C. 2017. Effect of porosity on the electrical conductivity of LaMO_x materials. *Solid State Ionics* 304: 75-84.
- Eslem, K.A. & Demircan, O. 2017. Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.595}\text{V}_{0.005}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ as a novel cathode material for solid oxide fuel cells (SOFC). *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 82(2): 352-362.
- Gwon, O., Yoo, S., Shin, J. & Kim, G. 2014. Optimization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells through the analysis of crystal structure and electrical properties. *International Journal of Hydrogen Energy* 39(35): 20806-20811.
- Ismail, I., Osman, N. & Md Jani, A.M. 2016. Tailoring the microstructure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ cathode material: the role of dispersing agent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 80(2): 259-266.
- Komova, O.V., Mukha, S.A., Netskina, O.V., Odegova, D.G., Pochtar, A.A., Ischenko, A.V. & Simagina, V.I. 2015. A solid glycine-based precursor for the preparation of La_2CuO_4 by combustion method. *Ceramics International* 41: 1869-1878.
- Mazlan, N.A., Osman, N., Md Jani, A.M. & Yaakob, M.H. 2016. Role of ionic and nonionic surfactant on the phase formation and morphology of $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$ solid solution. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 78(1): 50-59.
- Oda, H., Yoneda, T., Sakai, T., Okuyama, Y. & Matsumoto, H. 2014. Preparation of nano-structured cathode for protonic ceramic fuel cell by bead-milling method. *Solid State Ionics* 262: 388-391.
- Petrov, A.N., Kononchuk, O.F., Andreev, A.V., Cherepanov, V.A. & Kofstad, P. 1995. Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\text{Y}}$. *Solid State Ionics* 80(3): 189-199.
- Shao, J., Tao, Y., Wang, J., Xu, C. & Wang, W.G. 2009. Investigation of precursors in the preparation of nanostructured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ via a modified combined complexing method. *Journal of Alloys and Compounds* 484(1-2): 263-267.
- Søgaard, M., Hendriksen, P.V., Mogensen, M., Poulsen, F.W. & Skou, E.V. 2006. Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum cobaltite. *Solid State Ionics* 177(37): 3285-3296.
- Sun, C., Hui, R. & Roller, J. 2010. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry* 14(7): 1125-1144.
- Tao, Y., Shao, J., Wang, J. & Wang, W.G. 2008. Synthesis and properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ nanopowder. *Journal of Power Sources* 185(2): 609-614.
- Vidal, K., Larrañaga, A., Morán-Ruiz, A., Laguna-Bercero, M.A., Baker, R.T. & Arriourtua, M.I. 2016. Effect of synthesis conditions on electrical and catalytic properties of perovskites with high value of A-site cation size mismatch. *International Journal of Hydrogen Energy* 41(43): 19810-19818.
- Wang, M.S., Wang, J.X., He, C.R., Xue, Y.J., Miao, H., Wang, Q. & Wang, W.G. 2015. A novel composite cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}-\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International* 41: 5017-5025.
- Wongmaneeung, R., Yimnirun, R. & Ananta, S. 2009. Effect of two-stage sintering on phase formation, microstructure and dielectric properties of perovskite PMN ceramics derived from a corundum $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ precursor. *Materials Chemistry and Physics* 114(2-3): 569-575.
- Wu, Y.C., Huang, P.Y. & Xu, G. 2017. Properties and microstructural analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0-0.6$) cathode materials. *Ceramics International* 43(2): 2460-2470.
- Zeng, R. & Huang, Y. 2017. Enhancing surface activity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode by a simple infiltration process. *International Journal of Hydrogen Energy* 42(10): 7220-7225.
- Zhang, L., Long, W., Jin, F. & He, T. 2013. Electrical conductivity, thermal expansion and electrochemical performances of Ba-doped $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for IT-SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(19): 7947-7956.
- Abdullah Abdul Samat, Wan Nor Anasuhah Wan Yusoff, Nur Wardah Norman, Mahendra Rao Somalu*
Institut Sel Fuel,
Universiti Kebangsaan Malaysia,
43600 UKM Bangi, Selangor,
Malaysia.

Nafisah Osman
Fakulti Sains Gunaan,
Universiti Teknologi MARA,
02600 Arau, Perlis,
Malaysia.

*Penulis koresponden;
email: mahen@ukm.edu.my

Received date: 9th April 2018
Accepted date: 13th September 2018
Online First date: 1st October 2018
Published date: 30th November 2018