

Elektrolit Dwi Lapisan bagi Sel Fuel Oksida Pepejal Bersuhu Sederhana-Rendah: Ulaskan Kajian

(Bilayered Electrolyte for Intermediate-Low Temperature Solid Oxide Fuel Cell: A Review)

Nurul Akidah Baharuddin^a, Andanastuti Muchtar^{a,b*}

^aFuel Cell Institute

^bCentre for Engineering Materials and Smart Manufacturing (MERCUS), Faculty of Engineering & Built Environment,
Universiti Kebangsaan Malaysia, Malaysia

Dedikarni Panuh^c

^cDepartment of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Islam Riau, Indonesia

ABSTRACT

Fuel cell is an energy converter device that generates electricity through electrochemical reaction between hydrogen and oxygen. An example of fuel cell is the solid oxide fuel cell (SOFC) which uses a ceramics based solid electrolyte. Due to the use of ceramics, SOFC normally operates at high temperatures up to 1000°C. This high operating temperature makes SOFC known for its efficient energy conversion capability and excellent fuel flexibility. However, despite the advantages, the extreme temperatures limit the uses of SOFC. High operation temperature leads to long term operational issues in durability and cell degradation. Yttria stabilized zirconia, YSZ is a commonly used material for electrolyte in high temperature SOFCs. However, YSZ electrolyte is unable to perform well when the operating temperature is reduced to intermediate-low zones below 800°C. Thus, development of new materials for SOFC components is needed whereby the production of electrolyte materials becomes one of the main scopes for research in intermediate-low temperature SOFCs. Apart from the synthesis of new materials, another approach in increasing the ionic conductivity of intermediate-low temperature SOFC is through the fabrication of a bilayered electrolyte. As such, this review article focuses on the potential of bilayered electrolyte for intermediate-low temperature SOFCs.

Keywords: Fuel cell; solid oxide fuel cell; electrolyte; bilayered

ABSTRAK

Sel fuel merupakan peranti penukar tenaga yang menghasilkan tenaga elektrik daripada tindak balas elektrokimia antara hidrogen dengan oksigen. Sel fuel oksida pepejal (SFOP) pula merupakan salah satu jenis sel fuel yang menggunakan pepejal elektrolit berasaskan bahan seramik. Berikutan penggunaan seramik, SFOP kebiasaannya beroperasi pada suhu tinggi mencecah 1000°C. Suhu operasi yang tinggi menjadikan SFOP dikenali sebagai sel fuel yang mempunyai kebolehan menukar tenaga yang efisien di samping mempunyai kefleksibelan fuel yang baik. Namun, di sebalik kelebihan tersebut, pengaplikasian SFOP dikekang oleh suhu operasi yang terlampau tinggi. Selain itu, suhu yang tinggi turut menyumbang kepada masalah ketahanan dan degradasi sel dalam tempoh operasi yang panjang. Elektrolit daripada bahan zirkonia terstabil yttria (yttria stabilized zirconia, YSZ) dikenal pasti sebagai bahan elektrolit lazim bagi SFOP bersuhu tinggi. Akan tetapi, elektrolit YSZ tidak dapat berfungsi dengan baik apabila suhu operasi SFOP diturunkan ke zon sederhana-rendah iaitu di bawah suhu 800°C. Penyelidikan berkaitan pembangunan bahan baru bagi komponen-komponen SFOP adalah amat diperlukan; dan penghasilan bahan baharu bagi elektrolit merupakan salah satu cabang utama kajian penyelidikan berkaitan SFOP bersuhu sederhana-rendah. Selain penghasilan bahan baru, terdapat pendekatan lain dalam meningkatkan kekonduksian ionik SFOP bersuhu sederhana-rendah iaitu melalui penghasilan elektrolit dwi lapisan. Oleh itu, ulasan kajian ini akan menumpukan perbincangan kepada potensi elektrolit dwi lapisan bagi SFOP bersuhu sederhana-rendah.

Kata kunci: Sel fuel; sel fuel oksida pepejal; elektrolit; dwi lapisan

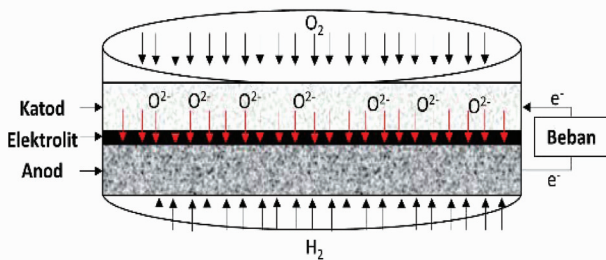
PENGENALAN

Sel fuel merupakan peranti penukar tenaga yang menghasilkan tenaga elektrik daripada tindak balas elektrokimia di antara fuel (hidrogen) dengan oksigen (Abdalla et al. 2018). Sehingga kini, terdapat pelbagai jenis sel fuel yang dihasilkan

dan tiap salah satunya dibezakan melalui jenis elektrolit yang digunakan (Baharuddin et al. 2017). Sel fuel oksida pepejal (SFOP) adalah sejenis sel fuel yang menggunakan elektrolit dalam bentuk pepejal berasaskan bahan seramik (Anwar et al. 2016; Kharton et al. 2004). SFOP dikenali sebagai sel fuel yang mempunyai kecekapan penukar tenaga yang cemerlang

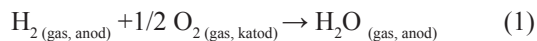
di samping mempunyai kefleksibelan fuel yang baik (boleh menggunakan hidrogen dan hidrokarbon) (Rahman et al. 2010).

Tidak seperti sel fuel membran penukar proton yang bergantung sepenuhnya kepada hidrogen tulen sebagai fuel, penggunaan hidrokarbon dalam SFOP meminimumkan penghasilan CO berikutan pengaplikasian kaedah pembentukan semula tenaga dalaman yang mengitar semula CO bagi membekalkan H^+ pada anod sel (Ahmed & Föger 2017; Nahar et al. 2017). Kemampuan untuk mengitar semula CO ini menjadikan SFOP unik dalam kelasnya yang tersendiri. Bahagian atau komponen asas yang membentuk SFOP adalah sama seperti sel fuel yang lain. SFOP mengandungi tiga komponen utama iaitu anod, katod dan elektrolit (Irshad et al. 2016; Mahmud et al. 2017) seperti ditunjukkan dalam Rajah 1. Komponen elektrolit pepejal berasaskan bahan seramik memainkan dua peranan utama; pertama sebagai lapisan pemisah yang mengasingkan fuel di anod dengan oksigen di bahagian katod dan kedua, sebagai lapisan pengkonduksi ion oksida (O^{2-}) bagi membenarkan O^{2-} bertindak balas dengan proton, H^+ di bahagian anod (Biswas & Sadanala 2013; Faro et al. 2009).

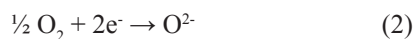


RAJAH 1. Prinsip kerja asas SFOP

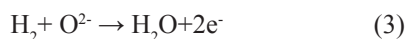
Ion O^{2-} terhasil melalui tindak balas penurunan oksigen yang mengambil tempat di bahagian katod (Baharuddin et al. 2013; Sugiura et al. 2016). Semasa tindak balas antara ion O^{2-} dengan H^+ berlaku, elektron dihasilkan dan dialirkan ke litar luar menuju ke katod, dan menyebabkan kitaran penurunan oksigen dapat berlaku secara berterusan (Huang & Goodenough 2009; Liu et al. 2011). Tindak balas keseluruhan yang berlaku dalam SFOP dapat dilihat dalam Persamaan 1 berikut:



Jika melihat kepada komponen secara berasingan, tindak balas separa yang berlaku di bahagian katod adalah seperti dalam Persamaan 2 berikut:



Manakala, tindak balas separa yang berlaku pada komponen anod pula adalah seperti dalam Persamaan 3:



SFOP BERSUHU RENDAH

Penurunan prestasi bagi operasi dalam jangka masa panjang serta suhu operasi SFOP yang tinggi sehingga mencecah 1000°C menjadi penghalang utama yang menghalang teknologi SFOP daripada dikomersialkan secara meluas dalam pelbagai cabang aplikasi (Steele & Heinzel 2001; Yamamoto 2000). Pengurangan suhu operasi sehingga suhu 400°C akan membolehkan SFOP digunakan secara meluas dalam menjana tenaga di kawasan kediaman dan peranti mudah alih (Dziurdzia et al. 2015; Stribouli & Traversa 2002). Bahan elektrolit lazim yang digunakan dalam SFOP bersuhu tinggi adalah seramik zirkonia terstabil yttria (*yttria-stabilized zirconia*, YSZ) (Buccheri et al. 2011; Ma et al. 2007). Selain YSZ, lantanum strontium manganit (*lanthanum strontium manganite*, LSM) pula dijadikan bahan utama dalam membentuk komponen katod SFOP bersuhu tinggi (Conceicao et al. 2009; Marinšek 2009).

Pemilihan bahan-bahan yang berprestasi cemerlang pada suhu ekstrem ini sebenarnya melibatkan kos bahan dan pemrosesan yang tinggi (Irshad et al. 2016; Ma et al. 2007). Selain itu, pada suhu tinggi dan tempoh operasi yang panjang, berlaku perubahan struktur dan tindak balas yang tidak diinginkan di antara komponen. Sebagai contoh, pada persekitaran operasi yang ekstrem, elektrolit seramik YSZ bertindak balas dengan katod LSM, lalu membentuk fasa asing iaitu lantanum zirkonat yang akan menyebabkan penurunan prestasi sel melalui peningkatan nilai rintangan (Labrincha et al. 1993; Van Roosmalen & Cordfunke 1992). Justeru, penurunan suhu operasi SFOP dilihat mampu mengatasi isu seperti ini.

Namun, penurunan suhu operasi kepada zon operasi yang lebih rendah (400°C hingga 800°C) menyebabkan prestasi elektrolit seramik YSZ sedia ada merudum disebabkan oleh peningkatan rintangan (Anwar et al. 2017). Oleh itu, kajian pembangunan bahan baharu dengan proses pembuatan yang sesuai diperlukan untuk memperbaiki sifat bahan supaya sesuai beroperasi pada suhu sederhana-rendah (Raharjo et al. 2012). Penurunan suhu operasi SFOP juga membolehkan bahan dengan kos lebih rendah digunakan dalam pembuatan komponen sel SFOP. Memandangkan kekonduksian ionik komponen elektrolit memainkan peranan utama dalam menentukan prestasi SFOP bersuhu sederhana-rendah yang dihasilkan, adalah menjadi suatu keperluan kepada penyelidik untuk menambah baik komponen elektrolit terlebih dahulu.

KOMPONEN ELEKTROLIT SFOP BERSUHU RENDAH

Elektrolit dalam SFOP haruslah memiliki kekonduksian ionik yang tinggi, bertindak menghalang elektron mengalir melaluinya dan berperanan menghindari lintar pintas antara dua elektrod (anod dan katod) (Kharton et al. 2004; Singh et al. 2017). Selain itu, elektrolit juga harus stabil pada persekitaran tindak balas penurunan dan pengoksidaan. Pengkonduksi ionik yang baik seperti seramik YSZ memberikan kekonduksian yang munasabah pada suhu

melebihi 800°C dan stabil dalam persekitaran SFOP bersuhu tinggi (Barnett 1990). Pada suhu operasi 1000°C, elektrolit seramik YSZ akan memberikan kekonduksian maksimum dan akan menghasilkan kekosongan oksigen dengan tiga ion O^{2-} menggantikan empat ion O_2 .

Kekosongan tapak oksigen ini akan menyebabkan berlakunya peningkatan kekonduksian ionik di elektrolit (Tian et al. 2011). Namun, usaha menurunkan suhu operasi SFOP membawa kepada penurunan prestasi elektrolit seramik YSZ. Elektrolit YSZ menunjukkan kekonduksian yang agak rendah pada suhu operasi sederhana-rendah jika dibandingkan dengan prestasi yang ditunjukkannya pada suhu 1000°C (Winiewicz & Cooper 2005). Pada peringkat permulaan kajian SFOP bersuhu sederhana, sebahagian penyelidik masih menggunakan bahan seramik YSZ sebagai elektrolit dengan mengambil pendekatan mengurangkan ketebalan elektrolit sehingga 100 μm untuk mendapatkan kekonduksian ionik yang tinggi.

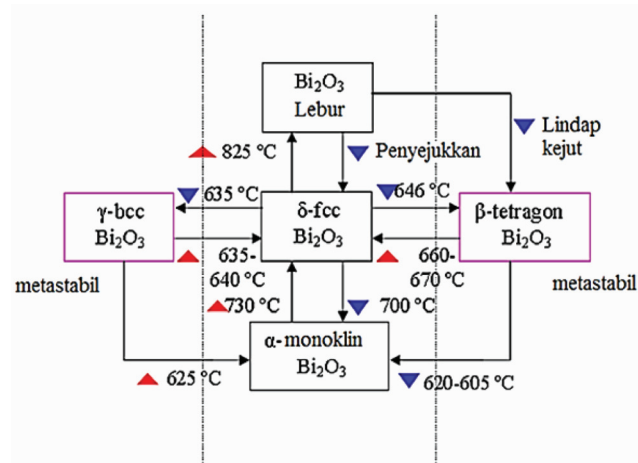
Walau dengan pendekatan tersebut, elektrolit seramik YSZ menunjukkan kemerosotan prestasi yang terlalu kritikal pada suhu di bawah 600°C (Ma et al. 2014). Penurunan ketebalan elektrolit YSZ sehingga mencapai 1 μm didapati menunjukkan potensi yang lebih baik dalam operasi sederhana-rendah berikutan nilai rintangan yang rendah direkodkan (Yamamoto 2000). Akan tetapi elektrolit filem nipis seramik YSZ yang digunakan dalam SFOP bersuhu sederhana-rendah kurang menarik minat para penyelidik kerana melibatkan proses pembuatan filem nipis yang lebih rumit. Selain daripada usaha menurunkan ketebalan elektrolit SFOP, beberapa bahan baru dikaji agar dapat digunakan serta merta dalam SFOP bersuhu sederhana-rendah tanpa perlu meminimumkan ketebalan elektrolit.

Di antara perkara yang dinilai dalam menentukan potensi bahan-bahan baru bagi elektrolit ini adalah dengan melihat kepada nilai keupayaan litar terbuka (*open circuit potential*, OCP) yang dihasilkan. Bahan-bahan baharu yang dikaji antaranya adalah seperti seria terdop samarium (*samarium doped ceria*, SDC), seria terdop gadolinium (*gadolinium doped ceria*, GDC), barium oksida serta ($BaCeO_3$) dan bismut oksida (Bi_2O_3) (Aspiala et al. 2014; Joh et al. 2016; Leng et al. 2004; Liu et al. 2012; Ranran et al. 2006). Bahan seramik berasaskan seria seperti SDC dan GDC merupakan bahan yang memberikan kekonduksian dan domain elektrolitik yang tinggi. SDC dan GDC merupakan contoh bahan elektrolit yang boleh beroperasi pada suhu sederhana-rendah kerana memiliki kekonduksian ionik yang tinggi pada suhu rendah (Leng et al. 2004; Liu et al. 2012). Pada suhu 500°C hingga 800°C, seria tulen memiliki kekonduksian ion yang tinggi dan atom-atom oksigen tersedia untuk bergerak yang akan menyebabkan berlakunya kekonduksian ionik.

Kehadiran bahan dop seperti samarium dan gadolinium ke dalam seria akan meningkatkan jumlah kekosongan oksigen sebagai penjana kekonduksian ionik tanpa penambahan cas elektron. Walau bagaimanapun, pada tekanan rendah separa oksigen, elektrolit berasaskan seramik SDC dan GDC akan mengalami proses pencampuran kekonduksian ionik dengan elektron. Perkara ini akan mengakibatkan penurunan elektron

Ce^{4+} kepada Ce^{3+} . Pencampuran ini akan menyebabkan berlakunya lintar pintas yang membawa kepada penurunan prestasi sel (Zhang et al. 2011).

Bagi elektrolit berasaskan bahan barium serat ($BaCeO_3$) pula, ia akan memiliki sifat campuran pengalir ion oksigen dan proton pada julat suhu 600°C hingga 1000°C dan menunjukkan sifat kekonduksian jenis -P dalam tekanan sekitar separa oksigen (Paria & Maiti 1984). Campuran kekonduksian ini menyebabkan OCP sel menjadi rendah. Namun begitu, penyelidikan terhadap elektrolit $BaCeO_3$ kurang mendapat perhatian kerana nilai kekonduksian ioniknya didapati masih rendah berbanding dengan bahan-bahan lain. Bismut oksida (Bi_2O_3) pula menunjukkan polimorfisme dan mempunyai sifat fasa-fasa α , β , γ , δ yang dikaji secara sistematik (Harwig & Weenk 1978; C. Huang et al. 2006; Norberg et al. 2011). Data struktur untuk semua fasa Bi_2O_3 diringkaskan seperti dalam Rajah 2.



RAJAH 2. Peralihan fasa oksida bismut. Medernach & Snyder (1978)

Pada suhu tinggi di atas 825°C, Bi_2O_3 mengalami penguraian dan pada suhu di antara 635°C hingga 825°C, Bi_2O_3 membentuk struktur kiub fluorit berbentuk fasa δ - Bi_2O_3 dan memiliki sifat kekonduksian ion yang tinggi. Penurunan suhu sehingga 620°C menyebabkan berlakunya perubahan fasa kepada α -monoklinik. Pendinginan sehingga suhu 646°C dengan lindap kejut akan mengubah fasa Bi_2O_3 menjadi fasa metastabil β -tetragon. Penurunan sehingga suhu 635°C tanpa lindap kejut pula menghasilkan fasa metastabil dengan kekisi kubus berpusatkan jasad (*body centered cubic*, BCC) atau disimbolkan dengan γ .

Kekonduksian ionik fasa α , β , γ , δ secara sistematik telah dikaji dan diukur oleh (Harwig & Weenk 1978). Menurut kajian mereka, δ - Bi_2O_3 mempamerkan kekonduksian yang tinggi seperti ditunjukkan dalam Rajah 3. Peningkatan suhu perlakuan panas daripada 800 K (527°C) hingga 1000 K (727°C) telah meningkatkan nilai log kekonduksian ionik sehingga -4 Scm^{-1} dan peningkatan suhu sehingga 1100 K (827°C) telah meningkatkan nilai log kekonduksian ionik sehingga 1 Scm^{-1} . Proses lindap kejut dan penurunan suhu daripada 920 K (647°C) hingga 860 K (587°C) telah merubah fasa Bi_2O_3 menjadi α dan menurunkan nilai log kekonduksian

ionik sehingga -5 Scm^{-1} . Penurunan suhu secara perlahan daripada 900 K (627°C) hingga 780 K (507°C) telah mengubah fasa $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ menjadi $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dan penurunan sehingga suhu 700 K (427°C) telah mengubah fasa Bi_2O_3 menjadi $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Sehubungan itu, nilai log kekonduksian ionik turun daripada 1 Scm^{-1} kepada -3.5 Scm^{-1} dan kemudiannya menurun sehingga -5 Scm^{-1} (Shuk et al. 1996).

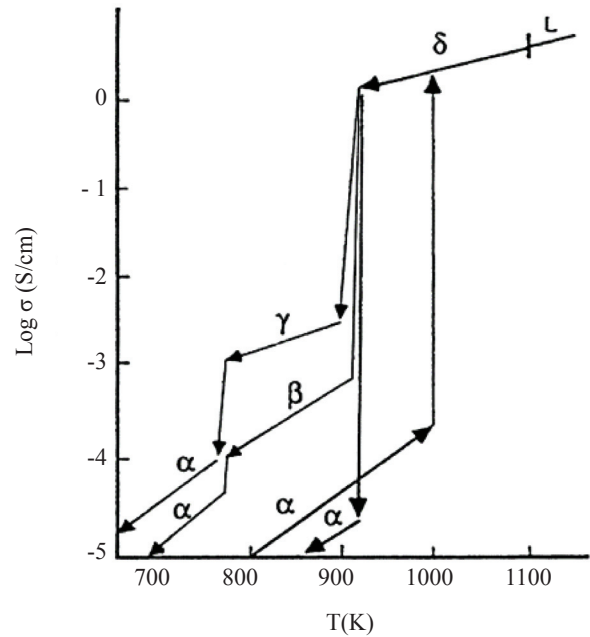
Pengurangan suhu dengan lebih perlahan daripada 900 K (627°C) hingga 780 K (507°C) telah mengubah fasa $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ menjadi $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dan penurunan sehingga suhu 700 K (427°C) telah mengubah fasa Bi_2O_3 menjadi $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Selari dengan itu, nilai log kekonduksian ionik turun daripada 1 Scm^{-1} kepada -4 Scm^{-1} , kemudiannya turun pula sehingga sekitar -5 Scm^{-1} . $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tulen mempamerkan kekonduksian yang tinggi disebabkan oleh strukturnya yang boleh menampung gangguan atom pada tahap tinggi. Bagaimanapun, fasa $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ berubah dengan mendadak pada suhu di bawah 730°C. Oleh itu, penggunaan $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sangat terhad pada julat suhu yang kecil iaitu pada suhu 730°C hingga 824°C (Shuk et al. 1996).

Pada suhu tinggi, fasa Bi_2O_3 perlu distabilkan supaya dapat digunakan sebagai elektrolit SFOP bersuhu sederhana-rendah. Bi_2O_3 telah distabilkan dengan bahan lain seperti yttrium (Y), eribium (Er) dan serium (Ce) menjadi komposit bagi membentuk struktur kiub fluorit bagi meningkatkan kekonduksian ionik Bi_2O_3 . Beberapa kajian telah dilakukan untuk menstabilkan fasa $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pada suhu rendah dengan pertambahan lantanid ($(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$) (Iwahara et al. 1981). Walau bagaimanapun, disebabkan jejari yang tidak sesuai antara hos dan kation pengedop, penstabilan struktur telah menyebabkan penurunan kekonduksian ionik. Hubungan antara saiz jejari ion dengan kepekatan minimum, $X_{\min}$ bahan dop lantanid, Ln^{3+} yang terdiri daripada Yb^{3+} , Er^{3+} , Y^{3+} , Dy^{3+} dan Gd^{3+} dalam menstabilkan struktur fasa ditunjukkan dalam Rajah 4 berikut.

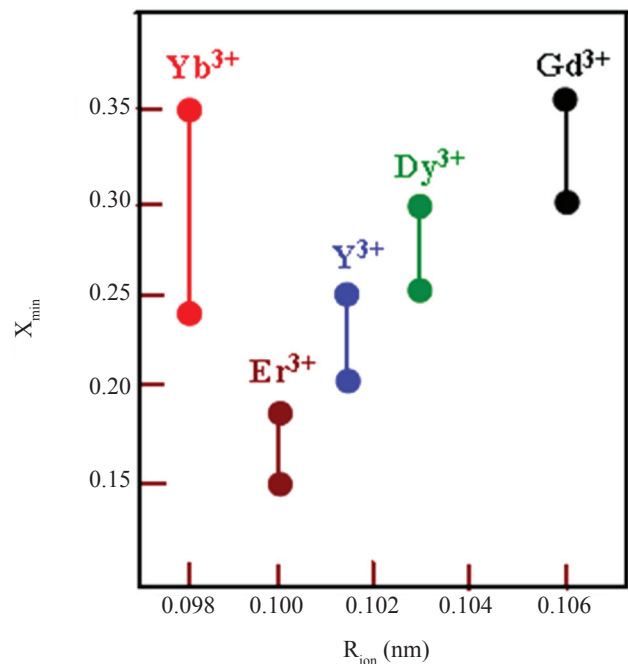
Pencampuran Bi_2O_3 dengan Gd^{3+} bagi tujuan penstabilan Bi_2O_3 dengan jejari ion 0.106 nm telah menghasilkan julat $X_{\min}$ di antara 0.30 hingga 0.35. Seterusnya, penstabilan Bi_2O_3 dengan Dy^{3+} pada jejari ion 0.103 nm membentuk julat $X_{\min}$ dari 0.25 hingga 0.30. Penstabilan struktur Bi_2O_3 dengan pengedopan Y^{3+} ($R_{\text{ion}} = 0.101 \text{ nm}$) dapat dilakukan pada julat kepekatan minimum, $X_{\min}$ di antara 0.20 hingga 0.25. Pengedopan Er^{3+} ($R_{\text{ion}} = 0.100 \text{ nm}$) pula memberikan nilai $X_{\min}$ di antara 0.15 hingga 0.18.

Bahan dop dengan nilai R_{ion} terendah iaitu 0.098 nm dimiliki oleh Yb^{3+} yang mempunyai nilai $X_{\min}$ dalam julat 0.24 hingga 0.35 (Iwahara et al. 1981; Verkerk & Burggraaf 1981). Dalam menentukan sama ada R_{ion} atau $X_{\min}$ mempunyai kesan yang lebih signifikan pada kekonduksian elektrik $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$, Verkerk dan Burggraaf (1981) telah menjalankan penyelidikan yang lebih lanjut. Keputusan kepada penyelidikan ini dapat dilihat dalam Rajah 5.

Keputusan yang diperoleh berikut membuktikan bahawa peranan kepekatan bahan dop minimum adalah lebih penting dalam menstabilkan fasa kiub Bi_2O_3 berbanding faktor $R_{\min}$ dalam mencapai kekonduksian maksimum. Selain itu, untuk kesemua bahan dop lantanid yang dikaji, kekonduksian



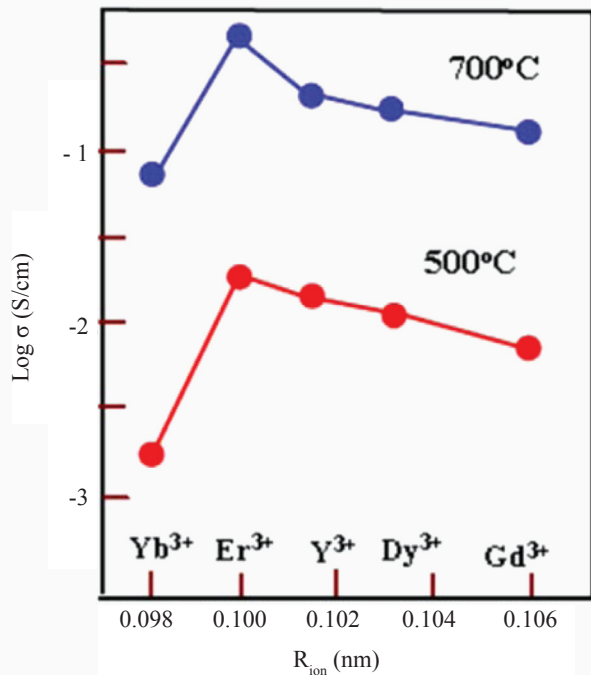
RAJAH 3. Kekonduksian Bi_2O_3 pada suhu berlainan. Shuk et al. (1996)



RAJAH 4. Julat kepekatan minimum, $X_{\min}$ bahan dop yang diperlukan untuk menstabilkan fasa kiub fluorit dalam struktur $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ melawan nilai jejari ion (R_{ion}) lantanid Verkerk & Burggraaf (1981)

tertinggi telah diperoleh bagi Bi_2O_3 dengan bahan dop Er dan Y, dengan Er dilihat menyumbang kepada kekonduksian yang lebih berbanding Y. Walau bagaimanapun, nilai kekonduksian sahaja tidak mencukupi untuk membolehkan Er dipilih sebagai bahan dop

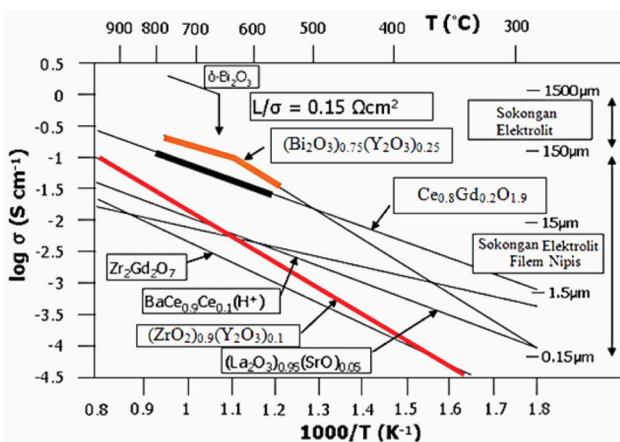
elektrolit SFOP. Faktor kestabilan bahan telah mendorong bahan dop Y atau Y^{3+} dipilih sebagai bahan dop atau komposit elektrolit SFOP (Verkerk & Burggraaf 1981).



RAJAH 5. Kekonduksian elektrik bagi $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ pada kepekatan minimum, $X_{\min}$ melawan jejari ion Ln^{3+} Verkerk dan Burggraaf (1981)

ELEKTROLIT DWI LAPISAN

Seperti yang dinyatakan sebelum ini, elektrolit dalam SFOP memiliki beberapa fungsi penting antaranya sebagai pemisah di antara anod dengan katod untuk menghalang pembakaran hidrogen secara langsung dan juga bertindak sebagai laluan untuk ion oksida berpindah dari katod ke anod. Oleh itu, elektrolit haruslah memiliki sifat-sifat seperti kedap gas, kekonduksian elektron yang rendah, kekonduksian ionik yang tinggi dan stabil dalam persekitaran tindak balas penurunan dan pengoksidaan. Perbandingan bagi kekonduksian elektrolit berasaskan bismut oksida terdop dengan elektrolit jenis lain dapat dilihat dalam Rajah 6.



RAJAH 6. Perbandingan kekonduksian ion oksida berasaskan bismut berbanding dengan bahan lain pada pelbagai suhu operasi. Steele (1996)

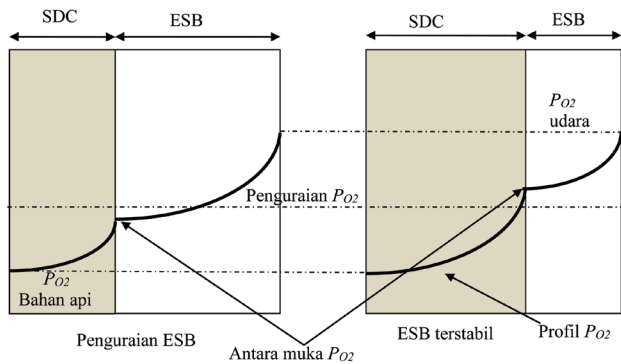
Berdasarkan rajah tersebut, kehadiran bahan dop Y atau dipanggil yttria dilihat memberi kesan positif pada kekonduksian ionik bahan beraskan Bi_2O_3 . Sifat elektrik dan terma fasa δ terstabil yttria pernah dikaji oleh penyelidik terdahulu (Changzhen et al. 1984; Watanabe & Kikuchi 1986). Fasa δ dijumpai pada sampel yang mengandungi 25 mol% Y_2O_3 dan 75 mol% Bi_2O_3 yang merupakan fasa terstabil pada suhu di bawah 400°C . Hal ini berbeza dengan hasil yang dilaporkan oleh Watanabe dan Kikuchi (1986), iaitu pada suhu di bawah 400°C , tidak berlaku keseimbangan Bi_2O_3 dan perubahan fasa tetragon menjadi kiub fluorit hanya berlaku pada suhu 720°C .

Komposisi 25 mol% Y_2O_3 dan 75 mol% Bi_2O_3 telah banyak diguna pakai dalam pembuatan elektrolit SSOP sebagai oksida pengalir ion. Pada komposisi kandungan Y_2O_3 terendah, penjelmaan fasa baru tidak berlaku dan mempunyai kandungan kekonduksian tertinggi pada julat suhu yang luas. Walau bagaimanapun, pengoptimuman kandungan komposisi yttria terstabil bismut (YSB) sahaja tidak mencukupi untuk menurunkan rintangan sel. Pembentukan lapisan YSB di atas permukaan elektrolit sedia ada atau dipanggil elektrolit dwi lapisan dilihat berpotensi tinggi dalam mengurangkan rintangan ionik pada komponen elektrolit.

Kebiasaannya, komponen elektrolit bagi SFOP bersuhu sederhana-rendah diperbuat daripada bahan seria terdop seperti SDC kerana mempunyai kekonduksian ion yang tinggi dan mudah untuk disediakan. Namun, seria diketahui memiliki sifat kekonduksian elektron seiring dengan penurunan suhu operasi menyebabkan berlakunya penurunan OCP. Bagi mengatasi masalah pencampuran antara kekonduksian elektron dan kekonduksian ionik di elektrolit pada suhu operasi sederhana-rendah, satu lapisan filem nipis boleh disalut pada permukaan elektrolit sedia ada untuk membentuk elektrolit dwi lapisan (Virkar 1991).

Salutan elektrolit YSZ dengan ketebalan sekitar $2\text{ }\mu\text{m}$ di permukaan elektrolit sedia ada (elektrolit seria) akan meningkatkan OCP daripada 65% sehingga 80% (Virkar 1991). Salutan seria terdop yttria (*yttria doped ceria*, YDC) dengan ketebalan $1\text{ }\mu\text{m}$ di atas permukaan elektrolit SDC pula menunjukkan peningkatan OCP sehingga 80% (Park & Wachsman 2006). Selain itu, fungsi elektrolit dwi lapisan juga adalah untuk menghalang elektrolit berasaskan seria daripada mengalami penurunan dalam tekanan separa oksigen dan mengelakkan elektrolit berasaskan bismut daripada terurai dalam persekitaran yang sama (Wachsman et al. 1997).

Kaedah dwi lapisan ini juga boleh digunakan pada kedua-dua permukaan elektrolit iaitu di antara permukaan anod-elektrolit dan katod-elektrolit. Kajian terdahulu menunjukkan kaedah dwi lapisan telah meningkatkan kekonduksian bismut terstabil erbia (erbium stabilized bismuth, ESB) dan SDC. Penyalutan ESB dilakukan pada permukaan elektrod yang mengalami proses pengoksidaan (anod) dan SDC disalut di permukaan elektrod yang mengalami tindak balas penurunan oksigen (katod). Struktur elektrolit SDC menghalang lapisan elektrolit ESB daripada terurai pada tekanan separa oksigen yang rendah seperti ditunjukkan dalam Rajah 7.



RAJAH 7. Konsep elektrolit dwi lapisan ESB/SDC menunjukkan kesan ketebalan lapisan elektrolit dwi lapisan terhadap tekanan separa oksigen antara muka. Wachsmann et al. (1992)

SDC bertindak sebagai elektrolit pada permukaan elektrod yang berlaku percampuran ion dan elektron pada tekanan separa oksigen setempat. Pemindahan sejumlah ion pada dwi lapisan elektrolit ESB/SDC menjadi lebih banyak berbanding pada elektrolit SDC sahaja kerana dwi lapisan ESB/SDC akan menghalang fluks elektron daripada melintasi elektrolit dan hanya memberi laluan kepada ion-ion oksida, O^{2-} sahaja. Peranan sebagai penghalang fluks elektron menyebabkan ketebalan dwi lapisan menjadi parameter utama yang menarik untuk diselidiki.

Analisis berkaitan keupayaan dan potensi elektrolit dwi lapisan untuk YSB/SDC telah diselidiki oleh (Huang et al. 2008; Panuh et al. 2014; Virkar 1991; Zhang et al. 2011). Nilai tekanan separa oksigen bagi dua elektrolit ditentukan oleh nisbah ketebalan elektrolit, kekonduksian ionik dan kekonduksian elektron daripada kedua-dua elektrolit. Ketebalan YSB di bawah $2\text{ }\mu\text{m}$ didapati telah melindungi elektrolit secara pukal dan nisbah ketebalan CeO_3/YSB adalah besar. Jika tekanan separa oksigen pada antara muka terlalu dekat dengan bahan api (fuel) dan filem YSB sangat tumpat, ianya akan menyebabkan berlakunya penurunan seria. Penggunaan lapisan nipis seria (di bawah $10\text{ }\mu\text{m}$) dengan lapisan nipis YSB di bawah $6\text{ }\mu\text{m}$ akan memberikan pengurangan rintangan yang rendah dan mengelakkan penurunan seria daripada berlaku. Elektrolit nipis YSB mencegah seria daripada mengalami penurunan dan menyekat kekonduksian elektron merentasi elektrolit. Dalam pada itu, lapisan elektrolit SDC pula berfungsi sebagai penyokong YSB agar struktur elektrolit menjadi stabil dan kukuh (Zhang et al. 2011).

KESIMPULAN

Prestasi elektrolit dwi lapisan YSB/SDC dikawal oleh kadar ketebalan elektrolit dwi lapisan SDC dan YSB itu sendiri. Penyelidikan tentang elektrolit dwi lapisan SDC/YSB pada masa kini tidak banyak mendapat perhatian para penyelidik kerana usaha banyak tertumpu pada penghasilan bahan baharu bagi elektrolit SFOP bersuhu sederhana-rendah. Justeru, kajian penyelidikan berkaitan potensi elektrolit dwi lapisan YSB/SDC

perlu dilakukan dengan lebih terperinci untuk menentukan keberkesanan pendekatan ini.

PENGHARGAAN

Penulis merakamkan setinggi-tinggi penghargaan kepada Universiti Kebangsaan Malaysia di atas tajaan projek ini melalui Geran Universiti Penyelidikan GUP-2016-045.

RUJUKAN

- Abdalla, A.M., Hossain, S., Azad, A.T. & Petra, P. M.I. 2018. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82: 353-368.
- Ahmed, K. & Föger, K. 2017. Analysis of equilibrium and kinetic models of internal reforming on solid oxide fuel cell anodes: Effect on voltage, current and temperature distribution. *Journal of Power Sources* 343: 83-93.
- Anwar, M.A.M. A.S., Abdalla, A.M., Somalu, M.R. & Muchtar, A. 2017. Effect of sintering temperature on the microstructure and ionic. *Processing and Application of Ceramics* 11(1): 67-74.
- Anwar, M., Muchtar, A. & Somalu, M.R. 2016. Effects of Various Co-Dopants and Carbonates on the Properties of Doped Ceria-Based Electrolytes: A Brief Review Electrolytes for SOFCs. *International Journal of Applied Engineering Research* 11(19): 9921-9928.
- Aspijala, M., Sukhomlinov, D. & Taskinen, P. 2014. Standard thermodynamic properties of Bi_2O_3 by a solid-oxide electrolyte EMF technique. *Journal of Chemical Thermodynamics* 75(1): 8-12.
- Baharuddin, N.A., Muchtar, A. & Somalu, M.R. 2017. Short review on cobalt-free cathodes for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 42: 9149-9155.
- Baharuddin, N.A., Muchtar, A., Sulong, A.B. & Abdullah, H. 2013. Fabrication methods for planar solid oxide fuel cells: A review. *Advanced Materials Research* 662: 396-401.
- Barnett, S.A. 1990. A new solid oxide fuel cell design based on thin film electrolytes. *Energy* 15(1): 1-9.
- Biswas, M. & Sadanala, K. 2013. Electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs). *Powder Metallurgy & Mining* 2(7): 26-55.
- Buccheri, M.A., Singh, A. & Hill, J.M. 2011. Anode-versus electrolyte-supported Ni-YSZ/YSZ/Pt SOFCs: Effect of cell design on OCV, performance and carbon formation for the direct utilization of dry methane. *Journal of Power Sources* 196(3): 968-976.
- Changzhen, W., Xiuguang, X.U. & Baozhen, L.I. 1984. Ionic and electronic conduction of oxygen ion conductors in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ system. *Solid State Ionics* 13(3): 135-140.
- Conceicao, L.d., Silva, C.R.B., Ribeiro, N.F.P. & Souza, M. M. V. M. 2009. Influence of the synthesis method on

- the porosity, microstructure and electrical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ cathode materials. *Materials Characterization* 60(12): 1417-1423.
- Dziurdzia, B., Magonski, Z. & Jankowski, H. 2015. Commercialisation of solid oxide fuel cells - opportunities and forecasts. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 104: 1-12.
- Faro, M.L., Rosa, D.L., Antonucci, V. & Arico, A.S. 2009. Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes. *Journal of the Indian Institute of Science* 89(4): 363-380.
- Harwig, H.A. & Weenk, J.W. 1978. Phase Relations in Bismuthsesquioxide. *Journal of Inorganic and General Chemistry* 444(1): 167-177.
- Huang, C., Wen, T. & Fung, K. 2006. Orientation-controlled phase transformation of Bi_2O_3 during oxidation of electrodeposited Bi film. *Materials Research Bulletin* 41: 110-118.
- Huang, K. & Goodenough, J.B. 2009. *Solid oxide fuel cell technology Principles, performance and operations*. Woodhead Publishing.
- Huang, S., Zhou, G. & Xie, Y. 2008. Electrochemical performances of $\text{Ag}-(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ composite cathodes. *Journal of Alloys and Compounds* 464: 322-326.
- Irshad, M., Siraj, K., Raza, R., Ali, A., Tiwari, P., Zhu, B., Rafique, A., Ali, A., Ullah, M.K., & Usman, A. 2016. A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance. *Applied Sciences* 6(3): 75.
- Iwahara, H., Esaka, T. & Sato, T. 1981. Formation of high oxide ion conductive phases in the sintered oxides of the system $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Yb}$). *Journal of Solid State Chemistry* 39: 173-180.
- Joh, D.W., Park, J.H., Kim, D.Y., Yun, B. & Lee, K. T. 2016. High performance zirconia-bismuth oxide nanocomposite electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 320: 267-273.
- Kharton, V.V., Marques, F.M.B. & Atkinson, A. 2004. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review. *Solid State Ionics* 174(1-4): 135-149.
- Labrincha, J.A., Frade, J.R., & Marques, F.M.B. 1993. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formed at ceramic electrode/YSZ contacts. *Journal of Materials Science* 28: 3809-3815.
- Leng, Y.J., Chan, S.H., Jiang, S.P. & Khor, K.A. 2004. Low-temperature SOFC with thin film GDC electrolyte prepared in situ by solid-state reaction. *Solid State Ionics* 170: 9-15.
- Liu, M., Ding, D., Bai, Y., He, T. & Liu, M. 2012. An efficient sofc based on samaria-doped ceria (SDC). *Journal of the electrochemical society* 159(6): 661-665.
- Liu, M., Lynch, M.E., Blinn, K., Alamgir, F.M. & Choi, Y. 2011. Rational SOFC material design: New advances and tools. *Materials Today* 14(11): 534-546.
- Ma, Q., Ma, J., Zhou, S., Yan, R., Gao, J. & Meng, G. 2007. A high-performance ammonia-fueled SOFC based on a YSZ thin-film electrolyte. *Journal of Power Sources* 164(1): 86-89.
- Ma, Y., Singh, M., Wang, X., Yang, F., Huang, Q. & Zhu, B. 2014. Study on GDC-KZnAl composite electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 39(30): 17460-17465.
- Mahmud, L.S., Muchtar, A. & Somalu, M.R. 2017. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72: 105-116.
- Marinšek, M. 2009. Electrical conductivity of sintered lsm ceramics. *Materiali In Tehnologije* 43(2): 79-84.
- Medernach, J.W. & Snyder, R.L. 1978. Powder Diffraction patterns and structures of the bismuth oxides. *Journal of the American Ceramic Society* 61: 494-497.
- Nahar, G., Mote, D. & Dupont, V. 2017. Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 76: 1032-1052.
- Norberg, S.T., Eriksson, S.G. & Hull, S. 2011. Comparison of short-range ion-ion correlations in the α , β and δ phases of Bi_2O_3 . *Solid State Ionics* 192(1): 409-412.
- Panuh, D., Muchtar, A., Muhamad, N., Majlan, E.H. & Daud, W. R. W. 2014. Elektrolit Dwi Lapisan $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.90}$ (SDC)/ $\text{Y}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{1.5}$ (YSB) untuk sel fuel oksida pepejal bersuhu sederhana. *Sains Malaysiana* 43(11): 1769-1774.
- Paria, M.K. & Maiti, H.S. 1984. Electrical conduction in barium cerate doped with M_2O_3 ($\text{M} = \text{La, Nd, Ho}$). *Solid State Ionics* 13: 285-292.
- Park, J. & Wachsmann, E.D. 2006. Stable and high conductivity ceria/bismuth oxide bilayer electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells. *Ionics* 12: 15-20.
- Raharjo, J., Muchtar, A., Daud, W.R.W., Muhamad, N. & Majlan, E.H. 2012. Pencirian fizikal dan terma komposit seramik elektrolit SDC-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$. *Sains Malaysiana* 41(1): 95-102.
- Rahman, H.A., 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.
- Ranran, P., Yan, W., Lizhai, Y. & Zongqiang, M. 2006. Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFCs based on proton conducting Sm-doped BaCeO_3 electrolyte thin film. *Solid State Ionics* 177: 389-393.
- Shuk, P., Wiemhofer, H.D., Guth, U., Gopel, W. & Greenblatt, M. 1996. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 . *Solid State Ionics* 89: 179-196.
- Singh, B., Ghosh, S., Aich, S. & Roy, B. 2017. Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review. *Journal of Power Sources* 339: 103-135.
- Stambouli, a.B. & Traversa, E. 2002. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6(5): 433-455.

- Steele, B.C.H. 1996. Ceramic ion conducting membranes. *Solid State & Materials Science* 1(5): 684-691.
- Steele, B.C.H. & Heinzel, A. 2001. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 414: 345-352.
- Sugiura, S., Shibuta, Y., Shimamura, K., Misawa, M., Shimojo, F. & Yamaguchi, S. 2016. Role of oxygen vacancy in dissociation of oxygen molecule on SOFC cathode: Ab initio molecular dynamics simulation. *Solid State Ionics* 285: 209-214.
- Tian, R., Zhao, F., Chen, F. & Xia, C. 2011. Sintering of Samarium-doped ceria powders prepared by a glycine-nitrate process. *Solid State Ionics* 192(1): 580-583.
- Van Roosmalen, J.A. & Cordfunke, E.H. 1992. Chemical reactivity and interdiffusion of (La,Sr) MnO_3 and (Zr,Y) O_2 , solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials. *Solid State Ionics* 52: 303-312.
- Verkerk, M.J. & Burggraaf, A.J. 1981. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 - Ln_2O_3 system. *Solid State Ionics* 4: 463-467.
- Virkar, A.V. 1991. Theoretical analysis of solid oxide fuel cells with two-layer, composite electrolytes: electrolyte Stability. *Journal of Electrochemical Society* 138(5): 1481-1487.
- Wachsman, E.D., Ball, G.R., Jiang, N. & Stevenson, D.A. 1992. Tructural and defect studies in solid oxide electrolytes. *Solid State Ionics* 52: 213-218.
- Wachsman, E. D., Jiang, N., Lowe, D. M. & Pounds, B.G. 1997. Stable high conductivity ceria/bismuth oxide bilayered electrolytes. *Journal of Electrochemical Society* 144(1): 233-236.
- Watanabe, A. & Kikuchi, T. 1986. Cubic-hexagonal transformation of yttria-stabilized Σ -bismuth sesquioxide, $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ ($x = 0.215 - 0.235$). *Solid State Ionics* 21: 287-291.
- Wincewicz, K.C. & Cooper, J.S. 2005. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources* 140(2): 280-296.
- Yamamoto, O. 2000. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta* 45(15-16): 2423-2435.
- Zhang, L., Li, L., Zhao, F., Chen, F. & Xia, C. 2011. $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}/\text{Y}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{1.5}$ bilayered electrolytes for low-temperature SOFCs with Ag- $\text{Y}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{1.5}$ composite cathodes. *Solid State Ionics* 192(1): 557-560.
- Nurul Akidah Baharuddin
Fuel Cell Institute,
Universiti Kebangsaan Malaysia, UKM Bangi, Malaysia.
- *Andanastuti Muchtar
Fuel Cell Institute,
Centre for Engineering Materials and Smart Manufacturing (MERCU), Faculty of Engineering & Built Environment,
Universiti Kebangsaan Malaysia, UKM Bangi, Malaysia.
- Dedikarni Panuh
Department of Mechanical Engineering,
Faculty of Engineering,
Universitas Islam Riau, Pekanbaru, Riau, Indonesia.
- *Corresponding author;
email: muchtar@ukm.edu.my
- Received date: 9th April 2018
Accepted date: 13th September 2018
Online First date: 1st October 2018
Published date: 30th November 2018