

Pengaruh Agen Kimia Berbeza terhadap Penguraian Terma dan Pembentukan Fasa Bahan $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ yang Disediakan melalui Kaedah Sol-Gel (Influence of Different Chemical Agents on the Thermal Decomposition and Phase Formation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ Material Prepared through Sol-Gel Method)

ABDULLAH ABDUL SAMAT, MAHENDRA RAO SOMALU*, ANDANASTUTI MUCHTAR, HAMIMAH ABD. RAHMAN & NAFISAH OSMAN

ABSTRAK

Sifat penguraian terma dan pembentukan fasa bahan lantanum strontium kobalt oksida, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) yang disediakan melalui kaedah sol-gel berbantu agen kimia berbeza, iaitu agen serakan, agen pempolimeran dan agen permukaan aktif atau surfaktan telah dicirikan secara sistematik masing-masing melalui analisis termogravimetrik (TG) dan pembelauan sinar-X (XRD). Penguraian terma bahan organik dan bahan bukan organik yang tidak diperlukan dalam serbuk pelopor bahan LSC telah lengkap pada suhu kurang daripada 1000 °C bagi serbuk pelopor yang disediakan dengan menggunakan agen serakan dan agen pempolimeran, dan suhu melebihi 1000 °C bagi serbuk pelopor yang disediakan dengan menggunakan surfaktan. Sifat penguraian terma ini dipengaruhi oleh suhu pengeringan serbuk pelopor tersebut dan berat molekul agen kimia. Pembentukan fasa tunggal perovskit LSC telah disahkan dalam serbuk pelopor yang disediakan dengan menggunakan agen serakan, iaitu karbon teraktif dan agen pempolimeran, iaitu etilena glikol selepas serbuk pelopor tersebut dikalsin pada suhu 900 °C. Sebaliknya, fasa tunggal perovskit LSC tidak terbentuk secara lengkap dalam serbuk pelopor yang disediakan dengan menggunakan surfaktan (polietilena glikol, Triton-X-100, Brij-97 dan Tween-80) walaupun selepas serbuk pelopor tersebut telah dikalsin pada suhu yang lebih tinggi iaitu 1100 °C. Kepekatan surfaktan, nisbah molar surfaktan kepada logam kation dan nilai pH larutan bahan pelopor yang tidak sesuai telah menyumbang kepada keputusan tersebut.

Kata kunci: Agen kimia; pembentukan fasa; penguraian terma; sel fuel oksida pepejal; sol-gel

ABSTRACT

The thermal decomposition and phase formation behaviors of lanthanum strontium cobalt oxide, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) material prepared by sol-gel method assisted with different chemical agent namely dispersing agent, polymerizing agent and surface-active agent or surfactant were systematically characterized through thermogravimetric (TG) and X-ray diffraction (XRD) analysis. Thermal decomposition of unwanted organic and inorganic compounds in the precursor powder of LSC material completed at temperature below than 1000 °C for the precursor powder prepared using dispersing and polymerizing agents, and at temperature above than 1000 °C for the precursor powder prepared using surfactant. The thermal decomposition behavior was influenced by the drying temperature of the prepared precursor powder and molecular weight of the chemical agent. Formation of single LSC perovskite phase was confirmed in the precursor powder prepared using dispersant, namely activated carbon and polymerizing agent, namely ethylene glycol after the precursor powder was calcined at 900 °C. Conversely, single LSC perovskite phase did not completely form in the precursor powder prepared using surfactant (polyethylene glycol, Triton-X-100, Brij-97 and Tween-80) even after it was calcined at a higher temperature which is 1100 °C. Unsuitable surfactant concentration, molar ratio of surfactant to metal cation and precursor material solution pH value might contribute to the results.

Keywords: Chemical agent; phase formation; solid oxide fuel cell; sol-gel; thermal decomposition

PENDAHULUAN

Lantanum strontium kobalt oksida, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) merupakan bahan pengalir campuran ionik dan elektronik dengan struktur perovskit oksida ABO_3 dengan tapak A diwakili oleh La dan Sr (kation unsur nadir bumi) dan

tapak B diwakili oleh Co (unsur logam peralihan). Oksigen pula diwakili oleh simbol O dan nilai tak stoikiometri oksigen diwakili oleh simbol δ . Sifat kekonduksian elektrik dan elektrokimia yang baik yang dimiliki oleh LSC membolehkannya seringkali digunakan sebagai

bahan bagi komponen katod dalam aplikasi sel fuel oksida pepejal (Egger et al. 2012; Garbayo et al. 2014; Tao et al. 2008; Wang et al. 2015; Wu et al. 2017). Namun begitu, sifat serbuk seperti ketulenan dan mikrostruktur mempengaruhi prestasi bahan LSC ini. Sifat serbuk pula dipengaruhi oleh kaedah penghasilan serbuk.

Kaedah tindak balas keadaan pepejal (SSR) dan kaedah kimia basah (WCM) merupakan dua kaedah yang lazim digunakan untuk menghasilkan serbuk perovskite oksida. Kaedah SSR adalah lebih ringkas dan mudah berbanding WCM. Namun begitu, suhu kalsin (T_c) yang tinggi yang lazimnya melebihi 1000 °C dan proses pengisaran yang berulang-ulang dalam tempoh yang lama untuk menghasilkan serbuk berfasa tunggal perovskit oksida adalah kelemahan utama kaedah SSR ini. Serbuk yang terhasil pula mempunyai ketulenan yang rendah dan sifat mikrostruktur yang tidak homogen (Shao et al. 2012; Vahid Mohammadi & Cheng 2015). Disebabkan oleh kelemahan-kelemahan tersebut, WCM seperti kaedah sol-gel seringkali mendapat perhatian untuk digunakan dalam penghasilan serbuk perovskit oksida kerana kemampuan kaedah ini untuk menghasilkan serbuk dengan ketulenan dan kehomogenan mikrostruktur yang lebih tinggi pada T_c yang jauh lebih rendah berbanding kaedah SSR (Ismail et al. 2020; Wang et al. 2015; Zeng & Huang 2017). Dalam kaedah sol-gel, sifat serbuk yang terhasil dipengaruhi oleh agen kimia yang digunakan. Antara agen kimia yang telah digunakan dalam kaedah sol-gel ialah agen serakan seperti karbon teraktif (AC) (Ismail et al. 2016), agen pempolimeran seperti etilena glikol (EG) (Huizar-Félix et al. 2012; Mazlan et al. 2016) dan surfaktan seperti polietilena glikol (PEG) (Tao et al. 2008; Wang et al. 2015). Fungsi dan mekanisme tindak balas bagi setiap agen kimia tersebut telah dijelaskan dalam laporan terdahulu (Somalu et al. 2018).

Hasil daripada kajian kepustakaan yang telah dijalankan mendapati bahawa kurangnya kajian yang melaporkan tentang kesan penggunaan agen kimia berbeza terhadap sifat serbuk bahan perovskit oksida yang terhasil. Selain itu, kurangnya juga kajian yang melaporkan tentang penggunaan surfaktan dalam penghasilan serbuk bahan perovskit oksida, khususnya bagi aplikasi bahan katod dalam sel fuel oksida pepejal. Sehingga hari ini, hanya satu jenis surfaktan sahaja yang telah digunakan untuk menghasilkan serbuk bahan LSC iaitu PEG seperti yang telah dilaporkan oleh Tao et al. (2008) dan Wang et al. (2015). Oleh yang demikian, adalah penting untuk mengkaji kesan penggunaan agen kimia berbeza dan juga penggunaan surfaktan selain daripada PEG seperti Triton-X-100, Brij-97 dan Tween-80 terhadap sifat serbuk bahan LSC yang disediakan melalui kaedah sol-gel. Hasil daripada keputusan kajian ini akan menentukan agen kimia dan surfaktan manakah yang

terbaik untuk menghasilkan serbuk bahan LSC berfasa perovskit tunggal pada $T_c \leq 1000$ °C. Pemilihan dan sasaran $T_c \leq 1000$ °C dibuat adalah berdasarkan kepada kelebihan suhu pemrosesan yang jauh lebih rendah yang dimiliki oleh WCM termasuklah kaedah sol-gel berbanding dengan kaedah SSR. Tiada perbezaan antara kaedah sol-gel dan kaedah SSR dalam aspek penawaran suhu pemrosesan sekiranya T_c adalah lebih tinggi dan melebihi 1000 °C.

BAHAN DAN KAEDAH

Kaedah sol-gel dengan bantuan tiga agen kimia berbeza iaitu agen serakan, agen pempolimeran dan agen permukaan aktif atau surfaktan telah digunakan untuk menghasilkan serbuk bahan $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC). Bahan kimia bagi agen serakan dan pempolimeran masing-masing ialah karbon teraktif (AC) dan etilena glikol (EG). Bahan kimia bagi surfaktan pula ialah Triton-X-100, Brij-97, Tween-80 dan polietilena glikol (PEG). Serbuk logam yang berasaskan garam nitrat iaitu lantanum nitrat, $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, strontium nitrat $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$ dan kobalt nitrat $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ digunakan sebagai bahan pelopor.

Larutan bahan pelopor disediakan dengan melarutkan kesemua serbuk logam garam nitrat ke dalam 100 mL air ternyahion dan campuran larutan serbuk logam garam nitrat tersebut dikacau di atas sebuah plat pemanas dengan fungsi pengacau. Serbuk asid sitrik (CA) dan serbuk asid etilenadiamintetraasetik (EDTA) ditambah ke dalam larutan bahan pelopor dan proses pengacauan diteruskan sehingga kesemua campuran serbuk tersebut larut sepenuhnya. Selepas itu, pH larutan bahan pelopor diubah kepada nilai pH = 0.5 (Tao et al. 2008) dengan memasukkan larutan ammonia hidroksida setitis demi setitis. Kemudian, agen kimia (agen serakan, agen pempolimeran atau surfaktan) dicampurkan ke dalam campuran larutan tersebut dengan nisbah molar 3 kepada 1 jumlah keseluruhan logam kation dan proses pengacauan diteruskan sehingga agen kimia melarut sepenuhnya. Seterusnya, suhu plat pemanas dinaikkan kepada suhu 90 °C sehingga 150 °C secara berkala untuk mengeluarkan air daripada campuran larutan tersebut. Setelah gel likat terhasil, suhu plat pemanas dinaikkan kepada suhu sekitar 230 hingga 350 °C selama 5 jam untuk mengeringkan gel likat tersebut. Dengan menggunakan lesung akik, ketulan hitam kering yang terbentuk selepas proses pengeringan dihancurkan dan dikisar menjadi serbuk halus. Serbuk pelopor hitam halus ini kemudian dikalsin pada suhu berbeza (800 - 1100 °C) selama 5 jam di dalam relau bersuhu tinggi. Prosedur yang lebih terperinci telah dilaporkan dan dijelaskan dalam kajian terdahulu (Abdul Samat et al. 2018, 2016).

Perlakuan penguraian terma melalui ujian kehilangan berat serbuk pelopor dikaji melalui analisis termogravimetri (TG) dalam persekitaran udara pada kadar aliran sebanyak 100 mL min^{-1} dengan menggunakan instrumen TG (PerkinElmer PYRIS Diamond, USA). Perisian TA Universal Analysis telah digunakan untuk menganalisis data mentah yang diperoleh daripada analisis TG tersebut bermula pada suhu 30 sehingga suhu $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Pencirian struktur fasa bagi serbuk terkalsin dilakukan pada suhu bilik dengan menggunakan instrumen pembelauan sinar-X (XRD, Bruker D8-Advance, Jerman) yang beroperasi dengan voltan 40 kV dan arus 30 mA. Sinaran monokromatik kuprum (Cu-K_α) dengan panjang gelombang, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ digunakan dalam proses pembelauan pada sudut belauan 2θ antara 20 sehingga 80° . Data mentah yang diperoleh melalui analisis XRD diproses dengan menggunakan perisian PANalytical X'Pert HighScore Plus versi 4.5. Persamaan (1) digunakan untuk menghitung peratus fasa perovskit LSC dalam serbuk terkalsin (Wongmaneerung et al. 2009):

$$\% \text{ fasa perovskit} = [I_p / (I_p + I_m)] \times 100 \% \quad (1)$$

dengan I_m ialah keamatan tertinggi fasa sekunder atau bendasing; dan I_p dengan keamatan tertinggi fasa perovskit.

HASIL DAN PERBINCANGAN

ANALISIS PERLAKUAN PENGURAIAN TERMA SERBUK PELOPOR BAHAN LSC

Perlakuan penguraian terma bagi kesemua serbuk pelopor bahan LSC dicirikan melalui peratus kehilangan berat yang direkodkan dengan peningkatan suhu pemanasan. Peratus kehilangan berat ini ditunjukkan melalui graf isyarat termogravimetri (TG) dalam Rajah 1. Secara umumnya, kehilangan berat serbuk pelopor bahan LSC berlaku dalam tiga peringkat berbeza yang diwakili oleh pembentukan puncak isyarat pembeza termogravimetri (DTG) dalam Rajah 2.

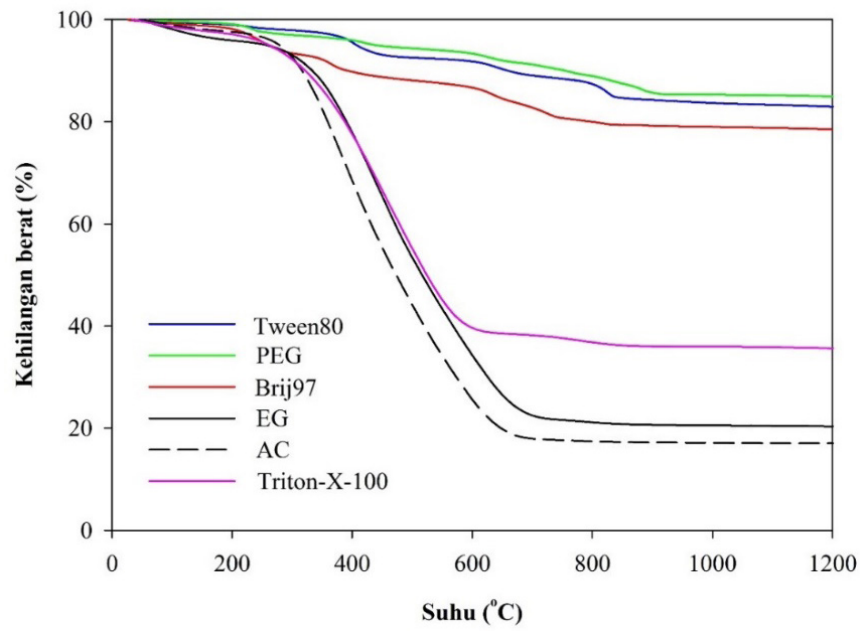
Peratus kehilangan berat pada setiap peringkat bagi kesemua serbuk pelopor bahan LSC yang disediakan melalui kaedah sol-gel dengan bantuan agen kimia berbeza diringkaskan dalam Jadual 1. Peratus kehilangan berat dan jumlah peratus kehilangan berat didapati berbeza-beza dan berlaku secara berperingkat disebabkan oleh proses penguraian dan penyingkiran pelbagai jenis sebatian bendasing yang tertinggal di dalam serbuk pelopor bahan LSC setelah serbuk pelopor tersebut dikeringkan pada suhu pengeringan (T_{dry}) dalam julat suhu $230 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$. T_{dry} ini merujuk kepada suhu maksimum bagi proses pengeringan gel likat untuk mengelakkan pembakaran

terus berlaku semasa proses pengeringan tersebut. Serbuk pelopor bahan LSC yang disediakan dengan bantuan PEG sebagai surfaktan merekodkan peratus jumlah kehilangan berat yang terendah manakala serbuk pelopor bahan LSC yang disediakan dengan bantuan AC sebagai agen serakan merekodkan peratus jumlah kehilangan berat yang tertinggi.

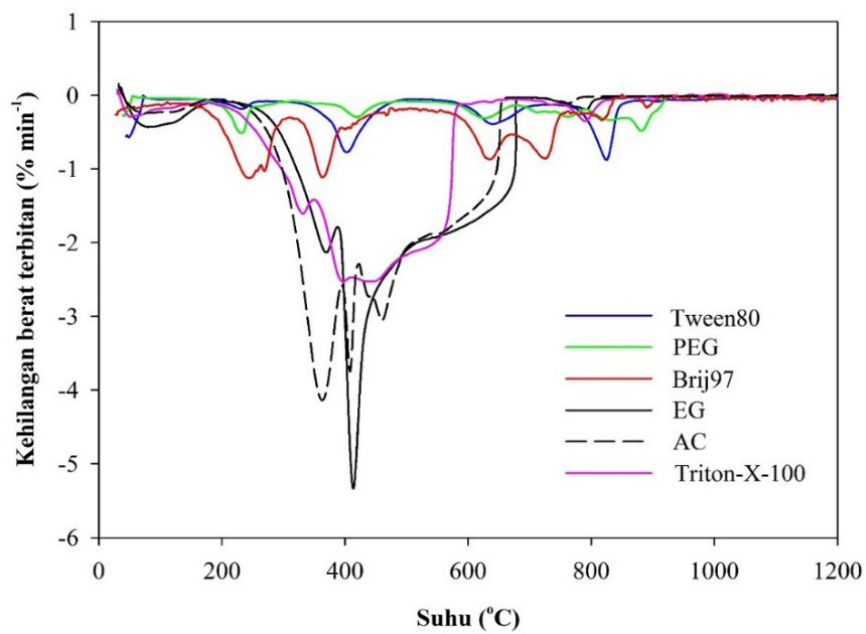
Kehilangan berat sekitar 1 - 5% yang direkodkan pada peringkat 1 dalam julat suhu $30 - 210 \text{ }^\circ\text{C}$ disumbang oleh proses penyingkiran lembapan atau sisa air yang terperangkap atau tertinggal di dalam serbuk pelopor bahan LSC setelah dikeringkan. Selain itu, proses penguraian sebatian organik dengan takat lebur (B_p) yang rendah seperti CA ($B_p = 175 \text{ }^\circ\text{C}$) dan EG ($B_p = 197 \text{ }^\circ\text{C}$) serta penyingkiran lebihan sisa sebatian nitrat ($B_p = 160 \text{ }^\circ\text{C}$) turut menyumbang kepada kehilangan berat pada peringkat 1 ini (Chevallier et al. 2009; Rashid et al. 2019; Tao et al. 2008; Zhuang et al. 2016).

Sebanyak 14 - 81% kehilangan berat telah direkodkan dalam julat suhu sekitar $130 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ pada peringkat 2. Kehilangan berat ini adalah hasil daripada proses penguraian dan penyingkiran sebatian organik yang mempunyai takat lebur yang tinggi. Pada peringkat 2 ini, puncak-puncak isyarat DTG tajam yang terbentuk dikaitkan dengan tindak balas pembakaran cergas atau kuat kompleks logam antara logam bahan-bahan pelopor dan agen kimia. Pemerhatian yang sama juga telah dilaporkan oleh pengkaji terdahulu bagi serbuk bahan pelopor bahan LSC yang disediakan melalui kaedah sol-gel dengan bantuan PEG (Tao et al. 2008) dan serbuk pelopor bahan $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ yang disediakan melalui kaedah pembakaran kompleks logam-EDTA (van Doorn et al. 1998).

Kehilangan berat sekitar 0.4 - 2 % yang direkodkan pada peringkat 3 dalam julat suhu $670 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ lazimnya dikaitkan dengan penyingkiran sisa karbon berlebihan yang terkandung atau terperangkap dalam serbuk pelopor bahan LSC selepas tindak balas yang berlaku dalam peringkat 2. Kehilangan berat pada peringkat ini menandakan permulaan proses perubahan struktur dan pengkristalan bagi pembentukan logam oksida (Baharuddin et al. 2017; Tao et al. 2008). Didapati bahawa kehilangan berat tidak lagi direkodkan dan puncak isyarat DTG tidak lagi dicerap bagi kesemua serbuk pelopor bahan LSC yang disediakan melalui kaedah sol-gel dengan bantuan agen kimia berbeza selepas peringkat 3. Hal ini menunjukkan bahawa bendasing yang tertinggal atau terperangkap di dalam serbuk pelopor bahan LSC tersebut dikatakan telah disingkirkan dan diuraikan sepenuhnya dan pembentukan logam oksida bahan LSC dijangka berlaku pada kawasan ini.



RAJAH 1. Graf isyarat TG yang mewakili kesemua serbuk pelopor bahan LSC yang dihasilkan melalui kaedah sol-gel dengan menggunakan agen/bahan kimia berbeza



RAJAH 2. Graf isyarat DTG yang mewakili kesemua serbuk pelopor bahan LSC yang dihasilkan melalui kaedah sol-gel dengan menggunakan agen/bahan kimia berbeza

JADUAL 1. Ringkasan keputusan analisis perlakuan penguraian terma bagi serbuk pelopor bahan LSC yang disediakan melalui kaedah sol-gel dengan bantuan agen kimia berbeza

Agen kimia	Bahan kimia	Peringkat	Julat suhu (°C)	Kehilangan berat (%)	Jumlah kehilangan berat (%)
Agen serakan	AC	1	30 - 200	2.26	83.76
		2	200 - 670	80.88	
		3	670 - 800	0.62	
Agen pempolimeran	EG	1	30 - 210	4.72	79.20
		2	210 - 680	73.52	
		3	680 - 810	0.96	
Surfaktan	Triton-X-100	1	30 - 170	2.52	64.26
		2	170 - 670	59.64	
		3	670 - 870	2.10	
	Brij-97	1	30 - 130	1.22	20.98
		2	130 - 860	19.41	
		3	860 - 1000	0.35	
	Tween-80	1	30 - 160	0.82	16.99
		2	160 - 880	14.85	
		3	880 - 1100	1.32	
	PEG	1	30 - 140	0.63	14.75
		2	140 - 950	13.75	
		3	950 - 1150	0.37	

Terdapat beberapa faktor yang dikenal pasti telah mempengaruhi keputusan peratus kehilangan berat dan peratus jumlah kehilangan berat seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 1. Antaranya ialah suhu pengeringan (T_{dry}) dan berat molekul (M_w) agen/bahan kimia seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 2. Dapat diperhatikan dalam Jadual 2 tersebut bahawa T_{dry} yang diperlukan untuk proses pengeringan gel likat yang terbentuk semasa proses penghasilan serbuk pelopor bahan LSC meningkat selari dengan peningkatan M_w agen/bahan kimia. Apabila T_{dry} meningkat, jumlah peratus kehilangan berat bagi setiap

serbuk pelopor bahan LSC yang disediakan dengan pelbagai agen/bahan kimia dengan M_w berbeza pula menurun. Penurunan jumlah peratus kehilangan berat ini disumbang oleh penyingkiran sesetengah daripada sebatian organik dan bukan organik semasa proses pengeringan gel likat berlangsung. Disebabkan oleh itulah serbuk pelopor bahan LSC yang telah dikeringkan pada suhu yang tinggi merekodkan nilai yang rendah bagi peratus jumlah kehilangan ketika berlangsungnya analisis TG ke atas serbuk pelopor tersebut.

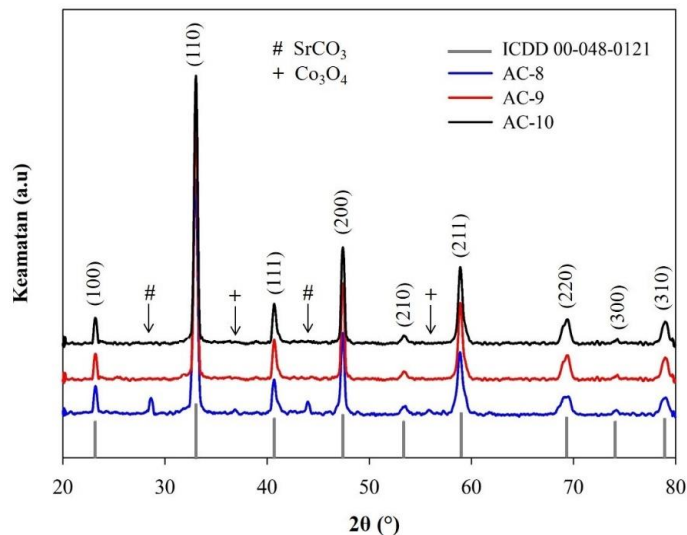
JADUAL 2. Perkaitan antara berat molekul (M_w), suhu pengeringan (T_{dry}) dan peratus jumlah kehilangan berat bagi serbuk pelopor bahan LSC yang disediakan melalui kaedah sol-gel dengan bantuan agen/bahan kimia berbeza

Agen kimia	Bahan kimia	M_w (g/mol)	T_{dry} (°C)	Jumlah kehilangan berat (%)
Agen serakan	AC	12	230	83.76
Agen pempolimeran	EG	62	250	79.20
Surfaktan	Triton-X-100	646	280	64.26
	Brij-97	709	300	20.98
	Tween-80	1310	320	16.99
	PEG	6000	350	14.75

Hasil daripada keputusan keseluruhan analisis TG mendapati bahawa suhu 800 °C adalah suhu yang terendah dicatatkan untuk menyingkirkan hampir kesemua bendasing dalam serbuk pelopor bahan LSC, iaitu serbuk pelopor yang dihasilkan dengan menggunakan AC sebagai agen serakan. Oleh yang demikian, proses pengkalsinan bagi kesemua serbuk pelopor bahan LSC yang disediakan dalam kajian ini dicadangkan bermula pada suhu 800 °C. Pemilihan suhu 800 °C ini sebagai suhu permulaan bagi proses pengkalsinan dicadangkan bagi membolehkan perbandingan yang setara dan jelas dapat dibuat dalam analisis yang seterusnya meskipun kesemua serbuk pelopor bahan LSC yang dihasilkan dengan menggunakan surfaktan memerlukan suhu minimum yang lebih tinggi daripada 800 °C untuk menyingkirkan bendasing dalam serbuk pelopor masing-masing. Keputusan ini memberi gambaran awal bahawa kesemua serbuk pelopor bahan LSC yang terhasil dengan menggunakan surfaktan dijangka akan membentuk fasa tunggal LSC selepas dikalsin pada suhu kalsin (T_c) minimum yang melebihi 1000 °C. Keputusan dan perbincangan yang terperinci mengenai jangkaan awal ini akan dikemukakan dan dibuktikan melalui analisis XRD.

ANALISIS PEMBENTUKAN FASA SERBUK PELOPOR BAHAN LSC TERKALSIN

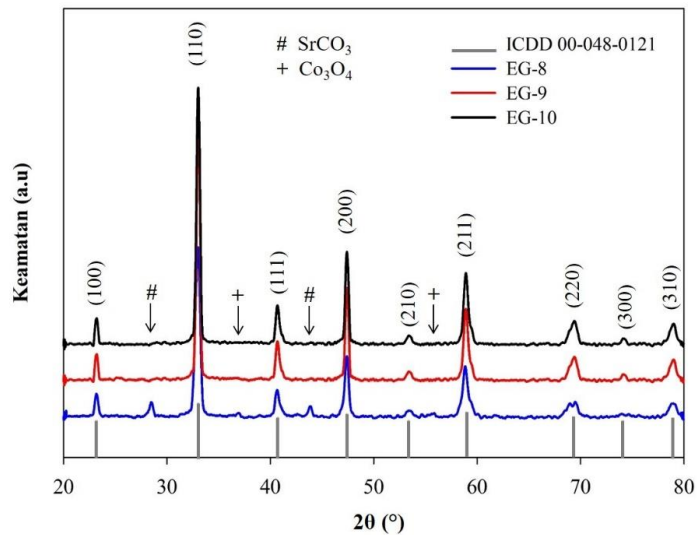
Keputusan analisis pembelauan sinar-X (XRD) bagi kesemua serbuk bahan pelopor selepas dikalsin pada suhu kalsin (T_c) berbeza selama 5 jam ditunjukkan dalam Rajah 3 hingga Rajah 8. Didapati bahawa kesemua serbuk terkalsin tersebut mengandungi fasa perovskit LSC dengan struktur kubus dan kumpulan ruang $Pm-3m$ (kod rujukan *International Centre for Diffraction Data*, ICDD 00-048-0121). Indeks Miller (hkl) bagi setiap puncak fasa perovskit LSC adalah masing-masing seperti berikut: (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300) dan (310). Selain fasa perovskit LSC, terdapat juga fasa sekunder atau bendasing dalam spektrum XRD serbuk pelopor bahan LSC terkalsin. Fasa sekunder ini termasuklah strontium karbonat (SrCO_3 , kod rujukan ICDD 00-005-0418), strontium oksida (SrO , kod rujukan ICDD 00-006-0520), lantanum oksida (La_2O_3 , kod rujukan ICDD 00-005-0602) dan kobalt oksida (Co_3O_4 , kod rujukan ICDD 00-042-1467). Melalui pemerhatian ke atas kesemua spektrum XRD tersebut, didapati bahawa apabila T_c meningkat daripada 800 °C kepada 1000 °C, keamatan bagi setiap puncak fasa perovskit LSC meningkat manakala



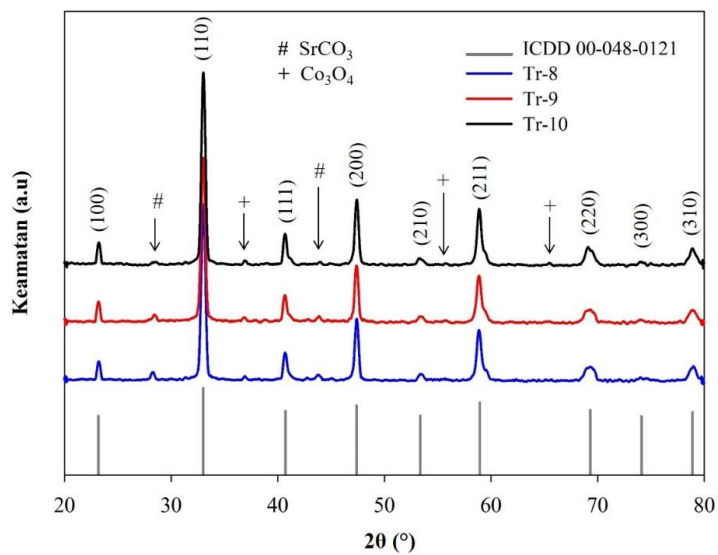
RAJAH 3. Spektrum XRD bagi serbuk pelopor terkalsin yang dihasilkan dengan menggunakan AC sebagai agen serakan

keamatan bagi puncak fasa sekunder pula menurun. Pemerhatian ini menunjukkan berlakunya peningkatan peratus pembentukan fasa perovskit LSC seperti yang

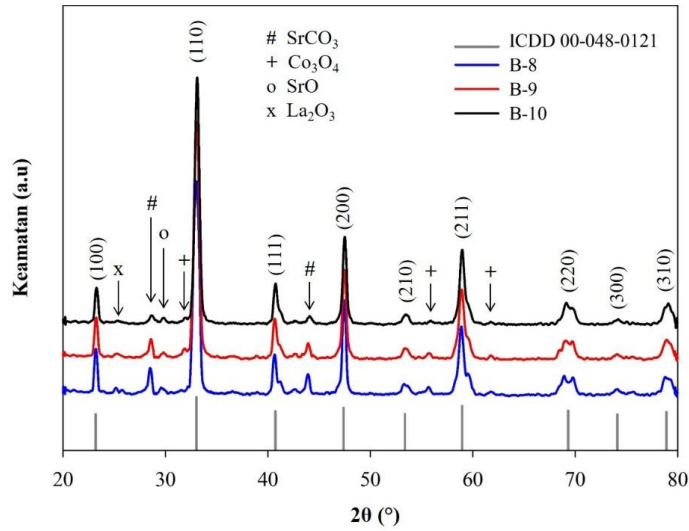
ditunjukkan dalam Jadual 3. Penurunan peratus fasa sekunder pula menunjukkan berlakunya proses penguraian fasa sekunder dalam serbuk pelopor bahan LSC semasa berlangsungnya proses pengkalsinan.



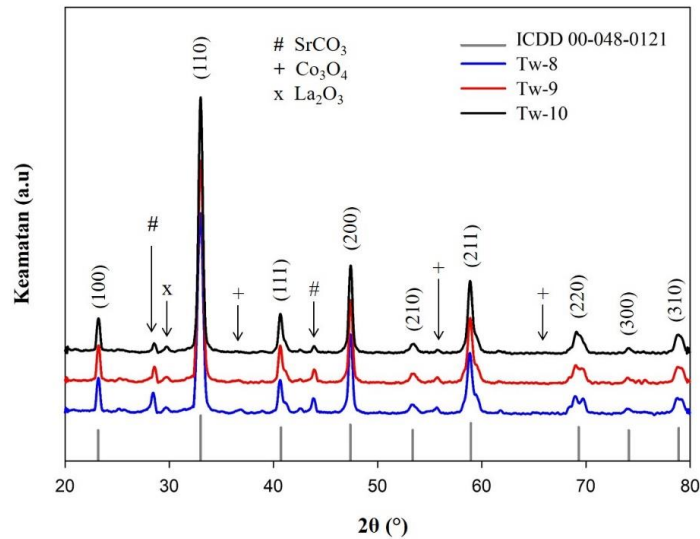
RAJAH 4. Spektrum XRD bagi serbuk pelopor terkalsin yang dihasilkan dengan menggunakan EG sebagai agen pempolimeran



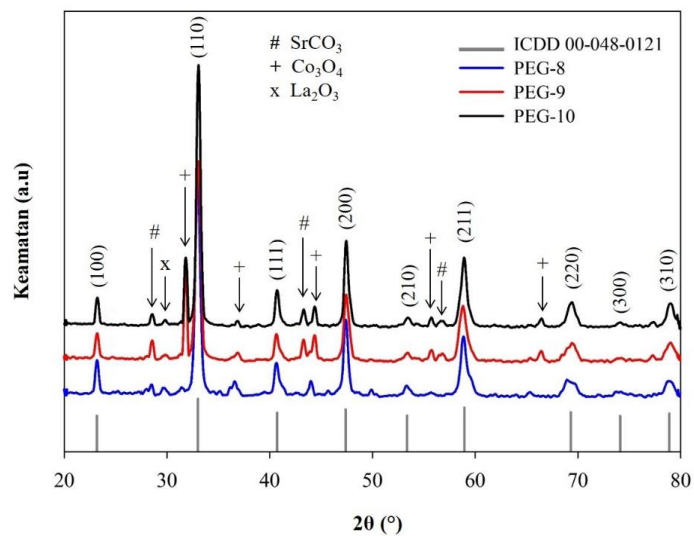
RAJAH 5. Spektrum XRD bagi serbuk pelopor terkalsin yang dihasilkan dengan menggunakan Triton-X-100 sebagai surfaktan



RAJAH 6. Spektrum XRD bagi serbuk pelopor terkalsin yang dihasilkan dengan menggunakan Brij-97 sebagai surfaktan



RAJAH 7. Spektrum XRD bagi serbuk pelopor terkalsin yang dihasilkan dengan menggunakan Tween-80 sebagai surfaktan



RAJAH 8. Spektrum XRD bagi serbuk pelopor terkalsin yang dihasilkan dengan menggunakan PEG sebagai surfaktan

JADUAL 3. Peratus fasa perovskit dan fasa sekunder dalam serbuk bahan LSC terkalsin yang dihasilkan dengan bantuan pelbagai agen kimia

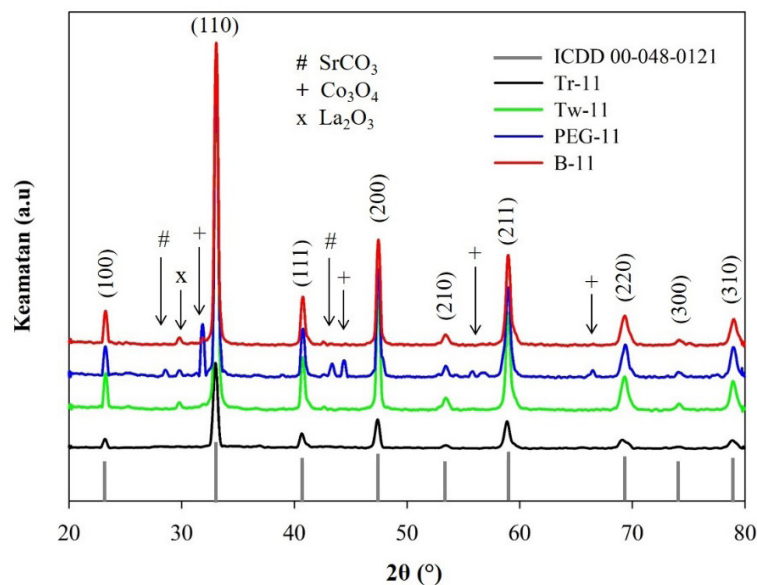
Agen kimia	T_c (°C)	Serbuk terkalsin	Fasa perovskit LSC (%)	Fasa sekunder
Agen serakan	800	AC-8	86.42	La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , SrCO ₃
	900	AC-9	100.00	-
	1000	AC-10	100.00	-
Agen pempolimeran	800	EG-8	83.88	La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , SrCO ₃
	900	EG-9	100.00	-
	1000	EG-10	100.00	-
Surfaktan	800	Tr-8	91.65	Co ₃ O ₄ , SrCO ₃
	900	Tr-9	91.83	Co ₃ O ₄ , SrCO ₃
	1000	Tr-10	94.40	Co ₃ O ₄ , SrCO ₃
	800	B-8	85.43	La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , SrO, SrCO ₃
	900	B-9	89.09	La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , SrO, SrCO ₃
	1000	B-10	92.82	La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , SrO, SrCO ₃
	800	Tw-8	87.21	La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , SrCO ₃
	900	Tw-9	89.82	La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , SrCO ₃
	1000	Tw-10	93.19	La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , SrCO ₃
	800	PEG-8	67.97	La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , SrCO ₃
	900	PEG-9	77.36	La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , SrCO ₃
	1000	PEG-10	83.95	La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , SrCO ₃

Berdasarkan hasil daripada keputusan analisis XRD yang dinyatakan dalam Jadual 3, didapati hanya serbuk pelopor terkalsin yang dihasilkan dengan menggunakan AC dan EG masing-masing sebagai agen serakan dan agen pempolimeran yang berjaya membentuk fasa tunggal perovskit LSC. T_c minimum atau T_c yang terendah yang diperlukan untuk membentuk serbuk bahan LSC berfasa perovskit tunggal dengan menggunakan kedua-dua agen/bahan kimia tersebut adalah 900 °C. Keputusan yang diperoleh ini adalah selari jika dibandingkan dengan keputusan yang diperoleh daripada kajian terdahulu dengan serbuk bahan LSC berfasa perovskit tunggal yang dihasilkan dengan menggunakan EG juga terbentuk pada $T_c = 900$ °C (Abdul Samat et al. 2016, 2012). Oleh itu, dapat disimpulkan di sini bahawa kaedah sol-gel merupakan salah satu kaedah sintesis yang konsisten dalam penghasilan serbuk bahan LSC berfasa perovskit tunggal secara berulang-ulang.

Selain itu, hasil daripada keputusan analisis XRD ini juga mendapati bahawa kesemua serbuk pelopor yang dihasilkan dengan menggunakan surfaktan yang terdiri daripada Triton-X-100, Brij-97, Tween-80 dan PEG telah disahkan tidak membentuk serbuk LSC berfasa tunggal sepenuhnya setelah dikalsin pada $T_c \leq 1000$ °C. Keputusan ini adalah selari dengan hasil pemerhatian jangkaan awal yang telah dikemukakan dalam keputusan analisis perlakuan penguraian terma dengan a T_c minimum, iaitu melebihi 1000 °C adalah yang diperlukan sebagai suhu permulaan proses pengkalsinan bagi kesemua serbuk pelopor bahan LSC yang dihasilkan dengan menggunakan surfaktan. Namun begitu, kesemua serbuk pelopor yang dihasilkan dengan menggunakan surfaktan tersebut masih belum dapat membentuk fasa tunggal perovskit LSC sepenuhnya walaupun selepas dikalsin pada $T_c = 1100$ °C kerana fasa bendasing dengan kuantiti yang sangat sedikit masih lagi hadir dalam serbuk terkalsin masing-

masing seperti yang ditunjukkan oleh spektrum XRD dalam Rajah 9. Pada $T_c = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ini, serbuk terkalsin yang dihasilkan dengan menggunakan Triton-X-100 mempunyai peratus fasa perovskit LSC yang paling tinggi, iaitu 96% berbanding dengan serbuk terkalsin lain yang dihasilkan dengan menggunakan Brij-97 (94%), Tween-80 (94%) dan PEG (90%). Berdasarkan kepada

keputusan yang diperoleh ini, dapatlah dinyatakan di sini bahawa kesemua serbuk pelopor bahan LSC yang disediakan melalui kaedah sol-gel dengan bantuan surfaktan (Brij-97, Tween-80 dan PEG) dijangka akan membentuk serbuk bahan LSC berfasa perovskit tunggal sepenuhnya pada $T_c > 1100\text{ }^\circ\text{C}$.



RAJAH 9. Spektrum XRD bagi serbuk pelopor bahan LSC terkalsin pada suhu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ yang dihasilkan dengan menggunakan Triton-X-100, Brij-97, Tween-80 dan PEG sebagai surfaktan

Secara keseluruhannya, pencirian pembentukan fasa yang dijalankan melalui analisis XRD ke atas serbuk pelopor bahan LSC terkalsin dalam kajian ini menunjukkan bahawa penggunaan surfaktan tidak berjaya membantu dalam penghasilan serbuk bahan LSC berfasa perovskit tunggal pada $T_c \leq 1000\text{ }^\circ\text{C}$. Keputusan yang diperoleh ini juga membuktikan bahawa sasaran awal dengan menggunakan surfaktan untuk menghasilkan serbuk bahan LSC berfasa perovskit tunggal pada T_c yang lebih rendah daripada penggunaan agen serakan (AC) dan agen pempolimeran (EG) adalah tidak tercapai. Keputusan yang diperoleh ini dipengaruhi oleh beberapa faktor yang masih belum optimum seperti kepekatan surfaktan dan nisbah molar surfaktan kepada logam kation. Park and Lee (2018) melaporkan bahawa kepekatan dan nisbah molar surfaktan akan mempengaruhi sifat kebolehlambatan untuk meningkatkan atau mengurangkan ketegangan

permukaan larutan kompleks bahan pelopor dan akhirnya turut memberi kesan ke atas sifat fizikal serbuk akhir yang terhasil. Park dan Lee (2018) menghasilkan serbuk perovskit oksida berfasa tunggal bagi bahan $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ pada $T_c = 800\text{ }^\circ\text{C}$ dengan bantuan Triton-X-100 sebagai surfaktan. Nisbah molar Triton-X-100 kepada logam kation adalah 1:1 dan kepekatan Triton-X-100 adalah 1.00 mol dm^{-3} . Selain daripada faktor nisbah molar dan kepekatan surfaktan, kegagalan surfaktan (Triton-X-100, Brij-97, Tween-80 dan PEG) dalam membantu menghasilkan serbuk bahan LSC berfasa perovskit tunggal pada $T_c \leq 1000\text{ }^\circ\text{C}$ juga berkait rapat dengan nilai pH larutan kompleks bahan pelopor yang kurang sesuai bagi mekanisme tindak balas surfaktan. Nilai pH ini mempengaruhi sifat kestabilan sterik dan elektrostatik misel yang terbentuk dalam larutan kompleks bahan pelopor. Misel yang terbentuk secara tidak stabil menghalang proses pembentukan ikatan antara

partikel koloid, lalu menghasilkan serbuk yang rendah sifat ketulenan dan kehomogenan (Grządka & Matusiak 2017; Rangel-Yagui et al. 2005). Kajian yang dilakukan oleh Mazlan et al. (2016) pula telah berjaya menghasilkan serbuk bahan $\text{BaCe}_{0.54}\text{Zr}_{0.36}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ pada $T_c = 950\text{ }^\circ\text{C}$ dengan bantuan Brij-97 sebagai surfaktan dengan nilai pH bagi larutan kompleks bahan pelopor adalah 7. Oleh itu, kajian lanjutan untuk mengoptimalkan nisbah molar surfaktan kepada logam kation bahan pelopor, kepekatan surfaktan dan nilai pH larutan kompleks bahan pelopor adalah perlu dijalankan bagi menghasilkan serbuk bahan LSC berfasa perovskit tunggal pada $T_c \leq 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

KESIMPULAN

Pengaruh penggunaan agen kimia berbeza iaitu agen serakan (AC) agen pempolimeran (EG) dan surfaktan (Triton-X-100, Brij-97, Tween-80 dan PEG) ke atas sifat penguraian terma dan pembentukan fasa bahan lantanum strontium kobalt oksida, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) yang dihasilkan melalui kaedah sol-gel telah dikaji. Hasil daripada keputusan analisis TG menunjukkan bahawa sifat penguraian terma serbuk pelopor bahan LSC dipengaruhi oleh berat molekul (M_w) setiap agen/bahan kimia yang digunakan. Berat molekul ini pula memberi kesan kepada suhu pengeringan (T_{dry}) gel likat bagi membentuk serbuk pelopor bahan LSC dan seterusnya menentukan peratus jumlah kehilangan berat setiap serbuk pelopor yang disediakan. Apabila M_w agen/bahan kimia meningkat, T_{dry} didapati manakala peratus jumlah kehilangan berat didapati menurun. Hasil daripada keputusan analisis XRD pula mengesahkan bahawa fasa tunggal perovskit LSC hanya terbentuk secara lengkap dalam serbuk terkalsin ($T_c = 900\text{ }^\circ\text{C}$) yang disediakan dengan bantuan AC dan EG. Serbuk terkalsin yang disediakan dengan bantuan surfaktan memerlukan suhu yang lebih tinggi daripada $1100\text{ }^\circ\text{C}$ untuk membentuk fasa tunggal perovskit LSC yang lengkap. Namun begitu, serbuk yang dihasilkan dengan bantuan surfaktan ini dijangka boleh membentuk fasa tunggal perovskit LSC pada $T_c \leq 1000\text{ }^\circ\text{C}$ selepas proses mengoptimalkan beberapa parameter pemprosesan yang kritikal seperti kepekatan surfaktan, nisbah molar antara surfaktan dan logam kation serta nilai pH bagi larutan bahan pelopor dijalankan.

PENGHARGAAN

Penulis ingin merakamkan ucapan jutaan terima kasih kepada Kementerian Pengajian Tinggi (KPT) Malaysia serta Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) atas pemberian geran penyelidikan (DIP-2018-013) untuk menjayakan kajian ini. Penulis juga ingin merakamkan setinggi-tinggi penghargaan kepada Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (CRIM) UKM, Universiti Malaysia Perlis (UniMAP), Universiti Teknologi MARA

(UiTM) serta Universiti Tun Hussein Onn Malaysia (UTHM) atas kemudahan fasiliti yang ditawarkan untuk menyediakan dan menganalisis sampel kajian.

RUJUKAN

- 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., Abdullah, N.A., Ishak, M.A.M. & Osman, N. 2012. Effect of heat treatment on the phase formation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 70: 822-826.
- 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.
- Chevallier, L., Zunic, M., Esposito, V., Di Bartolomeo, E. & Traversa, E. 2009. A wet-chemical route for the preparation of Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} cermet anodes for IT-SOFCs. *Solid State Ionics* 180(9-10): 715-720.
- 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.
- Garbayo, I., Esposito, V., Sanna, S., Morata, A., Pla, D., Fonseca, L., Sabaté, N. & Tarancón, A. 2014. Porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin film cathodes for large area micro solid oxide fuel cell power generators. *Journal of Power Sources* 248: 1042-1049.
- Grządka, E. & Matusiak, J. 2017. The effect of ionic and non-ionic surfactants and pH on the stability, adsorption and electrokinetic properties of the alginate acid/alumina system. *Carbohydrate Polymers* 175: 192-198.
- Huizar-Félix, A.M., Hernández, T., de la Parra, S., Ibarra, J. & Kharisov, B. 2012. Sol-gel based Pechini method synthesis and characterization of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite $0.1 \leq x \leq 0.5$. *Powder Technology* 229: 290-293.
- Ismail, I., Osman, N. & Jani, A.M.M. 2020. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ powder: A simple microstructure modification strategy for enhanced cathode electrochemical performance. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 94(2): 435-447.
- Ismail, I., Osman, N. & Jani, A.M.M. 2016. Tailoring the microstructure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material: The role of dispersing agent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 80(2): 259-266.
- Mazlan, N.A., Osman, N., Jani, A.M.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.

- Park, J.W. & Lee, K.T. 2018. Enhancing performance of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -infiltrated $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ cathodes via controlling wettability and catalyst loading of the precursor solution for IT-SOFCs. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 60: 505-512.
- Rangel-Yagui, C.O., Pessoa-Jr., A. & Costa Tavares, L. 2005. Micellar solubilization of drugs. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 8(2): 147-163.
- Rashid, N.L.R., Somalu, M.R., Muchtar, A. & Wan Isahak, W.N.R. 2019. Properties of Pr and In-doped BaZrCeY-based electrolyte for proton conducting fuel cell systems. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 268: 012143.
- Shao, Z., Zhou, W. & Zhu, Z. 2012. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science* 57(4): 804-874.
- Somalu, M.R., Abdul Samat, A., Muchtar, A. & Osman, N. 2018. Polymer-based approach in ceramic materials processing for energy device applications. *Academic Journal of Polymer Science* 1(5): 70-75.
- 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.
- van Doorn, R.H.E., Kruidhof, H., Nijmeijer, A., Winnubst, L. & Burggraaf, A.J. 1998. Preparation of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite by thermal decomposition of metal-EDTA complexes. *Journal of Materials Chemistry* 8(9): 2109-2112.
- Vahid Mohammadi, A. & Cheng, Z. 2015. Fundamentals of synthesis, sintering issues, and chemical stability of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conducting electrolyte for SOFCs. *Journal of The Electrochemical Society* 162(8): F803-F811.
- 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(3): 5017-5025.
- Wongmaneeerung, R., Yimmirun, 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.
- Zhuang, S., Liu, Y., Zeng, S., Lv, J., Chen, X. & Zhang, J. 2016. A modified sol-gel method for low-temperature synthesis of homogeneous nanoporous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with large specific surface area. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 77(1): 109-118.
- Abdullah Abdul Samat
Fakulti Teknologi Kejuruteraan
Universiti Malaysia Perlis (UniMAP)
Kampus UniCITI ALAM, Sungai Chuchuh
Padang Besar 02100, Perlis
Malaysia
- Abdullah Abdul Samat
Pusat Kecemerlangan Sistem Tanpa Pemandu (Unmanned Aerial Systems)
Universiti Malaysia Perlis (UniMAP)
01000 Kangar, Perlis
Malaysia
- Mahendra Rao Somalu* & Andanastuti Muchtar
Institut Sel Fuel
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia
- Andanastuti Muchtar
Jabatan Kejuruteraan Mekanikal dan Pembuatan
Fakulti Kejuruteraan dan Alam Bina
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia
- Hamimah Abd. Rahman
Fakulti Kejuruteraan Mekanikal & Pembuatan
Universiti Tun Hussein Onn Malaysia
84600 Parit Raja, Batu Pahat, Johor Darul Takzim
Malaysia
- Nafisah Osman
Fakulti Sains Gunaan
Universiti Teknologi MARA
02600 Arau, Perlis
Malaysia
- *Pengarang untuk surat-menyurat; email: mahen@ukm.edu.my
- Diserahkan: 6 Ogos 2020
Diterima: 11 September 2020