

PENGARUH DOPING MgO TERHADAP KONDUKTIVITAS IONIK KERAMIK CSZ UNTUK SOFC

THE EFFECT OF MgO DOPING ON IONIC CONDUCTIVITY OF CSZ CERAMICS FOR SOFC SOLID ELECTROLYTE

Engeng Hasanah¹, Dani Gustaman Syarif², David Edison Tarigan³

^{1,3}Jurusan Pendidikan Fisika, Universitas Pendidikan Indonesia
Jl. Dr. Setiabudi 229, Bandung

²Pusat Sains dan Teknologi Nuklir Terapan (PSTNT), BATAN
Jl. Tamansari 71, Bandung 40132
e-mail: danigus@batan.go.id.

Diterima 15 Agustus 2014, diterima dalam bentuk perbaikan 08 Mei 2015, disetujui 27 Juli 2015

ABSTRAK

PENGARUH DOPING MgO TERHADAP KONDUKTIVITAS IONIK KERAMIK CSZ UNTUK ELEKTROLIT PADAT SOFC. Telah dilakukan pembuatan elektrolit padat untuk Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Elektrolit padat SOFC dibuat dari bahan Calcia Stabilized Zirconia (CSZ) yang didoping dengan Magnesium Oxide. Konsentrasi doping Magnesium Oxide dalam % berat adalah 0%; 0,1%, dan 0,3%. Setelah serbuk CSZ dan MgO dicampur dan digerus hingga homogen, serbuk campuran ditekan, yang diikuti dengan penyinteran pada suhu 1450 °C selama 4 jam. Impedansi keramik hasil sinter diukur dengan menggunakan LCR meter untuk mengetahui konduktivitas ioniknya. Struktur kristal dianalisis dengan menggunakan X-Ray diffractometer (XRD) dan struktur mikro dianalisis dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM). Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa elektrolit padat CSZ dan CSZ yang didoping MgO mempunyai struktur kubik. Hasil analisis SEM menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi MgO, semakin besar pula ukuran butir. Doping MgO dengan konsentrasi 0,3% dapat meningkatkan konduktivitas ionik elektrolit padat CSZ dari 0,017 mS/cm menjadi 0,089 mS/cm.

Kata kunci: elektrolit padat, CSZ, MgO, konduktivitas ionik, SOFC

ABSTRACT

THE EFFECT OF MgO DOPING ON IONIC CONDUCTIVITY OF CSZ CERAMICS FOR SOFC SOLID ELECTROLYTE. Fabrication of solid electrolytes for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) has been done. The solid electrolyte was made of Calcia Stabilized Zirconia (CSZ) doped with Magnesium Oxide. The concentrations of magnesium oxide in weight % were 0%, 0.1%, and 0.3%, respectively. After the CSZ and magnesium oxide being mixed and blended homogeneously, the mixture was pressed, followed by sintering at temperature of 1450 °C for four hours. Impedance of the sintered ceramics was measured using an LCR meter in order to know the ionic conductivity of the ceramics. Crystal structure was analyzed using an X-Ray diffractometer (XRD) and the microstructure was analyzed using a Scanning Electron Microscope (SEM). The XRD analyses result showed that the CSZ and CSZ doped with MgO electrolytes crystallized in cubic structure. The SEM analyses result showed that the higher the concentration of MgO, the larger the grain size. Doping MgO with concentration of 0.3% could increase the ionic conductivity of the CSZ solid electrolyte from 0.017 mS/cm to 0.089 mS/cm.

Keywords: solid electrolyte, CSZ, MgO, ionic conductivity, SOFC.

PENDAHULUAN

SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) adalah suatu piranti yang dapat mengubah energi kimia suatu bahan bakar menjadi energi listrik secara langsung dengan material oksida padatan sebagai elektrolit^(1,2,3). Pembangkitan energi dengan menggunakan SOFC relatif bersih karena tingkat polusi yang rendah⁽³⁻⁶⁾. Selain itu efisiensi SOFC juga tinggi⁽³⁻⁶⁾. Elektrolit padat yang banyak digunakan untuk SOFC adalah YSZ (Yttria stabilized zirconia) karena memiliki konduktivitas ionik yang relatif besar dan stabilitas kimia serta termal yang baik⁽⁶⁻⁹⁾.

Untuk dapat diproduksi di Indonesia penggunaan YSZ dipandang tidak ekonomis karena bahan baku Ytria (Y_2O_3) untuk *stabilizer* relatif sedikit dan sulit didapat karena kelimpahannya kecil di Indonesia. Salah satu alternatif elektrolit padat yang baik adalah CSZ (*Calcia Stabilized Zirconia*) karena CaO yang menjadi *stabilizer* sangat berlimpah di Indonesia, selain pasir zirkon yang juga banyak tersedia sebagai bahan baku utama lainnya di dalam pembuatan CSZ. Pembuatan elektrolit padat dari CSZ lebih ekonomis dan sekaligus merupakan usaha peningkatan nilai tambah material yang berlimpah di Indonesia. Dibandingkan dengan YSZ, konduktivitas ionik CSZ relatif lebih rendah⁽¹⁰⁾. Oleh karena itu, konduktivitas ionik CSZ perlu ditingkatkan agar setara atau mendekati konduktivitas ionik YSZ. Salah satu caranya adalah dengan melakukan *doping* ke dalam CSZ dengan zat tertentu. Dalam hal ini *doping* dapat dilakukan dengan menggunakan MgO. Oksida MgO secara teoritis dapat meningkatkan konduktivitas ionik CSZ, jika dapat diakomodasi di dalam kristal CSZ secara substitusi yang diikuti dengan pembentukan cacat kekosongan oksigen. Makalah ini membahas tentang pengaruh penambahan MgO terhadap konduktivitas ionik CSZ. Serbuk MgO sebagai sumber ion Mg^{2+} dicampur dengan serbuk CSZ, dipres, lalu disinter pada suhu 1450 °C. Konduktivitas ionik pada berbagai konsentrasi MgO diukur dan dibahas dengan menggunakan data analisis XRD dan SEM sebagai pendukung.

METODOLOGI

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan adalah serbuk MgO, CaO, $ZrCl_4$, akuades, asam sitrat dan HCl. Sementara itu alat yang digunakan adalah gelas beker, *hot plate*, timbangan analitis, *fume hood*, tungku kalsinasi, tungku sinter, LCR meter presisi, XRD, dan SEM.

Tata Kerja

Serbuk *Calcia Stabilized Zirconia* (CSZ) dibuat dengan menggunakan metode sol gel. Mula-mula serbuk CaO dilarutkan di dalam HCl. Serbuk $ZrCl_4$ kemudian dilarutkan di dalam akuades. Serbuk CaO yang dilarutkan setara dengan 18% mol dan $ZrCl_4$ yang dilarutkan setara dengan 82% mol ZrO_2 . Larutan yang mengandung ion Ca dan Zr kemudian dicampurkan. Ke dalam campuran tersebut dimasukkan sejumlah asam sitrat. Perbandingan mol asam sitrat dan jumlah ion Ca dan Zr adalah 1 : 1. Larutan sol yang terbentuk dipanaskan pada suhu 100 °C hingga membentuk *gel*. *Gel* kemudian dikalsinasi pada suhu 800 °C selama 3 jam hingga diperoleh serbuk CSZ.

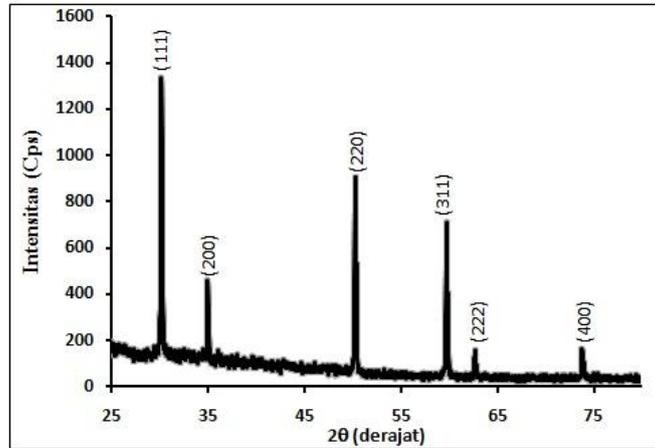
Serbuk CSZ dicampur dengan serbuk *Magnesium oxide* (MgO) dengan konsentrasi MgO sebesar 0, 0,1 dan 0,3% berat dan digerus selama 2 jam. Campuran serbuk kemudian dipres dengan tekanan 4 ton/cm² dengan diameter cetakan 8 mm, kemudian disinter pada suhu 1.450 °C selama 4 jam. Pelet hasil sinter dianalisis dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD) untuk melihat struktur kristal dan fase-fase yang terjadi. Struktur mikronya diperiksa dengan alat *Scanning Electron Microscope* (SEM). Konduktivitas ionik sampel ditentukan melalui pengukuran impedansi menggunakan alat LCR meter presisi pada frekuensi 20 Hz-5MHz suhu 300-700 °C.

HASIL DAN PEMBAHASAN

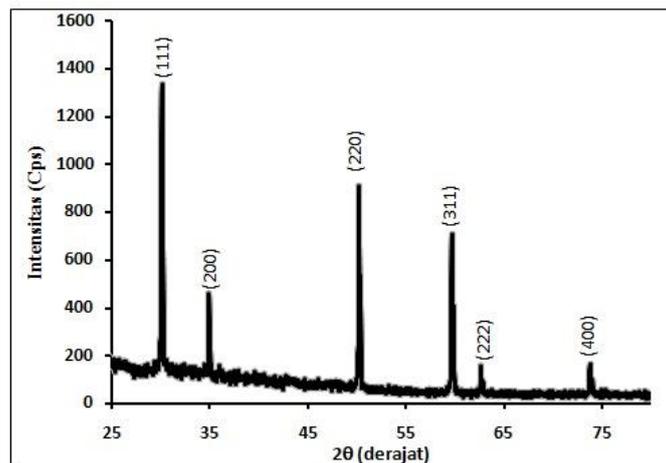
Pola XRD keramik CSZ yang didoping dengan MgO dengan berbagai konsentrasi diperlihatkan oleh Gambar 1, 2, dan 3. Dari gambar terlihat dengan penambahan 0%; 0,1%; dan 0,3% MgO struktur kristal yang terbentuk sama yaitu kubik dengan kisi bravais *face center cubic* (FCC). Orientasi bidang untuk masing-masing puncak intensitas dengan sudut 2θ secara berturut-turut adalah (111), (200), (220), (311), dan (222), dengan parameter kisi pada 0%; 0,1%; dan 0,3% masing-masing adalah 5,1339Å, 5,1338Å, dan 5,1336Å. Analisis dilakukan dengan cara membandingkan dengan pola difraksi standar zirkonia kubik dari JCPDS no. Dari pola difraksi juga dapat dilihat bahwa tidak terdapat fase lain kecuali CSZ. Data ini memperlihatkan bahwa keramik yang dibuat memiliki struktur kristal yang dibutuhkan oleh sebuah elektrolit padat SOFC yaitu kubik dan tanpa fase kedua (tambahan). Penambahan MgO tidak mengubah fase karena ion Mg^{2+} dari MgO telah masuk ke kisi CSZ secara substitusi atau telah larut padat secara substitusi.

Gambar 4, 5, dan 6 adalah gambar struktur mikro pelet CSZ dan CSZ yang didoping MgO. Penambahan MgO telah mengubah struktur mikro pelet CSZ terutama ukuran butirnya. Secara kualitatif, penambahan MgO telah memperbesar butir dan secara kuantitatif, data ukuran butir pelet CSZ yang didoping dengan 0,1% dan 0,3% MgO diperlihatkan pada Tabel 1. Penambahan sebesar 0,1% MgO menyebabkan ukuran butir CSZ berubah dari 2,95 µm menjadi 5,01 µm. Kemudian ketika ditambah *dopingnya* menjadi 0,3%, ukuran butir berubah menjadi 9,1 µm. Data ini memperlihatkan adanya peran MgO dalam memperbesar ukuran butir. Kehadiran ion Mg^{2+} di dalam

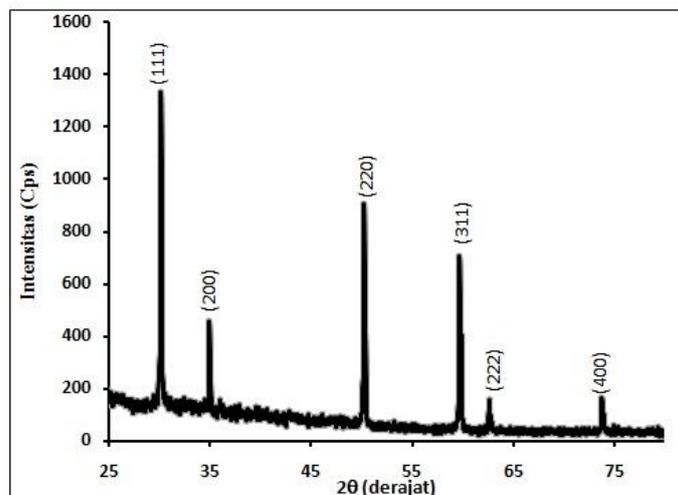
kisi zirkonia (CSZ) telah menyebabkan difusi kation menjadi lebih besar yang kemudian mengaktifasi pertumbuhan butir. Pada penelitian ini, nilai optimum dari penambahan MgO dalam memperbesar ukuran butir belum dicapai. Secara teoritis ketika konsentrasi MgO telah melebihi batas kelarutannya, penambahan MgO tidak akan memperbesar butir lagi, dan justru akan memperkecil butir.



Gambar 1. Pola difraksi elektrolit padat CSZ tanpa penambahan MgO.



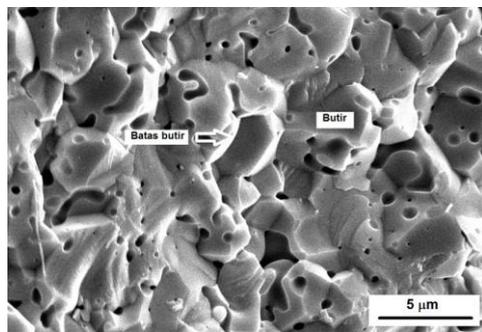
Gambar 2. Pola difraksi elektrolit padat CSZ dengan penambahan 0,1% MgO.



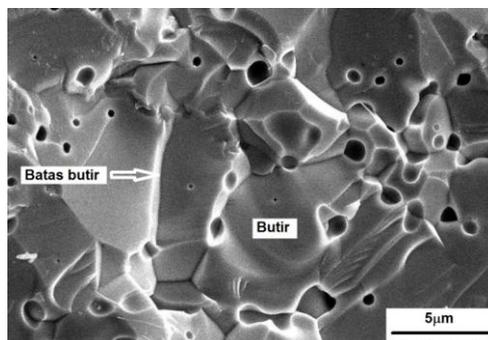
Gambar 3. Pola difraksi elektrolit padat CSZ dengan penambahan 0,3% MgO.

Tabel 1. Ukuran butir pelet CSZ pada berbagai konsentrasi MgO.

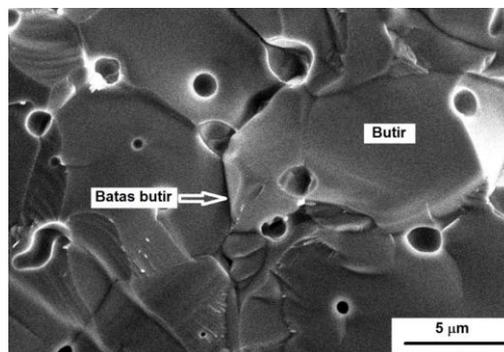
Konsentrasi MgO (% berat)	Ukuran Butir (μm)
0	2,95
0,1	5,01
0,3	9,10



Gambar 4. Struktur Mikro CSZ tanpa *doping*.



Gambar 5. Struktur mikro CSZ yang didoping dengan 0,1% MgO.



Gambar 6. Struktur mikro CSZ yang didoping dengan 0,3% MgO.

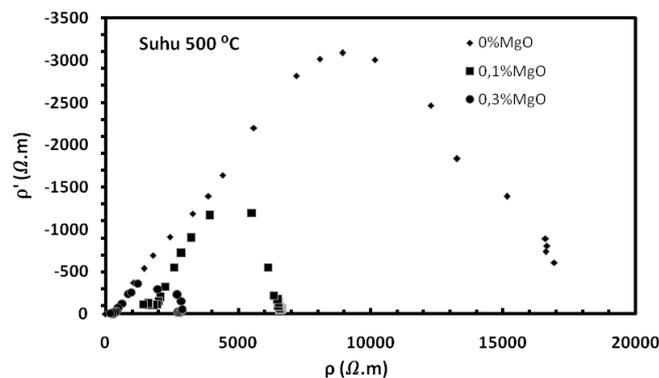
Untuk mengetahui harga konduktivitas ionik elektrolit CSZ pada berbagai konsentrasi MgO, dilakukan perbandingan data konduktivitas ionik yang diambil pada suhu 500 °C. Pengukuran impedansi dilakukan dengan

menggunakan LCR meter. Hasil pengukuran dengan menggunakan LCR meter pada suhu 500 °C diperlihatkan pada Gambar 7 berupa *cole*. Pada sumbu tegak adalah data resistivitas ionik imajiner dan pada sumbu datar adalah resistivitas ionik riil. Tampak bahwa ukuran *cole* pelet CSZ tanpa *doping* lebih besar dari pada ukuran *cole* CSZ dengan doping MgO. Ini memperlihatkan bahwa penambahan MgO telah memperkecil resistivitas ionik pelet CSZ atau memperbesar konduktivitas ionik pelet CSZ.

Dua penyebab dari membesarnya konduktivitas ionik pelet CSZ dengan doping MgO adalah pertama, membesarnya ukuran butir dan kedua, bertambahnya cacat kekosongan oksigen. Membesarnya ukuran butir menyebabkan luas penampang efektif untuk lintasan ion oksigen sebagai pembawa muatan menjadi lebih besar karena batas butir yang biasanya menjadi penghambat, berkurang. Selain itu pertambahan kekosongan oksigen menyebabkan jumlah ion oksigen yang dapat melaluinya juga bertambah. Karena jumlah ion oksigen berbanding lurus dengan konduktivitas ionik, maka pertambahan ion oksigen memperbesar konduktivitas ionik. Secara kuantitatif perubahan konduktivitas ionik pelet CSZ dengan berubahnya konsentrasi *doping* MgO diperlihatkan pada Tabel 2. Bertambahnya kekosongan oksigen akibat *doping* MgO mengikuti Persamaan (1).

$$MgO = Mg_{Zr}'' + O_o + V_o^{''} \quad (1)$$

Mg_{Zr}'' = ion Mg^{2+} yang masuk ke kisi Zr di kisi CSZ, O_o = ion oksigen yang masuk ke kisi oksigen, dan $V_o^{''}$ = cacat kekosongan oksigen bermuatan dua positif.



Gambar 7. Grafik resistivitas ionik imajiner (ρ') versus resistivitas riil (ρ) elektrolit padat CSZ pada suhu 500 °C.

Tabel 2. Konduktivitas ionik pelet CSZ pada berbagai konsentrasi MgO (suhu 500 °C).

Konsentrasi MgO (% berat)	Konduktivitas Ionik (mS/cm)
0	0,017
0,1	0,059
0,3	0,089

Dari nilai konduktivitas yang diperoleh dapat dibuat hubungan antara \ln konduktivitas ionik dan $1/T$ untuk masing-masing sampel hasil pengukuran pada suhu 300 °C – 700 °C, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8. Dari data ini dapat diperoleh harga energi aktivasi (E_a). Dasar dari evaluasi tersebut adalah persamaan Arrhenius pada Persamaan (2) yang memperlihatkan hubungan antara konduktivitas ionik dan suhu ^(11,12).

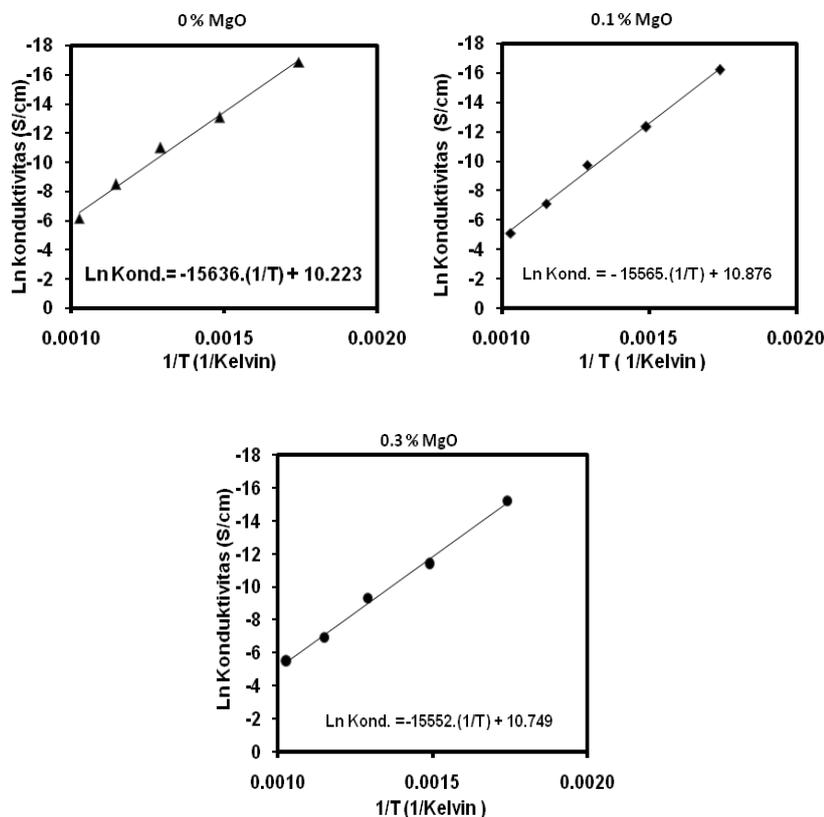
$$\sigma = (\sigma_o / T).Exp(- E_a / kT) \quad (2)$$

dengan σ adalah konduktivitas *ionic*, σ_o adalah konstanta pre-eksponensial, k adalah konstanta Boltzmann, E_a adalah energi aktivasi, dan T adalah suhu dalam Kelvin.

Dari Gambar 8 dapat dilihat bahwa konduktivitas ionik meningkat dengan meningkatnya suhu pengukuran. Hal ini sebagai konsekuensi bahwa meningkatnya suhu meningkatkan jumlah ion oksigen yang dapat melewati energi aktivasi. Energi aktivasi untuk masing-masing sampel dengan masing-masing kandungan MgO diperlihatkan pada Tabel 3. Energi aktivasi mengecil seiring dengan bertambahnya konsentrasi MgO. Hal ini memperlihatkan bahwa penambahan konsentrasi MgO mempermudah konduksi ion oksigen di dalam pelet CSZ. Terbentuknya kekosongan-kekosongan oksigen memudahkan pergerakan ion-ion oksigen sebagai pembawa muatan. Dengan energi aktivasi yang kecil, konduktivasi ionik menjadi lebih besar pada suhu tertentu. Peristiwa ini terjadi pada elektrolit padat CSZ setelah penambahan atau doping 0,1% MgO dan 0,3% MgO yang memiliki konduktivitas ionik lebih besar dibandingkan dengan elektrolit padat CSZ murni. Pada penelitian ini konsentrasi optimum penambahan MgO belum dicapai. Kemungkinan peningkatan konsentrasi MgO masih dapat meningkatkan konduktivitas ionik CSZ. Dibandingkan dengan konduktivitas ionik CSZ milik Gong, dkk ⁽¹⁰⁾ yaitu 0,026 mS/cm, konduktivitas ionik CSZ yang didoping MgO pada penelitian ini juga lebih besar, namun untuk dapat menyamai harga konduktivitas ionik YSZ (0,3 mS/cm pada suhu 500 °C ⁽¹²⁾) masih diperlukan peningkatan konduktivitas ionik CSZ.

Tabel 3. Energi aktivasi pada berbagai konsentrasi MgO.

Konsentrasi % MgO	Energi Aktivasi (eV)
0	1,347
0,1	1,341
0,3	1,340



Gambar 8. Grafik ln konduktivitas ionik terhadap 1/T untuk CSZ tanpa doping (0% MgO), CSZ didoping 0,1% MgO, dan CSZ didoping 3% MgO.

KESIMPULAN

Keramik CSZ murni dan yang didoping MgO hingga 0,3% berat hasil sinter pada suhu 1.450 °C memiliki struktur kristal kubik, struktur kristal yang dibutuhkan oleh elektrolit padat untuk SOFC. Doping MgO ke dalam CSZ telah memperbesar ukuran butir, menurunkan energi aktivasi, dan memperbesar konduktivitas ionik keramik CSZ. Konduktivitas ionik keramik CSZ murni sebesar 0,017 mS/cm meningkat menjadi 0,089 mS/cm dengan doping MgO sebesar 0,3% berat.

DAFTAR PUSTAKA

1. G. MATULA, T. JARDIEL, R. JIMENEZ, B LAVENFELD, A. FAREZ, *Archive of Mater. Sci. Eng.* 3291 (2008) 21-25
2. J. H. JOO, G.M. CHOI, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 185-190
3. M. LETILLY, O. JOUBERT, A. LE GAL LA SALLE, *J. Power Sources* 212 (2012) 161-168
4. S. SHEN, L. GUO, H. LIU, *Inter. J. Hydro. Energy* 38 (2013) 1967-1975
5. D. YOUNG, A.M. SHUKESINI, R. CUMMINGS, H. XIAO, M. ROTTMAYER, T. Reitz, *J. Power Sources* 184 (2008) 191-196
6. J.H. MYUNG, H.J. KO, H.G. PARK, M. H. HWAN, S. H. HYUN, *Inter. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 498-504
7. A.TARANCON, *Energies* 2009(2) (2009) 1130-1150
8. P. DAHL, I. KAUS, Z. ZHAO, M. JOHNSSON, M. NYGREN, K. WIJK, T. GRANDE, M.A. EINARSRUD, *Ceramics International* 33 (2007) 1603–1610
9. S. P. JIANG, *Journal of Power Sources* 18 (2008) 595–599
10. J. H. GONG, Y. LI, Z. TANG, Y. XIE, Z. ZHANG, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 212-216
11. R.A. MONTALVO-LOZANO, S.M.MONTEMAYOR, K.P. PADMASREE, A.F.FUENTES, *J. All. Comp.* 525 (2012) 184-190
12. D.G. SYARIF, S. SOEPRIYANTO, ISMUNANDAR, A. A. KORDA, *J. Aus. Ceram. Soc.* 49(2) (2013) 52 – 59