

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ELEKTROLIT $Ce_{0,9}Gd_{0,1-x}Nd_xO_{1,90}$ UNTUK APLIKASI SEL BAHAN BAKAR PADATAN SUHU SEDANG

Jarot Raharjo¹, Damisih¹, Ade Utami Hapsari¹, Masmui¹ dan Putri Purnama Yanti²

¹Pusat Teknologi Material (PTM) - BPPT

Puspiptek Gedung 224, Serpong 15314, Tangerang Selatan

²Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi - UIN Syariah Hiidayatullah

Jl. Ir. H. Djuanda No. 95, Ciputat 15412, Tangerang Selatan

E-mail: jarot.raharjo@bppt.go.id

Diterima: 13 Desember 2017 Diperbaiki: 24 Januari 2018 Disetujui: 26 Januari 2018

ABSTRAK

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ELEKTROLIT $Ce_{0,9}Gd_{0,1-x}Nd_xO_{1,90}$ UNTUK APLIKASI SEL BAHAN BAKAR PADATAN SUHU SEDANG. Elektrolit berbasis cerium seperti GDC_{10} telah banyak dikembangkan untuk aplikasi sel bahan bakar oksida padatan suhu sedang atau yang dikenal dengan *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC)*. Kodoping merupakan salah satu cara untuk meningkatkan konduktivitas elektrolit *IT-SOFC*. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh penambahan kodopan neodimium (Nd) terhadap GDC_{10} ($Ce_{0,9}Gd_{0,1-x}Nd_xO_{1,90}$) dengan rasio molar $x = 0,025$; $0,050$; dan $0,075$ terhadap sifat fisis dan elektrokimianya. Neodimium digunakan sebagai kodopan karena dapat menurunkan energi aktivasi, sehingga konduktivitas elektrolit meningkat. Metode sintesis yang digunakan adalah sol gel untuk menghasilkan serbuk GDC terdoping Nd, setelah itu serbuk dibuat pelet. Sampel dikarakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)* untuk mengidentifikasi fasa, *Scanning Electron Microscope (SEM)* untuk melihat morfologi dan *Thermal Gravimetric Analysis (TGA)* untuk melihat stabilitas termalnya. Dari hasil penelitian, kalsinasi pada suhu $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 5 jam dan *sintering* pada suhu $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam diperoleh densitas pelet elektrolit lebih besar dari 95%. Hal ini telah memenuhi syarat sebagai elektrolit sel bahan bakar padatan yang baik. Keseluruhan sampel memiliki struktur kubik dengan ukuran kristal antara 4,26 nm hingga 4,47 nm. GDC_{10} terdoping neodimium dengan rasio molar $x = 0,025$ ($GDC-Nd_{0,025}$) memiliki konduktivitas tertinggi yaitu $0,055\text{ S/cm}$ pada suhu $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hasil tersebut menunjukkan bahwa kodoping dapat meningkatkan konduktivitas sel elektrolit GDC untuk aplikasi sel bahan bakar oksida padatan suhu sedang.

Kata kunci: $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{0,195}$ terdoping Nd_2O_3 , Komposit elektrolit, Konduktivitas ionik

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ELECTROLYTE $Ce_{0,9}Gd_{0,1-x}Nd_xO_{1,90}$ FOR INTERMEDIATE TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELL (IT-SOFC). Cerium-based electrolyte such as GDC_{10} have been widely developed for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC) application. Co-doping is one of strategy to increase the conductivity of the IT-SOFC electrolyte. The purpose of this research was to study the influences of neodimium addition as co-dopant into GDC_{10} ($Ce_{0,9}Gd_{0,1-x}Nd_xO_{1,90}$) with molar ratio $x = 0.025$; 0.050 ; and 0.07 , to their physical and electrochemical behaviour. Neodimium was used as a co-dopant because it could decrease the activation energy, so that electrolyte conductivity would increase as well. The synthesis method used was sol-gel to produce Nd co-doped GDC powders, and then it was pressed to make pellet. Sample electrolyte powders was characterized by XRD for phase identification, SEM to observe morphology and TGA to know its thermal stability. From the results, calcination at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 hours and densification at $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 hours it was obtained density of electrolyte pellet more than 95%. The entire sample show has a cubic structure with crystal size range 4,26-4,47 nm. Nd co-doped GDC with molar ratio $x = 0.025$ ($GDC-Nd_{0,025}$) has the highest conductivity of 0.055 S/cm at suhu of $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. The results suggested that co-doping strategy could improve conductivity of electrolyte cells for IT-SOFC application.

Keywords: Nd_2O_3 co-doped $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{0,195}$, Electrolyte composite, Ionic conductivity

PENDAHULUAN

Sel bahan bakar oksida padatan atau *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)* merupakan salah satu dari berbagai jenis teknologi sel bahan bakar. *SOFC* adalah sistem pembangkit listrik yang menjanjikan karena memiliki efisiensi konversi energi kimia menjadi listrik yang tinggi. *SOFC* menggunakan elektrolit dalam bentuk padat dan mampu secara langsung menghasilkan energi listrik dari energi kimia tanpa mengeluarkan emisi yang berbahaya. Sebagai salah satu sumber energi alternatif, kelebihan *SOFC* terlihat juga dari fleksibilitas bahan bakar yaitu dapat menggunakan hidrogen atau hidrokarbon [1].

SOFC konvensional beroperasi pada suhu tinggi (800 °C hingga 1000 °C). Suhu operasi yang tinggi diantaranya menyebabkan ketidakstabilan pada sistem jika digunakan untuk jangka panjang, biaya manufaktur yang tinggi dan kesulitan pada pemilihan material yang tepat. Telah dilakukan penelitian lebih lanjut tentang *SOFC* yang bekerja pada suhu sedang (500 °C hingga 750 °C) [2]. Penurunan suhu operasi pada *SOFC* telah menarik perhatian para peneliti dikarenakan pada suhu tinggi akan mempercepat degradasi komponen sel, biaya manufaktur semakin tinggi dan kesulitan dalam pemilihan material yang sesuai [3]. Sel elektrolit pada *SOFC* harus memiliki konduktivitas ionik yang tinggi, densitas di atas 95% agar tidak terjadi kebocoran, stabil pada suhu operasinya dan dapat difabrikasi melalui pemrosesan keramik [4].

Elektrolit berbasis serium adalah bahan terbaik untuk elektrolit pada suhu sedang. Gadolinium terdoping serium atau dikenal dengan *GDC (Gadolinium Doped Cerium)* diketahui menjadi salah satu elektrolit berbasis serium yang paling baik di antara jenis material lainnya [1]. Pada suhu sedang, *GDC* harus memiliki konduktivitas ionik yang tinggi dan bersifat stabil untuk penggunaan dalam jangka panjang [5]. Akan tetapi *GDC* mudah mengalami reduksi parsial pada operasi suhu sedang sehingga stabilitasnya berkurang seiring penggunaan. Berkurangnya stabilitas *GDC* dapat diatasi dengan kodoping, dimana telah dibuktikan oleh Wang *et al.* [6], bahwa kodoping dapat mengurangi reduksi parsial pada bahan dan lebih stabil pada suhu sedang sehingga meningkatkan konduktivitas. Strategi untuk menambahkan dopan dengan dua atau lebih kation heterovalen (aliovalen) menunjukkan hasil peningkatan konduktivitas ionik, memiliki kestabilan termal pada suhu sedang dan densitas yang lebih baik dari sel elektrolit dengan *doping* tunggal [7,8]. *Dopant* kedua atau kodopan yang biasa digunakan berupa metal oksida yaitu La_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 dan Nd_2O_3 .

Neodimium (Nd) memiliki ionik radius yang lebih besar dari pada serium. Jika kodopan memiliki jari-jari atom yang lebih besar dari atom inangnya maka parameter kisi akan meningkat sehingga unit sel atom inang akan semakin membesar [7]. Unit sel yang membesar ini diketahui dapat mentranspor ion lebih baik.

Penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Hardian *et al.* menunjukkan bahwa penambahan kodopan Nd pada *GDC* menghasilkan nilai konduktivitas paling besar dibandingkan penambahan Er dan Dy [9]. Pada penelitian ini, dipelajari pengaruh penambahan neodimium sebagai kodopan terhadap sifat fisis dan elektrokimia *dopant* tunggal *GDC*. Sifat elektrokimia dipelajari pada rentang suhu operasi rendah *SOFC* yaitu dibawah 600 °C.

METODE PERCOBAAN

Sintesis GDC_{10} dan GDC-Nd_x dilakukan dengan metode sol-gel. Rasio GDC_{10} yang digunakan adalah $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ sedangkan rasio GDC-Nd_x adalah $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1,90}$ dengan nilai x yaitu 0,025, 0,050 dan 0,075. Serbuk cerium (III) nitrat hexahidrat, gadolinium (III) nitrat hexahidrat, neodimium (III) nitrat hexahidrat dan asam sitrat ditimbang sesuai dengan stoikiometri dengan nilai x adalah 0,025; 0,050 dan 0,075. Masing-masing prekursor dilarutkan dengan air demineral kemudian dicampurkan secara berurutan mulai dari Ce, Gd, Nd dan asam sitrat. Campuran dipanaskan dan dijaga pada suhu kurang lebih 80 °C dengan pengaduk magnet (*magnetic stirrer*) hingga larutan berubah warna menjadi kuning dan berbentuk busa [8]. Sampel dikeringkan di dalam *oven* pada suhu 110 °C selama 24 jam. Sampel yang telah kering dikalsinasi pada suhu 700 °C selama 5 jam. Prosedur yang sama juga dilakukan untuk sintesis $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ tanpa penambahan Nd. Setelah itu serbuk yang dihasilkan dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction (XRD)* Rigaku SmartLab 3 kW, *Thermal Gravimetric Analysis (TGA)*, LabSys Evo TG-DTA dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*, Hitachi SU3500). Karakterisasi *XRD* dilakukan pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA dengan Cu K- α ($\lambda = 1,39225 \text{ \AA}$) untuk melihat fasa dan struktur kristal. Sedangkan pengamatan dengan *SEM* dilakukan pada tegangan 20 kV dan sampel dilapisi emas tipis terlebih dahulu. Analisis elemen dilakukan dengan *Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)* Horiba *EMAX* bersamaan dengan pengamatan *SEM*. Analisis elemen ini dilakukan dengan pengambilan 4 (empat) buah titik secara acak pada sampel dan diambil nilai rata-ratanya.

Pembuatan elektrolit padat untuk pengujian elektrokimia dilakukan dengan metode *sintering* tanpa tekanan (*pressureless sintering*). *Acrysol RM 2020* ditimbang sebanyak 0,5 gram dan dicampurkan dengan 10 mL etanol PA sambil diaduk dengan pengaduk magnet (*magnetic stirrer*). Larutan yang telah bercampur, ditambahkan 1,5 gram serbuk $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1,95}$ dan tetap diaduk sampai terlarut sempurna. Setelah itu dikeringkan di dalam *oven* pada suhu 88 °C selama 9 jam. Larutan yang telah kering dihaluskan dengan mortar untuk mengurangi aglomerasi dan dimasukkan ke dalam cetakan *carver* berdiameter 2 cm, selanjutnya dikompaksi pada

tekanan 100 MPa. Pelet hasil kompaksi dilakukan penyinteran pada suhu 1350 °C dengan kecepatan pemanasan 2 °C/menit dan waktu tahan 2 jam. Pelet hasil penyinteran kemudian digunakan untuk pengujian densitas dan elektrokimia. Pengujian densitas dilakukan berdasarkan Hukum Archimides untuk menentukan densitas relatif (g/cm^3).

Pengujian konduktivitas pelet dilakukan dengan *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)* Solartron SI-1286. Sampel diberikan frekuensi tinggi menggunakan alat HFRA Solartron 1255. Pengukuran konduktivitas GDC_{10} dan $GDC-Nd_x$ masing-masing dilakukan pada suhu 300 °C, 400 °C, 500 °C dan 600 °C. Pengujian dilakukan dengan menggunakan pasta dan kawat perak sehingga suhu maksimal yang dapat dibebankan hanya sampai 600 °C. Konduktivitas pelet dihitung dengan Persamaan (1).

$$\sigma = \frac{1}{Rt} \times \frac{T}{WA} \dots\dots\dots (1)$$

Dimana:

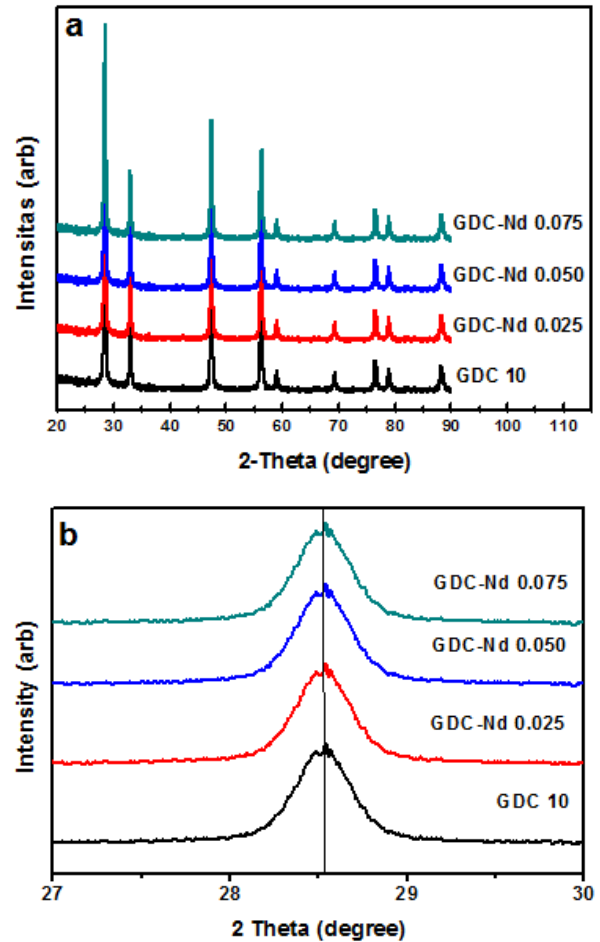
- σ = Konduktivitas [$\Omega^{-1} m^{-1}$] atau [S/m].
- T = Ketebalan sampel (cm),
- Rt = Tahanan elektrolit sampel(Ω), dan
- WA = Area kerja sampel (cm^2)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis X-Ray Diffraction

Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-X pada sampel GDC_{10} dan $GDC-Nd_x$ setelah dikalsinasi pada suhu 700 °C. Hasil identifikasi fasa pada sampel GDC_{10} dan $GDC-Nd_x$ menunjukkan terdapat 9 puncak yang masing-masing pada $2\theta = 28,63; 33,13; 47,52; 56,36; 59,02; 69,39; 76,72; 78,92$ dan $88,35$. Fasa yang terbentuk adalah Ce-Gd senyawa ($Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$) sesuai dengan *Crystallography of Database (COD)* 96-434-1044 dan struktur berbentuk kristal kubik. Memiliki struktur kristal kubik merupakan salah satu syarat sel elektrolit *IT-SOFC* yang baik. Hal ini karena struktur kristal kubik bisa memberikan pergerakan ion yang baik dalam mentranspor ion pada sel elektrolit untuk *IT-SOFC* dan bersifat lebih stabil [10].

Pola *XRD* tidak menunjukkan adanya puncak lain atau pengotor baik pada pola GDC_{10} ataupun $GDC-Nd_x$. Terdopingnya Nd ke dalam GDC_{10} dapat dilihat dari standar pola *XRD* Nd yang dibandingkan dengan pola *XRD* sampel. Standar pola *XRD* Nd_2O_3 (*COD* 96-153-7847) memiliki 6 puncak yang hampir sejajar dengan sampel, pada 2θ sebesar $27,88; 32,32; 46,33; 56,33; 58,98;$ dan $68,84$. Puncak-puncak yang hampir sejajar ini memang tidak terlihat jelas seperti yang ditunjukkan pada puncak GDC_{10} . Hampir sejajarnya puncak-puncak Nd kemungkinan juga dapat menunjukkan bahwa Nd telah terdoping ke dalam GDC_{10} . Tidak hanya itu, adanya



Gambar 1. (a). Pola difraksi sinar-X GDC_{10} dan $GDC-Nd_x$ dengan variasi komposisi nilai x (0,025; 0,050 dan 0,075) dan (b). Puncak *XRD* pada kisaran 2 theta sebesar 28° hingga 29°.

perubahan dari parameter kisi pada sampel juga dapat menunjukkan bahwa *doping* telah terjadi. Hasil ini dapat membuktikan bahwa sintesis GDC_{10} dan $GDC-Nd_x$ telah berhasil dilakukan dengan metode sol gel.

Parameter kisi semakin membesar akibat dari radius ionik *dopant* juga telah dibuktikan dari hasil penelitian Hardian *et al.* [9]. Adanya perbesaran parameter kisi pada produk *GDC* terdoping lantanida (Nd^{3+} , Dy^{3+} dan Er^{3+}) yang *dopannya* memiliki radius ionik lebih besar dari pada serium. Terjadi pergeseran puncak pada pola *XRD* d_{111} , pergeseran puncak yang mengarah kepada sumbu 2θ yang lebih kecil merupakan akibat dari membesarnya parameter kisi karena distorsi simetri pada Ce–O. Pergeseran pada sumbu 2θ yang lebih kecil, berbanding lurus dengan konsentrasi *dopant* dan dalam hal ini pergeseran terjadi ketika konsentrasi Nd^{3+} meningkat [9,11]. Dari data *XRD*, parameter kisi meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi Nd^{3+} . Hasil analisis *XRD* menunjukkan parameter kisi yang dimiliki oleh GDC_{10} , $GDC-Nd_{0,025}$, $GDC-Nd_{0,050}$ dan $GDC-Nd_{0,075}$ masing-masing adalah $5,4230 \text{ \AA}$; $5,4280 \text{ \AA}$; $5,4271 \text{ \AA}$ dan $5,4290 \text{ \AA}$. Parameter kisi $GDC-Nd_{0,75}$ memiliki nilai yang paling besar yaitu $5,4290 \text{ \AA}$. Meningkatnya

parameter kisi disebabkan oleh neodimium yang masuk ke dalam kisi serium. Masuknya neodimium ke dalam kisi serium dapat menyebabkan meningkatnya regangan kisi (*lattice strain*) dan distorsi simetri dalam serium. Distorsi simetri ini akan menyebabkan perubahan panjang ikatan Ce-O dan keseluruhan kisi, sehingga parameter kisi serium meningkat. Keadaan inilah yang dapat menyebabkan meningkatnya volume unit sel *GDC-Nd* [12].

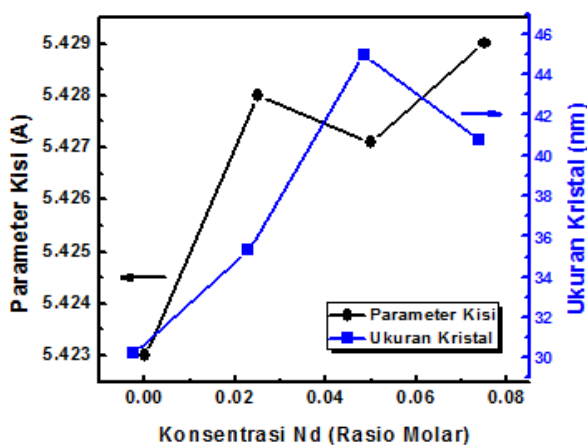
Pengukuran ukuran kristal dapat dihitung melalui rumus *Scherrer* seperti Persamaan (2).

$$D = \lambda / (\beta \cos\theta) \quad \dots\dots\dots (2)$$

Dimana:

- D = Ukuran kristal (nm),
- λ = Panjang gelombang radiasi (1.54056 nm untuk Cu K α),
- β = *FWHM*
- θ = Sudut hamburan puncak d_{111}

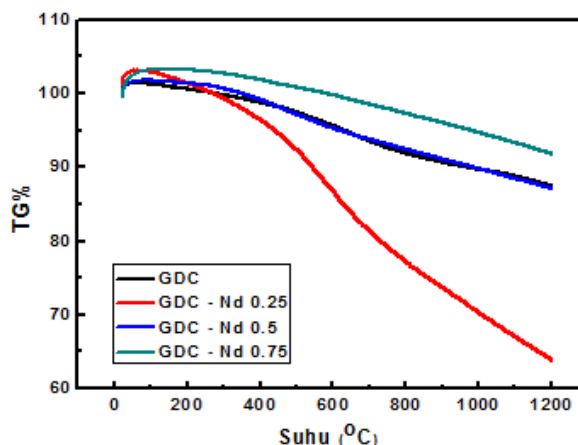
Gambar 2 memperlihatkan ukuran kristal yang semakin membesar seiring dengan bertambahnya konsentrasi Nd³⁺. Ukuran kristal pada sampel *GDC*₁₀ dan *GDC-Nd_x* dengan variasi nilai x = 0,025, 0,050, 0,075 masing-masing bernilai 4,47; 4,26; 4,64; dan 4,26 (nm). Penelitian lain dilakukan oleh Fuentes dan Baker [1] yang mensintesis *GDC* menggunakan metode sol gel menghasilkan ukuran kristal sebesar 10 nm. Hal tersebut menunjukkan bahwa ukuran kristal tersebut lebih besar dari pada ukuran kristal yang dihasilkan penelitian ini yang tidak lebih dari 5 nm.



Gambar 2. Grafik ukuran kristal terhadap konsentrasi neodimium.

Analisis Thermogravimetric

Gambar 3 memperlihatkan kurva *TGA* dari serbuk elektrolit *GDC*₁₀ dan *GDC-Nd_x* dengan variasi nilai x (0,025; 0,050 dan 0,075) yang telah dikalsinasi pada suhu 700 °C. Kurva *GDC-Nd_x* dengan nilai x = 0,075 kehilangan massa lebih sedikit dibandingkan sampel lainnya.



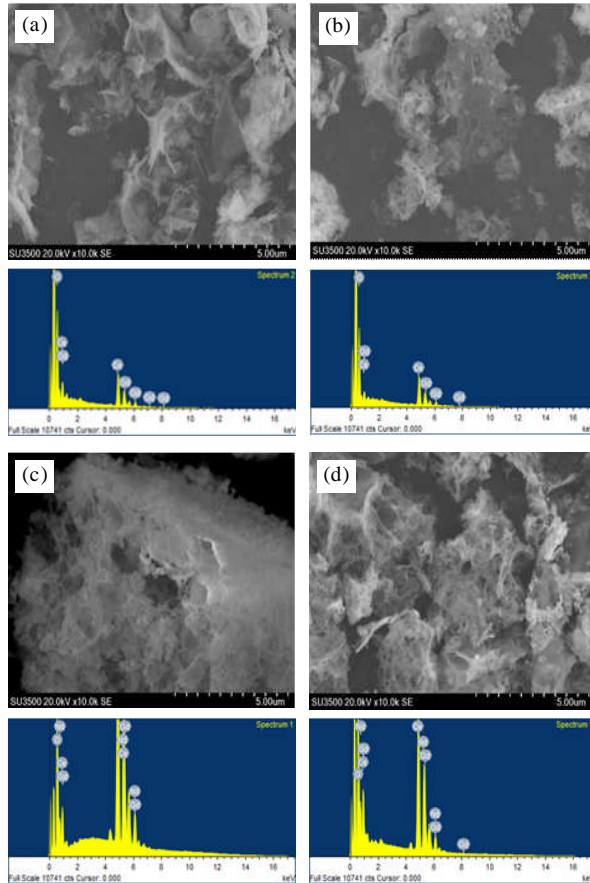
Gambar 3. Grafik hasil TGA pada GDC dan GDC-Nd

Keadaan ini menjelaskan bahwa kodopan neodimium dengan konsentrasi x = 0,075, lebih stabil terhadap panas sehingga massa yang hilang lebih sedikit. Kurva *TGA* pada sampel *GDC-Nd*_{0,025} terjadi anomali data, dimana kehilangan massa paling banyak jika dibandingkan dengan *GDC-Nd*_{0,05} dan *GDC* tanpa kodopan.

Kehilangan massa yang terjadi pada sampel dapat karena adanya pembakaran materi sisa atau residu, molekul air yang terserap di permukaan sampel dan reduksi kation [13]. Reduksi kation yang terjadi diperkirakan merupakan reduksi Ce⁴⁺ menjadi Ce³⁺. Suhu yang tinggi dapat membuat CeO₂ melepaskan oksigen membentuk kekosongan oksigen bermuatan ganda (*doubly-charged oxygen vacancies*) dan elektron. Elektron yang terbentuk akan terlokalisasi di serium sehingga mengubah Ce⁴⁺ menjadi Ce³⁺. Perubahan ini bisa mengakibatkan distorsi simetri disekelilingnya [14]. Pada rentang suhu operasi sedang, *SOFC* kehilangan massa yang terjadi relatif kecil kecuali pada *GDC-Nd*_{0,025}, hal ini menunjukkan bahwa elektrolit ini cukup stabil pada lingkungan *IT-SOFC*.

Analisis Morfologi dengan Scanning Electron Microscopy

Gambar 4 menunjukkan morfologi *SEM* dengan perbesaran 10.000x dan *EDS* serbuk elektrolit *GDC*₁₀ dan *GDC-Nd_x* dengan variasi nilai x (0,025; 0,050 dan 0,075). Morfologi partikel memiliki bentuk berpori dan seperti spons. Bentuk tersebut menyerupai morfologi penelitian sebelumnya yang juga menggunakan neodimium sebagai *dopant* [15,16]. Gambar 4 menunjukkan bahwa pada semua morfologi serbuk terlihat ber-aglomerasi, hasil ini menyerupai hasil penelitian sebelumnya. Penelitian yang dilakukan oleh Priyarsini *et al.* menunjukkan bahwa meningkatnya konsentrasi Nd³⁺ sebagai *dopant* dapat mereduksi aglomerasi sehingga ukuran partikel semakin kecil [16]. Aglomerasi akan tetap terjadi meskipun mengalami pengurangan seiring dengan bertambahnya konsentrasi dopan. Keadaan ini bisa terjadi karena dopan



Gambar 4. Morfologi serbuk dan EDS (a). GDC_{10} (b). $GDC-Nd_{0,025}$ (c). $GDC-Nd_{0,050}$ dan (d). $GDC-Nd_{0,075}$

dapat menghasilkan gaya tolak elektrostatis, yang merupakan gaya tolak menolak antar dua molekul atau grup atomik yang bermuatan sama dan akan saling menjauhkan satu sama lainnya [14]. pH larutan yang bersifat basa dapat menurunkan tegangan permukaan sehingga akan menurunkan gaya tolak elektrostatis partikel, akibatnya partikel akan lebih mudah bergabung dan beraglomerasi. Selama proses aglomerasi, partikel-partikel yang lebih kecil cenderung memiliki koefisien difusi lebih besar sehingga lebih memungkinkan untuk berkelompok membentuk partikel yang lebih besar [17]. Berkurangnya pori-pori pada pelet mengakibatkan penyusutan ukuran lebih besar. Suhu *sintering* yang sesuai diperlukan untuk mendapatkan hasil densitas yang tinggi dengan penyusutan sekecil mungkin, sehingga perubahan bentuk dapat diminimalkan.

Tabel 1. Komposisi GDC_{10} dan $GDC-Nd_x$ hasil pengujian EDS

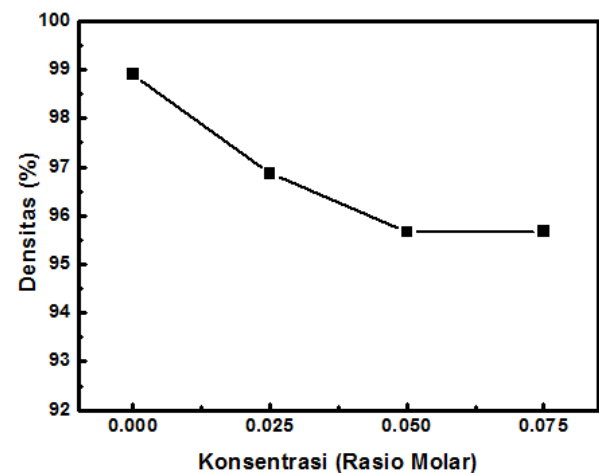
Unsur	Komposisi (%)			
	GDC_{10}	$GDC-Nd_{0,025}$	$GDC-Nd_{0,050}$	$GDC-Nd_{0,075}$
O	87,83	80,10	63,72	79,42
Ce	48,64	18,34	32,58	18,45
Gd	6,50	1,56	1,78	1,47
Nd	-	-	1,93	0,65

Tabel 1 memperlihatkan komposisi hasil pengujian EDS pada sampel GDC_{10} dan $GDC-Nd_x$. Pengujian dilakukan dengan mengambil empat titik secara acak pada masing-masing sampel. Hasil pengujian pada semua sampel menunjukkan adanya semua elemen (O, Ce, Gd dan Nd) tanpa ada unsur pengotor. Akan tetapi, analisis EDS $GDC-Nd_{0,025}$ hanya menunjukkan unsur serium, gadolinium dan oksigen tanpa neodimium. Tidak adanya neodimium pada hasil EDS tersebut tidak berarti neodimium secara keseluruhan tidak terdapat dalam sampel $GDC-Nd_{0,025}$. Hal ini bisa dibuktikan dari hasil pengujian konduktivitas dengan EIS yang dimana adanya perubahan konduktivitas akibat dari penambahan neodimium. Pengambilan titik secara acak pada pengujian dengan EDS ini dapat menunjukkan bahwa neodimium tidak terdistribusi secara merata pada sampel $GDC-Nd_{0,025}$. Kemungkinan lain, kandungan Nd yang kecil yaitu 0,025% tidak terdeteksi melalui pengujian EDS. Sedangkan pada konsentrasi Nd 0,050 dan 0,075, kandungan Nd terdeteksi melalui pengujian EDS.

Analisis Densitas Elektrolit Padat

Standar densitas yang perlu dimiliki oleh sel elektrolit IT-SOFC adalah 95%, dimana pengujian densitas dapat dilakukan dengan menggunakan hukum *Archimedes*. Untuk memenuhi standar densitas sel elektrolit IT-SOFC diperlukan *sintering* dengan suhu tinggi. Penyinteran adalah proses pemadatan dan membentuk massa yang padat oleh panas tanpa mencairkan material. Proses penyinteran menyatukan partikel-partikel menjadi suatu butir (*grain*) dengan bantuan panas sehingga dapat mereduksi jumlah porositas pada pelet yang telah dipadatkan dengan cara tekan (*pressing*).

Pelet elektrolit padat yang telah dilakukan penyinteran pada suhu 1350 °C diuji densitasnya dengan menggunakan prinsip Hukum *Archimedes*. Gambar 5 menunjukkan densitas sampel GDC_{10} dan $GDC-Nd_x$ dengan variasi nilai $x = 0,025; 0,050$ dan $0,075$ yang



Gambar 5. Grafik persen densitas terhadap konsentrasi neodimium.

masing-masing densitasnya bernilai 98,89%; 96,85%; 95,66% dan 95,67%. Hasil pengujian densitas menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi neodimium, nilai densitas semakin turun. Penurunan densitas bisa disebabkan oleh membesarnya parameter kisi akibat distorsi kisi yang dapat memperlambat pergerakan kation sehingga menyebabkan penurunan densitas. Densifikasi sendiri dapat terjadi melalui difusi batas butir [18,19].

Hasil pengujian densitas keseluruhan sampel menunjukkan densitas diatas 95% yang berarti sampel telah memenuhi salah satu syarat sel elektrolit untuk *IT-SOFC* yang baik. Densitas yang tinggi diperlukan untuk mencegah porositas terbuka sehingga gas yang digunakan sebagai reaktan tidak mengalami perpindahan dari anoda ke katoda dan sebaliknya. Besarnya densitas dari suatu material dapat dipengaruhi oleh beberapa hal yaitu suhu kalsinasi, *sintering* dan tekanan yang diberikan pada suatu material. Hal tersebut dapat menyebabkan berkurangnya volume sehingga meningkatnya densitas [7, 20].

Analisis Elektrokimia (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

Pengujian impedansi ditujukan untuk melihat kemampuan rangkaian dalam menahan aliran listrik, namun tidak sama seperti halnya resistor yang tergantung dari elemen penyusunnya. Impedansi elektrokimia biasanya diukur dengan memberikan sejumlah arus dalam frekuensi tertentu ke sampel dan mengukur responnya.

Hasil perhitungan nilai konduktivitas ionik elektrolit ditampilkan dalam Gambar 6 dan Tabel 2. Gambar 6 memperlihatkan konduktivitas dari keempat sampel elektrolit terhadap suhu. GDC_{10} , $GDC-Nd_{0,025}$, $GDC-Nd_{0,05}$ dan $GDC-Nd_{0,075}$ masing-masing memiliki nilai konduktivitas tertinggi pada suhu 600 °C secara berturut-turut, sebesar 0,046; 0,055; 0,046; dan 0,044 S/cm (Tabel 2). $GDC-Nd_{0,075}$ menunjukkan konduktivitas yang

Tabel 2. Nilai konduktivitas GDC_{10} dan $GDC-Nd_x$

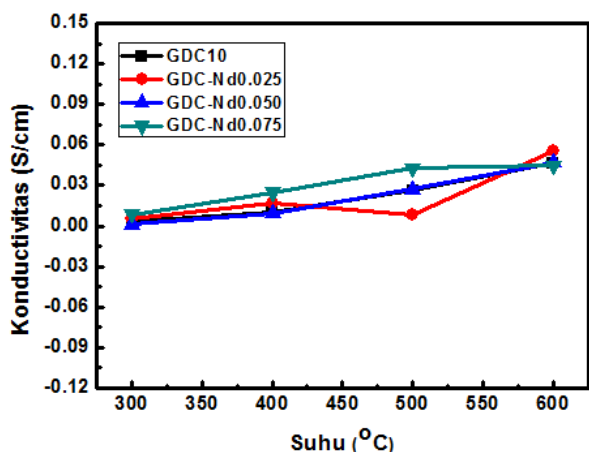
Suhu (°C)	Konduktivitas (S/cm)			
	GDC_{10}	$GDC-Nd_{0,025}$	$GDC-Nd_{0,05}$	$GDC-Nd_{0,075}$
300	0,0039	0,0051	0,0012	0,0087
400	0,0101	0,0173	0,0092	0,0248
500	0,0266	0,0078	0,0272	0,0428
600	0,0466	0,0555	0,0467	0,0445

lebih tinggi dari pada sampel lainnya pada suhu yang lebih rendah 300 °C, 400 °C dan 500 °C. Namun nilai konduktivitas $GDC-Nd_{0,075}$ pada suhu 600 °C hanya mengalami sedikit kenaikan dan terlihat sampel $GDC-Nd_{0,025}$ lebih tinggi nilai konduktivitas dibandingkan dengan sampel lainnya. Keadaan ini menunjukkan bahwa adanya pengaruh penambahan kodopan terhadap konduktivitas GDC . Secara umum, penambahan kodopan Nd meningkatkan konduktivitas ionik dibanding GDC dengan *dopant* tunggal.

Kekosongan oksigen (*oxygen vacancies*) berperan sebagai pembawa muatan yang memerlukan energi aktivasi untuk dapat aktif, bergerak ataupun berpindah. Energi aktivasi bisa didapatkan melalui panas pada suhu tertentu sehingga dapat memberikan vibrasi kecil pada elektron terluar pada pembawa muatan yang biasa disebut dengan agitasi panas. Menurut Babu *et al.* [21], Nd^{3+} dapat menurunkan energi aktivasi pada serium *terdoping* neodimium (NDC *terdoping* tunggal). Tidak hanya Gd^{3+} yang dapat menyediakan kekosongan oksigen dengan baik, namun dengan adanya Nd^{3+} yang mampu menurunkan energi aktivasi, konduktivitas $GDC-Nd_{0,025}$ dapat meningkat dengan mudah.

Perbedaan radius ionik juga dapat mempengaruhi konduktivitas material. Omar *et al.* [22] membuat samarium-serium kodoping neodimium ($SDC-Nd$) dengan metode *solid state*, menghasilkan konduktivitas sebesar 0,014 S/cm pada suhu 550 °C. Arabachi *et al.* [11] juga membuat $SDC-Nd$ dengan metode sol gel dan menghasilkan konduktivitas sebesar 0,035 S/cm. Nilai konduktivitas $GDC-Nd_{0,025}$ (0,055 S/cm) ternyata lebih tinggi dari $SDC-Nd$ dengan metode *solid state* ataupun $SDC-Nd$ dengan metode sol gel yang didapatkan oleh peneliti sebelumnya. Keadaan ini bisa disebabkan karena samarium memiliki radius ionik 1,08 Å sedangkan gadolinium memiliki radius ionik sebesar 1,06 Å yang berarti selisih radius ionik Gd^{3+} dengan Ce^{4+} lebih kecil dari pada Sm^{3+} dengan Ce^{4+} .

Penelitian lain menggabungkan Gd^{3+} dengan Sm^{3+} pada sel elektrolit berbasis serium ($GDC-Sm$) untuk *IT-SOFC* dan konduktivitas yang dihasilkan cukup tinggi. Penelitian tersebut dilakukan oleh Wang *et al.* [6] yang mensintesis $GDC-Sm$ dengan sol gel dan menambahkan *PEG* menghasilkan konduktivitas sebesar 0,0475 S/cm. Keadaan ini juga menunjukkan bahwa tidak hanya perbedaan radius ionik saja yang dapat mempengaruhi konduktivitas tetapi metode yang



Gambar 6. Grafik konduktivitas terhadap suhu, elektrolit GDC_{10} dan $GDC-Nd_x$

digunakan dalam mensintesis material juga dapat mempengaruhi.

Konduktivitas $GDC-Nd_{0,025}$ yang lebih besar dari pada $GDC-Nd_{0,050}$ dan $GDC-Nd_{0,075}$ tidak hanya disebabkan dari tingginya konsentrasi Gd^{3+} tetapi juga dapat dilihat dari ukuran kristalnya. $GDC-Nd_{0,025}$ memiliki ukuran kristal yang lebih kecil jika dibandingkan dengan $GDC-Nd_{0,050}$ dan $GDC-Nd_{0,075}$ yaitu sebesar 46,43 nm. Penelitian yang dilakukan oleh Bhabu *et al.* [23] dalam mensintesis NDC dengan kodoping Disprosium ($NDC-Dy$) menunjukkan bahwa ukuran kristal yang semakin kecil dapat meningkatkan konduktivitas. Ukuran kristal yang semakin kecil dapat memperkecil jarak celah pita konduksi sehingga konduktivitas akan meningkat. Ukuran kristal yang kecil ini memudahkan pemuatan bersama (*mutual charging*) antar partikel sehingga menghasilkan kekuatan interaksi elektrostatis di antara keduanya [23,24].

KESIMPULAN

Kodoping GDC_{10} dengan neodimium diketahui berpengaruh terhadap morfologi, kestabilan termal, ukuran kristal dan konduktivitas. Seiring dengan bertambahnya konsentrasi neodimium, parameter kisi, stabilitas termal dan konduktivitas meningkat, serta ukuran kristal mengecil. Komposisi yang terbaik adalah $GDC-Nd_{0,025}$ dengan ukuran partikel yang kecil, ukuran kristal 4,25 nm, densitas 96,85% dan konduktivitasnya 0,055 S/cm. Namun komposisi ini memiliki stabilitas termal yang rendah jika dibandingkan dengan sampel lainnya.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa $GDC-Nd_{0,025}$ yang disintesis dengan metode sol gel memiliki konduktivitas sebesar 0,55 S/cm pada suhu 600 °C, namun stabilitas termalnya rendah. Penelitian lebih lanjut masih diperlukan untuk meningkatkan stabilitas termal dengan menggunakan basis GDC_{10} dengan kodoping Nd^{3+} dan pengujian konduktivitas dengan *EIS* pada suhu diatas 600 °C menggunakan pasta dan kawat platina.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya atas bantuan dana penelitian dari Kemenristekdikti dalam program Insinas 2016-2017 dan BPPT melalui program DIPA Pengembangan Nanomaterial Logam Tanah Jarang.

DAFTAR ACUAN

- [1]. R. Fuentes and R. Baker. "Synthesis and Properties of Gadolinium-doped Ceria Solid Solutions for IT-SOFC Electrolytes." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 3480-3484, Jul. 2008.
- [2]. P. E. Dodds, I. Staffell, A. D. Hawkes, F. Li, P. Grunewald, W. McDowall and P. Ekins. "Hydrogen and Fuel Cell Technologies for Heating: A Review." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 2065-2083, Jan. 2015.
- [3]. J. T. Kim, T. H. Lee, K. Y. Park, Y. Seo, K. B. Kim, S. J. Song, B. Park and J. Y. Park. "Electrochemical Properties of Dual Phase Neodymium-doped Ceria Alkali Carbonate Composite Electrolytes in Intermediate Suhue." *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 563-572, Oct. 2015.
- [4]. J. A. Kilner and M. Burriel. "Materials for Intermediate-Suhue Solid-Oxide Fuel Cell." *Annual Review of Materials Research*, vol. 44, pp. 365-393, Apr. 2014.
- [5]. B. Moreno, R.F. Gonzalez, J.R. Jurado, A. Makradi, P. Nunez and E. Chinarro. "Fabrication and Characterization of Ceria-based Buffer Layers for Solid Oxide Fuel Cells." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 5433-5439, Jun. 2014.
- [6]. F. Y. Wang, S. Chen and S. Cheng. " Gd^{3+} and Sm^{3+} Co-doped Ceria Based Electrolytes for Intermediate Suhue Solid Oxide Fuel Cell." *Electrochemistry Communications*, vol. 6, pp. 743-746, May 2004.
- [7]. S. I. Ahmad, P. Koteswar Rao and I. A. Syed. "Sintering Suhue Effect on Density, Structural and Morphological Properties of Mg- and Sr-doped Ceria." *Journal Taibah University Science*, vol. 10, pp. 381-385, May 2016.
- [8]. C. Tian, B. Ji, J. Xie, W. Bao, K. Liu, J. Cheng and Q. Yin. "Preparation and Characterization of $Ce_{0,8}La_{0,2-x}Y_xO_{1,9}$ as Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells." *Journal of Rare Earths*, vol. 32, pp. 1162-1169, Dec. 2014.
- [9]. A. Hardian, G. M. Choi, V. Suendo and Ismunandar. "Structure and Ionic Conductivity of Co-doped Ceria for IT-SOFC Electrolytes." *Journal of the Australian Ceramics Society*, vol. 50(2), pp. 99-109, Jan. 2014.
- [10]. F. S. Silva and T. M. Souza. "Novel Materials for Solid Oxide Fuel Cell Technologies: A Literature Review." *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 26020-26036, Sep. 2017.
- [11]. A. Arabachi, Ö. Serin, V. Sarýboða and M. Öksüzömer. "Characterization of Sm and Nd Co-doped Ceria-Based Electrolyte Materials." *Acta Physica Polonica A*, vol. 129, no. 4, pp. 524-527, Apr. 2015.
- [12]. G. Vimal, K. P. Mani, P. R. Biju, C. Joseph, N.V. Unnikrishnan and M. A. Ittyachen. "Influences of Annealing Suhue and Doping Concentration on Microstructural and Optical Properties of $CeO_2:Sm^{3+}$ Nanocrystals." *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol. 28, no. 6, pp. 758-765, Mar. 2015.
- [13]. B. Dhanalakshmi, K. Pratap, R.B. Parvatheeswara and S. P. S. V. Rao. "Effect of Mn Doping on Structural, Dielectric and Multiferroic Properties of $BiFeO_3$ Nanoceramic." *Journal of Alloys and Compound*, vol. 676, pp. 193-201, Mar. 2016.

- [14]. N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar and K. Balani. "Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review." *Progress in Materials Science*, vol. 72, pp. 141-337, Feb. 2015.
- [15]. K. Rajkumar, M. Muthukumar and R. V. Mangalaraja. "Electrochemical Degradation of C.I. Reactive Orange 107 Using Gadolinium (Gd^{3+}), Neodymium (Nd^{3+}) and Samarium (Sm^{3+}) Doped Cerium Oxide Nanoparticles." *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 6, pp. 285-295, Aug. 2015.
- [16]. N. Priyasharsini, S. Thamilselan, S. Sangeetha and S. Vairam. "Effect of Neodymium Substitution on Structural, Optical, Magnetic and Antibacterial Activity of Zinc Selenide Nanoparticles." *Journal of Ovonic Research*, vol.12, pp. 87-93, Apr. 2016.
- [17]. K. H. Krishna, S. Neti, A. Oztekin and S. Mohapatra. "Modeling of Particle Agglomeration in Nanofluids." *Journal of Applied Physics*, vol. 117, pp. 094304-01 - 094304-10, Feb. 2015.
- [18]. L. Guan, S. Le, S. He, X. Zhu, T. Liu and K. Sun. "Densification Behavior and Space Charge Blocking Effect of Bi_2O_3 and Gd_2O_3 Co-doped CeO_2 as Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell." *Electrochimica Acta*, vol. 161, pp. 129-136, Feb. 2015.
- [19]. T. H. Santos, J. P. F. Grilo, F. J. A. Loureiro, Duncan P. Fagg, F. C. Fonseca and D. A. Macedo. "Structure, Densification and Electrical Properties of Gd^{3+} and Cu^{2+} Co-doped Ceria Solid Electrolyte for SOFC Application: Effects of Gd_2O_3 Content." *Ceramic International*, vol. 44, pp. 2745-2751, Nov. 2017.
- [20]. S. Kulkarni, S. Duttagupta and Girish Phatak. "Study of Glycine Nitrate Precursor Method for Synthesis of Gadolinium Doped Ceria ($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.90}$) as Electrolyte for Intermediate Suhue Solid Oxide Fuel Cell." *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 4, pp. 46602-46612, Sep. 2014.
- [21]. A. S. Babu, R. Bauri and G. S. Reddy. "Processing and Conduction Behavior of Nanocrystalline Gd-doped and Rare Earth Co-Doped Ceria Electrolyte." *Electrochimica Acta*, vol. 209, pp. 541-550, May 2016.
- [22]. S. Omar, E. D. Wachsman and J. C. Nino. "Higher Conductivity Sm^{3+} and Nd^{3+} Co-doped Ceria Based Electrolyte Materials." *Solid State Ionic*, vol. 178, pp. 1890-1897, Dec. 2008.
- [23]. K. A. Bhabu, J. Theerthagiri, J. Madhavan, T. Balu and T. R. Rajasekaran. "Superior Oxide Ion Conductivity of Novel Acceptor Doped Cerium Oxide Electrolytes for IT-SOFC Applications." *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 33, pp.18452-18461, Aug. 2016.
- [24]. S. Anirban and A. Dutta. "Structural and Ionic Transport Mechanism of Rare Earth Doped Cerium Oxide Nanomaterials: Effect of Ionic Radius of Dopant Cations." *Solid State Ionics*, vol. 309, pp. 137-145, Jul. 2017.