

PEMBUATAN *BILAYER ANODE* (NiO-CSZ) - ELEKTROLIT CSZ DENGAN METODE *ELECTROPHORETIC DEPOSITION*

Vidi Moorene¹, Dani Gustaman Syarif² dan Andhy Setiawan¹

¹Program Studi Fisika, Jurusan Pendidikan Fisika - Universitas Pendidikan Indonesia
Jl. Dr. Setiabudhi 229, Bandung 40154

²Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri - Badan Tenaga Nuklir Nasional
Jl. Taman Sari 71, Bandung 40132
e-mail: keepviddy@gmail.com

Diterima: 30 Oktober 2013

Diperbaiki: 20 Desember 2013

Disetujui: 24 Januari 2014

ABSTRAK

PEMBUATAN *BILAYER ANODE* (NiO-CSZ) - ELEKTROLIT CSZ DENGAN METODE *ELECTROPHORETIC DEPOSITION*. Telah dilakukan pembuatan *bilayer anode* NiO-CSZ - elektrolit CSZ dengan metode *Electrophoretic Deposition* (EPD). Substrat (*anode*) NiO-CSZ dibuat dengan metode *pressing* dan elektrolit CSZ ditumbuhkan di atas substrat NiO-CSZ dengan metode EPD. Elektrolit CSZ ditumbuhkan di atas substrat NiO-CSZ dengan variasi waktu deposisi masing-masing 10 menit, 20 menit, dan 30 menit dan disinter pada suhu 1250°C. Dari analisis yang dilakukan menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD), diketahui terdapat 3 fasa yakni CSZ, Ni, dan NiO pada *bilayer* NiO-CSZ/CSZ untuk waktu deposisi 30 menit. Pemeriksaan ketebalan lapisan CSZ dilakukan menggunakan mikroskop optik. Data foto memperlihatkan bahwa ketebalan lapisan CSZ di atas substrat NiO-CSZ meningkat dengan meningkatnya waktu deposisi. Berdasarkan hasil karakterisasi sifat listrik lapisan CSZ menggunakan LCR meter diketahui bahwa peningkatan waktu deposisi menurunkan nilai konduktivitas ionik lapisan CSZ untuk masing-masing waktu deposisi 10 menit, 20 menit, dan 30 menit sebesar 0,078 mS/cm, 0,062 mS/cm, dan 0,004 mS/cm pada suhu 300 °C.

Kata kunci: Konduktivitas ionik, Elektrolit padat, *Electrophoretic Deposition* (EPD), *Bilayer* NiO-CSZ/CSZ

ABSTRACT

PREPARATION OF *BILAYER* OF (NiO-CSZ) *ANODE* - CSZ ELECTROLYTE BY *ELECTROPHORETIC DEPOSITION* METHOD. Preparation of *bilayer* of NiO-CSZ *anode* - CSZ electrolyte by *electrophoretic deposition* (EPD) method has been done. The NiO-CSZ substrate (*anode*) was made by *pressing* method and CSZ electrolyte was deposited on NiO-CSZ substrate by EPD method. CSZ electrolyte was developed on NiO-CSZ substrate with variation of deposition time of 10 minutes, 20 minutes, and 30 minutes, respectively, and sintered at 1250°C. From analysis using an *X-Ray Diffractometer* (XRD), it was known that there were three phases in the *bilayer* for deposition time 30 minutes i.e. CSZ, Ni, and NiO. Thickness examination using an optical microscope has been done. The photograph data showed that the thickness of CSZ layer increased with increasing deposition time. Based on electrical characterization of the CSZ layer using LCR meter, it was known that increasing of deposition time caused decreasing of the ionic conductivity. The value for deposition time 10 minutes, 20 minutes, and 30 minutes measured at temperature at 300 °C, were 0.078 mS/cm, 0.062 mS/cm, and 0.004 mS/cm respectively at temperature of 300 °C.

Keywords: Ionic conductivity, Solid electrolyte, *Electrophoretic deposition* (EPD), NiO-CSZ/CSZ *Bilayer*

PENDAHULUAN

Solid Oxide Fuel cell (SOFC) merupakan salah satu jenis *fuel cell*. Salah satu komponen SOFC adalah elektrolit padat. Elektrolit padat merupakan salah satu

komponen penting karena memiliki peran mengalirkan ion-ion oksigen dari katoda menuju anoda. Syarat bahan elektrolit padat harus memiliki kekuatan mekanik yang

tinggi dan stabil pada suhu tinggi [1]. Selain itu, elektrolit padat juga harus memiliki konduktivitas ionik yang besar agar dapat mengalirkan ion-ion dengan cepat. Berdasarkan syarat tersebut, material jenis keramik dapat dijadikan sebagai bahan untuk elektrolit padat [1]. Bahan yang biasa digunakan adalah keramik *Yttria Stabilized Zirconia (YSZ)* karena memiliki konduktivitas listrik yang tinggi [1]. Berdasarkan literatur konduktivitas ionik *YSZ* pada 800 K sebesar 8×10^{-4} S/cm [2]. Namun, karena keterbatasan bahan *YSZ* ini sehingga perlu mencari alternatif bahan lain seperti bahan *Calcium Stabilized Zirconia (CSZ)* yang dapat menjadi alternatif bahan elektrolit padat karena keberadaannya melimpah di Indonesia. Selain itu, *CSZ* memiliki konduktivitas ionik yang mendekati nilai konduktivitas ionik *YSZ* pada suhu 800 K sebesar $0,7 \times 10^{-4}$ S/cm [2].

SOFC konvensional bekerja pada suhu 900 hingga 1000 °C [3]. Suhu operasi ini sangat tinggi sehingga menimbulkan sedikit kendala yakni jangka waktu elektrolit padat yang tidak panjang dan faktor biaya [4]. Oleh karena itu dikembangkan *SOFC* dengan suhu operasi di bawah suhu 800 °C [5]. Namun penurunan suhu dapat meningkatkan resistivitas elektrolit padat [5]. Hal ini tentu saja akan mempengaruhi kinerja elektrolit padat nantinya. Untuk mengatasi masalah tersebut maka resistansi elektrolit padat harus diperkecil dengan cara membuat lapisan elektrolit padat menjadi lebih tipis atau mencari material yang memiliki konduktivitas ionik yang tinggi pada suhu rendah [5].

Lapisan tipis elektrolit padat dapat dibuat dengan metode *Electro Phoretic Deposition (EPD)*. *EPD* merupakan metode deposisi yang memanfaatkan gerakan partikel bermuatan yang terdispersi dalam media koloid akibat pemberian medan listrik searah [6]. Metode *EPD* memiliki kelebihan waktu pembentukan yang relatif singkat, mampu mengontrol ketebalan dan morfologi lapisan film yang dideposisi dan cocok untuk produksi massal [6]. Parameter yang dapat dioptimasi dalam proses penumbuhan film adalah konsentrasi larutan, tegangan deposisi, arus listrik dan waktu deposisi [7]. Penelitian tentang deposisi film dengan metode *EPD* telah dilakukan dengan menumbuhkan lapisan elektrolit padat *YSZ* di atas substrat NiO-*YSZ* yang tidak lain merupakan komponen anoda dalam *SOFC* membentuk *bilayer* dengan variasi tegangan deposisi 25 V hingga 100 V dan waktu deposisi 1 menit hingga 3 menit [8]. Hasil yang diperoleh adalah lapisan *YSZ* dengan ketebalan 40 µm untuk tegangan 100 V dan waktu deposisi 3 menit. Hal ini menunjukkan metode *EPD* berhasil dalam membuat lapisan elektrolit padat menjadi lebih tipis.

Dalam makalah ini dibahas mengenai pembuatan lapisan tipis elektrolit padat dengan bahan *CSZ* di atas substrat NiO-*CSZ* yang juga dapat berperan sebagai anoda dalam *SOFC* sehingga membentuk *bilayer*. Deposisi lapisan *CSZ* dilakukan dengan pemberian

tegangan deposisi dan arus listrik yang konstan tetapi dengan variasi waktu deposisi.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Serbuk *CSZ* dibuat dengan menggunakan metode *sol gel* dengan suhu kalsinasi 800 °C. Serbuk NiO dibuat dengan menggunakan metode presipitasi dengan suhu kalsinasi 800 °C.

Peralatan yang digunakan antara lain *X-Ray Diffractometer (XRD)* untuk analisis struktur kristal, mikroskop optik *Nikon Measurecope MM 22* dilengkapi *Nikon SC-112* untuk mengukur ketebalan lapisan, mikroskop optik *Meiji Techno Japan* yang dilengkapi kamera *Canon DS126371 DC 7,4 V* dengan perbesaran 5x untuk foto struktur tampak lintang sampel dan *LCR* meter presisi untuk karakterisasi sifat listrik yakni konduktivitas ionik pada rentang frekuensi 20 Hz hingga 5 MHz.

Cara Kerja

Preparasi Substrat NiO-CSZ

Mula-mula disiapkan serbuk NiO dan *CSZ* dengan perbandingan 50% : 50% dengan total massa 10 gram. Serbuk NiO dan *CSZ* dicampur kemudian digerus selama 2 jam. Tujuan penggerusan adalah untuk memperoleh campuran yang homogen. Campuran NiO-*CSZ* kemudian dibagi menjadi beberapa bagian dengan massa masing-masing 0,6 gram kemudian dipress dengan mesin press pada tekanan 90 kg/cm² untuk memperoleh pelet NiO-*CSZ* dengan luas 78 mm². Pelet NiO-*CSZ* kemudian disinter pada suhu 1250°C selama 2 jam.

Penumbuhan *CSZ* pada Substrat NiO-*CSZ* dengan Metode *EPD*

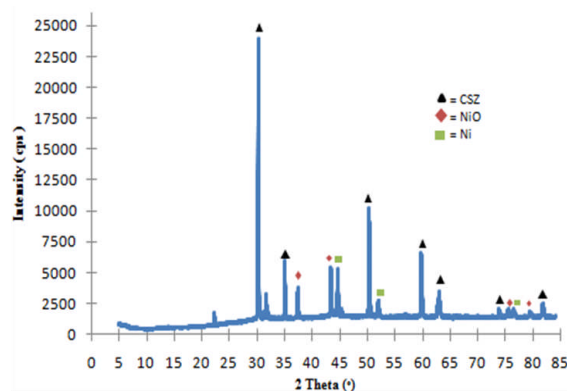
Mula-mula disiapkan serbuk *CSZ* sebanyak 2 gram, alkohol 200 mL, dan PVB sebanyak 2% dari massa *CSZ*. Serbuk *CSZ* dicampurkan ke dalam alkohol beserta serbuk PVB kemudian diaduk agar memperoleh larutan yang homogen. Selanjutnya larutan *CSZ* disonikasi menggunakan ultrasonik *waterbath* selama 30 menit. Larutan *CSZ* kemudian ditaruh kedalam wadah *beaker*. Pelet NiO-*CSZ* yang sudah disiapkan sebelumnya dipasang pada salah satu plat elektrode (*anode*) pada set alat *EPD* kemudian plat elektrode dimasukkan ke dalam larutan dan diberi beda potensial dan arus listrik DC yang konstan yakni 3,5 V dan 3,1 mA. Metode *EPD* dalam penelitian ini menggunakan variabel waktu deposisi. Waktu deposisi yang digunakan adalah 10 menit, 20 menit, dan 30 menit. Selanjutnya lapisan *CSZ* yang terdeposisi disinter pada suhu 1250 °C selama 2 jam.

Karakterisasi Lapisan CSZ

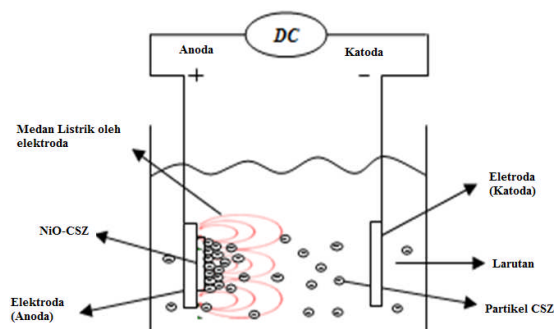
Karakterisasi dilakukan pada lapisan CSZ yang tumbuh di atas NiO-CSZ (*bilayer* NiO-CSZ/CSZ). Karakterisasi struktur kristal pada penelitian ini dilakukan pada lapisan CSZ untuk waktu deposisi 30 menit dengan menggunakan alat XRD. Karakterisasi ketebalan lapisan CSZ dilakukan menggunakan mikroskop optik Nikon Measurecope MM 22 dilengkapi Nikon SC-112. Ketebalan lapisan CSZ dihitung dengan terlebih dahulu mengukur tebal awal substrat NiO-CSZ kemudian mengukur tebal akhir substrat setelah dilakukan deposisi lapisan CSZ. Selisih antara tebal awal dan tebal akhir ini merupakan tebal lapisan CSZ. Lapisan CSZ yang tumbuh di atas substrat NiO-CSZ dilihat menggunakan mikroskop optik Meiji Techno Japan yang dilengkapi kamera Canon DS126371 DC 7,4 V dengan perbesaran 5x. Karakterisasi sifat listrik yaitu konduktivitas ionik dilakukan menggunakan LCR meter pada suhu 600°C hingga 300°C dengan beda penurunan suhu 100°C. Sebelum diukur menggunakan LCR meter, terlebih dahulu *bilayer* NiO-CSZ/CSZ dilapisi perak berbentuk persegi panjang berukuran 35 mm² dan direduksi dengan gas hidrogen pada suhu 700 °C selama 1 jam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi sinar-X *bilayer* NiO-CSZ/CSZ untuk waktu deposisi lapisan CSZ 30 menit dapat dilihat pada Gambar 1. Dari Gambar 1 terlihat bahwa terdapat tiga fasa pada *bilayer* NiO-CSZ/CSZ yakni CSZ, NiO, dan Ni. Pada sampel masih terdapat NiO yang menunjukkan bahwa *bilayer* belum tereduksi secara sempurna untuk waktu reduksi 1 jam. Berdasarkan Gambar 1 terlihat juga pada fasa CSZ memiliki puncak tertinggi dan dominan dibandingkan fasa yang lain. Hal ini menunjukkan bahwa telah terbentuk lapisan CSZ diatas substrat NiO-CSZ. Lapisan CSZ yang terbentuk memiliki orientasi bidang (111), (200), (220), (311), (222), (400), dan (331) serta nilai parameter kisi $a = 5,12075 \text{ \AA}$. Berdasarkan orientasi bidang dan nilai parameter tersebut, CSZ yang terbentuk memiliki struktur kristal kubik FCC.

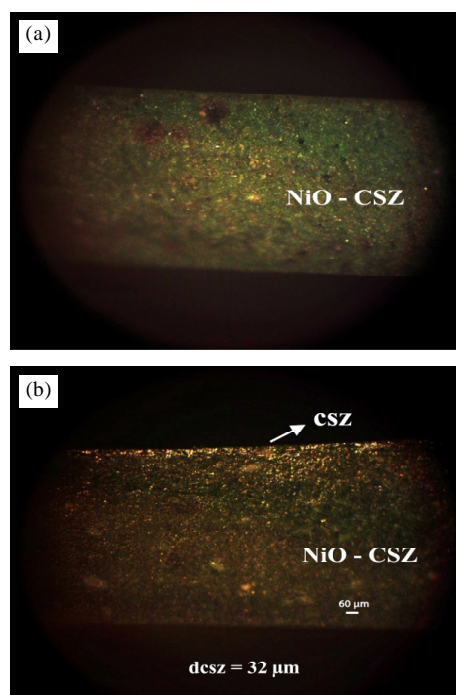


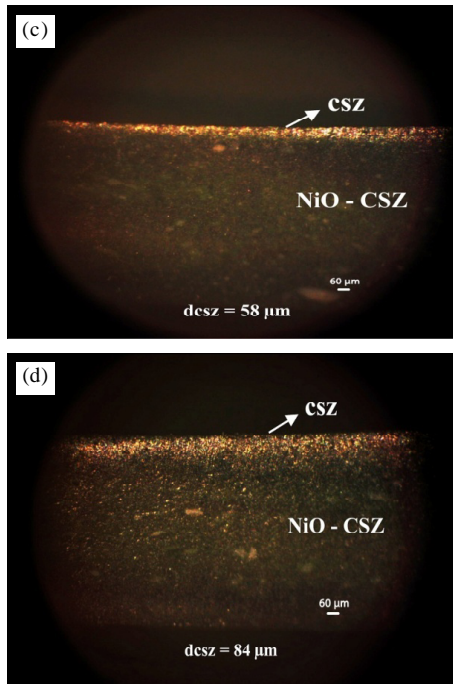
Gambar 1. Pola difraksi sinar-X *bilayer* NiO-CSZ/CSZ untuk waktu deposisi 30 menit



Gambar 2. Skema dan mekanisme deposisi partikel CSZ dengan metode EPD

Lapisan CSZ yang terbentuk diukur ketebalannya dan dilihat menggunakan mikroskop optik dengan perbesaran 5x seperti terlihat pada Gambar 3. Pada Gambar 3(a) memperlihatkan struktur tampak lintang substrat NiO-CSZ sebelum deposisi lapisan CSZ. Sedangkan Gambar 3(b) hingga Gambar (d) memperlihatkan struktur tampak lintang substrat NiO-CSZ setelah deposisi lapisan CSZ yang membentuk *bilayer* NiO-CSZ/CSZ. Secara kualitatif tidak terlihat batas antara lapisan NiO-CSZ dengan lapisan CSZ. Hal ini dapat diakibatkan lapisan CSZ yang terbentuk berporos dan begitu pula dengan lapisan NiO-CSZ karena pemberian suhu *sintering* yang sama besar yakni 1250 °C. Bila dibandingkan Gambar 3(a) dengan Gambar 3(b), 3(c), dan 3(d) terlihat bahwa pada Gambar 3(b), 3(c), dan 3(d) terbentuk lapisan berwarna putih cerah diatas substrat NiO-CSZ. Lapisan yang terbentuk tersebut adalah lapisan CSZ yang terdeposisi. Secara kualitatif lapisan CSZ yang terbentuk di atas substrat NiO-CSZ bertambah tebal dengan meningkatnya waktu deposisi. Berdasarkan hasil pengukuran, ketebalan lapisan CSZ

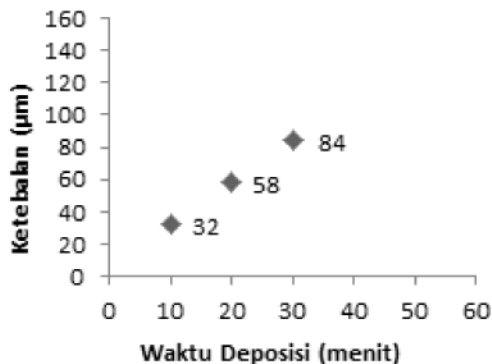




Gambar 3. Tampang lintang sampel (a). Substrat NiO-CSZ (b). Lapisan CSZ t = 10 menit (c). CSZ t = 20 menit dan (d). CSZ t = 30 menit

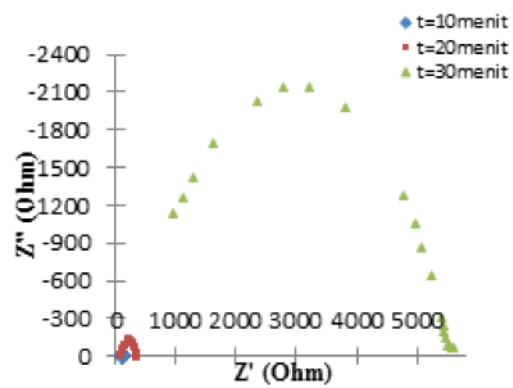
(d_{CSZ}) untuk waktu deposisi 10 menit, 20 menit dan 30 menit berturut-turut adalah 32 μm, 58 μm, dan 84 μm seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.

Penambahan ketebalan lapisan CSZ, karena pemberian beda potensial pada kedua elektroda (katoda dan anoda) pada proses deposisi menyebabkan munculnya medan listrik pada kedua elektroda, dimana anoda bermuatan positif dan katoda bermuatan negatif [8]. Partikel-partikel CSZ sendiri bermuatan negatif sehingga menyebabkan partikel-partikel tertarik dan bergerak menuju anoda yang bermuatan positif yang ditunjukkan pada Gambar 2. Pada anode ditempelkan substrat agar partikel CSZ yang bergerak terdeposisi pada substrat. Dengan pemberian beda potensial dan arus listrik yang konstan maka akan memberikan laju deposisi yang konstan. Jika waktu deposisi meningkat, maka semakin banyak partikel CSZ yang bergerak menuju substrat yang menempel pada anode.



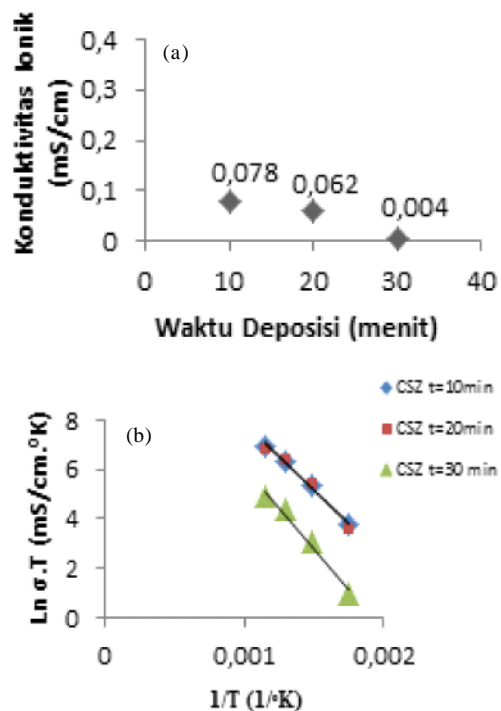
Gambar 4. Grafik pengaruh waktu deposisi terhadap ketebalan lapisan CSZ

Konduktivitas ionik lapisan CSZ dapat diperoleh dengan terlebih dahulu mencari nilai tahanan ionik lapisan CSZ dari grafik Nyquist untuk masing-masing waktu deposisi 10 menit, 20 menit, dan 30 menit seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5 yaitu menggunakan program Z-View. Dari Gambar 5 terlihat bahwa peningkatan waktu deposisi memperbesar nilai tahanan ionik lapisan CSZ. Dengan bantuan program Z-View, nilai tahanan ionik lapisan CSZ yang diperoleh berdasarkan data plot grafik Nyquist adalah 116,97 Ω, 266,83 Ω, dan 5291,4 Ω untuk waktu deposisi masing-masing 10 menit, 20 menit, dan 30 menit. Nilai tahanan ionik yang diperoleh dari program Z-View mendekati nilai tahanan ionik dari grafik Nyquist jika diekstrapolasi pada Z'=0. Peningkatan nilai tahanan ionik lapisan CSZ ini sebagai konsekuensi dari pertambahan ketebalan CSZ.



Gambar 5. Grafik Nyquist lapisan CSZ (a). t = 10 menit (b). t = 20 menit, dan (c). t = 30 menit pada suhu 300°C

Pada Gambar 6(a) ditampilkan grafik peningkatan waktu deposisi yang menurunkan nilai konduktivitas ionik lapisan CSZ. Sebagaimana diketahui konduktivitas ionik dipengaruhi oleh komposisi doping, struktur mikro dan proses sintering [4]. Penurunan konduktivitas ionik diduga diakibatkan oleh penurunan densitas atau kerapatan lapisan CSZ dan pembentukan pori. Kerapatan menurun dapat disebabkan oleh pepadatan (densifikasi) butir CSZ yang tidak sempurna pada proses sintering akibat pertambahan ketebalan lapisan CSZ. Proses pepadatan (densifikasi) menghasilkan pertumbuhan butir sehingga memperkecil batas butir dan pori. Pembentukan pori dapat disebabkan oleh ukuran partikel CSZ yang terdeposisi bervariasi besarnya, mulai dari partikel berukuran kecil hingga berukuran besar. Hal ini dikarenakan campuran antara CSZ dengan alkohol dan PVB membentuk suspensi bukan koloid yang menunjukkan ukuran partikel yang tidak homogen. Pada lapisan CSZ dengan waktu deposisi lebih besar, kemungkinan proses pepadatan tidak berlangsung sempurna yang diduga disebabkan oleh pertambahan ketebalan lapisan CSZ akibat peningkatan waktu deposisi serta partikel-partikel CSZ yang ukurannya bervariasi terdeposisi semakin banyak sehingga menghasilkan lebih banyak pori. Peningkatan jumlah pori ini memperkecil nilai konduktivitas ionik atau sebaliknya [9].



Gambar 6. Grafik (a). pengaruh waktu deposisi terhadap konduktivitas ionik lapisan CSZ (b). konduktivitas ionik sebagai fungsi temperatur

Konduktivitas ionik sebagai fungsi temperatur ditunjukkan pada Gambar 6 (b). Berdasarkan gambar tersebut, diperoleh nilai energi aktivasi lapisan CSZ dari hubungan Arrhenius untuk waktu deposisi masing-masing 10 menit, 20 menit dan 30 menit berturut-turut sebesar 0,453 eV, 0,483 eV, dan 0,576 eV.

Pada penelitian ini telah dibuat lapisan tipis elektrolit padat CSZ yang optimal dengan ketebalan 32 μm di atas substrat NiO-CSZ. Ketebalan yang diperoleh lebih baik dibandingkan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya dengan berhasil mendapatkan ketebalan optimal lapisan elektrolit padat sebesar 40 μm [8]. Konduktivitas ionik terbesar yang diperoleh pada penelitian ini adalah 0,078 mS/cm pada suhu 300 $^{\circ}\text{C}$. Sedangkan pada suhu 500 $^{\circ}\text{C}$ konduktivitas ionik terbesar lapisan CSZ adalah 0,707 mS/cm. Hasil yang diperoleh lebih baik dibandingkan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya dimana mendapatkan nilai konduktivitas ionik 0,190 mS/cm pada suhu 550 $^{\circ}\text{C}$ [10].

KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah berhasil dilakukan deposisi lapisan CSZ diatas substrat (anode) NiO-CSZ dengan metode EPD yang membentuk bilayer NiO-CSZ/CSZ. Lapisan CSZ yang terbentuk memiliki tiga fasa dan memiliki struktur kristal kubik FCC. Peningkatan waktu deposisi meningkatkan ketebalan lapisan CSZ. Konduktivitas ionik lapisan CSZ menurun dengan meningkatnya waktu deposisi. Konduktivitas ionik lapisan CSZ pada suhu 300 $^{\circ}\text{C}$ menurun dari

0,078 mS/cm ke 0,004 mS/cm dengan meningkatnya waktu deposisi dari 10 menit ke 30 menit.

DAFTARACUAN

- [1]. Cece, E. Y. Febrianto, U. Haerudin, N. Indayaningsih, Mulyadi, Nurhayati, P. Sardjono, P. Sebayang, and A. Suhendi. "Pembuatan Komponen Sofc Dan Penggabungannya Dalam Pembentukan Sel Bahan Bakar," in *Prosiding pemaparan hasil Litbang IPT 2003 : buku I*, 2003, pp. A.105 - A.115.
- [2]. Y. Li, Y. Chen, J. Gong. "Ionic Conduction in Cubic Zirconias at Low Temperatures." *J. Mater. Sci. Technol.*, vol.20, no.1. 2004.
- [3]. D. G. Syarif, S. Soepriyanto, Ismunandar, A. A. Korda. "Effect of LSGM Addition on Electrical Characteristics of 8YSZ Ceramics for Solid Electrolyte." *Journal of The Australian Ceramic Society*, vol. 49 [2], pp. 52-59, 2013.
- [4]. J. Raharjo, Dedikarni, W. R. W. Daud. "Perkembangan Teknologi Material pada Sel Bahan Bakar Padat Suhu Operasi Menengah." *Jurnal Sains Materi Indonesia*, vol. 10, no.1, pp. 28-34, October. 2008.
- [5]. J Will, A Mitterdorfer, C Kleinlogel, D Perednis, and L.J Gauckler. "Fabrication of Thin Electrolytes for Second-Generation Solid Oxide Fuel cell." *Solid State Ionics*, vol.131, pp. 79-96, June. 2000.
- [6]. L. Besra, S. Zha, M. Liu, "Preparation of NiO-YSZ/YSZ Bi-layers for Solid Oxide Fuel cells by Electrophoretic Deposition." *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 207-214, September. 2006.
- [7]. J. H. Dickerson and A. R. Boccacini. "Factors Influencing Electrophoretic Deposition." In *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*, 1st ed., J. H. Dickerson. Vanderbilt University, NewYork: Springer Science & Business Media, 2012, pp. 193-194.
- [8]. L. Besra, C. Compson, and M. Liu, "Electrophoretic deposition on non-conducting substrates: The case of YSZ film on NiO-YSZ composite substrates for solid oxide fuel cell application." *Journal of Power Sources*, vol.173, pp. 130-136, November. 2007.
- [9]. S. Nurhayati, D. G. Syarif, A. Setiawan, "Pengaruh Suhu Sinter terhadap Karakteristik Keramik Calsia Stabilized Zirconia dengan Penambahan Natrium Karbonat untuk Elektrolit Padat." *Jurnal Sains Materi Indonesia*, vol 14, no.2, pp. 99-102, January. 2013.
- [10]. Eva Ruswanti, "Pengaruh Penambahan Nickel Oxide (NiO) Terhadap Konduktivitas Ionik Keramik Calsia Stabilized Zirconia (CSZ) Untuk Elektrolit Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)". Skripsi, Universitas Pendidikan Indonesia, 2012.