

Sintesis Nanopartikel Nd-CeO₂ Menggunakan Metode Simple Heating untuk Aplikasi *Solid Oxide Fuel* (SOFCs)

Ida Sriyanti^{1*)} dan Mikrajuddin Abdullah²⁾

¹⁾Program Studi Pendidikan Fisika FKIP Universitas Sriwijaya

Jln. Palembang - Prabumulih KM 32 Inderalaya, Ogan Ilir, Palembang

²⁾KK. Fisika Material Elektronik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Bandung

Diterima 16-06-2007

Disetujui 06-05-2009

ABSTRACT

Nd-CeO₂ nanoparticles have been synthesized with a simple heating method. The microstructure and morphology of material were characterized by a Scanning Electron Microscopy (SEM), and the conductivity of the material was measured by an AC Impedance Spectroscopy. At room temperature we obtain a sample prepared at 9% at/at. Nd have the highest conductivity of $1.47 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. This conductivity surpass the value reported by Anefleous for Nd-CeO₂ (NDC) material prepared by different method. Sample has been 49 nm crystals size obtained from FWHM. This result proves that a simple heating method is the promising for synthesizing electrolyte materials for SOFC application.

Keywords: Nd-CeO₂, simple heating, solid oxide fuel cells

PENDAHULUAN

Solid oxide fuel cells (SOFCs) merupakan piranti elektrokimia yang mengkonversi bahan bakar gas menjadi energi listrik. Hingga saat ini penelitian untuk menghasilkan SOFC terus meningkat karena SOFC merupakan pembangkit listrik yang memiliki efisiensi tinggi dan ramah lingkungan. Komponen terpenting dalam SOFC adalah elektrolit padat. *Ytria stabilised Zirconia* (YSZ) telah digunakan secara komersial sebagai elektrolit SOFC. Meskipun begitu, untuk mendapatkan kerapatan arus yang cukup tinggi dan daya output yang berguna, YSZ harus dioperasikan pada temperatur 800-1000°C. Akan tetapi, jika temperatur operasinya diturunkan akan menyebabkan penurunan performa SOFC akibat penurunan konduktifitas yang drastis dari elektrolit YSZ. Ada dua pendekatan yang dapat digunakan untuk mengatasi masalah ini yaitu mereduksi ketebalan elektrolit dan menggunakan material elektrolit alternatif yang konduktifitas ionnya lebih tinggi pada temperature rendah (Singhal, 2000).

Inaba dkk melaporkan bahwa pada temperatur kurang dari 700°C, elektrolit berbasis ceria memiliki konduktifitas beberapa kali lebih tinggi daripada YSZ sehingga elektrolit berbasis ceria berpotensi untuk

digunakan sebagai elektrolit SOFC pada temperatur rendah. Jika ceria didoping dengan oksida tanah jarang yang bervalensi dua atau tiga, maka kekosongan oksigen akan terbentuk didalam kisi sehingga meningkatkan konduktifitas ionik (Kilner *et al.*, 1981). Dari beberapa rangkaian ceria, saat ini perhatian banyak ditujukan kepada neodmium-doped ceria (Nd-CeO₂) atau (NDC) yang memiliki toleransi yang baik terhadap deposisi karbon. Selain itu, Faber *et al.*, (1989), telah mengkarakterisasi konduktifitas dari rangkaian larutan padat ceria yang didoping dengan oksida tanah jarang dan menemukan bahwa energi aktivasi (Ea) Nd-CeO₂ lebih rendah daripada ceria yang didoping dengan oksida tanah jarang yang lain.

Sejauh ini, beberapa metode sintesis ceria doping oksida tanah jarang yang telah dilaporkan diantaranya *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) (Song *et al.*, 2003), spin coating (Ai *et al.*, 2006; Suzuki *et al.*, 2002), evaporasi (Huang *et al.*, 2006), *pulsed-laser deposition* (PLD) (Cheane *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2004; Tian *et al.*, 2002), dan *tape casting* (Cheng *et al.*, 2002).

Dalam penelitian ini, Nd : CeO₂ disintesis dengan menggunakan metode baru yang jauh lebih cepat yaitu metode simple heating yang tidak membutuhkan proses

*Telp: +6281322121175

Email: ida_sriyanti@yahoo.com

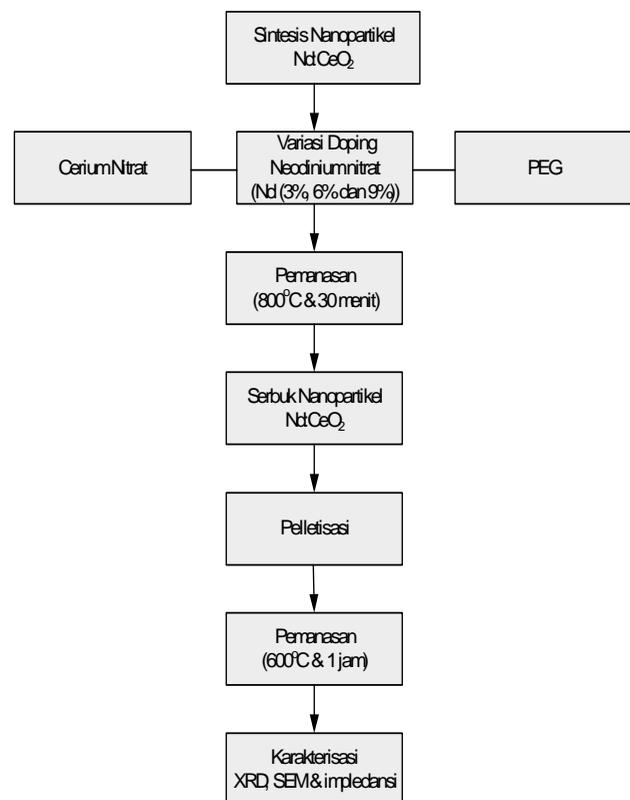
aging dan kalsinasi sesudahnya, sehingga efektif jika akan dimanfaatkan untuk produksi Nd-CeO₂ secara massal. Tujuan penelitian ini untuk memperoleh ukuran kristalin dalam nanometer dan mendapatkan konduktivitas bahan yang tinggi dari Nd-CeO₂, sehingga dapat digunakan sebagai material elektrolit dalam SOFC. Metode ini telah terbukti efektif dalam mensintesis material oksida dengan ukuran puluhan nanometer yaitu seng oksida (ZnO) (Abdullah *et al.*, 2004), Ytria yang didoping dengan europium (Y₂O₃:Eu) (Abdullah *et al.*, 2005) dan Gadolonium-Yttrium oksida yang didoping dengan cerium (Gd,Y)₂O₃:Ce) (Abdullah, *et al.*, 2005) dengan waktu kurang dari satu jam.

BAHAN DAN METODE

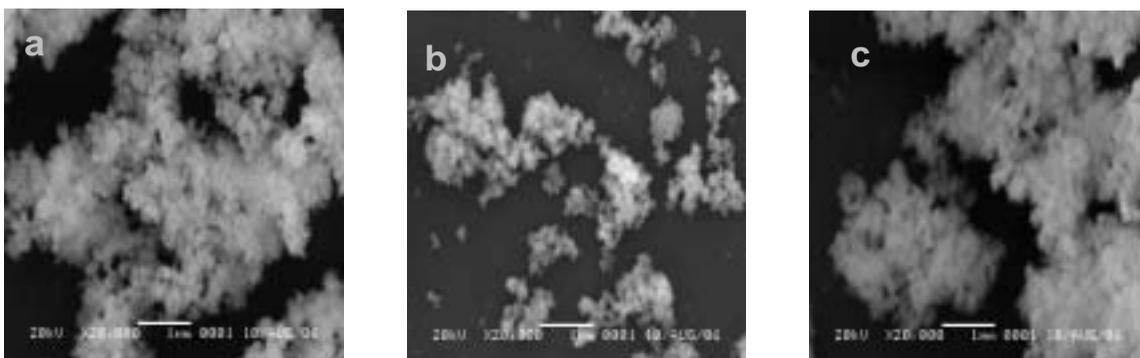
Bahan. Precursor yang digunakan adalah cerium nitrat heksahidrat, Ce(NO₃)₃·6H₂O dan neodinium nitrat heksahidrat, Nd(NO₃)₃·6H₂O. Kemudian ditambah dengan polimer polyethyleneglycol (PEG) yang dapat berfungsi sebagai inhibitor dengan suhu dekomposisi 200°C atau 394°F dan titik leleh pada 65°C. PEG sendiri adalah polimer yang memiliki gugus H(OCH₂CH₂)_nH, dengan n adalah jumlah gugus dalam rantai polimer tersebut. Dalam penelitian ini, digunakan PEG 20000. Pemilihan PEG 20000 sebagai polimer yang digunakan karena sifatnya yang tidak reaktif dengan ion-ion logam.

Alat. Pemanasan dilakukan dengan menggunakan programable electric furnace yang dapat mencapai suhu 1200°C. Untuk mendapatkan citra nanopartikel yang terbentuk sampel dikarakterisasi dengan menggunakan Scanning Electron Micrograph (SEM) dan untuk mengetahui ukuran dari nanokristalin menggunakan X-Ray Diffraction (XRD). Sedangkan sifat konduktivitas sampel ditentukan dengan menggunakan metoda 3 probe Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) yang dilakukan pada suhu kamar.

Metode percobaan. Metode eksperimen yang digunakan untuk pembuatan nanopartikel Nd-CeO₂ yaitu metode pemanasan sederhana (*Simple Heating*). Metode ini dilakukan dengan melarutkan 1 M precursor dengan 8 gram PEG ke dalam 20 mL air murni dalam berbagai konsentrasi doping. PEG berfungsi untuk mencegah terjadinya *aglomerasi* yaitu bersatunya nanopartikel-nanopartikel hasil nukleasi membentuk suatu struktur yang lebih besar. Percobaan dilakukan dengan memvariasi doping neodinium nitrat heksahidrat, sebanyak 3%, 6%, dan 9%, dari massa molar cerium nitrat heksahidrat. Larutan precursor ini kemudian dipanaskan pada suhu 800 C selama 30 menit. Keseluruhan prosedur dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Alur Penelitian



Gambar 2. Citra SEM Nd-CeO₂ mengandung Nd pada berbagai konsentrasi : (a) 3 % at./at., (b) 6 % at./at., dan (c) 9 % at./at. yang

HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur nanopartikel Nd : CeO₂. Gambar 2 Memperlihatkan citra SEM nanopartikel Nd-CeO₂ yang mengandung Nd pada berbagai konsentrasi (a) 3% at./at, (b) 6% at./at, dan (c) 9% at./at. Semua sampel yang dipanaskan pada suhu 800°C selama 30 menit ada perbedaan yang berarti pada morfologi sample. Atom Nd yang masuk dalam CeO₂ kemungkinan mensubstitusi atom Ce pada posisi yang sama.

Kristalisasi Nanopartikel Nd : CeO₂. Hasil XRD untuk semua sampel sesuai dengan data base pada pdf (powder diffraction file). Kandungan CeO₂ dalam katalis sesuai dengan #431002. Sedangkan pdf #461074 sangat pas untuk menganalisa kandungan Nd. Semua kesesuaian ini sesuai dengan perbandingan puncak-puncak sampel dengan data base pdf. Kesesuaian perbandingan tersebut ditunjukkan oleh Gambar 3.

Dari Gambar 3 pada sample tampak muncul fase Nd-CeO₂. Puncak-puncak Nd-CeO₂ yang cukup tajam teramati pada 2θ~28° bersesuaian dengan orientasi (111). Hal ini mengindikasikan bahwa sampel Nd-CeO₂ dengan berbagai konsentrasi doping memiliki struktur kubik fluorit.

Citra SEM tidak dapat digunakan untuk mendapatkan ukuran nanokristalin dalam sampel. Oleh sebab itu, Ukuran nanokristal bisa diprediksi dengan menggunakan data XRD. Pelebaran puncak-puncak XRD mereflesikan ukuran kristalin Nd-CeO₂ pellet. Nanokristalin yang lebih kecil memiliki suatu puncak refleksi yang lebih lebar. Ukuran kristalin dalam suatu sampel Nd-CeO₂ ditentukan dengan menggunakan persamaan scherrer :

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \dots\dots\dots(1)$$

Di mana D adalah diameter kristalin (nm), λ adalah panjang gelombang sinar X (Å), dan θ_B adalah sudut Bragg. B adalah lebar setengah dari titik puncak (FWHM) (rad).

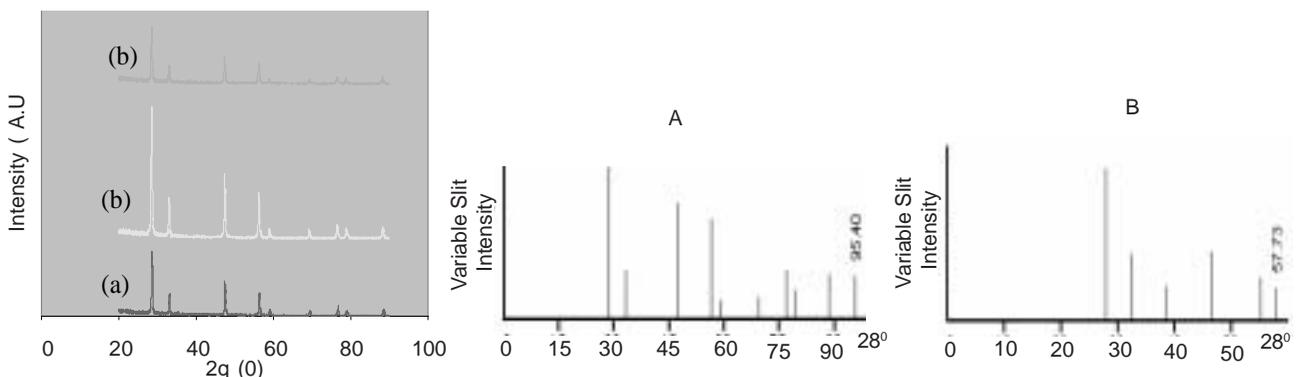
Dari hasil analisis data XRD dengan menggunakan persamaan scherrer diperoleh ukuran kristalin Nd:CeO₂ untuk masing-masing konsentrasi doping dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Ukuran kristalin Nd:CeO₂

Doping (Nd)	Ukuran Kristalin (nm)
(3%)	57,2
(6%)	57,3
(9%)	49,0

Pengaruh penambahan doping neodinium terhadap kristalinitas nanopartikel dapat diamati dengan hasil karakterisasi XRD. Ukuran rata-rata nanopartikel dengan penambahan doping 3% dan 6% yaitu 57,2 nm dan 57,3 nm, di mana kristalinitas nanopartikel tidak mengalami kenaikan yang cukup berarti. Sedangkan penambahan dari doping 6% ke 9%, neodinium mereduksi ukuran nanopartikel Nd : CeO₂ secara drastis serta terjadi perubahan yang berarti pada ukuran kristalin Nd:CeO₂ sebesar 49 nm. Hal ini disebabkan terjadinya proses annealing tanpa diikuti proses sintering pada konsentrasi doping yang lebih kecil dari doping 6% neodinium (Abdullah *et al.*, 2004).

Analisis konduktivitas AC. Idealnya, konduktivitas dc yang digunakan dalam pengukuran konduktivitas. Akan tetapi jika menggunakan pengukuran dc, akan terjadi penumpukan ion pembawa muatan pada permukaan elektroda sehingga sulit untuk memberikan hasil yang akurat. Dengan menggunakan metoda ac, maka arus yang diberikan bolak balik dan tidak akan terjadi penumpukan ion pada permukaan elektroda, terutama ketika pada frekuensi tinggi. Hal



Gambar 3. (A). Pattern XRD Nanopartikel Nd-CeO₂ yang didop dengan Nd pada berbagai konsentrasi: (a) 3% at./at., (b) 6% at./at., dan (c) 9% at./at. yang disintesis pada suhu 800°C selama 30 menit dan (B). Data base dalam pdf (power

ini yang menyebabkan metoda *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) digunakan secara luas dalam penentuan tahanan dari sampel (23)

Dalam eksperimen ini respon impedance diukur pada frekuensi sedang dan rendah (100 Hz hingga 100 kHz), sehingga hanya akan muncul dua grafik setengah lingkaran, yaitu pada frekuensi tinggi yang menunjukkan resistansi grain boundary dan pada frekuensi rendah yang menunjukkan resistansi pada permukaan elektroda. Hasil pengukuran EIS dari sampel pelet Nd-CeO₂ dapat dilihat pada Gambar 4.

Dari Gambar 4 terlihat bahwa R_{gb} semakin berkurang dengan bertambahnya kandungan Nd. Sifat grain boundary (GB) melambangkan efek halangan dari dua fasa dan/atau *space-charge effect*. Pada material yang kemurniannya tinggi, R_{gb} ditentukan oleh faktor intrinsik dari *space-charge effect* (Tschope & Aneflous, 2004). Dengan mengambil asumsi ini, R_{gb} dari Nd-CeO₂ menunjukkan *space-charge effect*. Sehingga efek penurunan R_{gb} dalam Nd-CeO₂ dikarenakan penurunan *space-charge potential* dengan meningkatnya kandungan Nd dalam sampel.

Selain itu penambahan kandungan Nd dapat menyebabkan cacat kristal (Kittel *et al.*, 1996). Apabila konsentrasi doping yang diberikan meningkatkan maka cacat kristal yang terjadi dalam material CeO₂ semakin banyak. Akibatnya pergerakan ion dalam material semakin cepat sehingga konduktivitas bahan dapat meningkat.

Konduktivitas bahan (σ) dalam zat padat dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan 2 (Abdullah *et al.*, 2004).

$$\sigma = \frac{1}{R_g} \frac{\ell}{A} \dots\dots\dots(2)$$

Di mana R_g menyatakan resistansi dari bahan, ℓ menyatakan tebal bahan (pellet) dan A menyatakan diameter pellet. Konduktivitas total bahan diberikan pada persamaan 3.

$$\sigma_{total} = \sigma_g + \sigma_{gb} \dots\dots\dots 3)$$

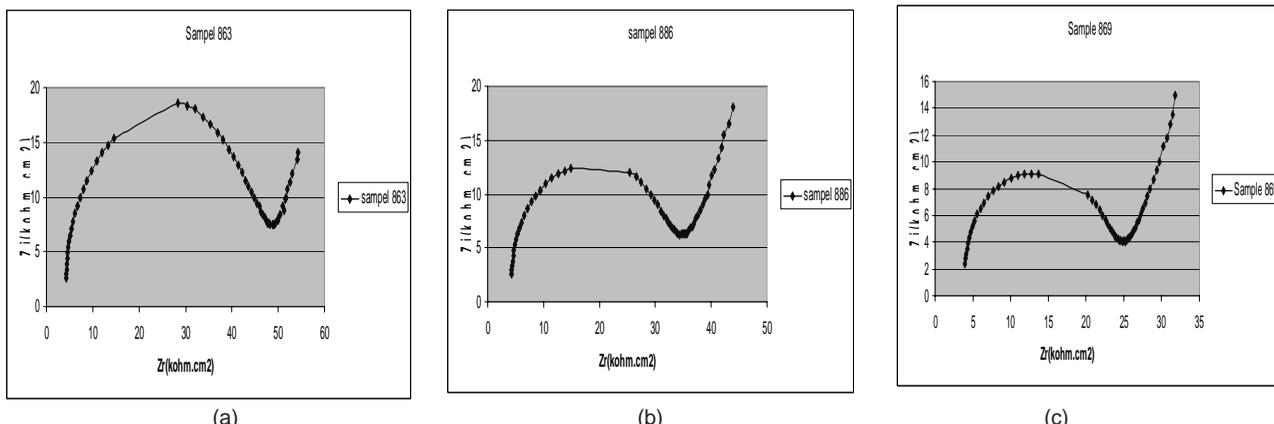
= konduktivitas grain (Scm⁻¹)
 σ_{gb} = konduktivitas grain boundry (Scm⁻¹)

Jadi Total konduktivitas pellet Nd-CeO₂ yang di peroleh 7,83 x 10⁻⁵-14,7x 10⁻⁵ Scm⁻¹. Nilai konduktivitas yang diperoleh lebih tinggi dilaporkan oleh Aneflous et al dengan sample pellet Nd-CeO₂ pada suhu 600^o (Aneflous *et al.*, 2004).

KESIMPULAN

Nanopartikel Nd:CeO₂ dapat dibuat dengan menggunakan metode pemanasan sederhana (*simple heating*) menggunakan larutan *precursor* yang terdiri cerium nitrat ditambah doping neodinium nitrat. Ditambahkan polimer polyethyleneglycol (PEG) sebagai polimer *inhibitor* untuk mencegah terjadinya koagulasi *precursor* nanopartikel.

Dari hasil eksperimen diperoleh ukuran kristalin nanopartikel Nd:CeO₂ terkecil 49 nm dan nilai konduktivitas tertinggi yaitu 1,47x10⁻⁴ Scm⁻¹ pada doping 9% at./at. Berdasarkan hasil ini menunjukkan bahwa konduktivitas yang diperoleh cukup tinggi dan layak untuk dijadikan bahan elektroilit *Solid Oxide Fuel Cells* (SOFCs) dan metode simpel heating juga sangat menjanjikan untuk digunakan dalam pembuatan elektrolit *Solid oxide fuel cells* (SOFCs).



Gambar 4. Spektra impedensi pelet Nd-CeO₂ dengan konsentrasi Nd 3% at./at. (a), 6% at./at. (b), dan 9% at./at.(c). Pengukuran dilakukan pada suhu kamar.

UCAPAN TERIMAKASIH

Para Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi yang telah menganugrahkan Hibah Penelitian Pascasarjana-HPTP (HIBAH PASCA) 1V/1 Tahun 2006.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M., Lenggoro, I.W., Xia, B., & Okuyama, K.** 2005. Novel processing for softly agglomerated luminescent Y₂O₃:Eu⁺ nanoparticles using polymeric precursor. *Journal of the ceramic society of japan.* **113**: 97-100.
- Abdullah, M., Lenggoro, I.W., Xia, B., & Okuyama, K.** 2005. Non-agglomerated luminescent (Gd,Y)2O₃: Ce Nanoparticles synthesized in a polymer liquid. *J. Non-crystalline solids (Elsevier).* **351**: 697-704.
- Abdullah, M., Lenggoro, I.W., & Okuyama, K.** 2004. Polymer electrolyte nanocomposites, *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology.* HS. Nalwa Ed. American Scientific Publishers. Stevenson Ranch. **8**: 731-762.
- Abdullah, M. & Okuyama, K.** 2004. Zinc oxide nanoparticles prepared by a simple heating: *effect of polymer addition and polymer absence on morphology*, proceedings ITB on B. 67.
- Ai, N., Lu, Z., Chen, K.F., Huang, X.Q., Wei, B., Zhang, Y.H., Li, Xin, X.S., Sha, X.Q., & Su, W.H.** 2006. Fabrication and performance of anode-supported YSZ films by slurry spin coating. *J. Power Sources.* **159**: 637.
- Aneflous, L., Mosso, J.A., Villain, S., & Gavarrì, J.R.** 2004. Effects of temperature and Nd composition on non linear transport properties in substituted Ce_{1-x}Nd_xO_{2-a} cerium dioxide. *J. Solid State Chem.* **177**: 856-865.
- Barsoukov, E. & Macdonald, J.R.** 2005, Impedance Spectroscopy, Teori, *Experiment and Applications*, 2nd edition. Wiley-Interscience. **239**: 307-309.
- Chean, X., Wu, N.J., Smith, L., & Ignative, A.** 2004. Thin Film Heterostructure Solid Oxide Fuel Cells. *Applied Physics Letters.* **84**: 2700-2702.
- Chen, L., Chen, CL., Huang, DX., Lin, Y., & Chen, X.** 2004. High temperature electrical conductivity of epitaxial Gd-doped CeO₂ thin films. *Solid State Ionics.* **175**: 103.
- Cheng, J., Zha, S., Fang, X., Liu, X., & Meng, G.** 2002. On the green density, *sintering behavior and electrical property of tape cast Ce_{0.9}Gd_{0.9}O_{1.95} electrolyte film.* *Mater. Res. Bull.* **37**: 2437-2446.
- Faber, J., Geoffroy, G., Roux, A., & Abélard, P.** 1989. A systematic investigation of the dc electrical conductivity of rare-earth doped ceria. *Applied. Physics. A.* **49**: 225.
- Inaba, H. & Tagawa, H.** 1996 Ceria-Based solid electrolytes. *Solid State Ionics.* **83**: 1-16
- Huang. H., Vavra, I., & Luby, S.** 2006. Microstructure of Al-Cu thin films and its relation to electromigration. *J. Crystal Growth.* **287**: 458.
- Kilner, J.A. & Steele, B.C.H.** 1981. Non-Stoichiometric Oxides. New York: *Academic Press.*
- Kittel. C.** 1996. *Introduction to Solid State Physics. 7th edition.* Canada: *John Wiley.*
- Singhal, S.C.** 2000. Solid Oxide Fuel Cells For Stationary Mobile and Military Applications. *Solid State Ionics.* **135**: 305.
- Song , H.Z.** 2003. Aerosol-assisted MOCVD growth of Gd₂O₃-doped CeO₂ thin SOFC electrolyte film on anode substrate. *Solid State Ionics .* **156**: 249.