

Comparison of Pore Size on Solid Oxide Fuel Cell Electrodes by Wet Spraying Process and Compaction

Solihin Sulistyono^{1,*}

¹Departemen Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro - Semarang

*Korespondensi: listyotm@ft.undip.ac.id

Abstract. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) is an electrochemical equipment that converts gas into electricity directly. The SOFC component consists of anode, electrolyte and cathode. SOFC operates in the temperature range of 600° C - 1000° C. The SOFC materials that was used for components are ceramics such as Nickel Oxide / Yttria Stabilized Zirconia (NiO/YSZ) as anode, YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) as electrolyte and Lanthanum Strontium Manganite (LSM) as cathode. One of the electrode requirement is to have a pore that is functioned for an easier of gas and as a catalyst. The smaller pore size on the electrode will create the increasing of the pore per unit of area. It can increase the contact of the gas in the electrode. It will increase the effectiveness of the catalyst on the electrode. This paper discusses the pore size of the electrodes produced by the compaction process and wet spraying. The used materials are NiO/YSZ ceramic powder and LSM. The ceramic powder was added by pore former and mixed with the helping of ultrasonic bath for 15 minutes and continued by drying at oven of 110 °C. The mixing powder of NiO/YSZ was added the binder for compaction process. The spraying process of LSM material should be added solvent and emulsifier for making of colloidal solution. The green compact anode and green spraying cathode were sintered at 1350 ° C and 1150 ° C respectively. The pore measurement is performed with the help of SEM (Scanning Electron Microscopy) and Polygonization method of pore cross-sectional area. The results show that the pore size of the wet spraying process is smaller and homogeneous compared to the compaction method.

Abstrak. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) adalah peralatan elektrokimia yang mengubah gas menjadi listrik secara langsung. Komponen SOFC terdiri dari elektroda yang terdiri dari anoda dan katoda serta elektrolit. SOFC beroperasi pada rentang suhu 600° – 1000° C. Material SOFC yang digunakan untuk komponen adalah keramik seperti Nikel Oxide/Yttria Stabilized Zirconia (NiO/YSZ) sebagai anoda, YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) sebagai elektrolit dan Lantanum Strontium Manganite (LSM) sebagai katoda. Salah satu persyaratan elektroda adalah memiliki pori yang difungsikan untuk kemudahan laluan gas dan sebagai katalis. Semakin kecil ukuran pori pada elektroda akan semakin banyak pori tiap satu satuan penampang sehingga semakin banyak gas yang berkontak dengan elektroda sehingga akan meningkatkan keefektifan katalis pada elektroda. Paper ini membahas tentang ukuran pori pada elektroda yang dihasilkan dari proses kompaksi dan spraying basah. Material yang digunakan adalah serbuk keramik NiO/YSZ dan LSM. Serbuk keramik tersebut ditambahkan *pore former* (pembentuk pori) dicampur dengan menggunakan bantuan ultrasonic bath selama 15 menit, kemudian dikeringkan pada oven pada suhu 110° C. Serbuk kering ditambahkan binder pada NiO/YSZ untuk proses kompaksi dan untuk proses spraying LSM ditambahkan pelarut dan pengemulsi untuk membikin larutan koloidal. Anoda green compact dan katoda green spraying disinter pada suhu 1350° C dan 1150° C. Pengukuran ukuran pori dilakukan dengan bantuan SEM (Scanning Electron Microscopy) dan metode Poligonisasi luas penampang pori. Hasil ukuran pori menunjukkan bahwa ukuran pori dari proses spraying basah lebih kecil dan homogen dibandingkan dengan metode kompaksi.

Kata kunci: SOFC, anoda, katoda, sintering

© 2017. BKSTM-Indonesia. All rights reserved

Pendahuluan

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) adalah perangkat elektrokimia yang mengubah gas menjadi listrik secara langsung dengan produk buangan panas dan uap air jika gas yang digunakan gas hidrogen [1,2]. Komponen utama SOFC adalah anoda, elektrolit dan katoda. Anoda merupakan komponen tempat dialirkannya gas dari luar menuju SOFC dan pada komponen ini berlangsung proses elektrokimia [3].

Komponen elektrolit merupakan komponen untuk mengalirkan ion negatif (anion) dari katoda menuju anoda sedangkan katoda berfungsi untuk berlangsungnya proses elektrokimia yang mengubah gas oksigen dan elektron menjadi ion negatif (oksigen bermuatan negatif).

Proses elektrokimia adalah proses perubahan gas menjadi ion positif (kation) dan elektron [4]. Elektron dialirkan lewat anoda dan eksternal konduktor ke beban luar terus dihubungkan ke katoda.

Elektron dari beban luar mengalir menuju katoda. Di katoda elektron bertemu dengan oksigen yang dialirkan dari luar membentuk oksigen bermuatan negatif (anion). Ion oksigen negatif akan mengalir melalui elektrolit padat dan bertemu dengan ion hidrogen positif (kation) di bagian antarmuka elektrolit dan anoda [3, 4]. Anoda harus mampu berfungsi sebagai katalis dan mudah untuk mengalirkan gas maka anoda harus memiliki porositas tertentu. Nilai porositas anoda berkisar antara 20 – 60 % vol [5]. Pada sisi katoda yang berlangsung reaksi reduksi oksigen menjadi oksigen negatif juga harus memiliki porositas tertentu dan berfungsi sebagai katalis.

Fungsi porositas selain untuk mempermudah laluan bahan bakar gas di anoda maupun mempermudah laluan gas oksigen di katoda, fungsi yang lain adalah untuk membentuk *three phase boundary* (TPB) [1, 3, 6]. TPB ini adalah suatu titik pertemuan antara fase gas, anoda dan elektrolit. Reaksi katalitik yang mengubah bahan bakar gas hidrogen menjadi hidrogen ion positif dan elektron berlangsung di TPB. Semakin banyak TPB yang ada maka performansi SOFC menjadi baik [7]. Upaya untuk menghasilkan porositas tertentu dapat dilakukan dengan berbagai metode manufaktur. Metode manufaktur tersebut antara lain kompaksi, spraying, tape casting [4, 5, 7].

Pada paper ini akan dibandingkan ukuran pori pada anoda dan katode yang dibuat dengan metode kompaksi dan spraying. Metode pengukuran pori dan bentuk pori dilakukan dengan bantuan SEM dan penghitungan secara kuantitatif struktur mikro [8] dengan penghitungan luas area dengan metode poligon [9].

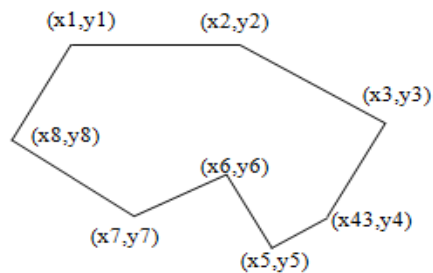
Metode Penelitian

Serbuk NiO/YSZ sebagai material anoda dicampur dengan pore former tepung jagung sebanyak 15 % berat kemudian di mixing menggunakan bantuan ultrasonik. Ultrasonik dipakai untuk membantu homogenisasi pencampuran serbuk keramik dan tepung jagung. Hal ini juga dilakukan saat membuat larutan koloidal untuk proses spraying katoda.

Tahap pertama membuat anoda dengan proses kompaksi pada tekanan 35 MPa. *Green compact* disinter pada suhu 1350 C selama 2 jam dengan laju pemanasan 5 °C/menit. Tahap selanjutnya pembuatan larutan koloidal LSM dengan pelarut alkohol 90 %, pore former juga ditambahkan. Koloidal dibuat sebesar 10 % berat pelarut, dan pore former sebesar 15 % dari berat serbuk.

Untuk menjaga kestabilan koloidal ditambahkan minyak ikan. Larutan koloidal disemprotkan pada anoda hasil proses sintering. Kemudian dilan-

jutkan proses sintering pada suhu 1150°C selama 2 jam dengan laju pemanasan 5°C. Tahap berikutnya adalah pemeriksaan struktur mikro dengan menggunakan SEM. Hasil dari pemeriksaan SEM berupa foto diukur. Pengukuran ukuran pori dan jumlah ukuran pori dilakukan dengan metode poligon [10, 11]. Metode pengukuran poligon seperti pada gambar 1.



Gambar 1. Penampang tidak beraturan dengan sistem koordinat (x,y)

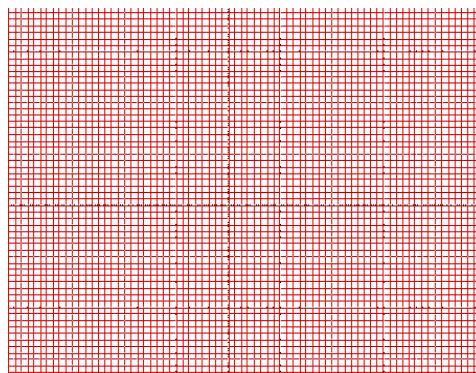
Luas penampang (A) pada gambar 1 dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$A = 1/2 (B - C) \tag{1}$$

$$B = (x_2y_1 + x_3y_2 + x_4y_3 + x_5y_4 + x_6y_5 + x_7y_6 + x_8y_7 + x_1y_8) \tag{2}$$

$$C = (x_1y_2 + x_2y_3 + x_3y_4 + x_4y_5 + x_5y_6 + x_6y_7 + x_7y_8 + x_8y_1) \tag{3}$$

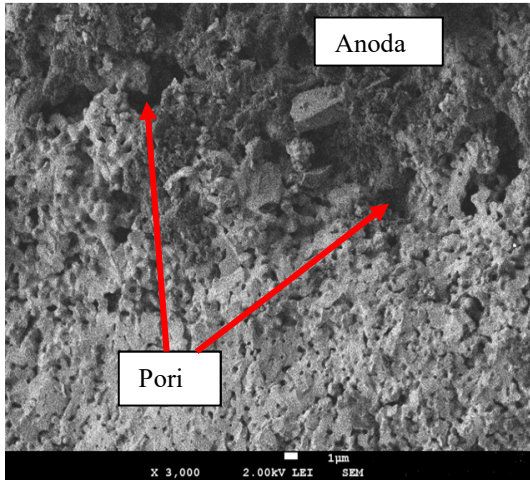
Untuk penentuan sistem koordinat dengan bantuan software Microsoft Power Point 2007 yang dilakukan dengan membuat garis garis untuk membantu penentuan sistem koordinat seperti gambar 2. Hasil dari gambar SEM diletakkan pada jaring (gambar 2) tersebut untuk menentukan letak posisi elemen yang akan diukur luas penampangnya.



Gambar 2. Jaring sistem koordinat

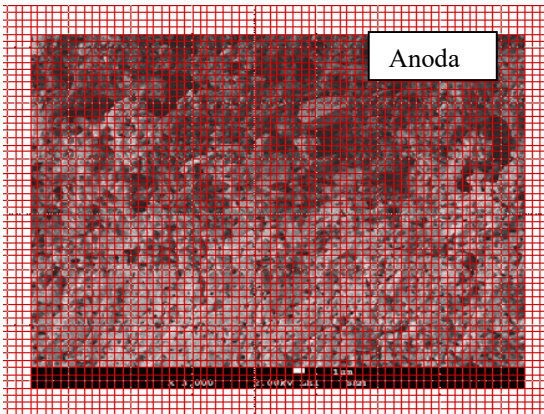
Hasil dan Pembahasan

Hasil dari pemeriksaan dengan bantuan SEM untuk anoda SOFC diperlihatkan pada gambar 3 dan 4. Pada gambar 3 terlihat dari penampang samping (cross section) dengan pembesaran 3000 kali.



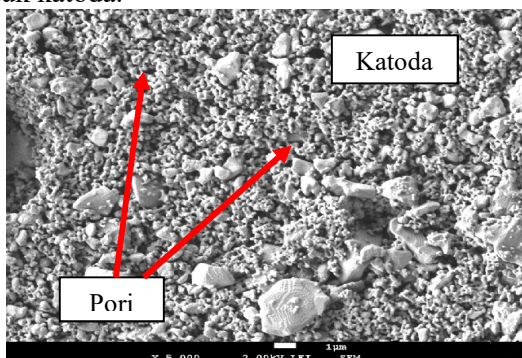
Gambar 3. Penampang anoda

Dari gambar 3 tersebut diplotkan dalam penampang grid seperti pada gambar 4.



Gambar 4. penampang anoda dalam jaring

Dari gambar 4 dapat ditentukan posisi masing pori dan ditentukan sistem koordinatnya. Pada gambar 5 terlihat hasil pengambilan foto SEM untuk katoda.



Gambar 5. Penampang katoda

Pada gambar 5 terlihat distribusi pori semakin kecil kecil dan merata pada penampang katoda. Kondisi sangat bermanfaat memperbaiki terbentuknya TPB pada sisi antar muka elektrolit dan katoda [12].

Dari gambar struktur mikro yang diperoleh dari penampang anoda dan katode diletakkan pada jaring yang terlihat seperti pada gambar 4. Hasil pengu-

ukuran dan bentuk morfologi pori disajikan dalam tabel 1.

Tabel 1. Ukuran Pori anoda dan katoda

No	Luas μm^2	Kompaksi, anoda		Spraying, katoda	
		Jml pori	d, pori (μm)	Jml pori	d, pori (μm)
1	132	9	1,06	115	0,48
2	168	14	2,35	125	0,14
3	90	5	2,45	85	0,86

Tabel 2. Morfologi pori anoda dan katoda

No	Kompaksi, anoda	Spraying, katoda
1		
2		
3		

Dari tabel 2 terlihat bahwa ukuran pori dengan proses kompaksi dan proses spraying memiliki ukuran yang berbeda. Ukuran pori dengan proses spraying memiliki ukuran pori yang lebih kecil. Diameter pori proses spraying untuk elemen katoda memiliki ukuran rentang diameter dari 0,14 μm sampai 0,86 μm . Pada proses kompaksi untuk elemen anoda memiliki ukuran diameter pori dari 1.06 μm sampai 2,45 μm . Jumlah pori pada anoda dengan luas 90 μm^2 , 132 μm^2 dan 168 μm^2 masing masing memiliki pori sebanyak 5 pori, 9 pori dan 14 pori, sedangkan jumlah pori pada katode dengan proses spraying pada luas yang sama adalah 85 pori, 115 pori dan 125 pori. Dengan proses spraying ukuran pori semakin kecil dan semakin banyak persatu satuan luas penampang. Kondisi ini diakibatkan partikel partikel yang ada dalam larutan koloidal tersebar sehingga pada saat proses spraying jatuhnya dapat tertata pada substrat dan partikel partikel keramik dapat menyisip secara merata karena menyebarnya koloidal akibat aliran saat penyemprotan [13].

Pada proses kompaksi bentuk morfologi pori tidak beraturan dan ukurannya besar. Kondisi ini diakibatkan pada saat proses kompaksi ada partikel yang menggumpal dan pada saat kena beban kompaksi tidak terpecah gumpalan tersebut sehingga membentuk rongga yang besar [12] atau partikel terikat dengan binder dan pada saat proses sintering binder menguap dan meninggalkan rongga (pori) [12,14]. Proses difusi partikel tidak mampu menutup rongga besar sehingga ukuran pori yang terjadi tetap besar.

Berbeda dengan proses spraying, partikel partikel saat proses penyemprotan bisa tertata dengan homogen dan rongga antar partikel relatif kecil. Proses sintering akan tetap membuat ukuran pori tetap kecil [6,15]. Dengan ukuran pori semakin kecil dan semakin banyak persatu satuan luas maka akan meningkatkan TPB [4, 14, 15]. Naikannya TPB akan meningkatkan reaksi elektrokatalitik sehingga akan meningkatkan performansi SOFC [1, 4].

Kesimpulan

Dari bahasan tentang perbandingan proses kompaksi dan proses penyemprotan (spraying) untuk dua elemen anoda dan katoda dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Proses kompaksi pada pembentukan pori pada anoda menghasilkan bentuk pori yang tidak beraturan dan ukurannya relatif besar
2. Ukuran pori dengan proses spraying pada katoda menghasilkan ukuran pori relatif kecil dan seragam. Jumlah ukuran tiap satu satuan luas lebih banyak dibandingkan proses kompaksi. Bentuk ukuran pori pada proses spraying bentuknya mendekati equiakial. Peningkatan jumlah pori akan meningkatkan TPB
3. Metode poligon dapat membantu mengidentifikasi ukuran pori dan jumlah pori dalam elemen anoda dan katoda SOFC.

Ucapan Terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Departemen Teknik Mesin Fakultas Teknik Universitas Diponegoro yang telah mendukung terselenggaranya penelitian ini dan kelancaran akomodasi dalam presentasi di SNTTM XVI di ITS, Surabaya.

Referensi

[1] Sylvio Savoie, T.W.N., Bertrand Morel, Michel Meunier, Réal Roberge, *Catalytic activity of Ni-YSZ anodes in a single-chamber solid oxide fuel cell reactor*. Journal of Power Sources, 2011. **196**: p. 3713–3721

[2] Li, X., *Principles of Fuel Cells* 2006, Madison Avenue, New York, USA: Taylor & Francis Group.

[3] Lehnert, R.S.-W.a.W., *Innovations in Fuel Cell Technologies*. RSC Energy and Environment Series 2010, Milton Road, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry

[4] Hong, T., Chen, F., Xia, C., 2015. Barium carbonate nanoparticle to enhance oxygen reduc-

tion activity of strontium doped lanthanum ferrite for solid oxide fuel cell, Journal of Power Sources, 2015, 278:p. 741-750

[5] Keegan C. Wincewics, Joyce S. Cooper, 2005. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, Journal of Power Sources, 140, p.280-296

[6] Gilles Taillades, Paul Pers, Visot Mao, Melanie Taillades, High Performance anode-supported proton Ceramic Fuel Cell Elaborated by Wet Powder Spraying, International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41, p. 12330-12336

[7] Jeffrey W. Fergus J. W., Hui R., Xianguo Li, David P. Wilkinson, JiuJun Zhang, Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 2009.

[8] Cullity B.D, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, USA, 1956.

[9] Alberto Paoluzzi, 1996. Bilinear matrix forms for the area of polygons, Journal of Computer Aided Design, 28(4), p.301-306.

[10] Daniel A.Klain, Free polygon enumeration and the area of an integral polygon, Discrete Mathematics, 2000, 218, p. 109-119.

[11] Antti Niemisto, 2006. Quantitative image Analysis Methods for Applications Biomedical Microscopy, Tampere University of Technology, Julkaisu 632.

[12] Sulistyono S., S. Ariffin, S. Mahzan, in: International Conference on Sustainable Mobility 2010, SAE Malaysia, Kuala Lumpur, 2010

[13] A. Bertei, E.Ruiz-Trejo, K.Kareh, V.Yufit, X.Wang, F.Tariq, N.P. Brandon, Full Paper The Fractal Nature of The Three-Phase Boundary: A Heuristic Approach to the Degradation of Nanostructured Solid Oxide Fuel Cell Anodes, nano Energy, 2017, 38, p. 526-536

[14] Zhenjun Jiao, Naoki Shikazano, Full length article, Study on The Effects of Polarization on local Morphological Change of Nickel at Active Three-Phase-Boundary Using Patterned Nickel-Film Electrode in Solid Oxide Fuel Cell Anode, Acta Materialia, 2017, 135, p.124-131

[15] Mayken Espinosa-Andaluz, Martin Andersson, Bengt Sundén, Modeling of a Gradient Porosity SOFC Anode Using the Lattice Boltzmann Method, The 8th International Conference on Applied Energy- ICAE2016, Enewrgy Procedia, 2017, 105, p. 1332-1338