

KOMPOSIT NANO $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -SDC KARBONAT SEBAGAI KATOD
BAGI SEL FUEL OKSIDA PEPEJAL BERSUHU RENDAH

HAMIMAH BINTI ABD. RAHMAN

TESIS YANG DIKEMUKAKAN UNTUK MEMPEROLEH IJAZAH
DOKTOR FALSAFAH

FAKULTI KEJURUTERAAN DAN ALAM BINA
UNIVERSITI KEBANGSAAN MALAYSIA
BANGI

2013

ABSTRAK

Penyelidikan berkaitan bahan katod dikenalpasti sebagai kunci kepada penambahbaikan prestasi sel fuel oksida pepejal bersuhu rendah (*low temperature solid oxide fuel cell*, LT-SOFC). Pembangunan bahan katod komposit merupakan pendekatan yang semakin mendapat perhatian untuk meningkatkan prestasi katod LT-SOFC terutamanya bagi sistem berasaskan komposit karbonat. Kajian ini menumpu kepada penghasilan katod komposit $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ berkarbonat pada pelbagai suhu kalsin dan komposisi bagi LT-SOFC. Perkaitan di antara sifat serbuk katod yang dipengaruhi oleh komposisi dan suhu kalsin, kaedah pembentukan katod dan prestasi sel tunggal dikaji bagi mendapatkan sistem sel LT-SOFC yang baik. Komposit seria terdop samarium karbonat (SDCC) dan komposit NiO-SDCC masing-masing dipilih sebagai bahan elektrolit dan anod untuk sistem LT-SOFC ini. Katod LSCF-SDCC dihasilkan pada nisbah peratus berat LSCF terhadap SDCC 50:50 (LSCF-SDCC55), 60:40 (LSCF-SDCC64) dan 70:30 (LSCF-SDCC73) melalui pengisaran bebola bertenaga tinggi. Kesemua serbuk katod LSCF-SDCC dikalsin pada suhu di antara 700-900 °C. Pencirian serbuk katod komposit melibatkan analisis morfologi dan taburan unsur serbuk menggunakan mikroskop elektron pengimbas pancaran medan (*field emission scanning electron microscope*, FESEM) dan spektroskopi tenaga serakan (*energy dispersive spectroscopy*, EDS). Sifat terma pekali pengembangan terma (*thermal expansion coefficient*, TEC) dikaji menggunakan alat dilatometer. Teknik pembelauan sinar-x (*x-ray diffraction*, XRD) digunakan untuk menentukan keserasian kimia dan analisis hablur katod komposit. Pengukuran prestasi elektrokimia sel tunggal dilakukan pada julat suhu 475-550 °C dengan menggunakan mesin penguji SOFC. Imej pemetaan EDS menunjukkan campuran serbuk katod komposit LSCF-SDCC yang homogen telah berjaya dihasilkan. Kesemua komposisi katod LSCF-SDCC yang dikalsin pada suhu 700-900 °C menunjukkan keserasian kimia yang baik apabila tiada fasa sekunder dikesan dalam profil XRD. Kehadiran karbonat di dalam katod LSCF-SDCC dibuktikan melalui analisis spektrum inframerah. Serbuk nano LSCF-SDCC dengan luas permukaan zarah 4.4-11.8 m^2g^{-1} diperolehi. Katod komposit LSCF-SDCC55 mempunyai nilai TEC katod yang paling hampir dengan elektrolit (3.36×10^{-6}) iaitu di antara 3.03×10^{-6} - 3.66×10^{-6} . Serbuk komposit LSCF-SDCC55 memberikan sifat katod yang paling sesuai untuk analisis prestasi sel selanjutnya. Sel tunggal yang menggunakan kaedah penyalutan sluri bagi pembikinan katod mempamerkan nilai keupayaan litar terbuka (*open circuit voltage*, OCV) yang tinggi sedikit iaitu 1.08-1.19 V berbanding kaedah sepenekanan ekapaksi di antara 0.86-0.99V. Bagi kedua-dua kaedah pembentukan katod, suhu kalsin 750 °C telah dikenalpasti sebagai suhu optimum bagi serbuk LSCF-SDCC55 kerana ketumpatan kuasa maksimum yang paling tinggi diperolehi daripada sel tunggal yang menggunakan serbuk ini. Kaedah pembentukan katod secara sepenekanan ekapaksi dan penyalutan sluri bagi sel tunggal masing-masing menghasilkan ketumpatan kuasa maksimum 139.91 mW/cm^2 dan 127.78 mW/cm^2 pada suhu operasi 550 °C. Dapatan kajian menunjukkan pemilihan suhu kalsin, sifat serbuk katod dan kaedah pembentukan katod yang sesuai dan wajar mampu mempertingkatkan prestasi sel tunggal. Kajian ini memberi sumbangan berkesan kepada pembangunan sistem sel tunggal berprestasi tinggi bagi LT-SOFC dengan komposit LSCF-SDCC sebagai katod.

La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-SDC CARBONATE NANO COMPOSITE AS CATHODE FOR LOW TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELL

ABSTRACT

Research on cathode materials is identified as a key improvement in cell performance for low temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC). An approach that has gained much interest for improving LT-SOFC cathode performance involves the development of composite cathode materials that are especially related to the composite carbonate system. This study focuses on the production of the La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} carbonate composite cathodes using various compositions and different calcination temperatures for LT-SOFC. The correlation between the cathode powder properties which are influenced by its composition and calcination temperature, cathode fabrication method and single cell performance was studied to achieve an outstanding system of the LT-SOFC cell. A samarium-doped ceria carbonate (SDCC) composite and a NiO-SDCC composite were chosen as electrolyte and anode materials, respectively, for this LT-SOFC system. LSCF-SDCC cathodes were developed with the weight ratio percentage of LSCF to SDCC of 50:50 (LSCF-SDCC55), 60:40 (LSCF-SDCC64) and 70:30 (LSCF-SDCC73) via a high-energy ball milling process. All of the LSCF-SDCC cathode powders were calcined between 700 and 900 °C. The characterisation of the composite cathode powders involved the analysis of morphology and the distribution of the elements in the powders was observed via field emission scanning electron microscope (FESEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Thermal properties such as the thermal expansion coefficient (TEC) were studied using a dilatometer machine. The X-ray diffraction (XRD) technique was employed to determine the chemical compatibility and crystal analysis of the composite cathodes. The electrochemical performances of the single cells were measured using an SOFC testing machine at a temperature range of 475-550 °C. The EDS mapping images show that a homogeneous mixing of the LSCF-SDCC composite cathode powders was successfully performed. All of the LSCF-SDCC cathode compositions that have been calcined at 700-900 °C exhibited good chemical compatibility as no significant secondary constituent was detected within the XRD profiles. The presence of carbonates in the LSCF-SDCC cathodes has been proven by analysis of the infrared spectrum. LSCF-SDCC nanopowders with a particle surface area of 4.4-11.8 m²g⁻¹ were obtained. The LSCF-SDCC55 composite cathode offered the nearest TEC value with the electrolyte (3.36x10⁻⁶) which was in the range 3.03x10⁻⁶-3.66x10⁻⁶. The LSCF-SDCC55 composite powder demonstrated the most suitable cathode properties for further cell performance analysis. Single cells with the cathode component produced by the slurry coating method displayed a slightly higher value of open circuit voltage (OCV), 1.08-1.19 V, compared to the uniaxial co-press method (0.86-0.99 V). It has been shown that the optimum calcination temperature for the LSCF-SDCC55 powder was 750°C since the highest value of maximum power density was obtained from a single cell using this cathode powder for both cathode fabrication methods. The single cell, using a uniaxial co-press and the slurry coating method for cathode fabrication, generated the maximum power density of 139.91 mW/cm² and 127.78 mW/cm², respectively, at an operational temperature of 550 °C. The findings show the appropriate and proper selection of calcination temperature, cathode powder properties and cathode fabrication method is able to enhance the single cell performance. This study significantly contributes to the development of a high-performance single cell system with the LSCF-SDCC composite as the cathode for LT-SOFC.

KANDUNGAN

		Halaman
PENGAKUAN		ii
PENGHARGAAN		iii
ABSTRAK		iv
ABSTRACT		v
KANDUNGAN		vi
SENARAI JADUAL		ix
SENARAI RAJAH		x
SENARAI SIMBOL		xvii
SENARAI SINGKATAN		xviii
BAB I	PENDAHULUAN	
1.1	Pengenalan	1
1.2	Permasalahan Kajian	4
1.3	Objektif Kajian	7
1.4	Skop Kajian	7
1.5	Susunan Tesis	10
BAB II	ULASAN KEPUSTAKAAN	
2.1	Pengenalan	12
2.2	Bahan Katod Sel Fuel Oksida Pepejal (SOFC)	15
	2.2.1 Sifat-sifat Bahan Katod	16
	2.2.2 Lantanum Strontium Kobalt Ferit, La _{1-x} Sr _x Co _{1-y} Fe _y O _{3-δ} (LSCF)	18
2.3	Pembangunan Bahan Katod Komposit	19
	2.3.1 Kaedah Penghasilan Serbuk Katod Komposit	19
	2.3.2 Katod Komposit LSCF	22
2.4	Komponen Katod Komposit SOFC	25
	2.4.1 Kaedah Pembentukan Komponen Katod	25
	2.4.2 Pemilihan Bahan Untuk Komponen Lain SOFC	31
2.5	Faktor-faktor Mempengaruhi Prestasi Katod Komposit LSCF	37

2.5.1	Sifat Serbuk Katod Komposit	38
2.5.2	Komposisi Komposit dan Parameter Geometri Komponen Katod	40
2.5.3	Parameter Boleh Ubah Bagi Operasi Sistem SOFC	43
2.6	Sifat Elektrokimia dan Prestasi Katod Komposit LSCF	45
2.6.1	Kekonduksian Katod	45
2.6.2	Voltan-Arus-Ketumpatan Kuasa Sel Tunggal	48
2.7	Ringkasan Bab	51
 BAB III METODOLOGI PENYELIDIKAN		
3.1	Pengenalan	53
3.2	Bahan Mentah	55
3.3	Penghasilan Serbuk Katod Komposit LSCF-SDCC	57
3.3.1	Penyediaan Serbuk Elektrolit Komposit SDCC	57
3.3.2	Penyediaan Serbuk Katod Komposit LSCF-SDCC	59
3.4	Pencirian Serbuk Katod Komposit LSCF-SDCC	62
3.4.1	Morfologi Zarah Dan Taburan Unsur Bagi Serbuk Komposit	63
3.4.2	Saiz Zarah Bagi Serbuk Komposit	63
3.4.3	Luas Permukaan Zarah Bagi Serbuk Komposit	63
3.4.4	Keserasian Kimia Serbuk Komposit	64
3.4.5	Analisis Inframerah Serbuk Komposit	64
3.4.6	Kehilangan Berat Serbuk Komposit	64
3.4.7	Pekali Pengembangan Terma Serbuk Komposit	65
3.5	Penghasilan Sel Tunggal SOFC	65
3.5.1	Penghasilan Serbuk Anod Komposit NiO-SDCC	65
3.5.2	Pembentukan Komponen Elektrolit dan Anod Bagi Sel Tunggal SOFC	66
3.5.3	Pembentukan Komponen Katod LSCF-SDCC Bagi Sel Tunggal SOFC	69
3.5.4	Pengukuran Keliangan Komponen Katod Komposit LSCF-SDCC	70
3.6	Pengujian Elektrokimia Katod Komposit LSCF-SDCC	71
3.7	Pengujian Prestasi Sel Tunggal SOFC	73
3.8	Ringkasan Bab	76
 BAB IV KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN		
4.1	Analisis Sifat Kimia Serbuk Katod Komposit LSCF-SDCC	78
4.1.1	Keserasian Kimia Katod Komposit LSCF-SDCC	78

4.1.2	Kehadiran Fasa Karbonat di dalam Katod Komposit LSCF-SDCC	88
4.2	Analisis Sifat Fizikal Serbuk Katod Komposit LSCF-SDCC	92
4.2.1	Morfologi Zarah dan Taburan Unsur Bagi Serbuk Katod Komposit	92
4.2.2	Saiz Zarah dan Kristalit bagi Serbuk Katod Komposit	105
4.3	Analisis Sifat Terma Serbuk Katod Komposit LSCF-SDCC	110
4.3.1	Termogravimetri	110
4.3.2	Pekali Pengembangan Terma	112
4.4	Analisis Elektrokimia Katod Komposit LSCF-SDCC	114
4.4.1	Kekonduksian Elektrolit Komposit SDCC	114
4.4.2	Keliangan Katod Komposit LSCF-SDCC55	117
4.4.3	Rintangan Katod Komposit LSCF-SDCC55	122
4.4.4	Kekonduksian dan Rintangan Tentu Luas (ASR) Katod LSCF-SDCC55	130
4.5	Analisis Prestasi Sel Tunggal SOFC	134
4.5.1	Morfologi Keratan Rentas Sel Tunggal	134
4.5.2	Voltan Litar Terbuka (<i>Open Circuit Voltage</i> , OCV)	137
4.5.3	Ketumpatan Arus dan Kuasa Bagi Sel Tunggal	139
4.6	Ringkasan Bab	150
 BAB V RUMUSAN DAN PENUTUP		
5.1	Pengenalan	152
5.2	Kesimpulan	152
5.3	Sumbangan Kajian	155
5.4	Cadangan Kajian Lanjutan	155
 RUJUKAN		
157		
 LAMPIRAN		
A	Senarai Penerbitan	169

SENARAI RAJAH

No. Rajah		Halaman
2.1	Sasaran penggunaan SOFC	12
2.2	Gambar rajah skema menunjukkan prinsip asas operasi bagi SOFC	13
2.3	Kekangan dalam pelaksanaan penggunaan SOFC	14
2.4	Gambar rajah skematik menunjukkan laluan penurunan oksigen bagi katod SOFC: (a) laluan permukaan elektrod, (b) laluan pukal dan (c) laluan permukaan elektrolit (di mana O_2 - gas oksigen, O_{jp} - oksigen terjerap dan O^{2-} - ion oksida)	17
2.5	Struktur unggul perovskit ABO_3	18
2.6	Peningkatan jumlah penerbitan jurnal yang berkaitan dengan komposit katod SOFC (kata kunci carian " <i>solid_oxide_fuel_cell</i> atau <i>SOFC composite cathode</i> " dalam web ISI Ilmu, Thomson Reuters, 31 Mei 2013)	20
2.7	Gambar rajah skema bagi model dua fasa katod komposit dan penelusan (a) mekanisme kekonduksian elektronik dan ionik bagi sistem dua fasa (b) model penelusan dipermudah	24
2.8	Gambar rajah skema proses sepenekanan ekapaksi bagi penghasilan sel tunggal SOFC	27
2.9	Imej SEM bagi keratan rentas antara muka katod SSFCu-elektrolit GYDC	28
2.10	Imej SEM bagi katod LSF yang disinter pada suhu 1000 °C (a) morfologi permukaan dan (b) keratan rentas antara muka katod-elektrolit	30
2.11	Dua fasa dalam pengkonduksi ko-ionik; fasa serium bagi kekonduksian ion oksigen dan fasa garam bagi kekonduksian proton	33
2.12	Imej SEM bagi komposit SDC-(53% mol Li_2CO_3 : 47% mol Na_2CO_3) dengan kandungan karbonat (a) 10% berat, (b) 20% berat dan (c) 30% berat. Komposit SDCC telah dikalsin pada suhu 680 °C selama 40 minit	34
2.13	Imej SEM (a) SDCC-20% berat (52% mol Li_2CO_3 : 48% mol Na_2CO_3) dikalsin pada 500 °C dan (b) keratan rentas elektrolit SDC-20% berat (67% mol Li_2CO_3 : 37% mol Na_2CO_3)	35

2.14	Perubahan rintangan pengkutuban katod bagi sel simetri (katod/SDC/katod) terhadap suhu pensinteran dan saiz zarah SDC (CS013 – 130 nm, CS050 – 500 nm dan CS200 – 2 μ m)	39
2.15	Imej SEM bagi katod komposit LSNF6428 dan SDC-20 %berat karbonat (53% mol Li_2CO_3 :47% mol Na_2CO_3)	39
2.16	Kekonduksian ionik bagi katod LSCF6428	46
2.17	Imej SEM bagi keratan rentas permukaan patah sampel simetri dengan katod 70% LSCF:30% GDC di atas elektrolit GDC	47
2.18	Rajah skema pengutuban sel fuel (voltan melawan ketumpatan arus) dan lengkung ketumpatan kuasa	48
2.19	Graf I-V bagi sistem LSCF-GDC karbonat/GDC karbonat/Ni-GDC karbonat pada suhu operasi berbeza	50
2.20	Prestasi sel tunggal bagi sistem SSFCu-GYDC karbonat/GYDC karbonat/NiO-GYDC karbonat	50
3.1	Carta alir keseluruhan tatacara ujikaji yang menunjukkan Bahagian A, Bahagian B dan Bahagian C	54
3.2	Mikrograf FESEM bagi serbuk komersil (a) katod LSCF6428, (b) elektrolit SDC dan (c) anod NiO pada pembesaran 50KX	56
3.3	(a) Mikrograf FESEM (pembesaran 50 KX) dan (b) imej TEM bagi serbuk elektrolit SDCC selepas disinter pada 680 $^{\circ}$ C	58
3.4	Profil pengkalsinan bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC	60
3.5	Carta alir penghasilan dan pencirian serbuk katod komposit LSCF-SDCC	61
3.6	(a) Mikrograf FESEM dan (b) imej TEM bagi serbuk NiO-SDCC dikalsin pada suhu 680 $^{\circ}$ C pada pembesaran 50 KX	67
3.7	Corak profil XRD bagi serbuk NiO-SDCC selepas dikalsin yang dibandingkan dengan fasa asal serbuk SDCC dan NiO	68
3.8	(a) Gambar rajah skema sel tunggal SOFC berbentuk butang yang dihasilkan melalui kaedah sepenekanan ekapaksi, (b) Sel separa dan (c) Sel tunggal SOFC	69
3.9	Gambar rajah skema sel elektrokimia bagi pengukuran impedans katod LSCF-SDCC	72
3.10	Gambar (a) tiub kuarza di dalam relau dan (b) tiub kuarza sebelum dipasang bagi pengukuran impedans	72
3.11	Mesin penguji SOFC	74
3.12	Gambar rajah keratan menegak sel tunggal di dalam mesin penguji SOFC. Rajah di dalam bulatan menunjukkan (a) pembesaran rajah	75

	sel tunggal dan (b) pandangan atas bagi kedudukan sel tunggal dan jejaring platinum	
4.1	Spektrum XRD bagi serbuk komersil SDC dan serbuk SDCC (20% berat $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$) yang telah dikalsin pada suhu 680 °C	80
4.2	Mikrograf TEM serbuk SDCC menunjukkan fasa amorfus karbonat di sekeliling partikel SDC	81
4.3	Spektrum XRD bagi serbuk katod komposit (a) LSCF-SDCC55, (b) LSCF-SDCC64 dan (c) LSCF-SDCC73 selepas dikalsin pada pelbagai suhu. Spektrum XRD bagi serbuk LSCF6428 dan serbuk SDCC digunakan untuk perbandingan	83
4.4	Mikrograf TEM serbuk LSCF-SDCC menunjukkan fasa amorfus karbonat di sekeliling partikel katod komposit	84
4.5	Spektrum XRD bagi serbuk katod komposit (a) LSCF-SDCC55, (b) LSCF-SDCC64 dan (c) LSCF-SDCC73 selepas dikalsin pada suhu 700 °C	85
4.6	Spektrum XRD bagi serbuk katod komposit (a) LSCF-SDCC55, (b) LSCF-SDCC64 dan (c) LSCF-SDCC73 selepas dikalsin pada suhu 750 °C	86
4.7	Spektrum XRD bagi serbuk katod komposit (a) LSCF-SDCC55, (b) LSCF-SDCC64 dan (c) LSCF-SDCC73 selepas dikalsin pada suhu 800 °C	86
4.8	Spektrum XRD bagi serbuk katod komposit (a) LSCF-SDCC55, (b) LSCF-SDCC64 dan (c) LSCF-SDCC73 selepas dikalsin pada suhu 850 °C	87
4.9	Spektrum XRD bagi serbuk katod komposit (a) LSCF-SDCC55, (b) LSCF-SDCC64 dan (c) LSCF-SDCC73 selepas dikalsin pada suhu 900 °C	88
4.10	Spektrum FTIR bagi serbuk binari karbonat $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ dan serbuk elektrolit komposit SDCC (dikalsin pada suhu 680 °C)	89
4.11	Spektrum FTIR bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC55 yang telah dikalsin pada suhu berbeza	90
4.12	Spektrum FTIR bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC64 yang telah dikalsin pada suhu berbeza	91
4.13	Spektrum FTIR bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC73 yang telah dikalsin pada suhu berbeza	91
4.14	Mikrograf TEM bagi serbuk katod komposit (a) LSCF-SDCC55 (b) LSCF-SDCC64 (c) LSCF-SDCC73 sebelum dikalsin (pembesaran imej pada 60 KX)	93

4.15	Pemetaan dan spektrum EDS menunjukkan taburan unsur dalam serbuk katod komposit LSCF-SDCC55 selepas proses pengisaran	95
4.16	Pemetaan dan spektrum EDS menunjukkan taburan unsur dalam serbuk katod komposit LSCF-SDCC64 selepas proses pengisaran	96
4.17	Pemetaan dan spektrum EDS menunjukkan taburan unsur dalam serbuk katod komposit LSCF-SDCC73 selepas proses pengisaran	97
4.18	Mikrograf FESEM bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC55 selepas dikalsin pada suhu (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C dan (e) 900 °C (pembesaran imej pada 50 KX)	100
4.19	Mikrograf FESEM bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC64 selepas dikalsin pada suhu (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C dan (e) 900 °C (pembesaran imej pada 50 KX)	102
4.20	Mikrograf FESEM bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC73 selepas dikalsin pada suhu (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C dan (e) 900 °C (pembesaran imej pada 50 KX)	104
4.21	Pengaruh suhu kalsin dan komposisi serbuk katod komposit LSCF-SDCC terhadap purata saiz aglomerat	106
4.22	Perubahan saiz kristalit LSCF kesan daripada suhu kalsin dan komposisi berbeza bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC	108
4.23	Perubahan saiz kristalit SDCC kesan daripada suhu kalsin dan komposisi berbeza bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC	109
4.24	Lengkuk TGA bagi bikarbonat (67% mol Li:33% mol Na) ₂ CO ₃ dan SDCC	111
4.25	Lengkuk TGA bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC	112
4.26	Diagram Nyquist bagi spektroskopi impedans elektrolit komposit SDCC yang diukur pada julat suhu 475-550 °C dalam keadaan udara statik	116
4.27	Pengaruh suhu kalsin serbuk katod komposit LSCF-SDCC55 terhadap keliangan pelet katod. Pelet disinter pada suhu 600 °C	119
4.28	Imej SEM bagi keratan rentas pelet katod komposit LSCF-SDCC55 yang dihasilkan daripada serbuk katod yang telah dikalsin pada suhu (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C dan (e) 900 °C (imej pembesaran pada 20 KX)	121
4.29	Litar setara spektrum impedans bagi sel simetri LSCF-SDCC55 / SDCC / LSCF-SDCC55	123

4.30	Spektrum impedans bagi sel simetri katod LSCF-SDCC55 (700 °C) pada suhu operasi 475-550 °C.	125
4.31	Spektrum impedans bagi sel simetri katod LSCF-SDCC55 (750 °C) pada suhu operasi 475-550 °C.	126
4.32	Spektrum impedans bagi sel simetri katod LSCF-SDCC55 (800 °C) pada suhu operasi 475-550 °C.	127
4.33	Spektrum impedans bagi sel simetri katod LSCF-SDCC55 (850 °C) pada suhu operasi 475-550 °C.	128
4.34	Spektrum impedans bagi sel simetri katod LSCF-SDCC55 (900 °C) pada suhu operasi 475-550 °C.	129
4.35	Perubahan nilai ASR terhadap suhu kalsin bagi katod komposit LSCF-SDCC55. Analisis impedans dijalankan pada suhu operasi 475-550 °C.	131
4.36	Nilai kekonduksian antara muka katod-elektrolit, LSCF-SDCC55/SDCC. Analisis impedans dijalankan pada suhu operasi 475-550 °C.	132
4.37	Hubungan di antara nilai keliangan, R_p dan kekonduksian antara muka LSCF-SDCC55/SDCC dengan suhu kalsin serbuk katod tersebut. Data ujikaji merujuk keputusan kajian pada suhu operasi sel 550 °C.	133
4.38	Perbandingan nilai kekonduksian antara muka katod-elektrolit di antara hasil kajian ini dengan kajian penyelidik lain.	134
4.39	Mikrograf SEM keratan rentas bagi (a) sel tunggal LSCF-SDCC55 (750 °C)/SDCC/NiO-SDCC (b) antara muka katod-elektrolit dan (c) antara muka anod-elektrolit. Katod dibentuk melalui kaedah sepenekanan ekapaksi.	135
4.40	Mikrograf SEM keratan rentas bagi (a) sel tunggal LSCF-SDCC55 (750 °C)/SDCC/NiO-SDCC (b) antara muka katod-elektrolit dan (c) antara muka anod-elektrolit. Katod dibentuk melalui kaedah penyalutan sluri.	136
4.41	Perbandingan nilai OCV bagi sel tunggal SOFC terhadap kaedah pembentukan katod dan suhu kalsin serbuk katod komposit yang berbeza. Analisis prestasi sel dijalankan pada suhu operasi 475-550 °C.	138
4.42	Lengkuk prestasi $I-V$ dan $I-P$ bagi sel tunggal yang menggunakan kaedah sepenekanan ekapaksi bagi pembentukan komponen katod. Serbuk katod komposit LSCF-SDCC 55 telah dikalsin pada suhu 700 °C.	140

4.43	Lengkuk prestasi <i>I-V</i> dan <i>I-P</i> bagi sel tunggal yang menggunakan kaedah sepenekanan ekapaksi bagi pembentukan komponen katod. Serbuk katod komposit LSCF-SDCC 55 telah dikalsin pada suhu 750 °C.	141
4.44	Lengkuk prestasi <i>I-V</i> dan <i>I-P</i> bagi sel tunggal yang menggunakan kaedah sepenekanan ekapaksi bagi pembentukan komponen katod. Serbuk katod komposit LSCF-SDCC 55 telah dikalsin pada suhu 800 °C.	141
4.45	Lengkuk prestasi <i>I-V</i> dan <i>I-P</i> bagi sel tunggal yang menggunakan kaedah sepenekanan ekapaksi bagi pembentukan komponen katod. Serbuk katod komposit LSCF-SDCC 55 telah dikalsin pada suhu 850 °C.	142
4.46	Lengkuk prestasi <i>I-V</i> dan <i>I-P</i> bagi sel tunggal yang menggunakan kaedah sepenekanan ekapaksi bagi pembentukan komponen katod. Serbuk katod komposit LSCF-SDCC 55 telah dikalsin pada suhu 900 °C.	142
4.47	Lengkuk prestasi <i>I-V</i> dan <i>I-P</i> bagi sel tunggal yang menggunakan kaedah penyalutan sluri bagi pembentukan komponen katod. Serbuk katod komposit LSCF-SDCC 55 telah dikalsin pada suhu 700 °C.	143
4.48	Lengkuk prestasi <i>I-V</i> dan <i>I-P</i> bagi sel tunggal yang menggunakan kaedah penyalutan sluri bagi pembentukan komponen katod. Serbuk katod komposit LSCF-SDCC 55 telah dikalsin pada suhu 750 °C.	144
4.49	Lengkuk prestasi <i>I-V</i> dan <i>I-P</i> bagi sel tunggal yang menggunakan kaedah penyalutan sluri bagi pembentukan komponen katod. Serbuk katod komposit LSCF-SDCC 55 telah dikalsin pada suhu 800 °C.	144
4.50	Lengkuk prestasi <i>I-V</i> dan <i>I-P</i> bagi sel tunggal yang menggunakan kaedah penyalutan sluri bagi pembentukan komponen katod. Serbuk katod komposit LSCF-SDCC 55 telah dikalsin pada suhu 850 °C.	145
4.51	Lengkuk prestasi <i>I-V</i> dan <i>I-P</i> bagi sel tunggal yang menggunakan kaedah penyalutan sluri bagi pembentukan komponen katod. Serbuk katod komposit LSCF-SDCC 55 telah dikalsin pada suhu 900 °C.	145
4.52	Perbandingan nilai ketumpatan kuasa dan ketumpatan arus oleh sel tunggal SOFC dihasilkan menggunakan kaedah	146

- sepenekanan ekapaksi dan penyalutan sluri bagi pembentukan katod.
- 4.53 Perkaitan di antara suhu kalsin dengan nilai keliangan, kekonduksian katod, OCV dan kuasa maksimum, $P_{maks.}$ sel tunggal SOFC pada suhu operasi 550 °C. Kaedah pembentukan sepenekanan ekapaksi digunakan untuk penghasilan sel tunggal. 147

SENARAI JADUAL

No. Jadual		Halaman
2.1	Rintangan pengutuban dan tenaga pengaktifan katod komposit LSCF bagi IT-LT-SOFC (500-800 °C)	47
3.1	Ciri-ciri serbuk komersil yang digunakan dalam kajian ini	55
3.2	Komposisi dan suhu kalsin bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC	60
4.1	Perubahan luas permukaan terhadap suhu kalsin bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC pada pelbagai komposisi	107
4.2	Purata nilai TEC pada julat suhu rendah (100-550 °C) bagi SDCC dan katod komposit LSCF-SDCC	113
4.3	Nilai R_{total} dan kekonduksian ionik elektrolit komposit SDCC pada suhu operasi yang berbeza	117
4.4	Perbandingan nilai ketumpatan kuasa dan ketumpatan arus sel tunggal SOFC yang telah dihasilkan dalam kajian ini dan penyelidik terdahulu	149

SENARAI SIMBOL

S	lebar garis pada separuh dari ketumpatan puncak
D	saiz kristalit
e^-	elektron
E_a	tenaga pengaktifan
H^+	proton
I	arus
α	TEC teknikal
L_o	panjang sampel pada suhu rujukan T_o
L_l	panjang sampel pada suhu T_l
λ	panjang gelombang sinaran CuK_α
\dagger	Kekonduksian
θ	sudut belauan Bragg
O^{2-}	ion oksigen
P	kuasa
R	rintangan
R_p	rintangan pengutuban
R_{ohm}	rintangan ohm
S	luas permukaan aktif sel/sampel
t	ketebalan sel/sampel
V	voltan
W_d	berat kering (berat sampel sebelum tenggelam dalam medium)
W_w	berat basah (berat sampel selepas ditenggelamkan dalam medium)
W_s	berat terampai (berat sampel ketika tenggelam dalam medium)
Z_R	impedans nyata
Z_X	impedans khayalan

SENARAI SINGKATAN

Penggunaan Dalam Bahasa Inggeris		Penggunaan Dalam Bahasa Melayu	
SOFC	solid oxide fuel cell	SOFC	sel fuel oksida pepejal
IT-LTSOFC	intermediate to low temperature SOFC	IT-LTSOFC	SOFC bersuhu sederhana-rendah
LT-SOFC	low temperature SOFC	LT-SOFC	SOFC bersuhu rendah
MIEC	mixed ionic-electronic conductors	MIEC	pengkonduksi campuran ionik-elektronik
LSCF	lanthanum strontium cobalt ferrite oxide	LSCF	lantanium strontium kobalt ferit oksida
SDC	Samarium doped ceria	SDC	Seria terdop samarium
SDCC	SDC-carbonate	SDCC	SDC-karbonat
LSM	lanthanum strontium manganite	LSM	lantanium strontium manganit
TPB	triple phase boundary	TPB	sempadan tiga fasa
YSZ	ytria stablized zirconia	YSZ	zirkonia terstabil ytria
GDC	Gadolinium doped ceria	GDC	Seria terdop gadolinium
NiO	nickel oxide	NiO	nikel oksida
Na ₂ CO ₃	sodium carbonate	Na ₂ CO ₃	natrium karbonat
Li ₂ CO ₃	lithium carbonate	Li ₂ CO ₃	litium karbonat
CeO ₂	ceria	CeO ₂	seria
HEBM	high-energy ball milling	HEBM	pengisaran bebola bertenaga tinggi
ORR	oxygen reduction reaction	ORR	tindak balas penurunan oksigen

Penggunaan Dalam Bahasa Inggeris		Penggunaan Dalam Bahasa Melayu	
CVD	chemical vapor deposition	CVD	pengendapan wap kimia
PLD	pulse laser deposition	PLD	pengendapan berbantu laser
FESEM	field emission scanning electron microscope	FESEM	mikroskop elektron pengimbas pancaran medan
EDS	energy dispersive spectroscopy	EDS	spektroskopi tenaga serakan
TEM	transmission electron microscope	TEM	mikroskop elektron pancaran
XRD	X-ray diffraction	XRD	pembelauan sinar-X
FTIR	Fourier transform infrared	FTIR	inframerah transformasi Fourier
TGA	thermal gravity analysis	TGA	analisis gravimetri terma
TEC	thermal expansion coefficient	TEC	pekali pengembangan terma
FWHM	full width at half maximum	FWHM	lebar lengkap pada separa puncak maksimum
ASR	area specific resistance	ASR	rintangan tentu luas
ATR	attenuated total reflection	ATR	pantulan keseluruhan dikecilkan
OCV	open circuit voltage	OCV	voltan litar terbuka
LF	low frequency	LF	frekuensi rendah
MF	medium frequency	MF	frekuensi pertengahan
HF	high frequency	HF	frekuensi tinggi

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 PENGENALAN

Sel fuel oksida pepejal (*Solid oxide fuel cell*, SOFC) lazimnya merupakan alat penukar tenaga elektrokimia yang beroperasi pada suhu tinggi (melebihi 1000°C) dan mempunyai pelbagai kelebihan unik (Minh 2004; Steven 2005). SOFC menawarkan kecekapan penukaran tenaga yang paling efektif berbanding sel fuel jenis lain iaitu sebanyak 50-65% (Basu 2007). Walau bagaimanapun, kebanyakan pembangunan SOFC dikekangi oleh kos pemprosesan yang tinggi dan cabaran keserasian bahan. Suhu operasi SOFC yang tinggi juga menyebabkan degradasi elektrod dan elektrolit yang pantas. SOFC pada suhu tinggi juga memerlukan masa permulaan dan penutupan yang lama bagi mengelakkan kejutan terma dan kerosakan komponen (Steven 2005).

Pengurangan suhu operasi SOFC yang tinggi kepada suhu yang lebih rendah iaitu 400- 600 °C merupakan pendekatan terkini yang diambil untuk mengurangkan masalah degradasi, meningkatkan kestabilan sel bagi jangka masa panjang, penggunaan bahan yang lebih murah dan seterusnya mengurangkan kos pembangunan sistem sel secara keseluruhan (Zhu et al. 2003; Bod'en et al. 2007; Ma et al. 2009; Wang et al. 2011b). Walau bagaimanapun, SOFC yang beroperasi pada suhu rendah boleh menyebabkan penurunan prestasi bagi setiap komponen utama sel fuel iaitu elektrod dan elektrolit. Ini adalah kerana pengurangan suhu operasi mengakibatkan penurunan kekonduksian elektrolit dan kinetik katod.

Penurunan suhu operasi SOFC juga membawa kepada kehilangan voltan atau keupayaan lampau yang disebabkan oleh rintangan pengutuban (R_p). Pengutuban katod menyumbang kepada penurunan prestasi SOFC dan ia merupakan kehilangan voltan yang paling banyak berlaku berbanding pengutuban ohm dan pengutuban pengaktifan. Oleh itu, masalah rintangan elektrolit dan elektrod serta kehilangan pengutuban bagi SOFC bersuhu sederhana-rendah (*intermediate to low temperature SOFC*, IT-LTSOFC) amat perlu diatasi bagi meningkatkan atau mengekalkan prestasi sel fuel ini berbanding SOFC bersuhu tinggi (Besra et al. 2006; Liu & Zhang 2008). Masalah ini boleh diatasi melalui pemilihan bahan, rekabentuk sel dan keadaan operasi yang sesuai (Thydén 2008). Oleh yang demikian, kajian untuk mengoptimumkan prestasi SOFC bersuhu rendah (LT-SOFC) perlu diperbanyakkan lagi terutamanya bagi bahan katod.

Beberapa pendekatan telah dilakukan oleh para penyelidik untuk memperbaiki ciri-ciri pengutuban katod. Salah satu kaedah yang telah diimplementasikan adalah dengan menggunakan elektrod oksida perovskit yang bersifat pengkonduksi campuran ionik-elektronik (*mixed ionic–electronic conductors*, MIEC) serta mempunyai aktiviti pemangkin bagi penurunan oksigen yang tinggi. Selain lantanum strontium manganit oksida (*lanthanum strontium manganite oxide*, LSM) sebagai bahan katod yang paling banyak digunakan untuk SOFC, calon bahan katod yang berpotensi tinggi dan semakin berkembang penggunaannya ialah katod perovskit lantanum strontium kobalt ferit oksida, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (*lanthanum strontium cobalt ferrite oxide*, LSCF) (Raj et al. 2004; Beckel et al. 2006; Lee et al. 2009). Para penyelidik telah menumpukan kajian terhadap katod LSCF kerana ia mempunyai sifat keupayaan lampau dan kekonduksian elektrik yang lebih baik pada suhu rendah berbanding LSM (Doshj et al. 1999; Raj et al. 2004). Selain daripada itu, penghasilan bahan elektrolit karbonat yang unik dengan dua kekonduksian ionik O^{2-}/H^+ telah berjaya dihasilkan (Zhu et al. 2006). Walau bagaimanapun, keserasian elektrolit karbonat ini dengan bahan katod MIEC seperti LSCF dan barium strontium kobalt ferit (BSCF) masih memerlukan kajian yang lebih mendalam bagi memastikan kebolehgunaannya untuk aplikasi SOFC (Zhang et al. 2011; Rembelski et al. 2012).

Pembangunan bahan elektrod komposit merupakan satu lagi pendekatan yang berkesan bagi mengurangkan keupayaan lampau katod yang disebabkan oleh pengurangan suhu operasi IT-LT-SOFC (Shao & Haile 2004; Xu et al. 2008; Zhang et al. 2011). Pada masa kini, teknologi komposit membenarkan penghasilan elektrod dengan sifat luas permukaan berkesan yang tinggi yang boleh meningkatkan kecekapan tindakbalas penukaran dan seterusnya mengurangkan keupayaan lampau elektrod (Leng et al. 2008; Fan et al. 2011). Penggunaan katod komposit seperti $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -seria (IV) terdop samarium (*samarium doped ceria*, SDC) karbonat dan $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ -SDC karbonat bagi sel tunggal LT-SOFC mampu menghasilkan output kuasa sebanyak 400 mWcm^{-2} dan 697 mWcm^{-2} masing-masing (Huang et al. 2010; Zhang et al. 2011). Manakala, gabungan katod LSCF bersama elektrolit ceria terdop gadolinium, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (GDC) dan SDC-karbonat (*SDC-carbonate*, SDCC) masing-masing berupaya memberikan output kuasa 240 mWcm^{-2} dan 75 mWcm^{-2} (Zha et al. 2002; Jarot Raharjo et al. 2011).

Tahap pembangunan bagi bahan baru untuk setiap komponen SOFC perlu diambilkira sebelum bahan tersebut boleh dianggap sebagai bahan alternatif terhadap bahan sedia ada. Bagi pembangunan katod, selain daripada pemilihan bahan, pengoptimuman prestasi sel perlu diambil berat yang mana ia melibatkan kaedah dan parameter pembentukan yang digunakan untuk penghasilan komponen dan sel tunggal secara keseluruhannya (Tietz et al. 2008). Pengaruh kaedah pembentukan yang digunakan untuk komponen katod dan sel fuel ke atas sifat dan prestasi katod dan sel fuel perlu diambilkira, selain daripada pengaruh komposisi dan parameter pemprosesan serbuk katod komposit (Fergus et al. 2009). Kebelakangan ini, kaedah pembentukan sel fuel yang mudah dengan kadar kos yang rendah seperti sepenekanan ekapaksi menjadi pilihan penyelidik (Amar et al. 2011; Zhang et al. 2011). Binaan sel tunggal sel fuel yang terdiri daripada katod, elektrolit dan anod perlu menggunakan salah satu komponen tersebut sebagai lapisan penyokong berstruktur sebelum diikuti oleh pembentukan lapisan tak berstruktur. Sel tunggal yang dibentuk boleh dikelaskan sebagai sel bersokong elektrolit atau sel bersokong elektrod (anod atau katod). Setiap kaedah pembentukan komponen SOFC yang digunakan akan secara langsung mempengaruhi prestasi akhir sel SOFC. Oleh itu, perkaitan di antara kaedah

pembentukan komponen dengan prestasi sel dan juga sifat serbuk merupakan antara ruang kajian yang menarik untuk diteliti dengan lebih terperinci.

1.2 PERMASALAHAN KAJIAN

Teknologi SOFC telah berjaya menghasilkan kecekapan tenaga yang tinggi dan mesra alam dengan pembebasan bahan cemar yang sangat minimum. Walau bagaimanapun, pembangunan sistem SOFC yang cekap dengan kos penghasilan yang rendah masih belum dapat memenuhi kehendak pasaran yang luas. Kekangan ini disebabkan oleh degradasi terma komponen sel fuel, kos bahan dan pemprosesan yang tinggi. Permasalahan ini membawa kepada pembangunan SOFC bersuhu rendah untuk meningkatkan kebolegunaan dan daya saingnya (Zhu 2001; Fan et al. 2011). Walau bagaimanapun, pada suhu operasi yang rendah, rintangan kekonduksian SOFC akan meningkat dengan pantas disebabkan rintangan pengutuban antara muka di antara elektrolit dan katod.

Berdasarkan kajian Shao dan Haile (2004), pembangunan bahan katod asli dengan mikrostruktur yang unik mampu menurunkan rintangan pengutuban katod. Oleh itu, wujudnya elektrod komposit dan elektrod berstruktur nano yang mampu menyediakan sempadan tiga fasa (*triple phase boundary*, TPB) yang lebih luas di antara katod, gas dan elektrolit bagi proses elektropemagkinan penurunan oksigen. Tindak balas penurunan oksigen yang efektif di bahagian katod akan membantu kepada peningkatan prestasi sel SOFC (Wang & Mogensen 2005; Chen et al. 2008; Leng et al. 2008; Lin & Barnett 2008; Zhao et al. 2008). Salah satu bahan katod yang sentiasa menjadi pilihan untuk SOFC dalam tempoh dua dekad ini adalah LSCF kerana sifat kekonduksian campuran elektronik-ioniknya yang unggul (Teraoka et al. 1988; Gong et al. 2011). Penambahan LSCF dengan elektrolit SDC yang membentuk katod komposit LSCF-SDC telah terbukti mampu menghasilkan katod berprestasi tinggi bagi ITSOFC yang beroperasi antara suhu 400-600 °C (Murray et al. 2002; Xu et al. 2008; Fu & Tsai 2011). Kini, sejenis bahan baru komposit oksida karbonat yang mampu beroperasi pada suhu rendah (400 °C - 600 °C) telah dikenalpasti (Zhu et al. 2001; Bod'en et al. 2007; Jarot Raharjo et al. 2011). Penggunaan katod komposit LSCF-GDC karbonat telah berjaya menghasilkan sel tunggal dengan prestasi yang

baik (Zha et al. 2002). Gabungan LSCF bersama elektrolit SDCC dijangka akan menghasilkan katod komposit dengan sifat-sifat bahan yang lebih baik untuk aplikasi LT-SOFC. Keserasian LSCF dengan elektrolit komposit SDCC dan keupayaannya sebagai bahan katod komposit LT-SOFC perlu dibuktikan dengan kajian yang lebih terperinci. Komposisi campuran di antara bahan elektrolit SDCC dalam katod perlu dititikberatkan kerana peratus campuran yang tidak sesuai boleh menyebabkan serbuk katod komposit yang dihasilkan tidak menepati ciri bahan katod SOFC, contohnya sifat kekonduksian katod yang rendah telah mempengaruhi prestasi keseluruhan sel tunggal SOFC (Tietz et al. 2008; Xu et al. 2008). Sementara itu, penggunaan suhu kalsin atau suhu pensinteran yang tinggi didapati menyebabkan peningkatan saiz zarah, pengurangan luas kawasan tindak balas dan keliangan yang mana akan meningkatkan pengutuban elektrod (Talebi et al. 2010; Kim et al. 2011; Wang et al. 2011). Oleh itu, pengurangan saiz zarah katod diperlukan supaya suhu kalsin atau suhu pensinteran yang lebih rendah boleh diaplikasikan (Fergus et al. 2009) sekaligus mengurangkan pengutuban katod.

Setakat ini, banyak kajian dalam pembangunan bahan katod komposit tertumpu kepada sifat elektrokimia dan kaedah pembentukan. Isu-isu lain berkaitan pembangunan katod komposit LSCF-SDCC masih terbuka luas untuk kajian yang lebih terperinci seperti suhu kalsin atau suhu pensinteran, komposisi serbuk katod komposit, sifat pengembangan terma dan sebagainya (Xu et al. 2008; Seabaugh & Swartz 2009; Tao et al. 2009; Jiang et al. 2010; Lee et al. 2010). Penelitian terhadap isu-isu ini amat penting kerana ia merupakan faktor awal yang akan menentukan kebolegunaan bahan katod komposit tersebut untuk dibangunkan sebagai komponen SOFC. Oleh yang demikian, pengaruh suhu kalsin dan komposisi serbuk katod komposit sangat perlu dikaji dengan lebih terperinci terutamanya bagi bahan katod komposit LSCF-SDCC yang baru dibangunkan. Selain daripada itu, sifat katod komposit juga dipengaruhi oleh kaedah penghasilan serbuknya. Pembangunan bahan katod komposit telah menggunakan kaedah pencampuran lazim dan juga teknik pencampuran yang lebih maju seperti kaedah pempolimeran kompleks, penyerapan atau pengisitepuan (Seabaugh & Swartz 2009; Tao et al. 2009; Jiang et al. 2010; Lee et al. 2010). Di antara kaedah penghasilan bahan katod komposit yang paling mudah dan banyak digunakan adalah kaedah pengisaran (Murray et al. 2002; Xu et al. 2008;

Lee et al. 2010). Maka, kaedah pengisaran bebola telah dipilih bagi penghasilan bahan katod komposit LSCF-SDCC dalam kajian ini.

Prestasi SOFC sangat bergantung pada kaedah pengendapan atau pembentukan komponen katod yang mana akan mempengaruhi mikrostruktur bahan tersebut. Pelbagai kaedah telah dilaporkan dalam kajian pengendapan katod seperti pengendapan berbantu laser (*Pulse laser deposition*, PLD), pengendapan wap kimia (*Chemical vapour deposition*, CVD), salutan sembur dan salutan celup (Singhal 2000; Imanishia et al. 2004; Beckel et al. 2006; Baqué & Serquis 2007) ke atas substrat penyokong elektrolit. Walau bagaimanapun, ada proses yang dinyatakan ini memerlukan peralatan yang canggih dan mahal menjadikan ia kurang praktikal untuk diimplementasikan dalam proses pembuatan. Sementara itu, proses seperti salutan celup pula sukar untuk dijalankan dalam skala pembuatan yang besar dan peratus penghasilan semula yang rendah (Fergus et al. 2009). Pada masa kini, kaedah penyalutan sluri dan kaedah sepenekanan ekapaksi merupakan kaedah yang semakin mendapat perhatian bagi pembentukan komponen katod SOFC memandangkan ia kaedah yang mudah dan kos yang efisien (Liu et al. 2007a; Barbucci et al. 2009; Asamoto et al. 2011; Chockalingam & Basu 2011; Fan et al. 2011).

Oleh itu, kaedah sepenekanan ekapaksi dan penyalutan sluri dipilih bagi pembentukan komponen katod LSCF-SDCC sel tunggal SOFC dalam kajian ini untuk mengenalpasti perkaitan di antara kaedah pembentukan dengan sifat katod dan prestasi sel. Merujuk kepada ulasan di atas, kajian ini memberi tumpuan kepada penghasilan serbuk katod komposit LSCF berasaskan serium karbonat untuk SOFC yang beroperasi pada suhu rendah. Kesan suhu kalsin dan komposisi campuran serbuk katod komposit LSCF-SDCC terhadap sifat fizikal, sifat terma dan keserasian kimianya juga diteliti. Sementara itu, kaedah pembentukan komponen katod yang berbeza juga digunakan bagi mengenalpasti perkaitannya dengan prestasi sel tunggal SOFC. Prestasi sel yang diperolehi dalam kajian ini adalah antara yang terawal dilaporkan bagi sistem sel tunggal LSCF-SDCC/SDCC/NiO-SDCC.

1.3 OBJEKTIF KAJIAN

Berdasarkan kepada permasalahan kajian yang telah dibincangkan dalam bahagian sebelum ini, maka objektif bagi kajian yang dijalankan adalah seperti berikut;

- (i) Menghasilkan serbuk nano katod komposit LSCF-SDC karbonat (LSCF-SDCC) sebagai bahan katod untuk LT-SOFC.
- (ii) Menentukan pengaruh suhu pengkalsinan dan komposisi serbuk katod komposit LSCF-SDCC terhadap sifat fizikal, sifat terma dan keserasian kimianya.
- (iii) Menghasilkan komponen katod komposit LSCF-SDCC bagi sel tunggal SOFC melalui kaedah pembentukan sepenekanan ekapaksi dan penyalutan sluri.
- (iv) Menentukan perkaitan di antara sifat serbuk-kaedah pembentukan-prestasi elektrokimia sel fuel oksida pepejal bersuhu rendah yang terdiri daripada LSCF-SDCC, SDCC dan nikel oksida (*nickel oxide*, NiO)-SDCC masing-masing sebagai komponen katod, elektrolit dan anod.

1.4 SKOP KAJIAN

Perincian dalam skop kajian menjadi penentu bagi memastikan pencapaian objektif kajian yang disasarkan. Setiap objektif kajian akan dirangkumi oleh beberapa skop kajian seperti yang dijelaskan di bawah ini.

Serbuk komersil katod $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) dan serbuk elektrolit SDCC digunakan untuk penghasilan serbuk katod komposit. SDCC yang telah terbukti berkemampuan untuk diaplikasikan sebagai komponen elektrolit sel fuel oksida pepejal pada suhu sederhana-rendah dipilih sebagai bahan elektrolit dalam kajian ini (Bod'en et al. 2007; Raza et al. 2009; Jarot Raharjo et al. 2010). Serbuk elektrolit SDCC dihasilkan daripada serbuk komersil nano SDC ($\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{1.925}$) yang dicampurkan dengan serbuk natrium karbonat (*sodium carbonate*, Na_2CO_3) dan litium karbonat (*lithium carbonate*, Li_2CO_3) melalui kaedah pengisaran bebola. Komposisi campuran yang digunakan bagi SDCC adalah 80% berat SDC dan 20% berat karbonat. Kandungan karbonat di dalam elektrolit tidak boleh melebihi 30%

bagi mengelakkan penurunan nilai kekonduksian ionik elektrolit SDC. Suhu kalsin yang digunakan untuk penghasilan SDCC adalah 680°C (Zhu et al. 2006; Jarot Raharjo et al. 2010). Penggunaan serbuk komersil LSCF dan SDC adalah bagi memastikan parameter awal serbuk seperti saiz zarah, ketumpatan, kandungan kimia adalah tetap dan tidak akan mempengaruhi sifat akhir serbuk komposit yang dihasilkan.

Kaedah pengisaran bebola bertenaga tinggi (*high-energy ball milling*, HEBM) diaplikasikan untuk penyediaan serbuk katod komposit LSCF-SDCC. Penjimatan masa pengisaran dan kemampuan menghasilkan sifat serbuk komposit yang dikehendaki menjadi faktor dalam pemilihan kaedah ini. Tujuan pengisaran ini adalah untuk mendapatkan campuran yang homogen dan serbuk yang bersaiz zarah nano. Berdasarkan kajian terdahulu, tempoh pengisaran selama 2 jam dengan kelajuan 550 rpm telah dipilih bagi penghasilan serbuk katod komposit (Gao et al. 2011). Komposisi campuran serbuk dan suhu pengkalsinan menjadi parameter bolehubah dalam penghasilan serbuk katod komposit.

- 30% hingga 50% berat serbuk elektrolit SDCC dicampurkan dengan serbuk katod LSCF6428 bagi menghasilkan serbuk katod komposit LSCF-SDCC. Amaun elektrolit dihadkan sehingga 50% berat sahaja kerana penambahan melebihi 50% akan menyebabkan penurunan sifat kekonduksian elektrik yang tidak boleh diterima sebagai kekonduksian komponen katod SOFC (Xu et al. 2008).
- Suhu 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C dan 900 °C dipilih sebagai suhu kalsin bagi serbuk katod komposit LSCF-SDCC. Merujuk kepada kajian terdahulu, suhu kalsin yang telah digunakan untuk katod komposit karbonat adalah 800 °C (Raza et al. 2009). Oleh itu, pemilihan suhu dalam julat 700 °C hingga 900 °C dibuat bagi melihat dengan lebih terperinci kesan suhu kalsin terhadap ciri serbuk katod komposit yang seterusnya akan mempengaruhi prestasi sel tunggal SOFC.

Setelah serbuk katod komposit diperolehi, sifat fizikal (saiz zarah, luas permukaan, morfologi serbuk dan taburan unsur), keserasian kimia dan sifat terma (kehilangan berat, pengembangan terma) serbuk tersebut dikaji. Analisis saiz zarah

diperolehi daripada penganalisis zarah saiz. Morfologi serbuk dan taburan unsur dalam serbuk katod komposit diperhatikan dengan menggunakan mikroskop elektron pengimbas pancaran medan (*Field emission scanning electron microscope*, FESEM) serta kaedah pemetaan (*mapping*) spektroskopi tenaga serakan (*Energy dispersive spectroscopy*, EDS). Brunauer-Emmet-Teller (BET) digunakan untuk mengukur luas permukaan zarah serbuk katod komposit. Keserasian kimia di antara bahan katod LSCF dan elektrolit SDCC diperolehi melalui analisis pembelauan sinar-X (*X-ray diffraction*, XRD). Keserasian kimia dicapai apabila hasil ujikaji XRD menunjukkan tiada kehadiran fasa baru di dalam katod komposit LSCF-SDCC selain daripada bahan katod LSCF dan elektrolit SDCC. Kehadiran fasa karbonat di dalam katod komposit LSCF-SDCC dikenalpasti melalui analisis spektrum inframerah menggunakan alat spektroskopi inframerah transformasi Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR). Manakala, sifat terma serbuk katod komposit dikaji dengan bantuan mesin analisis gravimetri terma (*thermal gravimetry analysis*, TGA) dan dilatometer. Berdasarkan kepada hasil pencirian serbuk katod komposit yang dilakukan, satu komposisi serbuk katod LSCF-SDCC yang memberikan sifat fizikal, keserasian kimia dan sifat terma yang paling sesuai dipilih untuk analisis impedans dan prestasi sel tunggal SOFC.

Analisis impedans bagi bahan katod komposit dijalankan dalam julat frekuensi 0.1 Hz-100 kHz pada AC amplitud 100 mV dengan menggunakan sel simetri. Sel tunggal bersokong elektrolit SOFC yang dibina terdiri daripada komponen katod LSCF-SDCC, elektrolit SDCC dan anod NiO-SDCC. Komposisi anod yang digunakan adalah 60% berat NiO dan 40% berat SDCC. Komposisi ini didapati sesuai untuk elektrolit SDCC berdasarkan kajian terdahulu (Chen et al. 2008; Jarot Raharjo et al. 2011). Penetapan komposisi anod dilakukan bagi memastikan parameter boleh ubah hanya melibatkan bahan katod yang merupakan tumpuan dan tujuan utama kajian ini. Sel tunggal SOFC bersokong elektrolit dihasilkan untuk ujian prestasi sel. Elektrolit dihasilkan melalui penekanan ekapaksi dengan diameter dan ketebalan elektrolit yang sama bagi kesemua sampel sel tunggal. Komponen katod dibentuk di atas elektrolit menggunakan tiga kaedah pembentukan iaitu kaedah sepenekanan ekapaksi dan kaedah penyalutan sluri. Sel tunggal SOFC disinter pada suhu 600 °C selama 2 jam. Ujian prestasi sel dijalankan dengan menggunakan hidrogen (60

mLmin⁻¹) dan udara (100 mLmin⁻¹) masing-masing sebagai fuel dan pengoksida. Aliran fuel yang digunakan adalah tetap bagi keseluruhan ujian prestasi. Perekat perak digunakan sebagai pengumpul arus. Kekonduksian dan prestasi sel katod komposit dikaji pada suhu 475 °C, 500 °C, 525 °C dan 550 °C. Pemilihan suhu ini merujuk kepada suhu operasi bagi sel fuel oksida pepejal bersuhu rendah iaitu di antara 300 °C-600 °C (Zhu et al. 2008; Fan et al. 2011). Hasil keputusan ujian prestasi dan kekonduksian yang diperolehi digunakan untuk mengenalpasti perkaitan di antara sifat serbuk-kaedah pembentukan-prestasi elektrokimia sel fuel oksida pepejal bersuhu rendah.

1.5 SUSUNAN TESIS

Secara keseluruhannya, tesis ini merangkumi Bab I sehingga Bab V. Bab I mengandungi pengenalan berkenaan perkembangan SOFC secara amnya. Kemudian, ia diikuti pula oleh ulasan bagi permasalahan kajian ini. Setelah itu, penerangan terperinci meliputi objektif dan skop kajian.

Bab II pula menerangkan pengenalan bagi SOFC meliputi prinsip kerjanya. Kepentingan penurunan suhu operasi SOFC juga dibincangkan dan pendekatan yang telah diambil dalam tempoh beberapa dekad ini untuk mengekalkan prestasi yang tinggi bagi SOFC bersuhu rendah. Pembangunan bahan katod komposit diulas dengan terperinci merangkumi faktor dan parameter pemprosesan bahan yang mempengaruhi sifat akhir serbuk katod komposit yang dihasilkan. Di samping itu, kaedah pembentukan komponen SOFC terutamanya katod dan perkaitannya dengan prestasi sel secara keseluruhan diperjelaskan.

Metodologi penyelidikan dinyatakan dalam Bab III. Maklumat awal berkenaan bahan mentah yang digunakan dalam kajian ini diberikan di dalam bab ini. Pendekatan metodologi kajian ini boleh dibahagikan kepada tiga bahagian. Bahagian pertama melibatkan penghasilan bahan katod komposit LSCF-SDCC dan pencirian sifat-sifat serbuk tersebut. Kemudian, kaedah pembentukan komponen katod bagi sel tunggal SOFC untuk ujian prestasi sel dan juga penghasilan sampel katod bagi ujian impedans diterangkan pada bahagian kedua. Manakala, bahagian ketiga atau akhir

dalam metodologi ini menjelaskan kaedah ujian prestasi sel dan analisis impedans katod komposit.

Bab IV menyatakan keputusan ujikaji dan seterusnya memberikan ulasan dan perbincangan yang kritikal terhadap hasil kajian yang perolehi. Perbincangan ini menyentuh berkenaan sifat-sifat serbuk komposit dan kaedah katod LSCF-SDCC yang dapat diperhatikan hasil daripada perbezaan suhu pengkalsinan yang digunakan. Penggunaan kaedah pembentukan komponen katod yang berlainan terhadap prestasi sel tunggal juga diulas. Seterusnya, perkaitan di antara sifat serbuk katod komposit, kaedah pembentukan komponen dan prestasi sel SOFC dikenalpasti.

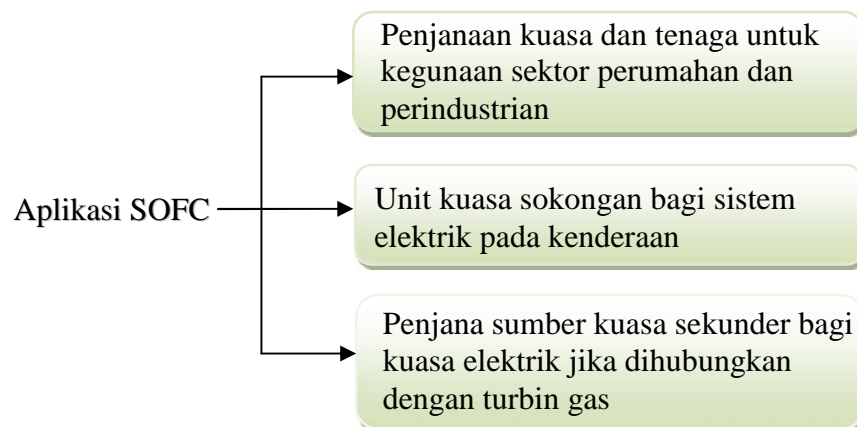
Bahagian terakhir tesis ini iaitu Bab V mengandungi kesimpulan kajian dan rumusan secara ringkas dan padat terhadap hasil kajian yang telah diperolehi. Seterusnya, cadangan terhadap ruang dan skop kajian yang masih boleh dikaji dengan lebih terperinci dan mendalam diberikan untuk memantap dan meningkatkan lagi bidang kajian ini di masa akan datang.

BAB II

ULASAN KEPUSTAKAAN

2.1 PENGENALAN

Sel fuel oksida pepejal (*solid oxide fuel cell*, SOFC) merupakan teknologi bagi sistem tenaga kekal. Ia adalah peranti penukaran tenaga yang menghasilkan tenaga elektrik dan haba secara elektrokimia. Lazimnya SOFC beroperasi pada suhu tinggi melebihi 1000 °C. SOFC mempunyai pelbagai kelebihan seperti kecekapan tinggi dalam penghasilan tenaga, kesesuaian yang baik terhadap pelbagai fuel, tahap pencemaran persekitaran dan bunyi yang rendah berbanding sel fuel yang lain (Minh 2004; Steven 2005). Penggunaan SOFC disasarkan kepada tiga bidang seperti yang dinyatakan dalam Rajah 2.1.

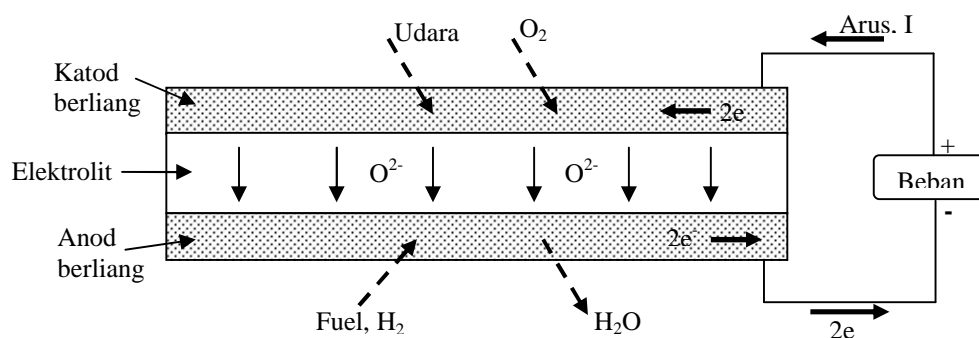


Rajah 2.1 Sasaran penggunaan SOFC

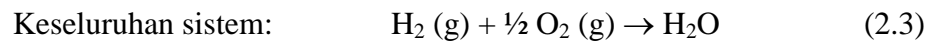
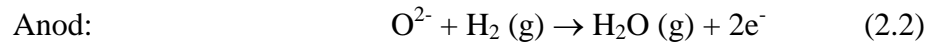
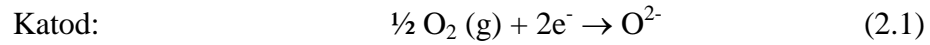
Sumber: Fergus et al. 2009

SOFC boleh digunakan sebagai unit kuasa tambahan di dalam kenderaan untuk penjanaan kuasa bergerak dengan output kuasa 100 W hingga 2 MW. Kuasa output serendah 1 W bagi SOFC memadai untuk digunakan sebagai sumber kuasa bagi telefon bimbit (James & Dan 2002). Pada tahun 2009, syarikat Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. di Jepun telah mengeluarkan SOFC berbentuk tubular dengan kuasa maksimum 229 kW sebagai sumber kuasa untuk kenderaan. Syarikat ini juga membangunkan SOFC berbentuk planar berkuasa 30 kW pada tahun 2005 dan penyelidikan bagi meningkatkan prestasi sel ini terus dijalankan sehingga sekarang (Mitsubishi Heavy Industries Ltd. 2013). Unit SOFC berkuasa 20 MW telah berjaya dikomersilkan oleh syarikat Bloom Energy, USA. Sejak 2011, syarikat JX Nippon Oil and Energy, Jepun telah mengeluarkan unit SOFC berkuasa serendah 0.7 kW yang dikenali sebagai mikro CHP (*micro combined heat and power*) (Brandon 2013).

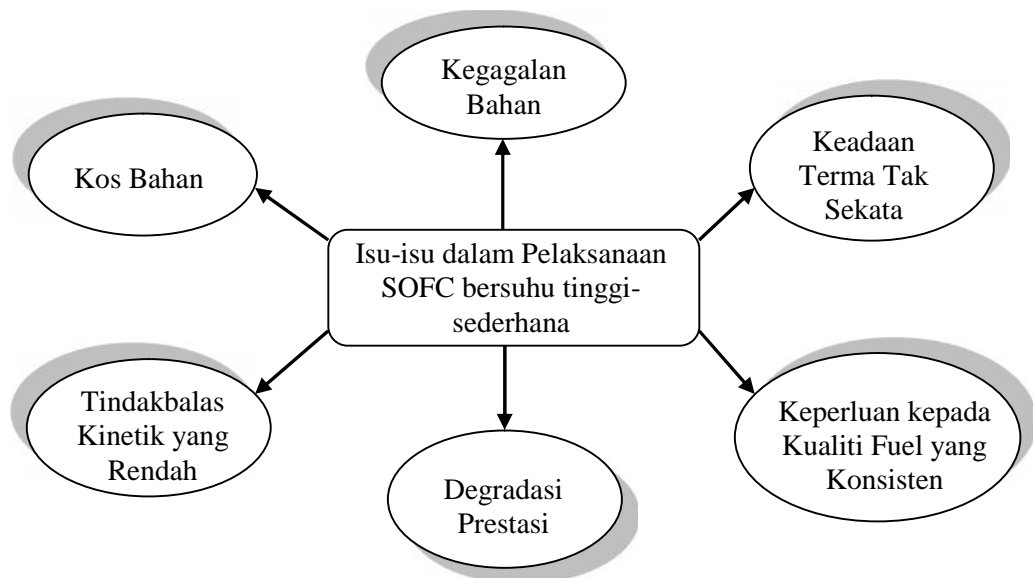
Rajah 2.2 menunjukkan komponen dan prinsip asas operasi bagi SOFC. Oksigen yang dibekalkan ke katod (dikenali juga sebagai elektrod udara) akan bertindak balas dengan elektron yang masuk daripada litar luar untuk membentuk ion-ion oksida. Ion-ion oksida (O^{2-}) ini akan bergerak ke anod (elektrod fuel) melalui elektrolit. Ion oksida dan hidrogen bergabung membentuk air, seterusnya menghasilkan elektron di anod (Fergus et al. 2009). Persamaan 2.1 dan 2.2 mewakili tindak balas yang berlaku pada katod dan anod SOFC. Komponen-komponen sel fuel ini akan digabungkan menjadi stak dengan rekabentuk tertentu bagi membentuk sistem SOFC yang lengkap.



Rajah 2.2 Gambar rajah skema menunjukkan prinsip asas operasi bagi SOFC.



Walau bagaimanapun, pembangunan SOFC dikekangi oleh kos pemrosesan yang tinggi dan cabaran keserasian bahan. Suhu operasi SOFC yang tinggi (> 1000 °C) juga menyebabkan degradasi elektrod dan elektrolit yang pantas. SOFC pada suhu tinggi juga memerlukan masa permulaan dan penutupan yang lama bagi mengelakkan kejutan terma dan kerosakan komponen (Steven 2005). Rajah 2.3 menyatakan secara ringkas kekangan yang dihadapi oleh penggunaan SOFC pada suhu tinggi dan juga pada suhu yang menurun (Song et al. 2006; Liu & Zhang 2008; Fergus et al. 2009). Pengurangan suhu operasi SOFC yang tinggi kepada suhu yang lebih rendah iaitu 500–700 °C merupakan pendekatan terkini yang diambil untuk mengurangkan masalah degradasi, meningkatkan kestabilan sel bagi jangka masa panjang, penggunaan bahan yang lebih murah dan seterusnya mengurangkan kos pembangunan sistem sel secara keseluruhan (Steven 2005; Song et al. 2006; Besra & Liu 2007).



Rajah 2.3 Kekangan dalam pelaksanaan penggunaan SOFC.

SOFC yang beroperasi pada suhu sederhana-rendah boleh menyebabkan penurunan prestasi bagi setiap komponen utama sel fuel iaitu elektrod dan elektrolit. Ini adalah kerana pengurangan suhu operasi mengakibatkan penurunan kekonduksian

elektrolit dan kinetik katod. Penurunan suhu operasi SOFC juga membawa kepada kehilangan voltan atau keupayaan lampau yang disebabkan oleh rintangan pengutuban (R_p). Pengutuban katod menyumbang kepada penurunan prestasi SOFC dan ia merupakan kehilangan voltan yang paling banyak berlaku berbanding pengutuban ohm dan pengutuban pengaktifan. Oleh itu, masalah rintangan elektrolit dan elektrod serta kehilangan pengutuban bagi SOFC bersuhu sederhana-rendah (*intermediate to low temperature SOFC*, IT-LTSOFC) amat perlu diatasi bagi meningkatkan atau mengekalkan prestasi sel fuel ini berbanding SOFC bersuhu tinggi (Song et al. 2006; Besra & Liu 2007; Liu & Zhang 2008). Masalah ini boleh diatasi melalui pemilihan bahan, rekabentuk sel dan keadaan operasi yang sesuai (Thydén 2008; Tietz et al. 2008). Oleh yang demikian, kajian untuk mengoptimumkan prestasi IT-LTSOFC terutamanya dalam pembangunan dan peningkatan sifat bahan katod perlu diperbanyakkan lagi. Pembangunan IT-LTSOFC mendorong kepada peningkatan prestasi bagi setiap komponen utama sel fuel iaitu elektrod dan elektrolit. Pernyataan ini disokong oleh Liu dan Zhang (2008). Menurut mereka, pengoptimuman prestasi IT-LTSOFC telah menyebabkan keperluan yang mendesak dalam penghasilan bahan katod yang mampu memberikan prestasi elektrokimia yang tinggi dan stabil bagi penggunaan jangka masa panjang.

2.2 BAHAN KATOD SEL FUEL OKSIDA PEPEJAL (SOFC)

Komponen katod dalam sel fuel merupakan sejenis bahan berliang bagi membolehkan berlakunya pengaliran udara atau oksigen. Katod adalah elektrod di mana berlakunya proses penurunan oksigen. Katod kebiasaannya dihasilkan daripada bahan yang mempunyai kekonduksian elektronik yang tinggi bagi membenarkan oksigen (O_2) melalui sempadan tiga fasa (*triple phase boundary*, TPB). Bagi bahan katod, TPB menyediakan ruang di mana elektrolit, udara dan elektrod berhubung di antara satu sama lain dan di sinilah berlakunya tindak balas elektrokimia seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.4 (a). Jika berlaku kemusnahan dalam kesalinghubungan di antara salah satu bahagian tiga fasa ini, maka tindakbalas elektrokimia tidak boleh berlaku (Fergus et al. 2009).

2.2.1 Sifat-sifat Bahan Katod

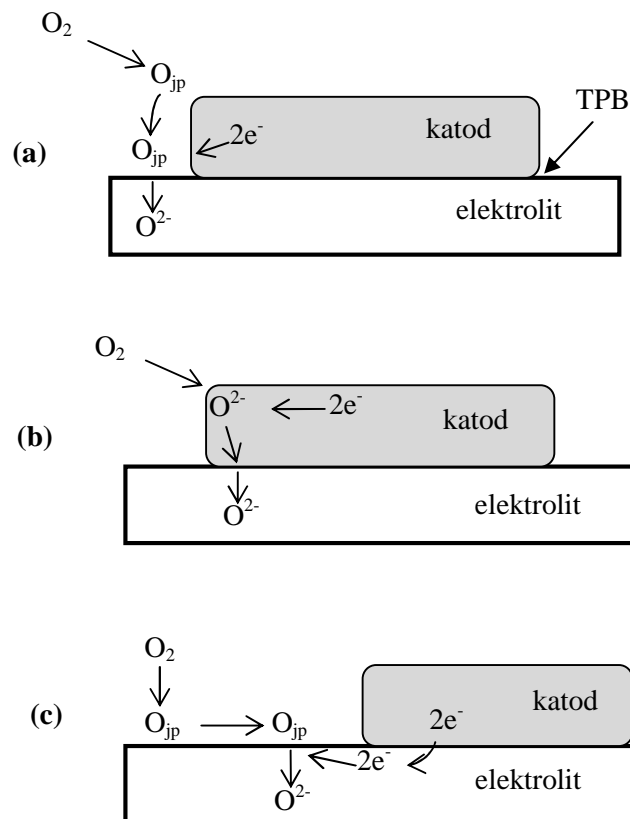
Katod bagi SOFC bertindak sebagai tapak bagi penurunan elektrokimia oksigen. Secara umumnya ia perlu memiliki sifat-sifat seperti berikut (Singhal 2000; Wincewicz & Cooper 2005; Viswanathan & Scibioh 2007; Sun et al. 2010):

- kekonduksian elektrik yang tinggi (sebaiknya melebihi 100 Scm^{-1} dalam atmosfera pengoksidaan);
- kekonduksian ionik (oksida) yang tinggi (lebih kurang 10^{-1} Scm^{-1});
- keserasian kimia dengan komponen SOFC yang lain terutamanya elektrolit;
- kesesuaian pekali pengembangan terma (*thermal expansion coefficient*, TEC) dengan bahan komponen SOFC yang lain;
- keliangan yang mencukupi untuk membenarkan gas oksigen meresap melalui katod ke antara muka katod-elektrolit;
- kawasan TPB yang luas;
- stabil dalam persekitaran pengoksidaan;
- aktiviti mangkin yang tinggi bagi tindak balas penurunan oksigen (*oxygen reduction reaction*, ORR);
- kaedah pembikinan yang mudah;
- kebolehprosesan yang baik (mampu membentuk filem dengan mikrostruktur yang dikehendaki dan pelekatan yang baik pada permukaan elektrolit).

Bahan katod boleh dikelaskan kepada dua jenis iaitu pengkonduksi elektronik dan pengkonduksi campuran ionik-elektronik. Pengkonduksi elektronik adalah bahan yang mengalirkan pembawa cas elektronik seperti perovskit lantanum strontium manganit (*lanthanum strontium manganite oxide*, LSM). Walau bagaimanapun, kekurangan sifat kekonduksian ionik dalam bahan katod perovskit seperti LSM menghadkan kawasan TPB dan seterusnya menjejaskan prestasi katod secara keseluruhan. Oleh itu, bahan yang berkebolehan mengalirkan pembawa cas ionik dan elektronik (elektron dan/atau lohong) (*mixed ionic–electronic conductors*, MIEC) seperti lantanum strontium kobalt ferit (LSCF) telah digunakan bagi melebarkan kawasan TPB ini dan membantu meningkatkan prestasi SOFC (Riess 2003; Fergus et al. 2009; Sun et al. 2010). Terdapat tiga laluan bagi tindakbalas penurunan oksigen pada katod iaitu laluan permukaan elektrod, laluan pukal dan laluan permukaan

elektrolit (Rajah 2.4). Ketiga-tiga laluan ini masing-masing mewakili sistem bahan katod yang bersifat pengkonduksi elektronik sepenuhnya (contoh: LSM), pengkonduksi MIEC (contoh: LSCF) dan pengkonduksi katod komposit (contoh: LSCF-SDC). Tindak balas katod boleh berlaku melalui ketiga-tiga laluan ini secara serentak. Kadar tindak balas yang berlaku pada setiap laluan dipengaruhi oleh suhu, tekanan oksigen separa atau keadaan mikrostruktur bahan (Sun et al. 2010).

Maka, adalah penting untuk menambah ruang TPB yang aktif bagi mengoptimumkan prestasi elektrod. Ini boleh dicapai samada dengan menggunakan katod MIEC atau katod komposit yang memiliki sifat-sifat yang dikehendaki sebagai bahan katod SOFC.

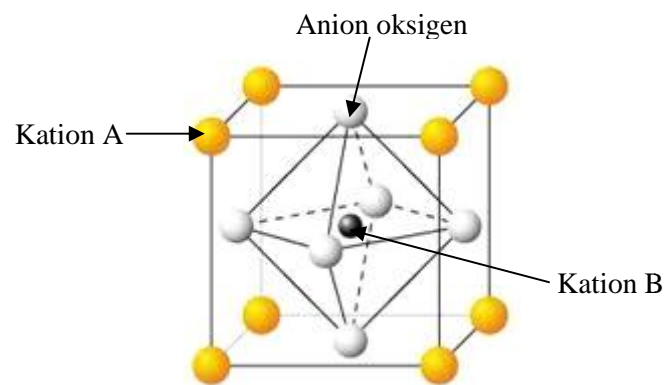


Rajah 2.4 Gambar rajah skematik menunjukkan laluan penurunan oksigen bagi katod SOFC: (a) laluan permukaan elektrod, (b) laluan pukal dan (c) laluan permukaan elektrolit (di mana O_2 - gas oksigen, O_{jp} - oksigen terjerap dan O^{2-} - ion oksida).

Sumber: Sun et al. 2010

2.2.2 Lantanum Strontium Kobalt Ferit, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-u}$ (LSCF)

LSCF adalah bahan berasaskan perovskit yang sesuai untuk aplikasi IT–LTSOFC. Perovskit merupakan campuran atau kompleks oksida yang terdiri daripada dua atau lebih kation yang berbeza. Bahan perovskit juga boleh mempunyai pelbagai struktur dan sifat kerana ia berciri polimorf. Formula kimia bagi struktur perovskit adalah ABO_3 di mana A dan B mewakili 2 jenis kation yang berbeza. Dapatan kajian oleh pengkaji terdahulu menunjukkan perovskit ABO_3 yang mengandungi lebih daripada dua jenis ion logam peralihan pada tapak B selalunya lebih reaktif untuk proses penurunan oksigen berbanding perovskit yang mempunyai hanya satu jenis ion logam peralihan (Teraoka et al. 1985). Struktur yang ideal bagi perovskit adalah struktur kekisi kubus seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.5. Walau bagaimanapun, kebanyakan sebatian oksida perovskit mengahablur dengan struktur polimorf (seperti rombohedral, heksagonal atau ortorombus) di mana berlaku sedikit herotan pada struktur perovskitnya (Tai et al. 1995; Ishihara 2009).



Rajah 2.5 Struktur unggul perovskit ABO_3 .

Sumber: Sun et al. 2010

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 6428) akan memberikan struktur hablur kubus perovskit apabila dikalsin pada suhu rendah iaitu di antara $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Jika dikalsin pada suhu yang lebih tinggi iaitu 1000°C , struktur hablur kubus ini akan berubah menjadi rombohedral. Terdapat perbezaan pada corak pembelauan XRD bagi LSCF 6428 berstruktur hablur rombohedral, di mana terdapat pemisahan garisan pembelauan

XRD pada sudut $2\theta \approx 40, 58$ dan 68° . Jenis struktur hablur bagi perovskit LSCF 6428 juga bergantung kepada kandungan strontium (Sr). LSCF yang mengandungi $0.2 \leq Sr \leq 0.4$ cenderung untuk menghasilkan struktur rombohedral. Manakala, kandungan Sr pada julat yang lebih rendah iaitu $0.15 \leq Sr \leq 0.2$ akan memberikan struktur hablur kubus (Waller et al. 1996). Berdasarkan hasil kajian Waller et al. (1996), dapat disimpulkan bahawa suhu kalsin dan kandungan strontium serbuk LSCF adalah faktor yang menentukan struktur hablurnya. Ini bermakna, jika kandungan strontium dalam LSCF adalah tetap, suhu kalsin merupakan faktor penting yang akan mempengaruhi struktur hablur dan saiz kristalit serbuk perovskit tersebut. LSCF telah dikenalpasti sebagai calon bahan katod yang terbaik untuk kegunaan IT-LTSOFC (Wincewicz & Cooper 2005; Ghose et al. 2010).

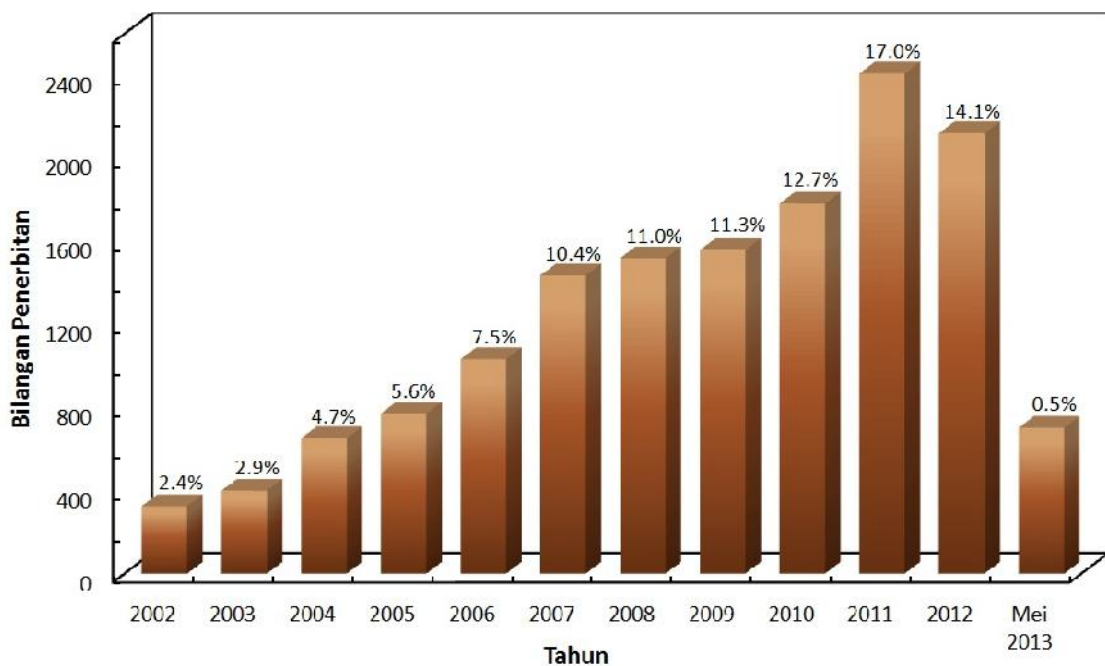
2.3 PEMBANGUNAN BAHAN KATOD KOMPOSIT

Penurunan suhu operasi SOFC membawa kepada masalah kehilangan voltan atau kupayaan lampau. Kehilangan ini disebabkan oleh rintangan pengutuban. Pengutuban katod merupakan kehilangan yang paling banyak berlaku berbanding pengutuban ohm dan pengutuban pengaktifan. Sebagaimana yang telah dinyatakan pada Bahagian 2.1, masalah ini boleh dikurangkan melalui pemilihan bahan, rekabentuk sel dan keadaan operasi yang sesuai (Thydén 2008; Tietz et al. 2008). Pemilihan dan pembangunan bahan katod komposit merupakan di antara pendekatan yang semakin mendapat perhatian dalam mengatasi masalah pengutuban ini dan seterusnya meningkatkan prestasi IT-LTSOFC. Ini disokong oleh peningkatan dalam bilangan penerbitan kertas kerja saintifik berkaitan kajian yang telah dijalankan berkaitan katod komposit dalam tempoh sedekad yang lalu (Rajah 2.6). Walau bagaimanapun, tidak sampai satu per tiga daripada jumlah penerbitan dalam Rajah 2.6 yang mengkaji berkaitan katod karbonat. Ini mengukuhkan lagi dan menunjukkan keperluan kajian yang melibatkan katod komposit karbonat.

2.3.1 Kaedah Penghasilan Serbuk Katod Komposit

Katod komposit merupakan campuran bahan katod bersama bahan konduktor ionik iaitu elektrolit yang akan membantu melebarkan kawasan TPB bagi aktiviti

elektrokimia berlaku (Yamamoto 2000). Kaedah penghasilan serbuk katod komposit akan mempengaruhi mikrostrukturnya termasuklah saiz ira, sempadan ira, keliangan dan amaun bendasing yang mana seterusnya memberi kesan kepada sifat bahan katod tersebut. Banyak kajian yang telah dijalankan memberi fokus kepada peningkatan prestasi katod melalui pengawalan mikrostruktur bagi menambahkan luas permukaan yang aktif untuk tindakbalas penurunan oksigen (Wang & Mogensen 2005; Beckel et al. 2006; Lee et al. 2010). Penambahan luas permukaan aktif boleh diperolehi melalui kaedah penghasilan yang sesuai bagi serbuk katod komposit.



Rajah 2.6 Peningkatan jumlah penerbitan jurnal yang berkaitan dengan komposit katod SOFC (kata kunci carian "*solid_oxide_fuel_cell* atau *SOFC* atau *composite cathode*").

Sumber: ISI Ilmu, Thomson Reuters, [http:// apps.webofknowledge.com.www.ezplib.ukm.my](http://apps.webofknowledge.com.www.ezplib.ukm.my) 31 Mei 2013.

Terdapat beberapa kaedah yang lazim diaplikasikan dalam penghasilan serbuk katod komposit LSCF. Beckel et al. (2006) dan Wang dan Mogensen (2005) telah menggunakan kaedah semburan pirolisis. Kaedah ini didapati berjaya menghasilkan serbuk komposit dengan luas permukaan yang tinggi dan membantu kepada peningkatan prestasi katod. Sementara itu, kaedah pencampuran mekanik-kimia merupakan satu lagi kaedah yang boleh dipilih bagi penghasilan serbuk katod

komposit (Hagiwara et al. 2007; Simner et al. 2007). Chen et al. (2008) dan Shah & Barnett (2008) pula telah menjalankan proses impregnasi serbuk katod LSCF masing-masing ke atas elektrolit zirkonia terstabil yitria (*yitria stabilized zirconia*, YSZ) dan ceria terdop gandolinia (*gandolinium doped ceria*, GDC) bagi menghasilkan katod komposit LSCF-YSZ dan LSCF-GDC. Penggunaan kaedah kompleks pempolimeran dikenalpasti mampu menyediakan serbuk katod komposit nano yang memberikan nilai R_p yang lebih rendah berbanding proses pengisaran biasa (Lee et al. 2010).

Kaedah pengisaran bebola merupakan antara kaedah penghasilan serbuk katod komposit yang sering digunakan (Leng et al. 2008; Xu et al. 2008; Guo et al. 2009; Menon & Larsen 2009; Seabaugh & Swartz 2009; Asamoto et al. 2011). Penyelidik terdahulu telah menggunakan kaedah pengisaran bebola dalam keadaan basah atau dalam medium cecair untuk penghasilan serbuk katod komposit. Pelarut organik seperti etanol, propanol dan isopropil alkohol digunakan sebagai medium semasa proses pengisaran serbuk katod komposit. Campuran serbuk komposit dikisar semalaman dan kemudian dikeringkan sebelum dikalsin (Leng et al. 2008). Seabaugh dan Swartz (2009) telah menghasilkan serbuk katod komposit LSCF-GDC dengan luas permukaan di antara 10.3-4.8 m²/gram selepas dikalsin pada suhu 850-1000 °C. Serbuk ini pada mulanya dikisar selama 6 jam dengan menggunakan bebola zirkonia berdiameter 3 mm di dalam medium isopropil alkohol. Di samping itu, serbuk katod komposit LSCF-SDC juga telah berjaya dihasilkan melalui kaedah pengisaran bebola. Serbuk LSCF-SDC ini dikisar selama 12 jam di dalam etanol. Serbuk komposit dengan saiz butir 1µm dan 0.2-0.5 µm yang mana masing-masing mewakili fasa LSCF dan fasa SDC diperolehi selepas disinter pada suhu 1400 °C (Xu et al. 2008).

Terdapat beberapa parameter dalam proses pengisaran bebola yang akan mempengaruhi sifat serbuk katod komposit yang dihasilkan. Parameter-parameter tersebut adalah nisbah bebola dan serbuk, saiz bebola dan taburannya, kaedah pengisaran, masa pengisaran dan halaju putaran (Gao et al. 2011). Penggunaan masa dan halaju pengisaran yang sesuai dapat memendekkan tempoh penghasilan serbuk katod komposit di samping mendapatkan sifat serbuk yang dikehendaki. Gao et al. (2011) menggunakan halaju pengisaran 400 rpm selama 2 jam dengan bebola zirkonia berdiameter 10 mm bagi proses pengisaran serbuk komposit barium strontium kobalt

ferit (BSCF). Proses ini telah menghasilkan serbuk komposit BSCF dengan taburan saiz zarah yang kecil iaitu dalam lingkungan $0.6 \mu\text{m}$. Pengkaji lain pula telah berjaya menghasilkan zarah katod komposit bersaiz 100 nm pada tempoh pengisaran 24 jam yang berhalaju 400 rpm dengan menggunakan bebola zirkonia berdiameter 2 mm (Lee et al. 2009). Proses pengisaran berhalaju tinggi ini juga telah digunakan untuk penghasilan serbuk anod komposit Ni-YSZ yang dikisar pada kelajuan 660 rpm selama 12 jam (Fan et al. 2010).

Kaedah pengisaran bebola telah dikenalpasti boleh memberi kesan yang besar ke atas sifat-sifat serbuk seperti saiz zarah, bentuk zarah dan kekerasan (Gao et al. 2011). Selain daripada parameter proses pengisaran yang mempengaruhi sifat serbuk, suhu kalsin yang digunakan juga merupakan parameter penting yang perlu diambil kira dalam proses penghasilan serbuk katod komposit. Proses kalsin pada suhu yang sesuai boleh membantu dalam mencapai saiz zarah yang dikehendaki untuk katod komposit.

Berdasarkan hasil kajian terdahulu yang telah dibincangkan, proses pengisaran berhalaju tinggi menunjukkan potensi yang tinggi dan telah berjaya diaplikasikan bagi penghasilan serbuk katod komposit bersaiz nano. Oleh itu, proses pengisaran berhalaju tinggi telah dipilih untuk menghasilkan serbuk katod komposit LSCF-SDCC dalam kajian ini pada suhu kalsin yang berbeza. Penetapan parameter bagi proses pengisaran dan saiz awal serbuk katod dan elektrolit yang digunakan untuk penghasilan katod komposit membolehkan pengaruh suhu kalsin terhadap serbuk akhir katod komposit LSCF-SDCC dikaji.

2.3.2 Katod Komposit LSCF

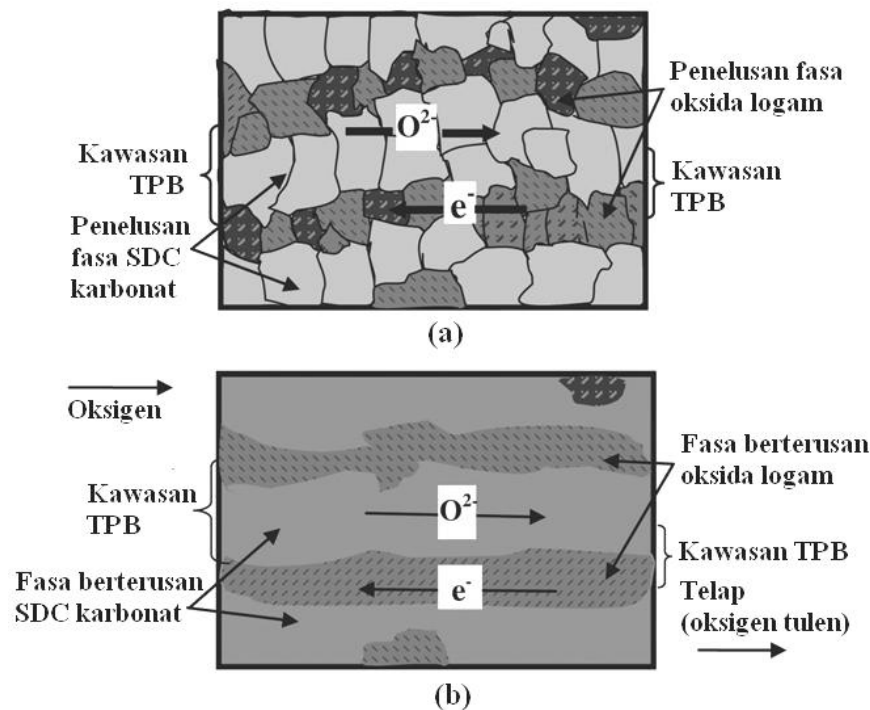
Sehingga kini, pembangunan katod komposit LSCF yang baru terus berkembang, maklumat yang lebih terperinci diperlukan bagi mengenalpasti keupayaan prestasi katod komposit ini. Penyelidik-penyelidik terdahulu telah menyatakan dalam kajian mereka bahawa LSCF merupakan calon bahan katod yang baik bagi IT-LT-SOFC (Liu & Zhang 2008; NoorAshrina A. Hamid et al. 2009; Nie et al. 2010; Asamoto et al. 2011). Walau bagaimanapun, penggunaan LSCF6428 sebagai bahan katod hanya

menyediakan kawasan tindakbalas elektrokimia yang terhad iaitu di antara muka elektrod dan elektrolit. Ini akan menyebabkan peningkatan terhadap R_p katod.

Kajian yang telah dijalankan oleh penyelidik terdahulu mendapati bahawa gabungan LSCF dengan bahan elektrolit konduktor ionik seperti SDC dan serium terdop gandolinium (GDC) atau YSZ mampu melebarkan kawasan aktiviti elektrokimia disebabkan oleh kekonduksian ionik yang lebih tinggi pada bahan elektrolit berbanding katod perovskit (Chen et al. 2008; Chen et al. 2010; Fan et al. 2011). Katod komposit LSCF-YSZ berstruktur nano mampu memberikan nilai R_p elektrod yang lebih rendah iaitu $0.089 \Omega\text{cm}^2$ (Chen et al. 2008) berbanding katod tulen LSCF, $0.35 \Omega\text{cm}^2$ (Jiang 2002) pada suhu $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Campuran 50-50% berat bagi LSCF-SDC katod komposit telah memberikan R_p yang rendah pada suhu di bawah $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (Wang & Mogensen 2005). Contoh hasil kajian yang dinyatakan ini menyokong bahawa penggunaan bahan katod komposit menunjukkan potensi yang tinggi dalam meningkatkan prestasi sel fuel.

Selain daripada itu, kajian yang dijalankan oleh Leng et. al. (2004) menunjukkan katod komposit $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -GDC mampu memberikan prestasi sel yang tinggi dengan ketumpatan kuasa maksimum 578 mW/cm^2 pada suhu $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Katod komposit $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -SDC yang digabungkan dengan elektrolit SDC juga telah memberikan prestasi yang baik (Fu et al. 2007; Kim et al. 2012; Nielsen et al. 2011). Penghasilan $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -LSGM oleh Lin dan Barnett 2008 pula berkeupayaan menawarkan prestasi elektrokimia yang terbaik pada kandungan LSCF di antara 40 hingga 60% berat. Walau bagaimanapun, kandungan LSCF yang melebihi 60% berat telah didapati menyebabkan nilai rintangan pengutuban menjadi lebih tinggi. Di samping itu, penambahan elektrolit melebihi 50% dalam katod komposit juga dikenalpasti akan menyebabkan penurunan sifat kekonduksian elektrik yang tidak boleh diterima sebagai kekonduksian komponen katod SOFC (Xu et al. 2008). Hasil kajian penyelidik terdahulu telah menunjukkan bahawa katod komposit LSCF-elektrolit serium mempunyai keserasian yang amat baik dan mampu memberikan prestasi katod yang tinggi jika komposisi komposit yang sesuai digunakan.

Sejak kebelakangan ini, katod komposit karbonat-oksida yang inovatif serta menunjukkan prestasi yang baik pada suhu operasi rendah 400-600 °C telah dikenalpasti (Zhu et al. 2001; Zhu et al. 2003; Bod'en et al. 2007; Jarot Raharjo et al. 2011). Katod komposit nano LiNiCuZn-SDC karbonat telah dihasilkan oleh Zhao et al. (2011). Katod komposit ini mempunyai fasa SDC karbonat yang bertindak sebagai fasa pengkonduksi ionik dan fasa oksida logam yang berperanan sebagai pengkonduksi elektronik. Kehadiran kedua-dua fasa ini membenarkan pemindahan elektron (e^-) dan ion oksida (O^{2-}) berlaku secara serentak. Rajah 2.7 menunjukkan mekanisme kekonduksian elektronik dan ionik bagi sistem dua fasa.



Rajah 2.7 Gambar rajah skema bagi model dua fasa katod komposit dan penelusan (a) mekanisme kekonduksian elektronik dan ionik bagi sistem dua fasa (b) model penelusan dipermudah.

Sumber: Zhao et al. 2012

Kejayaan penyelidikan terdahulu membangunkan katod komposit berasaskan karbonat perlu diteruskan bagi mendapatkan bahan yang paling sesuai dengan kriteria optimum sebagai bahan katod sel fuel. Berdasarkan ulasan kajian yang telah dibincangkan mengenai katod komposit, kombinasi LSCF6428 dengan SDCC dijangka dapat memberikan sifat-sifat yang unggul sebagai bahan katod bagi

RUJUKAN

- Amar, I.A., Petit, C.T.G., Zhang, L., Lan, R., Skabara, P.J. & Tao, S. 2011. Electrochemical synthesis of ammonia based on doped-ceria-carbonate composite electrolyte and perovskite cathode. *Solid State Ionics* 201: 94-100.
- American Standard Test Method (ASTM) C20-00 Reapproved 2010. *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*¹. 1-3.
- American Standard Test Method (ASTM) E288-11. 2011. *Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Push-Rod Dilatometer*¹. 1-10.
- Asamoto, M., Yamaura, H. & Yahiro, H. 2011. Influence of microstructure of perovskite-type oxide cathodes on electrochemical performances of proton-conducting solid oxide fuel cells operated at low temperature. *Journal of Power Sources* 196: 1136-1140.
- Baqué, L. & Serquis, A. 2007. Microstructural characterization of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ films deposited by dip coating. *Applied Surface Science* 254: 213-218.
- Barbucci, A., Carpanese, M.P., Viviani, M., Vatistas, N. & Nicolella, C. 2009. Morphology and electrochemical activity of SOFC composite cathodes: I. experimental analysis. *Journal of Applied Electrochemistry* 39: 513-521.
- Basu, S. 2007. *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. New Delhi: Springer.
- Beckel, D., Dubach, A., Studart, A.R. & Gauckler, L.J. 2006. Spray pyrolysis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ thin film cathodes. *Journal of Electroceramics* 16: 221-228.
- Bengisu, M. 2001. *Engineering Ceramics*. New York: Springer.
- Besra, L. & Liu, M. 2007. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science* 52: 1-61.
- Besra, L., Zha, S. & Liu, M. 2006. Preparation of NiO-YSZ/YSZ bi-layers for solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition. *Journal of Power Sources* 160: 207-214.

- Bloom Energy. 2013. Solid Oxide Fuel Cells. <http://www.bloomenergy.com/fuel-cell/solid-oxide/> [26 Mei 2013].
- Bod'en, A., Di, J., Lagergren, C., Lindbergh, G. & Wang, C.Y. 2007. Conductivity of SDC and $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ composite electrolytes in reducing and oxidising atmospheres. *Journal of Power Sources* 172: 520-529.
- Brandon, N. 2013. *Recent Developments in Solid Oxide Fuel Cells*. Slaid. London: Imperial College.
- Chang, Y.-C., Lee, M.-C., Kao, W.-X., Wang, C.-H., Lin, T.-N. & Chang, J.-C. 2011. Fabrication and evaluation of electrochemical characteristics of the composite cathode layers for the anode-supported solid-oxide fuel cells. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42: 775-782.
- Chen, F. & Liu, M. 2001. Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (LSM) and LSM-YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process. *Journal of the European Ceramic Society* 21: 127-134.
- Chen, J., Liang, F., Liu, L., Jiang, S., Chi, B., Pu, J. & Li, J. 2008. Nano-structured $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3 + \text{YSZ}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 183: 586-589.
- Chen, J., Liang, F., Yan, D., Pu, J., Chi, B., Jiang, S.P. & Jian, L. 2010. Performance of large-scale anode-supported solid oxide fuel cells with impregnated $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\lambda}-\text{Y}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 composite cathodes. *Journal of Power Sources* 195 5201-5205.
- Chen, M., Kim, B.H., Xu, Q., Nam, O.J. & Ko, J.H. 2008. Synthesis and performances of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode. *Journal of the European Ceramic Society* 28: 2947-2953.
- Chockalingam, R. & Basu, S. 2011. Impedance spectroscopy studies of Gd-CeO₂- $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ nano composite electrolytes for low temperature SOFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 36: 14977-14983.
- Corbel, G., Mestiri, S. & Lacorre, P. 2005. Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductor. *Solid State Sciences* 7: 1216-1224.
- Cullity, B.D. 1978. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2nd ed. Reading, Massachusetts, USA: Addison-Wesley Publication Company Inc.
- Di, J., Chen, M., Wang, C., Zheng, J., Fan, L. & Zhu, B. 2010. Samarium doped ceria- $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ composite electrolyte and its electrochemical properties in low temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 195: 4695-4699.

- Doshj, Richards, V.R., Carter, J., Wang, X. & Krumpelt, M. 1999. Development of solid-oxide fuel cells that operate at 500°C. *Journal of Electrochemical Society* 146: 1273-1278.
- Dusastre, V. & Kilner, J.A. 1999. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications. *Solid State Ionics* 126: 163-174.
- Fan, B. & Liu, X. 2009. A-deficit LSCF for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 180: 973-977.
- Fan, B., Yan, J. & Shi, W. 2010. A high performance solid oxide fuel cells operating at intermediate temperature with a modified interface between cathode and electrolyte. *Journal of the European Ceramic Society* 30 1803-1808.
- Fan, B., Yan, J. & Yan, X. 2011. The ionic conductivity, thermal expansion behavior, and chemical compatibility of $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ as SOFC cathode material. *Solid State Sciences* 13(10): 1835-1839.
- Fan, L., Chen, M., Wang, C. & Zhu, B. 2012. Pr_2NiO_4 -Ag composite cathode for low temperature solid oxide fuel cells with ceria-carbonate composite electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Fergus, J.W., Hui, R., Li, X., Wilkinson, D.P. & Zhang, J. 2009. *Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance*. New York: CRC Press.
- Fu, C., Sun, K., Zhang, N., Chen, X. & Zhou, D. 2007. Electrochemical characteristics of LSCF-SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC. *Electrochimica Acta* 52: 4589-4594.
- Fu, Y.-P. & Tsai, F.-Y. 2011. Composite cathodes of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for solid oxide fuel cells. *Ceramic Internationals* 37: 231-239.
- Gao, D., Zhao, J., Zhou, W., Ran, R. & Shao, Z. 2011. Influence of high-energy ball milling of the starting powder on the sintering; microstructure and oxygen permeability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ membranes. *Journal of Membrane Science* 366: 203-211.
- Gao, Z., Huang, J., Mao, Z., Wang, C. & Liu, Z. 2010a. Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for low temperature solid oxide fuel cells based on composite electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 731-737.
- Gao, Z., Mao, Z., Wang, C. & Liu, Z. 2010b. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-d}$ cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 12905-12910.
- Ghouse, M., Al-Yousef, Y., Al-Musa, A. & Al-Otaibi, M.F. 2010. Preparation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ nanoceramic cathode powders for solid oxide fuel cell

- (SOFC) application. *International Journal of Hydrogen Energy* 35(17): 9411-9419.
- Gong, Y., Ji, W., Zhang, L., Li, M., Xie, B., Wang, H., Jiang, Y. & Song, Y. 2011. Low temperature deposited (Ce,Gd)O_{2-x} interlayer for La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathode based solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 196(5): 2768-2772.
- Gu, H., Chen, H., Gao, L. & Guo, L. 2009. Electrochemical properties of LaBaCo₂O₅₊₁-Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* 54(27): 7094-7098.
- Guo, W., Liu, J., Jin, C., Gao, H. & Zhang, Y. 2009. Electrochemical evaluation of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₁-La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃₋₁ composite cathodes for La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃₋₁ electrolyte SOFCs. *Journal of Alloys and Compounds* 473: 43-47.
- Hagiwara, A., Hobarra, N., Takizawa, K., Sato, K., Abe, H. & Naito, M. 2007. Microstructure control of SOFC cathodes using the self-organizing behavior of LSM/ScSZ composite powder material prepared by spray pyrolysis. *Solid State Ionics* 178(15-18): 1123-1134.
- Haile, S.M. 2003. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia* 51: 5981-6000.
- Huang, J., Gao, R., Mao, Z. & Feng, J. 2010. Investigation of La₂NiO_{4+δ}-based cathodes for SDC-carbonate composite electrolyte intermediate temperature fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 2657-2662.
- Huang, J., Jiang, X., Li, X. & Liu, A. 2009. Preparation and electrochemical properties of La_{1.0}Sr_{1.0}FeO₄₊ as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Electroceramics* 23: 67-71.
- Huang, J., Mao, Z., Liu, Z. & Wang, C. 2007. Development of novel low-temperature SOFCs with co-ionic conducting SDC-carbonate composite electrolytes. *Electrochemistry Communications* 9: 2601-2605.
- Huang, J., Xie, F., Wang, C. & Mao, Z. 2012. Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(1): 877-883.
- Huang, T.-J. & Chou, C.-L. 2010. Effect of temperature and concentration on reduction and oxidation of NO over SOFC cathode of Cu-added (LaSr)(CoFe)O³-(Ce,Gd)O_{2-x}. *Chemical Engineering Journal* 162: 515-520.
- Imanishia, N., Matsumura, T., Sumiya, Y., Yoshimura, K., Hirano, A., Takeda, Y., Mori, D. & Kanno, R. 2004. Impedance spectroscopy of perovskite air electrodes for SOFC prepared by laser ablation method. *Solid State Ionics* 174: 245-252.

- Inaba, H. & Tagawa, H. 1996. Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics* 83(1-2): 1-16.
- Ishihara, T. 2009. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Fuel Cells and Hydrogen Energy, Structure and Properties of Perovskite Oxides*: Springer Science & Business Media.
- ISI Ilmu, Thomson Reuters. 2013. Solid_Oxide Fuel_Cell or SOFC or Composite Cathode. <http://apps.webofknowledge.com.www.ezplib.ukm.my> [31 Mei 2013].
- James A. F. & Dan S.G. 2002. *Energy and the environment (The Oxford Series on Advanced Manufacturing)* New York: Oxford University Press.
- Jarot Raharjo. 2012. Pembangunan Sel Fuel Oksida Pepejal Bersuhu Rendah Berasaskan Komposit Elektrolit $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -(Li/Na) $_2\text{CO}_3$. Tesis Dr. Fal. Fakulti Kejuruteraan dan Alam Bina, Universiti Kebangsaan Malaysia.
- Jarot Raharjo, Andanastuti Muchtar, Wan Ramli Wan Daud, Norhamidi Muhamad & Edy Heryanto Majlan. 2010. Fabrication of Dense Composite Ceramic Electrolyte SDC-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$. *Key Engineering Materials* 447-448: 666-670.
- Jarot Raharjo, Andanastuti Muchtar, Wan Ramli Wan Daud, Norhamidi Muhamad & Edy Heryanto Majlan. 2011a. Fabrication of Porous LSCF-SDC Carbonates Composite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Applications. *Key Engineering Materials* 471-472 179-184.
- Jarot Raharjo, Andanastuti Muchtar, Wan Ramli Wan Daud, Norhamidi Muhamad & Majlan, E.H. 2011b. Porous NiO-SDC Carbonates Composite Anode for LT-SOFC Applications Produced by Pressureless Sintering. *Applied Mechanics and Materials* 52-54: 488-493.
- Jiang, S.P. 2002. A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃ electrodes. *Solid State Ionics* 146: 1-22.
- Jiang, Z., Xia, C. & Chen, F. 2010. Nano-structured composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells via an infiltration/impregnation technique. *Electrochimica Acta* 55: 3595-3605.
- Jørgensen, M.J., Primdahl, S., Bagger, C. & Mogensén, M. 2001. Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM-YSZ composite cathodes. *Solid State Ionics* 139: 1-11.
- Kim, J.H., Park, Y.M., Kim, T. & Kim, H. 2012. Characterizations of composite cathodes with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ for solid oxide fuel cells. *Korean Journal of Chemical Engineering* 29(3): 349-355.

- Kim, Y.-M., Baek, S.-W., Bae, J. & Yoo, Y.-S. 2011. Effect of calcination temperature on electrochemical properties of cathodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 192(1): 595-598.
- Kong, L.B., Zhu, W. & Tan, O.K. 2000. Preparation and characterization of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics from high-energy ball milling powders. *Materials Letters* 42: 232-239.
- Lee, J.W., Liu, Z., Yang, L., Abernathy, H., Choi, S.H., Kim, H.E. & Liu, M. 2009. Preparation of dense and uniform $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) films for fundamental studies of SOFC cathodes. *Journal of Power Sources* 190: 307-310.
- Lee, S., Kim, J.-M., Hong, H.S. & Woo, S.-K. 2009. Fabrication and characterization of Cu/YSZ cermet high temperature electrolysis cathode material prepared by high-energy ball-milling method II. 700 °C-sintered. *Journal of Alloys and Compounds* 467: 614-621.
- Lee, S., Song, H.S., Hyun, S.H., Kim, J. & Moon, J. 2010. LSCF–SDC core–shell high-performance durable composite cathode. *Journal of Power Sources* 195(1): 118-123.
- Leng, Y., Chan, S.H. & Liu, Q. 2008. Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy* 33: 3808-3817.
- Leng, Y.J., Chan, S.H., Jiang, S.P. & Khor, K.A. 2004. Low-temperature SOFC with thin film GDC electrolyte prepared in situ by solid-state reaction. *Solid State Ionics* 170: 9-15.
- Letilly, M., Salle, A.L.G.L., Piffard, Y., Caldes, M., Marrony, M. & Joubert, O. 2008. Physicochemical Compatibility Study of Nd_2NiO_4 , LSM and LSCF Cathode Materials with BIT07 Electrolyte for SOFC. Kertas Kerja Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference. ZSW Publications. Nancy, France. 10-12th December 2008.
- Li, J., Wang, S., Wang, Z., Qian, J., Liu, R., Wen, T. & Wen, Z. 2010. Effect of the cathode structure on the electrochemical performance of anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry* 14: 579-583.
- Li, X. 2006. *Principles of Fuel Cells*. New York: Taylor & Francis Group.
- Lin, Y. & Barnett, S.A. 2008. $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ – composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 170: 420-427.
- Liu, B. & Zhang, Y. 2008. Status and prospects of intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of University of Science and Technology Beijing* 15(1): 84-90.

- Liu, S., Qian, X. & Xiao, J. 2007a. Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ nanopowders by microwave assisted sol-gel route. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 44: 187-193.
- Liu, Y., Hashimoto, S., Nishino, H., Takei, K. & Mori, M. 2007b. Fabrication and characterization of a co-fired $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode-supported $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ thin-film for IT-SOFCs. *Journal of Power Sources* 164: 56-64.
- Ma, Y., Wang, X., Raza, R., Muhammed, M. & Zhu, B. 2009. Thermal stability study of $\text{SDC}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*: 1-6.
- Menon, M. & Larsen, P.H. 2009. Composite electrodes. US Patent. 2009/0061285 A1. 5 March 2009.
- Mineshige, A., Izutsu, J., Nakamura, M., Nigaki, K., Abe, J., Kobune, M., Fujii, S. & Yazawa, T. 2005. Introduction of A-site deficiency into $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ and its effect on structure and conductivity. *Solid State Ionics* 176: 1145-1149.
- Minh, N.Q. 2004. Solid oxide fuel cells technology-features and application. *Solid State Ionics* 174: 271-277.
- Mitsubishi Heavy Industries Ltd. 2013. Development Status of SOFC. http://www.mhi.co.jp/en/technology/business/power/sofc/development_situation.html [25 Mei 2013].
- Murray, E.P., Sever, M.J. & Barnett, S.A. 2002. Electrochemical performance of $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}-(\text{Ce,Gd})\text{O}_3$ composite cathodes. *Solid State Ionics* 148(1-2): 27-34.
- Nesaraj, A.S., Raj, I.A. & Pattabiraman, R. 2010. Preparation and Characterization of Ceria-Based Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC). *Journal of the Iranian Chemical Society* 7(3): 564-584.
- Nie, L., Liu, M., Zhang, Y. & Liu, M. 2010. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes infiltrated with samarium-doped cerium oxide for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 195 (15): 4704-4708.
- Nielsen, J., Jacobsen, T. & Wandel, M. 2011. Impedance of porous IT-SOFC LSCF:CGO composite cathodes. *Electrochimica Acta* 56: 7963-7074.
- Ning, Z., Milin, Z., Fucheng, X., Cheng, W., Zhixiang, L. & Zongqiang, M. 2012. Fabrication and characterization of anode support low-temperature solid oxide fuel cell based on the samaria-doped ceria electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 797-801.
- NoorAshrina A. Hamid, Andanastuti Muchtar, Wan Ramli Wan Daud & Norhamidi Muhamad. 2009. Pencirian mikrostruktur katod La-Sr-Co-Fe-O bagi Sel Fuel

- Oksida Pejal Bersuhu Sederhana (IT-SOFC). *Sains Malaysiana* 38(6): 857-861.
- Qiang, F., Sun, K., Zhang, N., Le, S., Zhu, X. & Piao, J. 2009. Optimization on fabrication and performance of A-site-deficient $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ -cathode for SOFC. *Journal of Solid State Electrochemistry* 13: 455-467.
- Rahaman, M.N. 2003. *Ceramic Processing and Sintering*. Edisi ke-2 New York: Marcel Dekker.
- Raj, I.A., Nesaraj, A.S., Kumar, M., Tietz, F., Buchkremer, H.P. & Stoeber, D. 2004. On the suitability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ -cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell (ITSOFC). *Journal of New Materials for Electrochemistry Systems* 7: 145-151.
- Raza, R., Wang, X., Ma, Y., Liu, X. & Zhu, B. 2010. Improved ceria-carbonate composite electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy* 35(7): 2684-2688.
- Rembelski, D., Viricelle, J.P., Combemale, L. & Rieu, M. 2012. Characterization and Comparison of Different Cathode Materials for SCSOFC: LSM, BSCF, SSC, and LSCF. *Fuel Cells* 12(2): 256-264.
- Richter, J.r., Holtappels, P., Graule, T., Nakamura, T. & Gauckler, L.J. 2009. Materials design for perovskite SOFC cathodes. *Monatshefte Fur Chemie* 140: 985-999.
- Riess, I. 2003. Mixed ionic-electronic conductors—material properties and applications. *Solid State Ionics* 157: 1-17.
- Ristoiu, T., Traian Petrisor Jr., Gabor, M., Rada, S., Popa, F., Ciontea, L. & Petrisor, T. 2012. Electrical properties of ceria/carbonate nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds* 532: 109-113.
- Seabaugh, M.M. & Swartz, S.L. 2009. Nano-composite electrode and method of making the same. U.S. . 7,595,127 B2. 29 Sept. 2009.
- Shah, M. & Barnett, S.A. 2008. Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ - into Gd-Doped Ceria. *Solid State Ionics* 179: 2059-2064.
- Shao, Z. & Haile, S.M. 2004. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature* 431: 170-173.
- Simner, S.P., Anderson, M.D., Templeton, J.W. & Stevenson, J.W. 2007. Silver-perovskite composite SOFC cathodes processed via mechanofusion. *Journal of Power Sources* 168: 236-239.

- Simner, S.P., Bonnett, J.F., Canfield, N.L., Meinhardt, K.D., Shelton, J.P., Sprengle, V.L. & Stevenson, J.W. 2003. Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes. *Journal of Power Sources* 113: 1-10.
- Singhal, S.C. 2000. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics* 135: 305-313.
- Song, H.S., Kim, W.H., Hyun, S.H. & Moon, J. 2006a. Influences of starting particulate materials on microstructural evolution and electrochemical activity of LSM-YSZ composite cathode for SOFC. *Journal of Electroceramics* 17: 759-764.
- Song, L., Xueli, S., Zhongsheng, W. & Juncai, S. 2006b. A new candidate as the cathode material for intermediate and low temperature SOFCs. *Rare Metals* 25: 213-217.
- Steele, B.C.H., Hori, K.M. & Uchino, S. 2000. Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes. *Solid State Ionics* 135: 445-450.
- Steven, S.C.C. 2005. Catalysis of Solid Oxide Fuel Cells. *Catalysis* 18: 186-198.
- Suciu, C., Erichsen, E.S., Hoffmann, A.C., Dorolti, E. & Tetean, R. 2009. Modified Sol-gel Method Used for Obtaining SOFC Electrolyte Materials. *ECS Transactions* 25 (2): 1679-1686.
- Sun, C., Hui, R. & Roller, J. 2010. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry* 14: 1125-1144.
- Sun, J., Wang, C., Li, S. & Ji, S. 2008. Cathode Materials $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the Korean Ceramic Society* 45(12): 755-759.
- Suryanarayana, C. 2004. *Mechanical Alloying and Milling*. New York: Marcel Dekker.
- Tai, L.-W., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Sparlin, D.M. & Sehlin, S.R. 1995. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Solid State Ionics* 76: 259-271.
- Talebi, T., Haji, M. & Raissi, B. 2010. Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 9420-9426.
- Tao, Y., Nishino, H., Ashidate, S., Kokubo, H., Watanabe, M. & Uchida, H. 2009. Polarization properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ -based double layer-type oxygen electrodes for reversible SOFCs. *Electrochimica Acta* 54: 3309-3315.

- Teraoka, Y., Zhang, H.M., Okamoto, K. & Yamazoe, N. 1988. Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ - perovskite-type oxides *Materials Research Bulletin* 23(1): 51-58.
- Thydén, K. 2008. Microstructural Degradation of Ni-YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells Faculty of Science, University of Copenhagen.
- Tietz, F., Buchkremer, H.-P. & Stöver, D. 2002. Components manufacturing for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 152-153: 373-381.
- Tietz, F., Haanappel, V.A.C., Mai, A., Mertens, J. & Stover, D. 2006. Performance of LSCF cathodes in cell tests. *Journal of Power Sources* 156: 20-22.
- Tietz, F., Mai, A. & Stöver, D. 2008. From powder properties to fuel cell performance – A holistic approach for SOFC cathode development. *Solid State Ionics* 179: 1509-1515.
- Tu, H.Y., Takeda, Y., Imanishi, N. & Yamamoto, O. 1999. $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 117: 277-281.
- Viswanathan, B. & Scibioh, M.A. 2007. *Fuel Cells Principles and Applications*. India: Universities Press, CRC Press.
- Waller, D., Lane, J.A., Kilner, J.A. & Steele, B.C.H. 1996. The structure of and reaction of A-site deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. *Materials Letter* 27: 225-228.
- Wang, M., Woo, K.-D. & Lee, C.-G. 2011a. Preparing $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ conductive perovskite via optimal processes: High-energy ball milling and calcinations. *Energy Conversion and Management* 52: 1589-1592.
- Wang, S.-F., Wang, Y.-R., Yeh, C.-T., Hsu, Y.-F., Chyou, S.-D. & Lee, W.-T. 2011b. Effects of bi-layer $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes on characteristics of intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 196: 977-987.
- Wang, W.G. & Mogensen, M. 2005. High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC. *Solid State Ionics* 176(5-6): 547-462.
- Wang, Z., Weng, W., Ji, D., Shen, G., Du, P. & Han, G. 2008. Synthesis and properties of SDC powders and ceramics for low temperature SOFC by stearic acid process. *Journal of Electroceramics* 21: 698-701.
- Wei, B., Lu, Z., Jia, D., Huang, X., Zhang, Y. & Su, W. 2010. Thermal expansion and electrochemical properties of Ni-doped $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ double-perovskite type oxides. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 3775-3782.

- Wincewicz, K.C. & Cooper, J.S. 2005. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources* 140: 280-296.
- Xia, C., Rauch, W., Chen, F. & Liu, M. 2002. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathodes for low-temperature SOFCs. *Solid State Ionics* 149: 11-19.
- Xiong, H., Lai, B.K., Johnson, A.C. & Ramanathan, S. 2009. Low-temperature electrochemical characterization of dense ultra-thin lanthanum strontium cobalt ferrite ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) cathodes synthesized by RF-sputtering on nanoporous alumina-supported Y-doped zirconia membranes. *Journal of Power Sources* 193(2): 589-592.
- Xu, Q., Huang, D.-P., Zhang, F., Chen, W., Chen, M. & Liu, H.-X. 2008. Structure, electrical conducting and thermal expansion properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ composite cathodes. *Journal of Alloys and Compounds* 454: 460-465.
- Yamamoto, O. 2000. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects *Electrochimica Acta* 45: 2423-2435.
- Zha, S., Cheng, J., Fu, Q. & Meng, G. 2002. Ceramic fuel cells based on ceria-carbonate salt composite electrolyte. *Materials Chemistry and Physics* 77: 594-597.
- Zhang, J., Ji, Y., Gao, H., He, T. & Liu, J. 2005. Composite cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ - $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ -Ag for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* 395: 322-325.
- Zhang, L., Lan, R., Kraft, A. & Tao, S. 2011. A stable intermediate temperature fuel cell based on doped-ceria-carbonate composite electrolyte and perovskite cathode. *Electrochemistry Communications* 13(6): 582-585.
- Zhao, F., Wang, Z., Liu, M., Zhang, L., Xia, C. & Chen, F. 2008. Novel nano-network cathodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 185: 13-18.
- Zhao, Y., Xiong, D.-B., Qin, H., Gao, F., Inui, H. & Zhu, B. 2011. Nanocomposite electrode materials for low temperature solid oxide fuel cells using the ceria-carbonate composite electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Zhou, W., Ran, R., Shao, Z., Jin, W. & Xu, N. 2010. Synthesis of nano-particle and highly porous conducting perovskite from simple in situ sol-gel derived carbon templating process. *Bulletin of Materials Science* 33(4): 371-376.
- Zhu, B. 2001. Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for tractionary applications. *Journal of Power Sources* 93(1-2): 82-86.
- Zhu, B. 2003. Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications. *Journal of Power Sources* 114: 1-9.

- Zhu, B. 2006. Next generation fuel cell R&D. *International Journal of Energy Research* 30: 895-903.
- Zhu, B., Li S & Mellander BE. 2008. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300-600oC) solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications* 10: 302-305.
- Zhu, B., Liu, X., Zhou, P., Yang, X., Zhu, Z. & Zhu, W. 2001. Innovative solid carbonate-ceria composite electrolyte fuel cells *Electrochemistry Communications* 3(10): 566-571.
- Zhu, B., Yang, X.T., Xu, J., Zhu, Z.G., Ji, S.J., Sun, M.T. & Sun, J.C. 2003. Innovative low temperature SOFCs and advanced materials. *Journal of Power Sources* 118: 47-53.
- Zhu, W., Xia, C., Ding, D., Shi, X. & Meng, G. 2006. Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes. *Materials Research Bulletin* 41: 2057-2064.
- Zhu, X., Lü, Z., Wei, B., Huang, X., Zhang, Y. & Su, W. 2011. A symmetrical solid oxide fuel cell prepared by dry-pressing and impregnating methods. *Journal of Power Sources* 196: 729-733.
- Zuo, N., Zhang, M., Mao, Z., Gao, Z. & Xie, F. 2011. Fabrication and characterization of composite electrolyte for intermediate-temperature SOFC. *Journal of the European Ceramic Society* 31(16): 3103-3107.