

PENGARUH PENAMBAHAN La_2O_3 TERHADAP KONDUKTIVITAS IONIK CSZ SEBAGAI ELEKTROLIT PADAT

Padilah Muslim¹, Dani Gustaman Syarif² dan Andhy Setiawan¹

¹Program Studi Fisika, Jurusan Pendidikan Fisika-UPI

Jl. Setiabudhi 229, Bandung 40154

² Pusat Teknik Nuklir Bahan dan Radiometri (PTNBR)-BATAN

Jl. Tamansari 71, Bandung 40132

e-mail: aji_471_pm@yahoo.co.id

Diterima: 02 April 2013

Diperbaiki: 19 Agustus 2013

Disetujui: 19 September 2013

ABSTRAK

PENGARUH PENAMBAHAN La_2O_3 TERHADAP KONDUKTIVITAS IONIK CSZ SEBAGAI ELEKTROLIT PADAT. Penelitian tentang pengaruh penambahan La_2O_3 terhadap konduktivitas ionik CSZ sebagai elektrolit padat SOFC telah dilakukan. Pelet CSZ- La_2O_3 dibuat dengan cara kompaksi 4 ton/cm² dan penyinteran pada suhu 1450 °C selama 4 jam dengan konsentrasi La_2O_3 0 %, 1 % dan 3 % berat. Analisis struktur kristal menunjukkan bahwa setiap pelet CSZ membentuk struktur kristal kubik. Analisis strukturmikro menunjukkan terjadinya peningkatan pertumbuhan butir dan pengurangan porositas CSZ setelah penambahan La_2O_3 . Analisis rapat massa menunjukkan terjadi peningkatan rapat massa CSZ seiring bertambahnya konsentrasi La_2O_3 . Diketahui bahwa penambahan La_2O_3 dapat meningkatkan konduktivitas ionik CSZ.

Kata kunci: Elektrolit padat, CSZ, La_2O_3 , Konduktivitas ionik, SOFC

ABSTRACT

EFFECT OF La_2O_3 ADDITION ON IONIC CONDUCTIVITY OF CSZ AS SOLID ELECTROLYTE. A research about effect of La_2O_3 addition on ionic conductivity of CSZ as solid electrolyte for SOFC has been done. Pellets of CSZ- La_2O_3 have been prepared by pressing at 4 ton/cm² and sintered at 1450 °C for 4 hours with La_2O_3 concentrations were 0 %, 1 % and 3 % (in weight%). Crystal structure analysis showed that every CSZ pellet formed cubic crystal structure. Micro structure analysis showed that the addition of La_2O_3 increased grain size and reduced pores of CSZ pellets. Density analysis showed that the density of CSZ pellets increased after addition of La_2O_3 . It was known that addition of La_2O_3 increased the ionic conductivity of CSZ.

Keywords: Solid electrolyte, CSZ, La_2O_3 , Ionic conductivity, SOFC

PENDAHULUAN

Kebutuhan energi listrik mengalami peningkatan seiring bertambahnya populasi manusia. Salah satu upaya untuk memenuhi kebutuhan tersebut adalah pemanfaatan *solid-oxide fuel cells* (SOFC). SOFC adalah suatu alat yang dapat mengubah energi kimia menjadi energi listrik yang dioperasikan pada suhu 850 °C hingga 1000 °C. Pengoperasian pada suhu tinggi menyebabkan SOFC mudah rusak dan membutuhkan material dengan

harga yang tinggi [1]. Salah satu cara untuk menurunkan suhu operasi SOFC yaitu dengan meningkatkan konduktivitas ionik elektrolit padat [2].

Material yang berperan sebagai elektrolit padat diantaranya *calcia-stabilized zirconia* (CSZ) yang memiliki konduktivitas ionik $5,2 \times 10^{-2}$ S/cm pada suhu 1000 °C [3]. Di Indonesia, secara ekonomis CSZ memiliki harga produksi yang rendah karena ketersediaan bahan

baku yaitu pasir zirkon lokal dan *calcium carbonat* yang melimpah. Untuk meningkatkan konduktivitas ioniknya maka pada penelitian sebelumnya dilakukan penambahan *erbia* (Er_2O_3) [4]. Akan tetapi, material tersebut memiliki kelimpahan yang sedikit sehingga berpengaruh terhadap nilai ekonomis yang rendah.

Pada penelitian ini *lanthanum oxide* (La_2O_3) ditambahkan ke dalam CSZ. Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa La_2O_3 dalam LSGM dapat meningkatkan konduktivitas ionik 8YSZ [5]. Secara teori, La_2O_3 dapat menciptakan kekosongan-kekosongan pada kisi oksigen di dalam kristal CSZ sehingga diharapkan dapat meningkatkan konduktivitas ionik CSZ.

METODE PERCOBAAN

Serbuk $ZrCl_4$, CaO dan asam sitrat dengan perbandingan mol $ZrCl_4$ dan CaO yang digunakan adalah 82 : 18%. Serbuk asam sitrat dilarutkan dalam 200 mL aquades dan serbuk CaO dilarutkan dalam 10 mL HCl 5M lalu kedua larutan tersebut dicampurkan. $ZrCl_4$ dicampurkan ke dalam larutan asam sitrat secara perlahan-lahan hingga membentuk *sol* dengan pH 5 dan dipanaskan pada suhu 100 °C hingga membentuk *gel*. Proses berlanjut menuju kalsinasi pada suhu 800 °C selama 3 jam. Serbuk CSZ dan La_2O_3 ditimbang dengan perbandingan %berat berturut-turut adalah 100 : 0, 99 : 1 dan 97 : 3 lalu dicampur menggunakan alkohol sebanyak 20 mL dan dikeringkan pada suhu 100 °C. Serbuk yang telah halus dikompaksi dengan tekanan 4 ton/cm² membentuk pelet dengan diameter 1,1 cm selanjutnya disinter pada suhu 1450 °C selama 4 jam. Struktur kristal dianalisis menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)*, strukturmikro dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)* dan rapat massa dianalisis dari pengukuran secara langsung. Pasta perak dilapiskan pada pelet dan dipanaskan pada suhu 600 °C selama 5 menit sebagai elektroda. Impedansi diukur

Tabel 1. Pengaruh La_2O_3 terhadap parameter kisi pelet CSZ

No.	Konsentrasi La_2O_3 (%berat)	Parameter kisi (Å)
1.	0	5,13471
2.	1	5,13692
3.	3	5,14521

Tabel 2. Jari-jari ion Zr^{4+} dan La^{3+} [5]

No.	Ion	Jari-jari (pm)
1.	Zr^{4+}	86
2.	La^{3+}	117,2

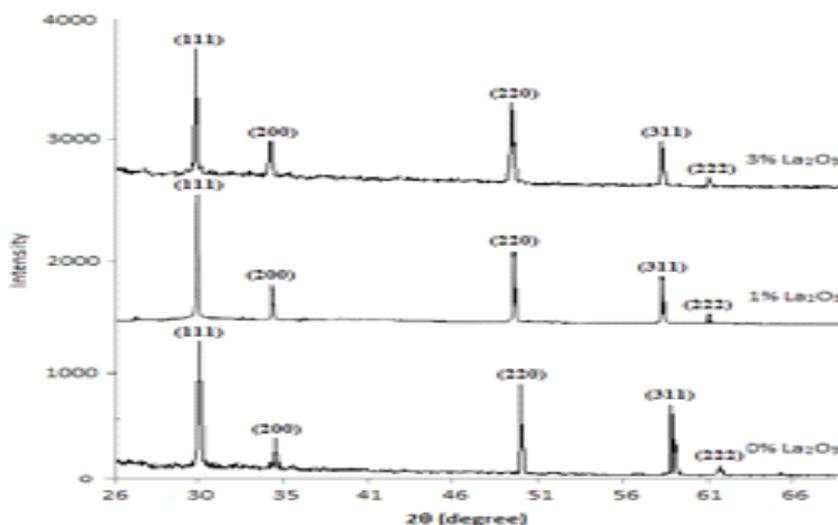
menggunakan LCR meter dengan rentang frekuensi 20 Hz hingga 5 MHz.

HASIL DAN PEMBAHASAN

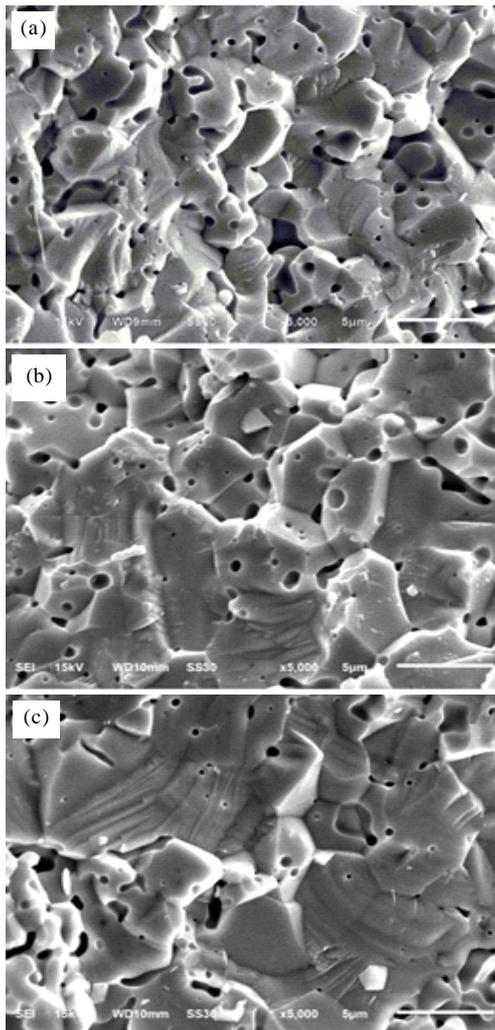
Analisis Struktur Kristal

Gambar 1 merupakan pola difraksi CSZ dengan penambahan 0 %, 1 % dan 3 % berat La_2O_3 . Struktur kristal yang terbentuk pada CSZ adalah kubik. Tidak ada struktur kristal lain atau fasa kedua yang teramati khususnya dari La_2O_3 . Hal ini dapat diamati pada pola difraksi CSZ sebelum dan sesudah penambahan La_2O_3 adalah sama. Penambahan La_2O_3 menyebabkan pergeseran 2θ . Sebagai contoh, 2θ pada konsentrasi 0% La_2O_3 adalah 30,165° bergeser menjadi 30,075° pada konsentrasi 3% La_2O_3 . Kondisi ini terbentuk jika ada pengaruh dari material lain yaitu La_2O_3 . Oleh karena itu, La_2O_3 ini dapat membentuk larutan padat dengan CSZ. Selain itu, penambahan La_2O_3 memperbesar parameter kisi CSZ. Hal ini ditunjukkan pada Tabel 1.

Pada Tabel 2 tampak bahwa ion La^{3+} memiliki ukuran yang lebih besar dari ion Zr^{4+} . Konsekuensinya, ketika ion La^{3+} menggantikan ion Zr^{4+} maka ukuran kisi



Gambar 1. Pola difraksi CSZ dengan penambahan La_2O_3

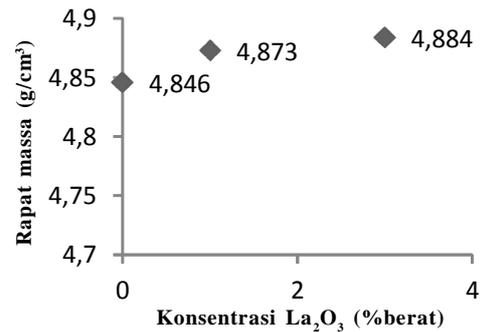


Gambar 2. Struktur permukaan patahan CSZ dengan penambahan (a). 0% La_2O_3 , (b). 1% La_2O_3 dan (c). 3% La_2O_3

CSZ pun akan berubah. Ukuran kisi ini direpresentasikan sebagai parameter kisi pada Tabel 1 yang semakin besar seiring meningkatnya konsentrasi La_2O_3 .

Analisis Strukturmikro

Gambar 2(a), Gambar 2(b) dan Gambar 2(c) menampilkan struktur permukaan patahan CSZ dengan penambahan 0%, 1% dan 3% berat La_2O_3 . Gambar-gambar tersebut menunjukkan terjadinya perubahan strukturmikro pada CSZ. Secara kualitatif, penambahan 1% dan 3% La_2O_3 menyebabkan ukuran butir CSZ menjadi semakin besar. Pertumbuhan butir CSZ ini mengalami peningkatan ketika konsentrasi La_2O_3 ditingkatkan. Hal ini disebabkan oleh adanya pergerakan batas butir yang terjadi selama proses penyinteran akibat adanya substitusi ion-ion La^{3+} dari La_2O_3 terhadap ion-ion Zr^{4+} dari CSZ. Pergerakan batas butir ini menyebabkan bergabungnya butir-butir tersebut membentuk suatu butir yang besar. Selain itu, pori-pori di dalam butir menjadi semakin kecil seiring bertambahnya



Gambar 3. Grafik rapat massa CSZ terhadap konsentrasi La_2O_3

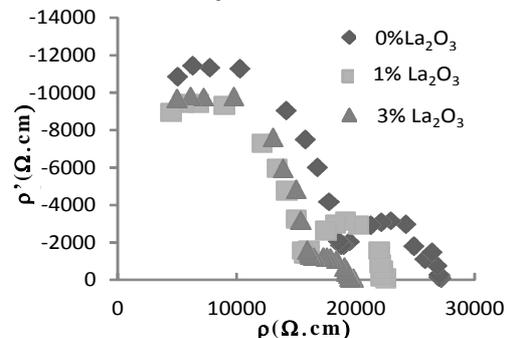
konsentrasi La_2O_3 . Meskipun demikian, masih tampak pori-pori yang besar yang bisa saja disebabkan penggabungan dari beberapa pori yang kecil. Pertumbuhan butir dan penurunan ukuran pori ini dapat meningkatkan jumlah ion-ion yang bergerak dalam CSZ sehingga meningkatkan konduktivitas ioniknya.

Analisis Rapat Massa

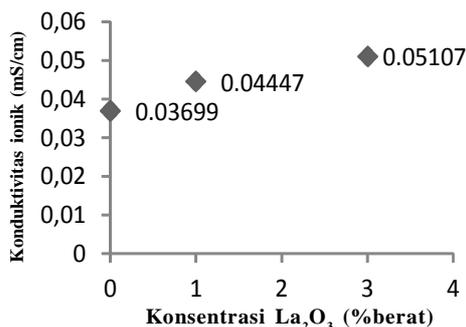
Gambar 3 merupakan grafik rapat massa CSZ terhadap konsentrasi La_2O_3 yang menunjukkan rapat massa CSZ meningkat setelah penambahan La_2O_3 . Dengan rapat massa yang lebih besar menyebabkan lebih banyak ion yang bergerak dalam elektrolit padat CSZ sehingga dapat meningkatkan konduktivitas ioniknya.

Analisis Sifat Listrik

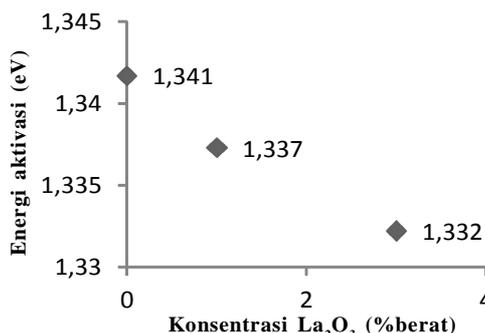
Gambar 4 merupakan grafik resistivitas imajiner (ρ') terhadap resistivitas riil (ρ) CSZ pada suhu 500 °C yang menunjukkan bahwa resistivitas ionik CSZ menjadi semakin kecil setelah penambahan 1% dan 3% La_2O_3 . Kurva setengah lingkaran kiri menunjukkan bagian butir dan kurva setengah lingkaran kanan menunjukkan bagian batas butir [6]. Seperti yang dijelaskan di dalam analisis strukturmikro, tampak bahwa pori-pori di bagian dalam dan luar butir menjadi semakin kecil setelah penambahan La_2O_3 . Hal ini menunjang grafik pada Gambar 4. Kurva yang menunjukkan resistivitas butir dan batas butir menjadi semakin kecil setelah



Gambar 4. Grafik resistivitas imajiner (ρ') terhadap resistivitas riil (ρ) CSZ pada suhu 500 °C



Gambar 5. Grafik konduktivitas ionik CSZ terhadap konsentrasi La₂O₃ pada suhu 500 °C

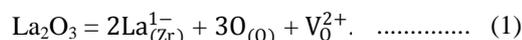


Gambar 7. Grafik energi aktivasi elektrolit padat CSZ terhadap konsentrasi La₂O₃

penambahan La₂O₃. Dengan demikian, pori-pori yang terbentuk baik di dalam ataupun luar butir berpengaruh terhadap resistivitas ionik CSZ.

Resistivitas ionik memiliki hubungan yang berbanding terbalik dengan konduktivitas ionik sehingga ketika resistivitasnya kecil maka konduktivitasnya tinggi. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5, konduktivitas ionik CSZ semakin besar setelah penambahan 1% dan

3% La₂O₃. Peningkatan konduktivitas ionik ini disebabkan oleh adanya substitusi ion-ion La³⁺ pada La₂O₃ terhadap ion-ion Zr⁴⁺ pada CSZ. Substitusi di antara ion-ion ini menyebabkan kekosongan ion-ion oksigen yang dapat dirumuskan melalui persamaan Kroger-Vink pada Persamaan (1).



Berdasarkan persamaan di atas, tampak bahwa penambahan La₂O₃ pada CSZ akan menghasilkan kekosongan (V_0^{2+}). Hal ini menyebabkan ion-ion oksigen sebagai pembawa muatan dapat bergerak untuk mengisi kekosongan tersebut.

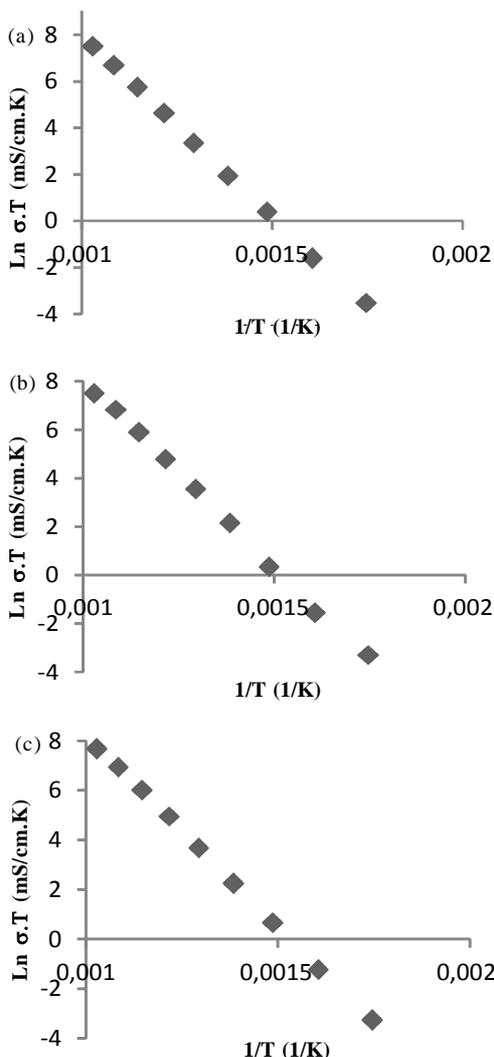
Grafik konduktivitas ionik terhadap suhu ditunjukkan pada Gambar 6. Konduktivitas ionik meningkat terhadap kenaikan suhu. Kenaikan suhu ini memungkinkan terjadinya vibrasi atom dalam kisi semakin cepat. Suhu ini berkaitan dengan energi aktivasi. Energi aktivasi merupakan energi yang diperlukan oleh suatu ion untuk bergerak ke daerah kosong dalam kristal [7]. Hubungan antara konduktivitas ionik, suhu dan energi aktivasi dinyatakan di dalam Persamaan (2) [8].

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp - \left(\frac{E_a}{kT} \right) \dots\dots\dots (2)$$

Berdasarkan Gambar 7, energi aktivasi menurun dengan penambahan 1% dan 3% La₂O₃. Terbentuknya kekosongan-kekosongan di dalam cacat kristal memudahkan pergerakan ion-ion sebagai pembawa muatan. Dengan energi aktivasi yang kecil ini dapat dihasilkan konduktivitas ionik yang besar pada suhu yang lebih rendah. Peristiwa ini terjadi pada CSZ setelah penambahan 1% La₂O₃ dan 3% La₂O₃ yang memiliki konduktivitas ionik lebih besar dibanding CSZ murni.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa penambahan 1% La₂O₃ dan 3% La₂O₃ tidak mengubah struktur kristal tetapi dapat memperbesar ukuran butir, mengurangi porositas dan memperbesar



Gambar 6. Grafik ln σ.T terhadap 1/T CSZ dengan penambahan (a). 0% La₂O₃ (b). 1% La₂O₃ dan (c). 3% La₂O₃

rapat massa CSZ. Perubahan-perubahan tersebut secara keseluruhan meningkatkan konduktivitas ionik CSZ.

DAFTAR ACUAN

- [1]. X. WANG, *Ionic Conducting Composite as Electrolyte for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Licentiate Thesis, Functional Materials Division School of Information and Communication Technology Royal Institute of Technology, Stockholm, (2010)
- [2]. D. G. SYARIF, S. SOEPRIYANTO, ISMUNANDAR and A. KORDA, *Synthesis of 8YSZLSGM Composite Thick Film Ceramics for Solid Electrolyte From Nanopowder Utilizing Local Zircon Prepared Using Sol Gel Process*, AIP Conference Proceedings, Bandung, **1284** (2010) 46-50
- [3]. M. DUDEK, G. ROG, W. BOGUSZ, A. KOZLOWSKA-ROG, M. BUCKO and L. ZYCH, *Materials Science-Poland*, **24** (2006) 254-261
- [4]. I. USLU, A. AYTIMUR, S. KOCYIGIT, F. OZCAN, M. K. OZTURK and U. COLAK, *Journal Sol-Gel Science Technology*. **65** (2013) 112-120
- [5]. D. G. SYARIF, S. SOEPRIYANTO, ISMUNANDAR and A. KORDA, *Journal of The Australian Ceramic Society*, **49** (2013) 52-59
- [6]. A. CHAOUCHI and S. KENNOUR, *Processing and Application of Ceramics*, **6** (2012) 201-207
- [7]. J. VILA, C. FRANJO, J. M. PICO, L. M. VARELA and O. CABEZA, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **25** (2007) 163-172