

## PENGARUH SUHU SINTER TERHADAP KARAKTERISTIK KERAMIK CALSIA STABILIZED ZIRCONIA DENGAN PENAMBAHAN NATRIUM KARBONAT UNTUK ELEKTROLIT PADAT

Sri Nurhayati<sup>1</sup>, Dani Gustaman Syarif<sup>2</sup> dan Andhy Setiawan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Pendidikan Fisika - Universitas Pendidikan Indonesia  
Jl. Dr. Setiabudhi 229, Bandung

<sup>2</sup>Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri (PTNBR) - BATAN  
Jl. Taman Sari 71, Bandung  
e-mail: nurhayatii.sri@gmail.com

Diterima: 5 June 2012

Diperbaiki: 26 September 2012

Disetujui: 22 November 2012

### ABSTRAK

**PENGARUH SUHU SINTER TERHADAP KARAKTERISTIK KERAMIK CALSIA STABILIZED ZIRCONIA DENGAN PENAMBAHAN NATRIUM KARBONAT UNTUK ELEKTROLIT PADAT.** Telah dilakukan pembuatan elektrolit padat untuk *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)*. Elektrolit padat *SOFC* dibuat dari bahan *Calsia Stabilized Zirconia (CSZ)* dan Natrium karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Kandungan Natrium karbonat sebesar 20 % berat. Setelah pencampuran, dilakukan pengepresan diikuti dengan *pengsinteran* pada suhu yang bervariasi yaitu 650 °C, 800 °C dan 1.000 °C selama satu jam. Impedansi keramik hasil *sinter* diukur dengan menggunakan *LCRmeter* untuk mengetahui konduktivitas ionik. Struktur kristal dianalisis dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)* dan strukturmikro dianalisis dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Hasil pengujian *XRD* menunjukkan bahwa elektrolit *CSZ*-Natrium karbonat merupakan komposit yang terdiri dari 3 fasa yaitu *CSZ*,  $\text{ZrO}_2$  dan Natrium karbonat. Hasil *SEM* menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu *sinter*, porositas semakin besar. Penambahan Natrium karbonat mengurangi densitas keramik. Dari ketiga suhu *sinter*, suhu *sinter* optimal adalah 650 °C. Keramik yang *disinter* pada suhu ini memiliki konduktivitas ionik sebesar  $7,25 \times 10^{-4}$  S/cm pada suhu pengukuran 500 °C.

**Kata kunci :** *SOFC, CSZ, Natrium karbonat, Elektrolit padat, Komposit*

### ABSTRACT

**THE EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON CHARACTERISTIC OF CALSIA STABILIZED ZIRCONIA CERAMIC WITH ADDITION OF NATRIUM CARBONATE FOR SOLID ELECTROLYTE.** Fabrication of solid electrolytes for an *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)* has been done. The solid electrolyte for the *SOFC* made of *Calcium Stabilized Zirconia (CSZ)* and Natrium Carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). The concentration of the natrium carbonate was 20 weight%. After mixing *CSZ* and natrium carbonate, pressing was done followed by *sintering* at various temperatures of 650 °C, 800 °C and 1000 °C for one hour. Impedance of sintered ceramics was measured using an *LCRmeter* in order to know the ionic conductivity of the ceramics. Crystal structure was analyzed using an *X-Ray Diffractometer (XRD)* and the microstructure was analyzed using a *Scanning Electron Microscope (SEM)*. The *XRD* analyses result showed that the *CSZ*-Natrium carbonate electrolyte was a composite consists of *CSZ*,  $\text{ZrO}_2$  and natrium carbonate. The *SEM* analyses result showed that the higher the *sintering* temperature, the large the porosity. The addition of the natrium carbonate decreased the density of the ceramics. Among three *sintering* temperatures, the *sintering* temperature of 650 °C was the optimal one. The ceramic sintered at this temperature possessed ionic conductivity of  $7.25 \times 10^{-4}$  S/cm at measurement temperature of 500 °C.

**Keywords :** *SOFC, CSZ, Natrium carbonate, Solid Electrolyte, Composite*

### PENDAHULUAN

*Fuel Cell* merupakan piranti yang mengubah energi kimia menjadi energi listrik. *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)* merupakan salah satu jenis *Fuel Cell* yang sedang banyak dikembangkan saat ini. *SOFC* ini dapat

mengubah hidrogen sebagai bahan bakarnya menjadi energi listrik [1]. Keunggulan *SOFC* yaitu efisiensinya yang mencapai 60% dan merupakan penghasil energi yang ramah lingkungan karena emisi yang dihasilkan berupa air.

*SOFC* terdiri dari tiga komponen yaitu katoda, elektrolit dan anoda. Elektrolit merupakan komponen yang sangat penting karena merupakan tempat terjadinya transfer ion  $O^{2-}$  dari katoda menuju anoda [2]. Karakteristik yang harus dipenuhi oleh elektrolit padat pada *SOFC* diantaranya adalah kuat, memiliki konduktivitas ionik yang tinggi, memiliki stabilitas kimia yang baik terhadap elektroda dan memiliki kepadatan yang tinggi dengan pori yang kecil [2].

Elektrolit yang sudah banyak digunakan untuk *SOFC* saat ini adalah *Yttria Stabilized Zirconia (YSZ)* namun elektrolit ini akan menghasilkan konduktivitas ionik yang optimal pada suhu operasi 1.000 °C [3]. Masalah yang dihadapi saat ini adalah keberadaan yttria sangat terbatas dan pengolahannya relatif sulit. Oleh karena itu dibutuhkan material lain yang memiliki konduktivitas ionik yang baik dan melimpah khususnya di Indonesia untuk menggantikan yttria. Salah satunya adalah *calcia* yang melimpah di Indonesia. *Calcia* dapat digunakan sebagai penstabil zirkonia agar tetap berada pada fasa kubik atau dikenal dengan *Calcium Stabilized Zirconia (CSZ)*. *CSZ* dapat digunakan sebagai elektrolit pada *SOFC* menggantikan *YSZ* karena memiliki konduktivitas yang baik. Hasil penelitian menunjukkan bahwa elektrolit *CSZ* memiliki konduktivitas ionik sebesar  $1,108 \times 10^{-5}$  S/cm pada suhu 450 °C [4]. Adapun nilai standar konduktivitas listrik untuk elektrolit *SOFC* 0,1 S/cm pada suhu 1.000 °C atau 0,3 mS/cm pada suhu 500 °C.

*CSZ* dapat digunakan untuk *SOFC* dengan suhu operasi lebih rendah jika ditambah material lain yang mempunyai konduktivitas ionik tinggi yaitu  $Na_2CO_3$ . Natrium karbonat pernah digunakan dalam elektrolit komposit dengan  $LiAlO_2$  menunjukkan konduktivitas ionik yang baik dari  $10^{-5}$  S/cm hingga  $10^1$  S/cm pada rentang suhu 400 °C hingga 650 °C [5]. Dengan penambahan material tersebut, dapat meningkatkan konduktivitas ionik elektrolit *CSZ*, sehingga dalam percobaan ini natrium karbonat ditambahkan ke dalam *CSZ* dengan perbandingan 20 : 80 % berat membentuk komposit. Penambahan sebesar 20 % natrium karbonat ke dalam *SDC* dan menghasilkan konduktivitas ionik yang baik [5].

Konduktivitas ionik sangat dipengaruhi oleh kondisi penyinteran pada suatu elektrolit. Kondisi penyinteran yang berbeda akan menghasilkan karakteristik berupa strukturmikro elektrolit berbeda, seperti besar butiran, fasa batas butir, fasa segregasi pada batas butir agglomerasi dan densitas [6]. Struktur mikro dengan densitas yang besar merupakan salah satu syarat yang penting untuk konduktivitas ionik. Oleh karena itu, *sintering* merupakan tahapan pada suatu pembuatan

keramik. Proses yang terjadi pada saat *sintering*, partikel-partikel akan lebih memadat dan terjadi pertumbuhan butir yang bertujuan untuk mengikat partikel-partikel serbuk agar dapat mengurangi porositas sehingga menghasilkan kerapatan atau densitas yang tinggi. Adapun kriteria yang dibutuhkan oleh suatu elektrolit di antaranya memiliki kepadatan yang tinggi dengan pori yang kecil, memiliki konduktivitas ionik yang tinggi dan memiliki stabilitas kimia yang baik terhadap elektroda [2]. Suhu *sinter* yang diberikan menjadikan salah satu pendukung untuk membuat suatu elektrolit yang mempunyai densitas yang tinggi.

Selain dipengaruhi oleh proses penyinteran, penambahan Natrium karbonat juga mempengaruhi konduktivitas ionik. Natrium karbonat mempunyai titik leleh rendah sehingga dapat terdekomposisi pada suhu tertentu. Sehingga komposit yang dibakar pada suhu tinggi dapat mengakibatkan Natrium karbonat terdekomposisi. Pada saat itu konduktivitas ioniknya akan berubah. Oleh karena itu, pada percobaan ini dilakukan sintesis dengan suhu pembakaran yang divariasikan untuk mengetahui suhu optimalnya.

## METODE PERCOBAAN

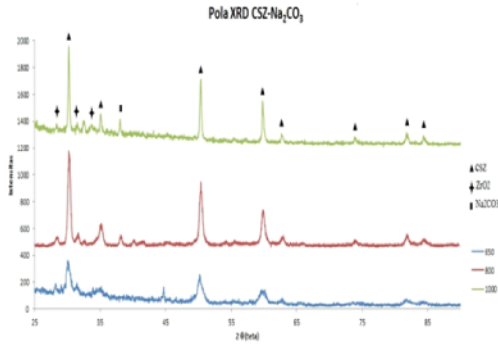
Serbuk *Calcium Stabilized Zirconia (CSZ)* dibuat dengan menggunakan metode *sol gel* dengan suhu kalsinasi 800 °C. Serbuk *CSZ* dicampur dan digerus dengan Natrium karbonat selama 1 jam dengan komposisi 80 : 20. Campuran serbuk itu kemudian dikalsinasi pada suhu 650 °C selama 40 menit lalu digerus kembali. Setelah digerus kemudian dipress dengan tekanan 4 ton/cm<sup>2</sup> dengan diameter cetakan 8 mm. Lalu *disinter* pada suhu 650 °C, 800 °C dan 1.000 °C selama 1 jam. Karakterisasi keramik *CSZ-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* dilakukan meliputi analisis struktur kristal menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)*, analisis strukturmikro memakai *Scanning Electron Microscope (SEM)* dan uji sifat listrik menggunakan *LCRmeter* presisi pada rentang frekuensi 20Hz hingga 5 MHz.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

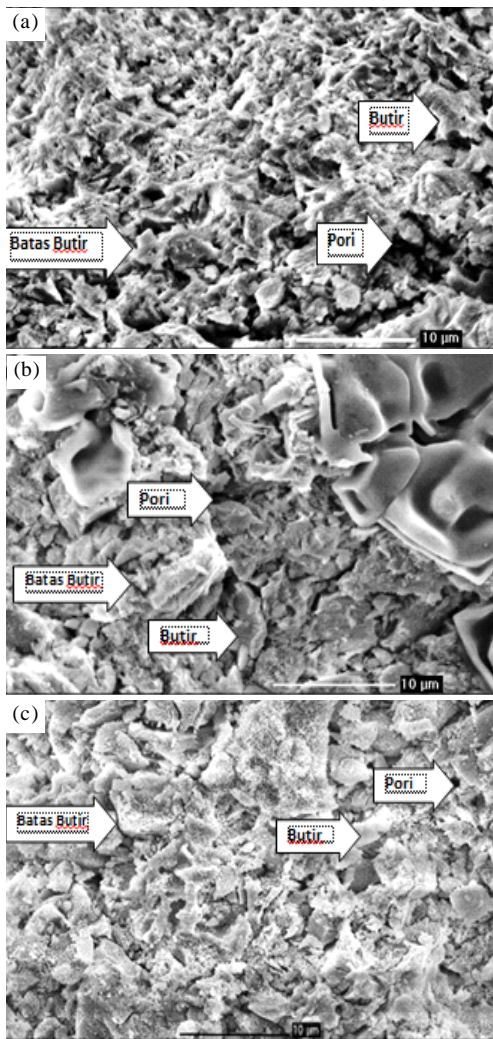
Pola *XRD* keramik *CSZ-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* yang dihasilkan di berbagai suhu *sinter* diperlihatkan oleh Gambar 1.

Dari Gambar 1 terlihat bahwa keramik elektrolit *CSZ-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* merupakan suatu komposit yang terdiri dari tiga fasa yaitu *CSZ*,  $ZrO_2$  dan  $Na_2CO_3$ . *CSZ* yang terbentuk memiliki struktur kristal kubik *FCC* dengan parameter kisi  $a = 5,1328 \text{ \AA}$  serta orientasi bidang (111), (220), (311), (200), (331), (222), (420), dan (400).  $ZrO_2$  yang terbentuk memiliki struktur kristal monoklinik dengan parameter kisi  $a = 5,3129$ ,  $b = 5,2125$ ,  $c = 5,1471$  dengan orientasi bidang (111), (111), (022), (200) dan (220).

*Pengaruh Suhu Sinter Terhadap Karakteristik Keramik Calsia Stabilized Zirconia dengan Penambahan Natrium Karbonat untuk Elektrolit Padat (Sri Nurhayati)*



**Gambar 1.** Pola XRD keramik CSZ-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> untuk berbagai suhu sinter



**Gambar 2.** Strukturmikro Elektrolit CSZ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pada suhu sinter (a). 650 °C, (b). 800 °C dan (c). 1.000 °C

Strukturmikro keramik CSZ-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yang dihasilkan di setiap suhu sinter ditunjukkan pada Gambar 2.

Secara keseluruhan terlihat bahwa strukturmikro yang dihasilkan pada suhu sinter 650 °C, 800 °C dan 1.000 °C berbeda satu sama lain. Semakin besar suhu sinter yang di berikan semakin besar jumlah pori. Pada suhu sinter 650 °C terlihat masih berpori serta masih ada partikel-partikel kecil. Menurut hasil EDS partikel kecil

**Tabel 1.** Nilai densitas elektrolit CSZ-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pada suhu pengukuran 500 °C

Suhu Sinter (°C)	Densitas (g/cm <sup>3</sup> )
650	2.9124
800	2.8029
1000	2.7813

itu merupakan Zirkonia dan butir besar didominasi oleh CSZ. Gambar 2(b) memperlihatkan bahwa sebagian besar ditutupi oleh butir besar. Dari hasil EDS menunjukkan bahwa butir besar tersebut yaitu Natrium karbonat yang mencair. Selain didominasi oleh butir besar, terdapat juga butir yang menumpuk seperti layer yang merupakan ZrO<sub>2</sub>. Gambar 2(c) memperlihatkan bahwa disetiap butir CSZ terdapat pori-pori kecil yang mengakibatkan nilai densitas semakin rendah seperti terlihat pada Tabel 1.

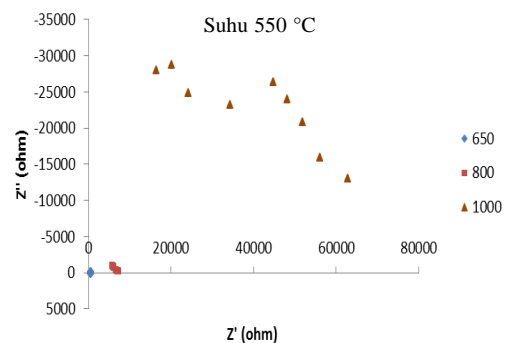
Untuk mengetahui konduktivitas ionik elektrolit CSZ diukur dengan menggunakan LCRmeter. Pengukuran dilakukan pada suhu 200 °C hingga 500 °C. Hasil pengukuran dengan menggunakan LCRmeter menghasilkan data hubungan antara Z real (Z') dan Z imaginer (Z'') yang ditunjukkan pada Gambar 3. Harga Z real total yang terdiri atas Z butir dan Z batas butir adalah resistansi listrik (ionik). Dengan memakai data diameter dan tebal sampel harga resistansi listrik diubah ke konduktivitas listrik (ionik) sesuai Persamaan (1).

$$\sigma = L/(R.A) \dots\dots\dots (1)$$

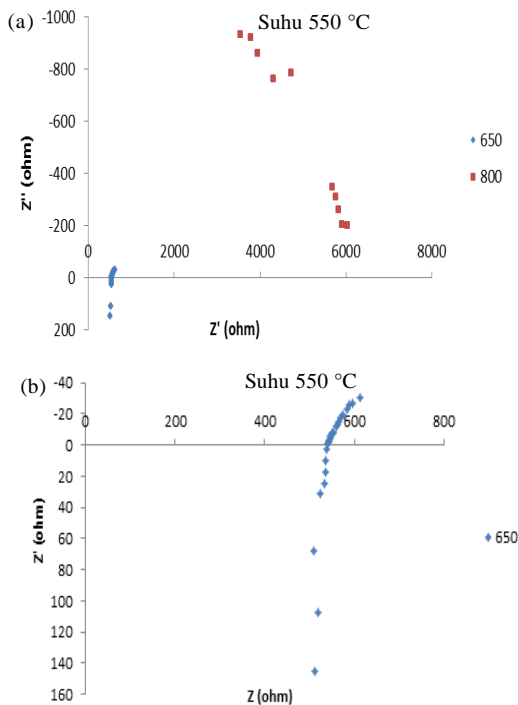
Dimana:

- σ = Konduktivitas ionik
- R = Resistansi
- L = Tebal sampel
- A = Luas permukaan sampel (searah arah arus listrik)

Pada Gambar 3 terlihat bahwa semakin besar suhu sinter yang diberikan semakin besar pula resistansi listrik. Terlihat nilai Z real (resistansi listrik) pada suhu sinter 1.000 °C memiliki nilai dalam rentang 60 Kohm. Karena perbedaan resistansi antara suhu sinter 1.000 °C, 800 °C dan 650 °C terlihat jauh, maka hasil pengukuran ditampilkan pada Gambar 4.



**Gambar 3.** Grafik hubungan antara Z real (Z') dan Z imaginer (Z'') pada Elektrolit CSZ-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> di berbagai suhu sinter.



**Gambar 4.** Grafik hubungan antara  $Z'$  ( $Z'$ ) dan  $Z''$  ( $Z''$ ) pada Elektrolit CSZ- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  di suhu *sinter* (a). 650 °C dan 800 °C dan (b). 650 °C

**Tabel 2.** Nilai konduktivitas ionik elektrolit CSZ- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pada suhu pengukuran 500 °C

Suhu Sinter (°C)	Konduktivitas ionik (S/cm)
650	$7.25 \times 10^{-4}$
800	$6.96 \times 10^{-5}$
1000	$5.71 \times 10^{-6}$

Nilai resistansi listrik pada suhu 800 °C dan 650 °C sebesar 6 KOhm dan 0,6 KOhm seperti terlihat pada Gambar 3 dan Gambar 4. Dengan Persamaan (1) dan dengan menggunakan data diameter dan tebal sampel, nilai resistansi diubah ke dalam konduktivitas. Besarnya nilai konduktivitas ini dipengaruhi oleh ukuran butir dan banyaknya pori yang terbentuk. Konduktivitas total sebuah bahan terdiri atas konduktivitas butir dan konduktivitas batas butir. Jika butir bertambah besar, maka konduktivitas butir menjadi besar dan jika pori semakin banyak, maka konduktivitas batas butir semakin kecil. Pada Tabel 2 diperlihatkan data konduktivitas ionik. Harga konduktivitas ionik yang kecil pada sampel yang *disinter* pada suhu 1.000 °C disebabkan oleh

terbentuk pori yang banyak dan berkurangnya jumlah Natrium karbonat yang merupakan komponen dengan konduktivitas ionik yang besar. Pada kondisi ini konduktivitas ionik batas butir menjadi sangat kecil. Sehingga menyebabkan konduktivitas ionik totalnya juga semakin kecil. Sebaliknya pada suhu 650 °C karena jumlah pori totalnya lebih sedikit dan jumlah Natrium karbonat masih banyak, maka konduktivitas ionik batas butirnya lebih besar sehingga konduktivitas ionik total juga besar.

## KESIMPULAN

Pada ketiga suhu *sinter* struktur kristal komposit yang dibuat sama yaitu terdiri atas *Calsia Stabilized Zirconia* (CSZ),  $\text{ZrO}_2$  dan Natrium karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Hasil struktur mikro memperlihatkan bahwa semakin tinggi suhu *sinter*, semakin besar porositas dan ukuran butir CSZ. Sementara itu konduktivitas ionik pada elektrolit CSZ- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  menurun seiring dengan meningkatnya suhu *sinter*. Konduktivitas ionik komposit (suhu 500 °C) menurun dari  $7,25 \times 10^{-4}$  S/cm menjadi  $5,71 \times 10^{-6}$  S/cm dengan meningkatnya suhu *sinter* dari 650 °C ke 1.000 °C.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. D. G. SYARIF, S. SOEPRIYANTO, ISMUNANDAR, A.A. KORDA, Synthesis of YSZ Ceramics for Solid Electrolyte By Tape Casting Utilizing Local Zircon, A Preliminary Study, *Proceeding of ICMNS*, (2010)
- [2]. A.B. STAMBOULI, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6** (2002) 433-455
- [3]. F. RAHMAWATI, B. PRIJAMBOEDI, S. SOEPRIYANTO, ISMUNANDAR, *ITB. J. Sci.*, **43A**(1), (2011) 9-18
- [4]. S. AWALIYAH, *Pengaruh Konsentrasi CaO Terhadap Karakteristik Listrik Keramik CSZ Yang Dibuak Dari Zirkon Lokal*, Universitas Pendidikan Indonesia, (2011)
- [5]. X. WANG, *Ionic Conducting Composite as Electrolyte for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Functional Material Division School of Information and Communication Technology Royal Institute of Technology, Stockholm, (2010)
- [6]. J. RAHARJO, DEDIKARNI dan W. R. WAN DAUD, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **10**(1), (2008) 28-34