

# Pengaruh Temperatur Sintering pada Pembentukan Fasa Natrium Super Ionic Conductor (NASICON) $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ( $x=2$ ) dan Sifat Konduktifitas Ionik Elektrolit Padat

Husein Abdurrachim, Hariyati Purwaningsih, Vania Mitha Pratiwi

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

*e-mail* : hariyati@mat-eng.its.ac.id

**Abstrak**— Penanganan limbah sekam padi saat ini umumnya ingin memanfaatkan kandungan Silika ( $\text{SiO}_2$ ) pada sekam padi yang telah dibakar (abu sekam padi). Kandungan silika yang diperoleh dapat dimanfaatkan dalam pembuatan material inovatif seperti *Natrium Super Ionic Conductor* (NASICON). Pada penelitian ini, pembentukan NASICON menggunakan metode sol-gel dari,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dan  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  dengan variasi temperatur sintering yakni  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  dan  $1100^\circ\text{C}$ . Pengujian SEM, XRD, FTIR, dan LRC dilakukan untuk mengetahui fasa, struktur, gugus fungsi, dan konduktifitas yang dimilikinya. Dari hasil pengujian diketahui bahwa fasa NASICON yang paling baik diperoleh pada temperatur  $900^\circ\text{C}$  yaitu  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , kemudian nilai konduktivitas ionik tertinggi juga diperoleh pada NASICON dengan temperatur  $900^\circ\text{C}$  sebesar  $0,241 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ .

**Kata Kunci**— Sekam Padi, Silika, *Natrium Super Ionic Conductor* (NASICON), *Sol-Gel*

## I. PENDAHULUAN

**L**IMBAH sekam padi yang merupakan produk samping dari hasil penggilingan padi, selama ini hanya digunakan sebagai bahan bakar untuk pembakaran batu merah, pembakaran untuk memasak atau dibuang begitu saja. Penanganan sekam padi yang kurang tepat akan menimbulkan pencemaran terhadap lingkungan.

Penanganan limbah sekam padi saat ini adalah dengan memanfaatkan kandungan Silika ( $\text{SiO}_2$ ) pada sekam padi yang telah dibakar (abu sekam padi). Folleto [1], telah melakukan eksperimen untuk mengetahui kandungan dalam abu sekam padi. Silika mendominasi kandungan dari abu sekam padi yaitu sekitar 94.4%. Nilai paling umum kandungan silika ( $\text{SiO}_2$ ) dalam abu sekam padi adalah 90-99% dan sejumlah kecil alkali dan logam pengotor. Apabila kandungan silikanya mendekati atau di bawah 90% kemungkinan disebabkan oleh adanya sampel sekam padi yang telah terkontaminasi oleh zat lain yang kandungan silikanya rendah[1].

Diantara banyak metode yang dapat dilakukan, metode sol-gel adalah metode yang paling banyak digunakan dari berbagai penelitian yang ada sebelumnya. Hal ini disebabkan karena sintesis silika dengan metode ini dapat mempermudah pengendalian ukuran partikel dan bentuk dengan mengatur kondisi sintesisnya. Proses sol-gel memperkenankan sintesis dari nanopartikel silika dengan reaksi hidrolisis dan

kondensasi pada alkoksida dengan adanya alkohol agar menyediakan regulasi yang lebih dari reaksi kinetik [2].

Nanopartikel silika dapat diaplikasikan sebagai precursor beberapa material inovatif saat ini, salah satunya sebagai precursor dalam pembuatan Natrium Super Ionic Conductor (NASICON). Elektrolit padat saat ini merupakan material yang banyak diaplikasikan di dunia industri karena sifat konduksi ionnya yang tinggi. Material ini banyak digunakan pada perangkat elektrokimia yang canggih seperti *fuel cell*, baterai, membran pemisah gas, sensor kimia, dan yang masih dikembangkan yaitu *ionic switches*. NASICON type konduktor ion telah diuji secara massal dalam aplikasi energi di berbagai bidang. Konduktifitas ion yang tinggi dan unit fosfat yang stabil adalah keunggulan dari NASICON dibanding material elektrolit yang lain [3].

Terdapat dua metode dalam pembuatan NASICON ini, yaitu metode *Solid-State*, yaitu padatan kristalin yang disintesis secara langsung dari pereaksi-pereaksinya yang berwujud padat dan metode *Sol-Gel* yaitu larutan yang mengalami perubahan fase menjadi sol, kemudian menjadi gel [2]. Metode sol-gel dipilih dalam sintesis ini karena kebutuhan bahan pembuatan yang lebih murah dan mudah, membutuhkan temperatur yang tidak terlalu tinggi serta material yang diperoleh lebih padat dan lebih homogen [4].

Dalam mengaplikasikan NASICON sebagai solid elektrolit baterai, fasa serta konduktivitas ionik material ini sangat penting. Pengontrolan temperatur sintering terhadap gel yang sudah dihasilkan tentunya diperlukan, hal ini dikarenakan pada proses sintering, terjadi proses pembentukan fase baru serta berpengaruh pada struktur pertumbuhan kristal melalui proses pemanasan [5]. Sehingga, kontrol temperatur sintering pada penelitian memegang peranan penting dalam pembuatan NASICON.

## II. METODOLOGI PENELITIAN

### A. Peralatan yang digunakan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini antara lain, timbangan digital, spatula, crucible, dies, mesin kompaksi, furnace, kertas pH, kertas saring, gelas ukur, alat uji X-Ray Diffraction (XRD), alat uji Scanning Electron Microscope(SEM), alat uji Fourier Transform-Infra Red(FTIR), dan alat LCR Meter.

**B. Bahan yang digunakan**

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain serbuk NaOH, larutan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, serbuk ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O, larutan HCl, Sekam padi, dan aquades.

**C. Preparasi Ekstraksi Silika**

Ekstraksi Silika (SiO<sub>2</sub>) dilakukan dengan cara menambahkan HCl 2M sebanyak 500ml ke dalam gelas beaker berisi sekam padi sebanyak 50 gram sambil dipanaskan dengan temperatur 90°C selama 2 jam. Kemudian, hasil tersebut dicuci dengan aquades hingga pH 7 dan sekam padi kemudian dibakar dalam muffle furnace pada temperatur 600°C selama 4 jam. Hasil pemanasan berupa serbuk sekam padi kemudian direaksikan dengan NaOH 2M sebanyak 100ml sambil dilakukan stirring 90°C selama 2 jam. Setelah itu, dibiarkan mendingin dan disaring menggunakan kertas saring. Larutan hasil saringan kemudian dititiasi dengan larutan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2M sedikit demi sedikit hingga pH mencapai 7. Setelah itu, dibiarkan 30 menit untuk proses aging pada temperatur ruangan. Lalu, hasil aging dicuci minimal 3 kali hingga tidak berkeruh. Endapan tersebut kemudian dilakukan drying dengan temperatur 650°C selama 4 jam dalam furnace. Hasil dari proses pengeringan tersebut diambil sampel kemudian dilakukan pengujian.

**D. Preparasi NASICON**

Dalam tahap ini, bahan-bahan yang diperlukan yaitu larutan Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, larutan ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O, larutan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Kemudian, semua bahan dicampur menjadi satu dengan metode sol-gel dalam perbandingan mol tertentu untuk memperoleh Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> (x=2) dalam bentuk gel.

Setelah terbentuk gel NASICON, bahan-bahan tersebut dibagi menjadi 3 untuk disintering dengan temperatur 900°C, 1000°C, dan 1100°C selama 3 jam yang kemudian akan dihasilkan serbuk NASICON. Serbuk NASICON kemudian dikompaksi dengan tekanan 3000 psi membentuk pellet. Kemudian, masing-masing pellet disinter kembali sesuai variabel yang ditentukan untuk dilakukan pengujian selanjutnya.

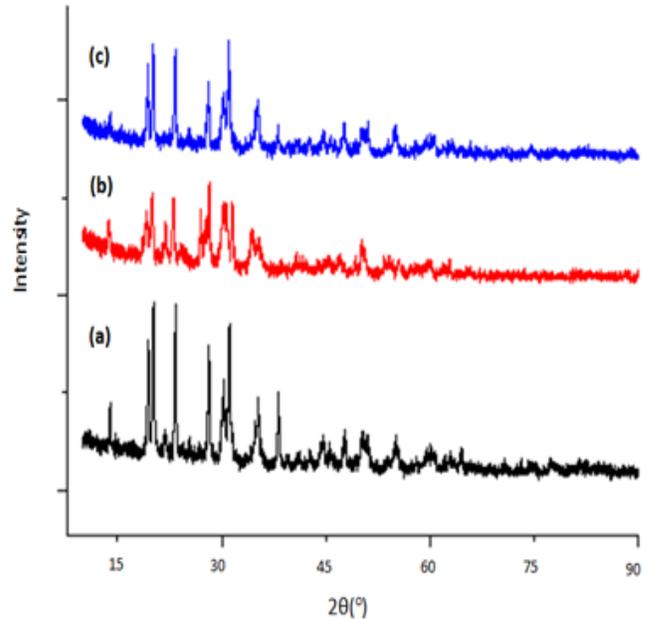
**III. ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN**

**A. Hasil Pengujian XRD**

Dari hasil uji XRD pada pellet NASICON, terjadi perubahan struktur kristal pada temperatur pemanasan 900°C. Pada awal pembentukan, diketahui bahwa sampel ini memiliki struktur kristal monoclinic dengan rumus kimia Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>. Namun, akibat pemanasan kedua dalam pembuatan pellet dengan temperatur 1000°C, terjadi perubahan struktur kristal menjadi rhombohedral. Pada pellet nasicon dengan temperatur pemanasan 1100°C terbentuk fasa NASICON dengan rumus kimia Na<sub>3.1</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2.05</sub>P<sub>0.95</sub>O<sub>12</sub> dengan struktur kristal rhombohedral.

Perbedaan fasa ini terjadi akibat adanya pengaruh temperatur sintering yang diberikan pada masing-masing sampel. Penelitian yang dilakukan sebelumnya [6] menunjukkan bahwa tingginya temperatur sintering diatas

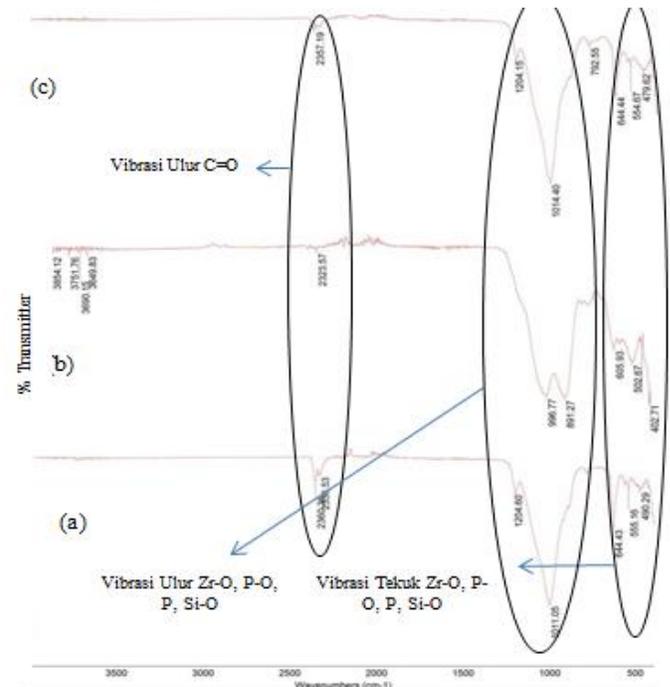
900°C akan mengakibatkan hilangnya kandungan fosfor



Gambar 1. Hasil Uji XRD sample pellet NASICON dengan temperatur pemanasan (a) 900°C, (b) 1000°C dan (c) 1100°C

karena penguapan akibat temperatur yang tinggi. Selain itu, tingginya temperatur sintering juga akan mempengaruhi perbedaan struktur kristal pada sampel serta agregasi antar partikel sehingga diperoleh struktur kristal yang berbeda tiap kenaikan temperatur pemanasan [7].

**B. Hasil Pengujian FTIR**



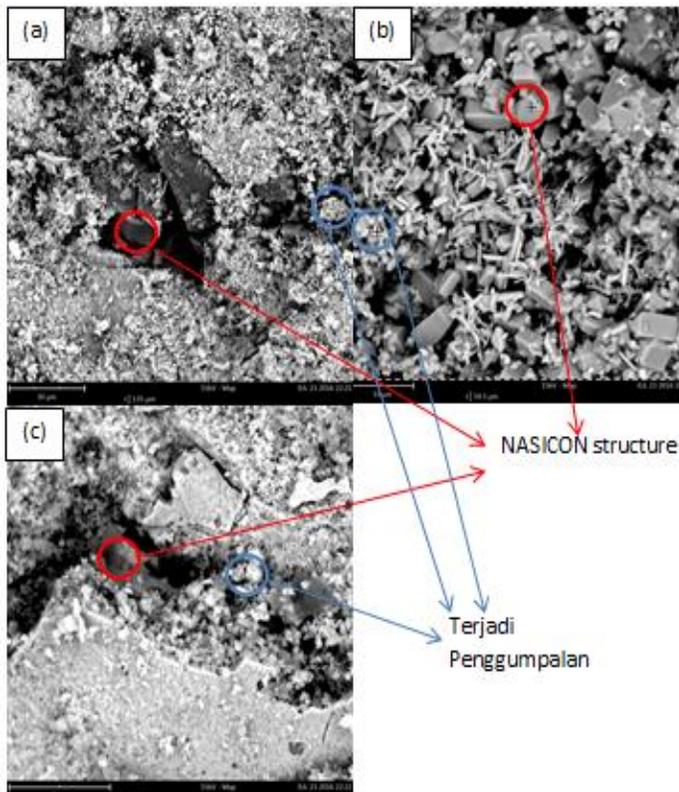
Gambar 2. Hasil Uji FTIR sample serbuk NASICON dengan temperatur pemanasan (a) 900°C, (b) 1000°C dan (c) 1100°C

Pada Gambar 2, menunjukkan grafik yang identik dari ketiga sampel yang diuji. Terlihat pada grafik, terdapat

penyerapan vibrasi pada gelombang 450 - 650cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya vibrasi tekuk (bending) ZrO<sub>6</sub> yaitu antar ikatan Zr-O , P-O-P, dan Si-O. Kemudian pada gelombang 700 - 1300cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya vibrasi ulur (stretching) ZrO<sub>6</sub> pada ikatan yang sama pada saat *bending*, sesuai dengan penelitian yang pernah dilakukan [7]. Kemudian pada gelombang 2200-2400cm<sup>-1</sup> terlihat adanya penyerapan vibrasi tekuk (C=O) pada masing-masing sampel

Adanya kejadian tekuk dan ulur pada ZrO<sub>6</sub> menunjukkan bahwa terdapat struktur Bottleneck pada NASICON seperti pada penelitian yang telah dilakukan[5], dimana struktur ini akan mempengaruhi tinggi rendahnya konduktifitas ionik dari sampel NASICON akibat pergerakan ion natrium. Seiring kenaikan temperatur sintering, bagian bending mode pada P-O tiap sampel mengalami penurunan atau melemah dimana menurut penelitian yang telah dilakukan [6], bagian bending mode P-O terbaik berada dibawah 550cm<sup>-1</sup>. Hal ini terjadi karena temperatur tinggi mengakibatkan hilangnya kandungan fosfor pada saat proses temperatur sintering akibat menguap, sesuai dengan analisa XRD yang telah dilakukan.

C. Hasil Pengujian SEM



Gambar 3. Hasil SEM dengan perbesaran 1000x pada sampel NASICON dengan temperatur sintering (a) 900°C , (b) 1000°C dan (c) 1100°C

Dari hasil uji SEM pada sampel pellet NASICON, terlihat pada Gambar 3a terlihat adanya gumpalan partikel akibat adanya pengaruh temperatur sintering yang lebih tinggi dibandingkan pada saat pembuatan serbuk NASICON pada sampel ini. Penggumpalan partikel juga terlihat pada temperatur pemanasan lain pada Gambar 3b dan 3c sesuai pada keadaan serbuk yang telah dibuat sebelumnya. Ukuran aglomerasi partikel juga terlihat meningkat seiring dengan kenaikan temperatur sintering yang dilakukan pada sampel.

Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan [6] bahwa temperatur sintering yang dilakukan pada NASICON diatas 900°C akan adanya penguapan kandungan fosfor dalam sampel serta terjadinya penggumpalan antar partikel.

D. Hasil Pengujian LCR Meter

Untuk menghitung konduktifitas sampel NASICON, LCR meter digunakan. Sampel dilapisi dengan perak cair pada kedua sisi sampel dan disinter selama 3 jam dengan temperatur 450°C. Konduktifitas dapat dihitung dengan rumus[4]<sup>2</sup>

$$\sigma_{ac} = 2\pi f \zeta_0 \zeta' \tan \theta \tag{1}$$

dimana *f* adalah frekuensi,  $\zeta_0$  adalah permitivitas ruang bebas,  $\zeta'$  adalah nilai kali kapasitansi dengan tebal spesimen dibagi dengan luas area spesimen dan  $\theta$  adalah sudut uji.

Total impedansi untuk sirkuit ekivalen pada Gambar 4, adalah

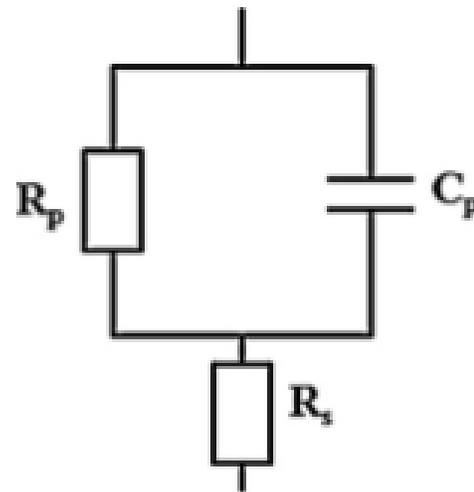
$$Z = R_s + \frac{R_p}{1+(j2\pi f R_p C_p)} \tag{2}$$

Impedansi real dan imajiner pada sirkuit dapat diperoleh dengan

$$Z_{re} = R_s + \frac{R_p}{1+(\omega^2 R^2 p C^2 p)} \tag{3}$$

dan

$$Z_{im} = \frac{R^2 p C p \omega}{1+(\omega^2 R^2 p C^2 p)} \tag{4}$$



Gambar 4. Sirkuit ekivalen pada sampel untuk analisa dasar impedansi

Nilai konduktifitas pada tiap variasi temperatur sintering telah ditentukan dengan persamaan (1) pada 10kHz dan hasilnya dapat dilihat pada Tabel 1. Konduktifitas yang tertinggi terjadi pada sampel dengan temperatur sintering 900°C.

Tabel 1  
Impedansi dan Nilai Konduktifitas Ionik pada sampel NASICON dengan beberapa Variabel Temperatur

Temperatur (°C)	Z( $\Omega$ )	Konduktifitas (S/cm)
900	1,32x10 <sup>6</sup>	0.241x10 <sup>-6</sup>
1000	2.5773x10 <sup>6</sup>	0.194x10 <sup>-6</sup>
1100	2,181x10 <sup>6</sup>	0.146x10 <sup>-6</sup>

Dari hasil perhitungan, struktur NASICON dengan temperatur sintering 900°C menunjukkan nilai konduktifitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan temperatur 1000°C dan 1100°C. Hal ini disebabkan karena struktur kristal NASICON yaitu monoclinic sesuai dengan hasil XRD, kemudian disertai dengan struktur bottleneck yang sesuai sehingga membuat ion Natrium memiliki mobilitas yang tinggi. Ketika sampel dipanaskan lebih dari 900°C, temperatur yang tinggi ini menyebabkan ketidaksempurnaan dari struktur NASICON yang diperoleh sehingga menyebabkan penurunan mobilitas dari ion Natrium dan juga menurunkan nilai konduktifitas dalam waktu yang bersamaan[7].

#### IV. KESIMPULAN

Adanya variasi temperatur sintering pada pembuatan NASICON menunjukkan adanya perbedaan fasa serta struktur kristal. Sampel dengan temperatur 900°C menunjukkan NASICON dengan rumus kimia  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  dengan struktur kristal monoklinik. Sampel dengan temperatur 1000°C menunjukkan NASICON dengan rumus kimia  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  dengan struktur kristal rhombohedral. Kemudian, sampel dengan temperatur 1100°C menunjukkan NASICON dengan rumus kimia  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_{0.95}\text{O}_{12}$  dengan struktur kristal rhombohedral.

Kemudian, variasi temperatur sintering yang dilakukan pada sampel NASICON menunjukkan adanya perbedaan nilai konduktivitas yang dihasilkan. Sampel NASICON dengan nilai konduktivitas ionik paling tinggi yakni  $0,241 \times 10^{-6}$  S/cm diperoleh pada sampel dengan temperatur pemansan 900°C. Hal ini disebabkan karena semakin tingginya temperatur pemanasan yang diberikan, maka semakin hilangnya kandungan fosfor dalam NASICON yang menyebabkan ketidaksempurnaan struktur sehingga menurunkan mobilitas ion Natrium.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dalam kelancaran penyelesaian penelitian kali ini khususnya kepada dosen pembimbing yang telah banyak membantu dalam pembuatan baik tugas akhir maupun jurnal ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Prasad C.S., Maiti K.N., and Venugopal R., (2001) "Effect of rice husk ash in whiteware compositions". *Ceramic International*, 27, 629-635.
- [2] Zulfiqar, Usama.Subhani, Tayyab. Husain, SW. (2015). "Towards tunable size of silica particles from rice husk". *Journal of Non Crystalline Solids* 429 pp 61-69
- [3] Hong, H.Y.P. (1976). "Crystal Structures and Crystal Chemistry in the System  $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ". *Mater. Res. Bull* 11 203-220
- [4] Yadav, Parul. Bhatnagar, MC. (2012). "Structural studies of NASICON material of different compositions by sol-gel method". *Ceramics International* 38 pp 1731-1735
- [5] Setyowati, F.F., (2008). "Pengaruh Suhu Sintering terhadap Resistivitas Bahan Ferroelektrik  $\text{Ba}_0.6\text{Sr}_0.4\text{TiO}_3$  pada Berbagai Suhu Pengukuran". Skripsi tidak diterbitkan. Malang: Universitas Negeri Malang.
- [6] Biao, Wang, LIANG Xi-shuang, LIU Feng-min, ZHONG Tiegang, ZHAO Chun, LU Ge-yu, QUAN Bao-fu. "Synthesis and Characterization of NASICON Nanoparticles by Sol-gel Method". *J. 高等学校化学研究*, 2009, V25(1): 13-16.
- [7] Zhang, S. et al. (2003). "Preparation and Characterization of NASICON with A New Sol-Gel Process". *Material Letters*. (58), 226-229.