

## PENGARUH PENAMBAHAN $\text{La}_2\text{O}_3$ TERHADAP KONDUKTIVITAS IONIK CSZ SEBAGAI ELEKTROLIT PADAT

Padilah Muslim<sup>1</sup>, Dani Gustaman Syarif<sup>2</sup> dan Andhy Setiawan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Fisika, Jurusan Pendidikan Fisika-UPI

Jl. Setiabudhi 229, Bandung 40154

<sup>2</sup> Pusat Teknik Nuklir Bahan dan Radiometri (PTNBR)-BATAN

Jl. Tamansari 71, Bandung 40132

e-mail: [aji\\_471\\_pm@yahoo.co.id](mailto:aji_471_pm@yahoo.co.id)

Diterima: 02 April 2013

Diperbaiki: 19 Agustus 2013

Disetujui: 19 September 2013

### ABSTRAK

**PENGARUH PENAMBAHAN  $\text{La}_2\text{O}_3$  TERHADAP KONDUKTIVITAS IONIK CSZ SEBAGAI ELEKTROLIT PADAT.** Penelitian tentang pengaruh penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$  terhadap konduktivitas ionik CSZ sebagai elektrolit padat SOFC telah dilakukan. Pelet CSZ- $\text{La}_2\text{O}_3$  dibuat dengan cara kompaksi 4 ton/cm<sup>2</sup> dan penyinteran pada suhu 1450 °C selama 4 jam dengan konsentrasi  $\text{La}_2\text{O}_3$  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  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Analisis rapat massa menunjukkan terjadi peningkatan rapat massa CSZ seiring bertambahnya konsentrasi  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Diketahui bahwa penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$  dapat meningkatkan konduktivitas ionik CSZ.

**Kata kunci:** Elektrolit padat, CSZ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Konduktivitas ionik, SOFC

### ABSTRACT

**EFFECT OF  $\text{La}_2\text{O}_3$  ADDITION ON IONIC CONDUCTIVITY OF CSZ AS SOLID ELECTROLYTE.** A research about effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  addition on ionic conductivity of CSZ as solid electrolyte for SOFC has been done. Pellets of CSZ- $\text{La}_2\text{O}_3$  have been prepared by pressing at 4 ton/cm<sup>2</sup> and sintered at 1450 °C for 4 hours with  $\text{La}_2\text{O}_3$  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  $\text{La}_2\text{O}_3$  increased grain size and reduced pores of CSZ pellets. Density analysis showed that the density of CSZ pellets increased after addition of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . It was known that addition of  $\text{La}_2\text{O}_3$  increased the ionic conductivity of CSZ.

**Keywords:** Solid electrolyte, CSZ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 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* ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) [4]. Akan tetapi, material tersebut memiliki kelimpahan yang sedikit sehingga berpengaruh terhadap nilai ekonomis yang rendah.

Pada penelitian ini *lanthanum oxide* ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ditambahkan ke dalam CSZ. Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa  $\text{La}_2\text{O}_3$  dalam LSGM dapat meningkatkan konduktivitas ionik 8YSZ [5]. Secara teori,  $\text{La}_2\text{O}_3$  dapat menciptakan kekosongan-kekosongan pada kisi oksigen di dalam kristal CSZ sehingga diharapkan dapat meningkatkan konduktivitas ionik CSZ.

## METODE PERCOBAAN

Serbuk  $\text{ZrCl}_4$ , CaO dan asam sitrat dengan perbandingan mol  $\text{ZrCl}_4$  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.  $\text{ZrCl}_4$  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  $\text{La}_2\text{O}_3$  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/cm<sup>2</sup> 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  $\text{La}_2\text{O}_3$  terhadap parameter kisi pelet CSZ

| No. | Konsentrasi $\text{La}_2\text{O}_3$ (%berat) | Parameter kisi (Å) |
|-----|--|--------------------|
| 1.  | 0  | 5,13471            |
| 2.  | 1  | 5,13692            |
| 3.  | 3  | 5,14521            |

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

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

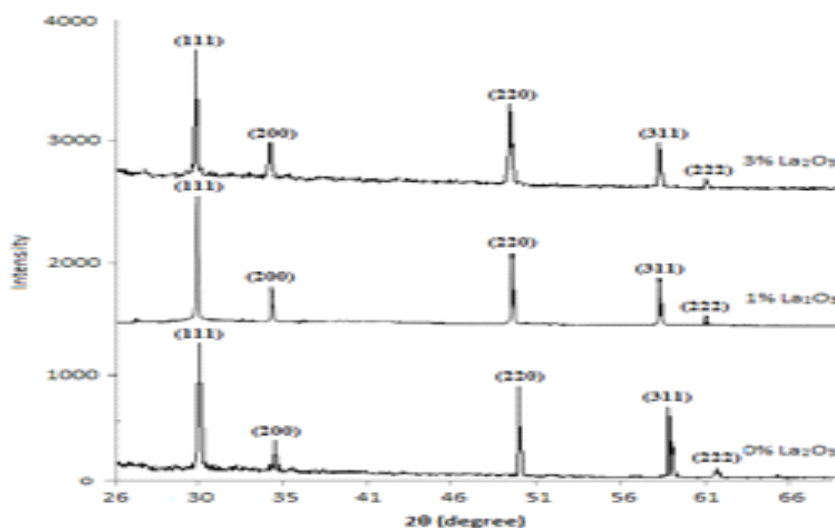
menggunakan LCR meter dengan rentang frekuensi 20 Hz hingga 5 MHz.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

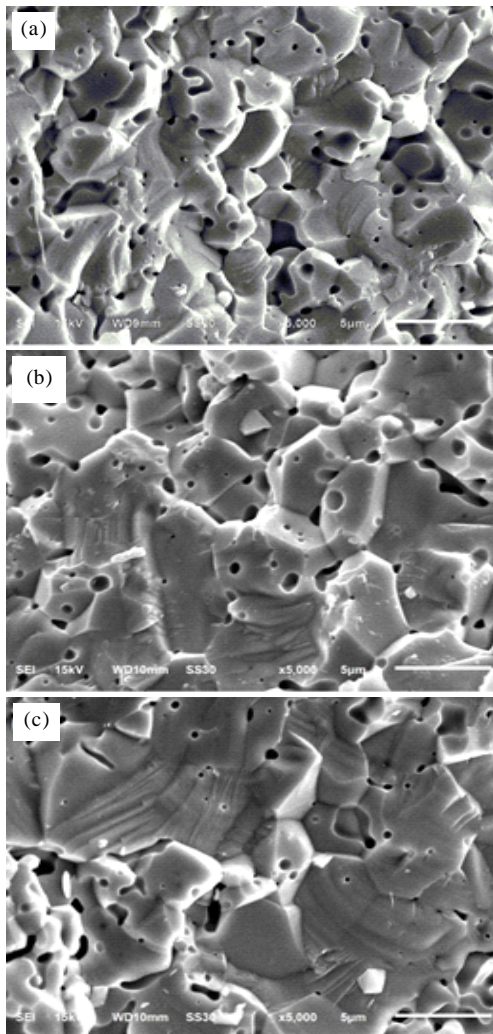
### Analisis Struktur Kristal

Gambar 1 merupakan pola difraksi CSZ dengan penambahan 0 %, 1 % dan 3 % berat  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Struktur kristal yang terbentuk pada CSZ adalah kubik. Tidak ada struktur kristal lain atau fasa kedua yang teramati khususnya dari  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Hal ini dapat diamati pada pola difraksi CSZ sebelum dan sesudah penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$  adalah sama. Penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$  menyebabkan pergeseran  $2\theta$ . Sebagai contoh,  $2\theta$  pada konsentrasi 0%  $\text{La}_2\text{O}_3$  adalah 30,165° bergeser menjadi 30,075° pada konsentrasi 3%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Kondisi ini terbentuk jika ada pengaruh dari material lain yaitu  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Oleh karena itu,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ini dapat membentuk larutan padat dengan CSZ. Selain itu, penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$  memperbesar parameter kisi CSZ. Hal ini ditunjukkan pada Tabel 1.

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



Gambar 1. Pola difraksi CSZ dengan penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$

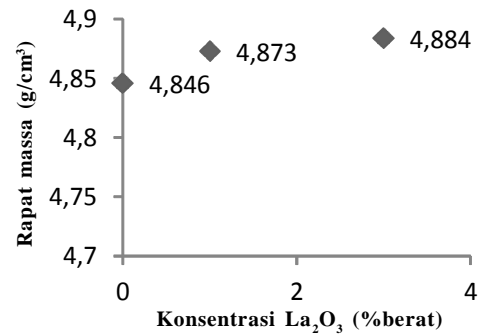


**Gambar 2.** Struktur permukaan patahan CSZ dengan penambahan (a). 0%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (b). 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$  dan (c). 3%  $\text{La}_2\text{O}_3$

CSZ pun akan berubah. Ukuran kisi ini direpresentasikan sebagai parameter kisi pada Tabel 1 yang semakin besar seiring meningkatnya konsentrasi  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

### Analisis Strukturmikro

Gambar 2(a), Gambar 2(b) dan Gambar 2(c) menampilkan struktur permukaan patahan CSZ dengan penambahan 0%, 1% dan 3% berat  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Gambar-gambar tersebut menunjukkan terjadinya perubahan strukturmikro pada CSZ. Secara kualitatif, penambahan 1% dan 3%  $\text{La}_2\text{O}_3$  menyebabkan ukuran butir CSZ menjadi semakin besar. Pertumbuhan butir CSZ ini mengalami peningkatan ketika konsentrasi  $\text{La}_2\text{O}_3$  ditingkatkan. Hal ini disebabkan oleh adanya pergerakan batas butir yang terjadi selama proses penyinteran akibat adanya substitusi ion-ion  $\text{La}^{3+}$  dari  $\text{La}_2\text{O}_3$  terhadap ion-ion  $\text{Zr}^{4+}$  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  $\text{La}_2\text{O}_3$

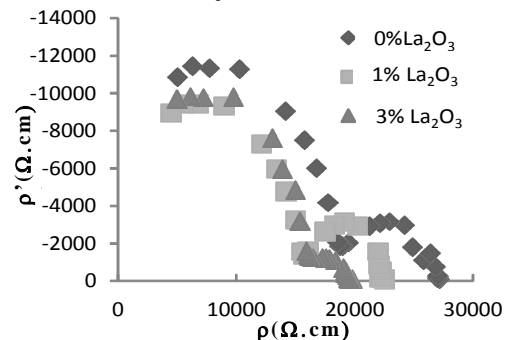
konsentrasi  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Meskipun demikian, masih tampak pori-pori yang besar yang bisa saja disebabkan penggabungan dari beberapa pori yang kecil. Pertumbuhan butir dan penurunan ukuran pori ini dapat meningkatkan jumlah ion-ion yang bergerak dalam CSZ sehingga meningkatkan konduktivitas ioniknya.

### Analisis Rapat Massa

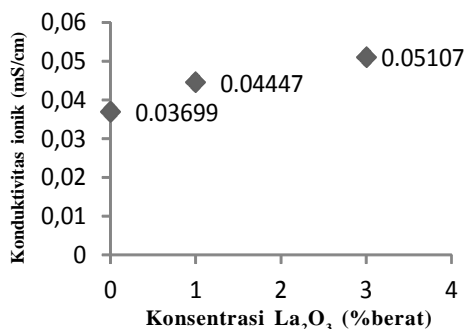
Gambar 3 merupakan grafik rapat massa CSZ terhadap konsentrasi  $\text{La}_2\text{O}_3$  yang menunjukkan rapat massa CSZ meningkat setelah penambahan  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Dengan rapat massa yang lebih besar menyebabkan lebih banyak ion yang bergerak dalam elektrolit padat CSZ sehingga dapat meningkatkan konduktivitas ioniknya.

### Analisis Sifat Listrik

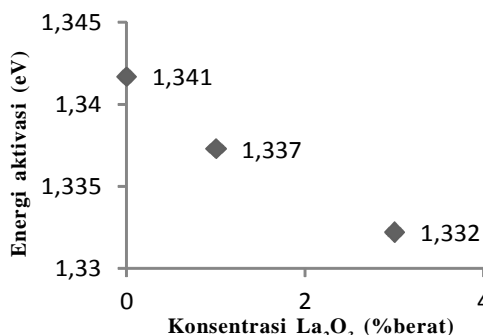
Gambar 4 merupakan grafik resistivitas imajiner ( $\rho'$ ) terhadap resistivitas riil ( $\rho$ ) CSZ pada suhu  $500^\circ\text{C}$  yang menunjukkan bahwa resistivitas ionik CSZ menjadi semakin kecil setelah penambahan 1% dan 3%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Kurva setengah lingkaran kiri menunjukkan bagian 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  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Hal ini menunjang grafik pada Gambar 4. Kurva yang menunjukkan resistivitas butir dan batas butir menjadi semakin kecil setelah



**Gambar 4.** Grafik resistivitas imajiner ( $\rho'$ ) terhadap resistivitas riil ( $\rho$ ) CSZ pada suhu  $500^\circ\text{C}$



Gambar 5. Grafik konduktivitas ionik CSZ terhadap konsentrasi La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada suhu 500 °C

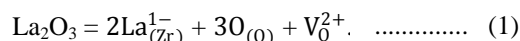


Gambar 7. Grafik energi aktivasi elektrolit padat CSZ terhadap konsentrasi La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

penambahan La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Peningkatan konduktivitas ionik ini disebabkan oleh adanya substitusi ion-ion La<sup>3+</sup> pada La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terhadap ion-ion Zr<sup>4+</sup> 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 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada CSZ akan menghasilkan kekosongan (V<sub>0</sub><sup>2+</sup>). Hal ini menyebabkan ion-ion oksigen sebagai pembawa muatan dapat bergerak untuk mengisi kekosongan tersebut.

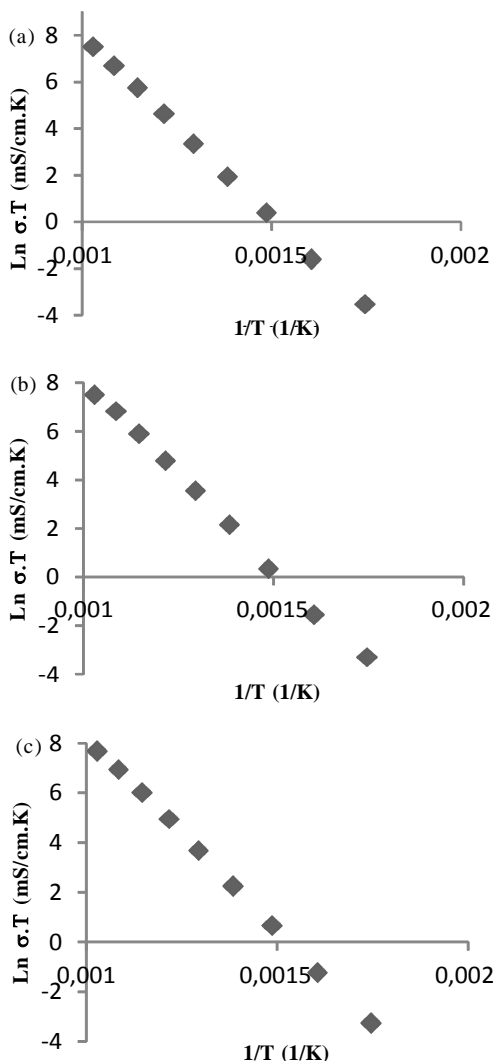
Grafik konduktivitas ionik terhadap suhu ditunjukkan pada Gambar 6. Konduktivitas ionik meningkat terhadap kenaikan suhu. Kenaikan suhu ini memungkinkan terjadinya vibrasi atom dalam kisi semakin cepat. Suhu ini berkaitan dengan energi aktivasi. Energi aktivasi merupakan energi yang diperlukan oleh suatu 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% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan 3% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang memiliki konduktivitas ionik lebih besar dibanding CSZ murni.

### KESIMPULAN

Berdasarkan hasil dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa penambahan 1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan 3% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b). 1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan (c). 3% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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 8YSZ/LSGM 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