

Identifikasi Keramik Na- β'' -Al₂O₃ dengan Penambahan Variasi Komposisi (0%, 3% dan 6%) Berat MgO

RAMLAN DAN AKMAL JOHAN

Jurusan Fisika FMIPA, Universitas Sriwijaya, Sumatera Selatan, Indonesia

INTISARI: Telah diidentifikasi keramik Na- β'' -Al₂O₃ sebagai bahan elektrolit padat pada baterai *Sodium Sulfur* (Na-S) *Cell*. Sampel di buat dengan teknik cetak kering (dry pressing), pada kuat tekan 40.000 kPa. Karakterisasi yang meliputi analisis struktur fasa, konduktifitas ionik, porositas dan densitas. Paduan bahan baku Al₂O₃-Na₂O berdasarkan Diagram Biner *De Vries* dan *Roth* serta Diagram Tersier Al₂O₃-Na₂O-MgO, pada komposisi 87% mol Al₂O₃ dan 13% mol Na₂O dengan penambahan variasi aditif (0%, 3% dan 6%) berat MgO serta bahan perekat PVA 4% berat. Proses sintering dilakukan pada temperatur 1150°C selama ± 6 jam. Hasil pengujian terbaik didapatkan pada penambahan 3% berat MgO dengan konduktifitas ionik pada temperatur ruang sebesar $2,8998 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, porositas 56,4196% dan densitas 1,4728 gr/cm³, sedangkan fasa β'' -Al₂O₃ lebih dominan terbentuk pada penambahan 6% berat MgO.

KATA KUNCI: densitas, cetak kering, konduktifitas ionik, MgO, Na- β'' -Al₂O₃, porositas

ABSTRACT: It has been identification Na- β'' -Al₂O₃ ceramics as solid electrolyte in actual Sodium Sulfur (Na-S) Cell batteries. The sample was made by dry pressing method, on the pressure about of 40.000 kPa. The characterization of structure phase analysis, ionic conductivity, porosity and density. The Al₂O₃-Na₂O-MgO system be based on biner curve of De Vries and Roth and tarsier curve Al₂O₃-Na₂O-MgO system, compositions of 87% Al₂O₃ mole and 13% Na₂O mole with additive variation of MgO about (0%, 3% and 6%) weight and PVA about 4% weight. The sintering process at temperatures 1150°C until ± 6 hours. The best of test is on 3% MgO with ionic conductivity on room temperature about $2.8998 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, porosity about 56.4196% and density about 1.4728 gr/cm³, the rich region phase of β'' -Al₂O₃ on 6% MgO weight.

KEYWORDS: density, dry pressing, ionic conductivity, MgO, Na- β'' -Al₂O₃, porosity

E-MAIL:

Januari 2009

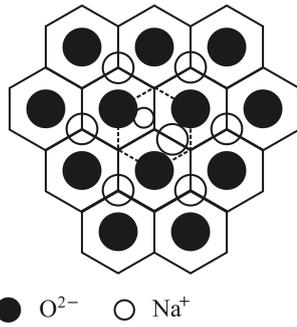
1 PENDAHULUAN

Natrium-beta-alumina (Na- β'' -Al₂O₃) merupakan bahan keramik padat dari Sodium-ion-konduksi dimana ion sodium mempunyai kesatuan bilangan angkutan dan konduksi elektron^[1]. Material Na- β'' -Al₂O₃ akan terbentuk melalui rekayasa serta reaksi padatan dengan menambahkan sejumlah senyawa Na₂O dan MgO pada temperatur $\geq 1545^\circ\text{C}$ ^[2]. Dari berbagai jenis alumina, β'' -Al₂O₃ merupakan konduktor ionik yang unggul karena mempunyai sifat elektrolit yang baik dan stabil, sehingga dapat dimanfaatkan sebagai elektrolit padat pada baterai Na-S.

Sifat elektrolit ini disebabkan karena material ini memiliki lapisan-lapisan (*layer*) Sodium yang bebas (*loosely packed layers*) dan sisipan ion oksigen diantara lapisan-lapisan tertutup (*close packed layers*) atom oksigen pada spinel blok, serta memiliki struktur kristal berupa lapisan yang terdiri dari tumpukan padat blok

spinel ion oksigen (O²⁻) dan aluminium (Al³⁺), serta dipisahkan oleh bidang konduktor. Bidang konduktor tersebut ditempati oleh atom oksigen, dan kation yang mudah bergerak. Struktur bidang konduktor Na- β'' -Al₂O₃ ditunjukkan oleh Gambar 1. Bidang konduktor dimaksud berfungsi sebagai penghubung atom-atom oksigen pada lapisan bebas, yang mempunyai efek penyediaan tempat untuk mempermudah perpindahan ion sodium^[1].

Pada umumnya, β -Al₂O₃ merupakan variasi dari struktur alfa-alumina (α -Al₂O₃) dengan transformasi temperatur yang bervariasi sehingga dapat berubah menjadi bentuk . Beberapa tingkatan dari meta stabilitas, menunjukkan bahwa transformasinya tidak dapat kembali ke bentuk semula. β -Al₂O₃ termasuk dalam kelas kristal padatan yang tidak stoikiometri dan mempunyai struktur umum Na₂O · xAl₂O₃, yang range *x* dari 5 β -Al₂O₃ sampai dengan 11 β -Al₂O₃^[1],

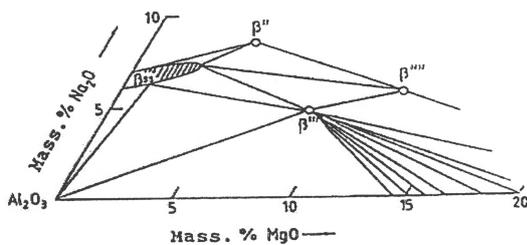


GAMBAR 1: Struktur ideal dari bidang konduktor Na-β''-Al₂O₃^[4]

yang reaksinya adalah sebagai berikut :



Diagram sistem Na₂O-MgO-Al₂O₃ terlihat pada Gambar 2,



GAMBAR 2: Diagram sistem Na-β''-Al₂O₃^[3]

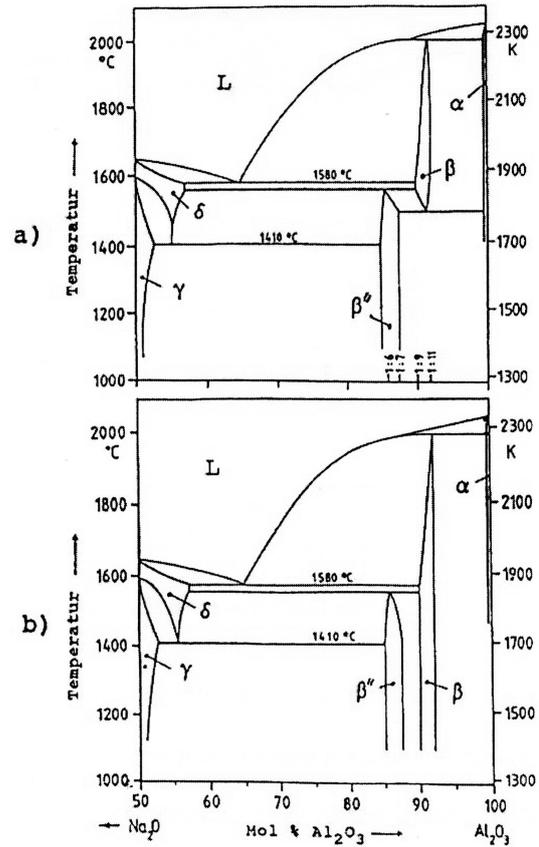
Referensi yang mengacu pada pemilihan komposisi Na₂O-Al₂O₃ dan temperatur sintering adalah berdasarkan diagram fasa biner De Vries dan Roth sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3.

Keramik β-Al₂O₃ tergolong material konduktor listrik pada temperatur tertentu, dimana ion Na dapat bergerak bebas (lihat Gambar 1), sehingga material ini memiliki konduktifitas listrik yang cukup tinggi pada temperatur 300°C yaitu 30 (Ω.cm)⁻¹. Berdasarkan sifat-sifat keramik β''-Al₂O₃ yang diketahui, ternyata keramik ini dapat dipergunakan sebagai komponen baterai padat untuk kapasitas energi 50 kWh - 100 MWh^[5].

2 METODOLOGI PENELITIAN

2.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan pada bulan Agustus sampai Oktober 2006, melalui magang penelitian yang didanai proyek TPSDP jurusan Fisika, bertempat di Pusat Penelitian Fisika (P2F) LIPI, Kawasan PUSPIPTEK Serpong Tangerang.



GAMBAR 3: Diagram fasa Al₂O₃ dan Na₂O De Vries dan Roth^[3]

2.2 Metoda Penelitian

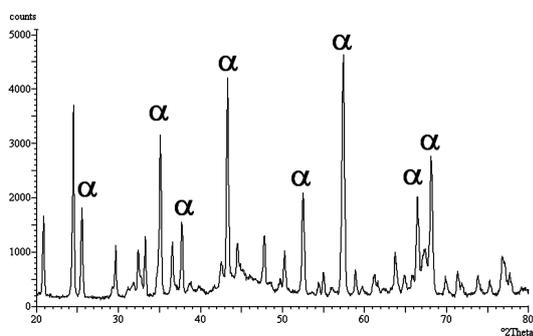
Penentuan komposisi bahan Pemilihan bahan berdasarkan diagram fasa biner De Vries dan Roth Na₂O-MgO yaitu pada komposisi 87% mol Al₂O₃ dan 13% mol Na₂O, serta Diagram Sistem Na₂O-MgO-Al₂O₃ pada 0%, 3% dan 6% berat MgO dengan bahan perekat 4% berat PVA. Temperatur sintering dipilih pada kondisi minimum terbentuknya fasa β'' pada diagram fasa biner De Vries dan Roth.

Proses persiapan sampel Bahan dasar γ-Al₂O₃ dikalsinasi pada temperatur 1100°C selama 1 jam untuk mengubah fasanya menjadi α-Al₂O₃. Proses pembentukan sampel awal adalah penimbangan komposisi bahan. Selanjutnya, Na₂CO₃ dan α-Al₂O₃ dicampur dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama ±4 jam di dalam media acetone. Setelah homogen campuran serbuk tersebut digerus dan diayak dengan ukuran 200 mesh. Setelah itu dilakukan penambahan MgO dan PVA 4% berat, kemudian dicetak sehingga di peroleh sampel berbentuk pelet, dengan tekanan 40.000 kPa untuk masing-masing sampel. Setelah dicetak, sampel dikeringkan di udara terbuka selama ±1 hari, kemudian disintering pada temperatur 1150°C selama

± 6 jam, selanjutnya dilakukan karakterisasi bahan meliputi analisis struktur fasa dengan X-ray diffraction (XRD), konduktivitas ionik, porositas dan densitas.

Peranan sintering Sintering adalah proses pemadatan dari sekumpulan serbuk pada temperatur tinggi, mendekati titik leburnya, sehingga terjadi perubahan struktur mikro seperti pengurangan jumlah dan ukuran pori, pertumbuhan butir (*grain growth*), peningkatan densitas, dan penyusutan volume. Sintering merupakan tahapan pembuatan keramik yang sangat penting dan menentukan sifat-sifat keramik yang dihasilkan. Faktor yang menentukan proses dan mekanisme sintering antara lain: jenis bahan, komposisi, bahan pengotor dan ukuran partikel. Proses sintering dapat berlangsung apabila adanya transfer materi diantara butiran (proses difusi) dan adanya sumber energi yang dapat mengaktifkan transfer materi yang berguna dalam menggerakkan butiran hingga terjadi kontak dan ikatan yang sempurna. Proses difusi tersebut akan memberikan efek terhadap perubahan sifat fisis bahan setelah sintering, diantaranya densitas, porositas, serta penyusutan dan pembesaran butiran.

Pengaruh penambahan MgO Aditif yang digunakan adalah MgO yang diperoleh dalam bentuk magnesit (MgCO₃) dan dolomit (MgCO₃CaCO₃) dibuat melalui proses kalsinasi. Efek penambahan MgO adalah untuk mempercepat proses sintering, mencegah terjadinya kerusakan atau patahan yang disebabkan oleh efek interaksi antar butir, membentuk butiran super halus yang dapat menghambat konduktor balik (*reverse conductor*) sehingga menyebabkan pergerakan ion Na⁺ meningkat. Butiran-butiran halus tersebut dapat menyebabkan bahan lebih tahan lama (kuat). Dapat juga diartikan, dengan penambahan MgO akan meningkatkan konduktivitas ion sodium dan membentuk fasa β'' yang lebih stabil^[1].

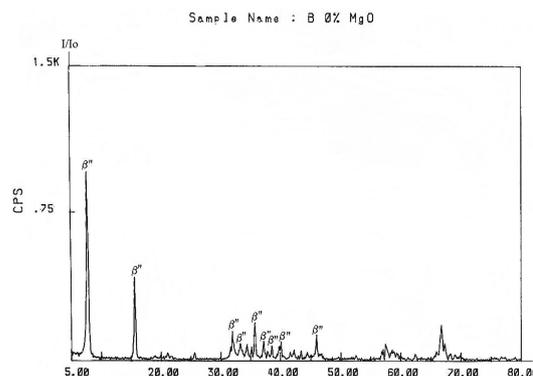


GAMBAR 4: Analisa pola XRD terhadap fasa α -Al₂O₃

3 HASIL DAN PEMBAHASAN

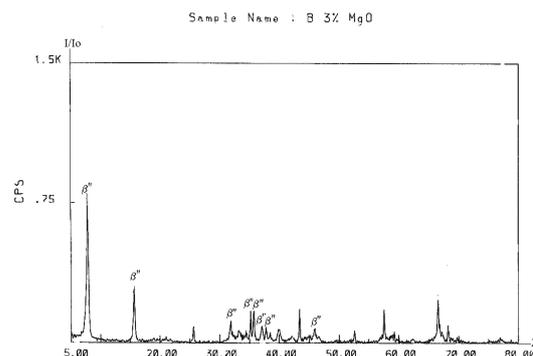
Analisa XRD Kurva hasil analisa pola XRD terhadap fasa α -Al₂O₃, dapat dilihat pada Gambar 4.

Bahan dasar γ -Al₂O₃ dapat berubah fasa menjadi α -Al₂O₃ pada proses kalsinasi 1100°C selama ± 1 jam, sehingga bahan dasar tersebut dapat digunakan pada proses selanjutnya, yaitu pada pembentukan elektrolit padat yang berbasis β'' -Al₂O₃.



GAMBAR 5: Analisa pola XRD terhadap fasa Na- β'' -Al₂O₃ untuk penambahan 0% berat MgO

Gambar 5 menunjukkan sampel tanpa adanya penambahan % berat MgO atau 0% berat MgO, dengan intensitas tertinggi (100%) dengan d sebesar 11,239Å, telah terbentuk fasa β'' . Fasa β'' yang terbentuk pada sampel tanpa adanya penambahan MgO sebesar 66,67%, dan 33,33% lainnya adalah fasa α dan γ . Munculnya fasa α dan γ tersebut dapat disebabkan karena proses sintering yang belum optimal.

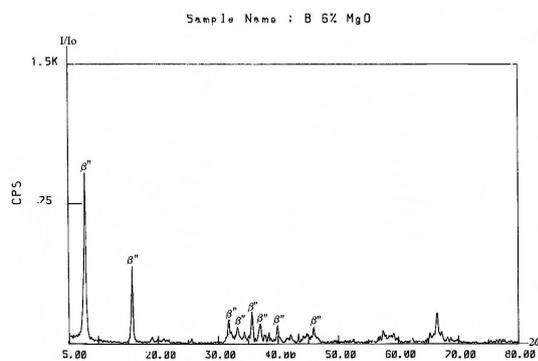


GAMBAR 6: Analisa pola XRD terhadap fasa Na- β'' -Al₂O₃ untuk penambahan 3% berat MgO

Gambar 6 adalah grafik analisa pola XRD sampel dengan penambahan 3% berat MgO, intensitas tertinggi (100%) dicapai dengan d sebesar 11,211Å, telah menunjukkan fasa yang terbentuk adalah fasa β'' . Fasa β'' yang terbentuk pada sampel dengan pe-

nambahan 3% berat MgO sebesar 50%, dan 50% lainnya adalah fasa α dan γ .

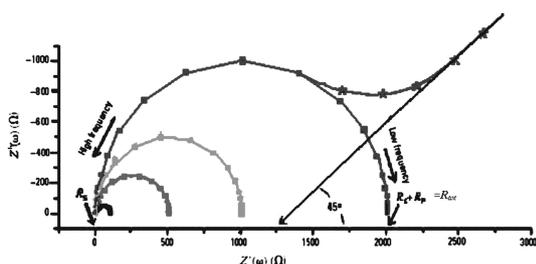
Pada sampel dengan penambahan 6% berat MgO yang disajikan pada Gambar 7, intensitas tertinggi (100%) dicapai dengan d sebesar 11,268Å, menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa β'' . Fasa β'' yang terbentuk pada sampel dengan penambahan 6% berat MgO sebesar 72,72%, dan 27,28% adalah fasa α .



GAMBAR 7: Analisa pola XRD terhadap fasa Na- β'' -Al₂O₃ untuk penambahan 6% berat MgO

Pada penambahan 6% berat MgO ini, terbentuk fasa β'' yang lebih dominan jika dibandingkan dengan 0% dan 3% berat MgO, artinya dengan adanya penambahan 6% berat MgO ini dapat menghasilkan fasa β'' yang stabil.

Konduktivitas ionik Analisa impedansi kompleks pada penelitian ini digunakan untuk memperoleh nilai konduktifitas ionik suatu bahan yang mengacu pada Gambar 8. Hasil konduktifitas ionik masing-masing



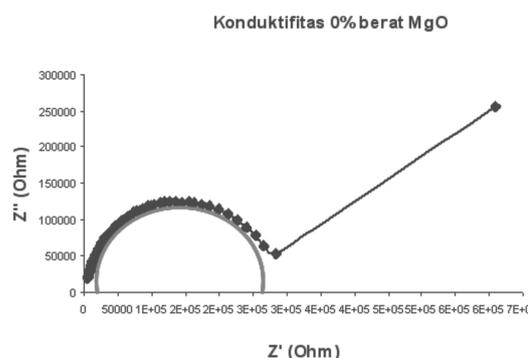
GAMBAR 8: Grafik Nyquist dengan menunjukkan adanya impedansi Warburg

sampel dilakukan dengan menggunakan alat uji Solartron yang berupa analisa impedansi kompleks yaitu Z' (Z real) dan Z'' (Z imajiner) diabaikan. Penentuan hambatan R dilakukan dengan melakukan ekstrapolasi 1/2 lingkaran, dengan lengkung lingkaran menyentuh puncak grafik. Melalui ekstrapolasi tersebut, grafik yang diperoleh menunjukkan adanya gejala Impedansi

Warburg. Dari gejala tersebut, ditunjukkan bahwa bahan yang diuji bersifat elektrolit. Besarnya R_{ion} diperoleh dari pengurangan antara R_2 dengan R_1 .

Perhitungan nilai konduktifitas ionik dapat dilakukan dengan persamaan $\sigma = l/(AR)$, dengan l adalah ketebalan bahan, A adalah luas penampang bahan, dan R adalah resistansi bahan.

Konduktifitas ionik yang diperoleh, untuk 0% berat MgO adalah $0,9909 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, pada 3% berat MgO sebesar $2,8998 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, sedangkan pada 6% berat MgO sebesar $1,0673 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Sehingga nilai konduktifitas ionik terbesar dari ketiga variasi komposisi % berat MgO diperoleh pada penambahan 3% berat MgO, hal ini dapat dilihat pada Gambar 9 dan 10.



GAMBAR 9: Hasil pengukuran impedansi terhadap sampel dengan 0% berat MgO

Hubungan antara konduktifitas terhadap variasi % berat MgO dapat dilihat pada Gambar 11.

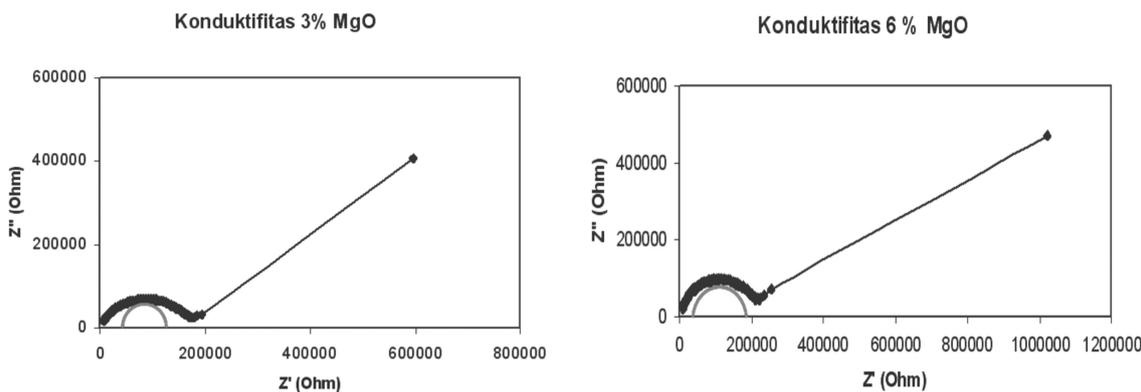
Porositas dan densitas Dari hasil pengujian porositas (ϕ) dan densitas (ρ_b) bahan keramik Na- β'' -Al₂O₃, menurut ASTM C 20-92 dengan menggunakan metode Archimedes, dengan perumusan seperti yang dinyatakan dalam pers.(1) dan (2)

$$\phi = \frac{M_b - M_k}{M_b - (M_g - M_t)} \times 100\% \quad (1)$$

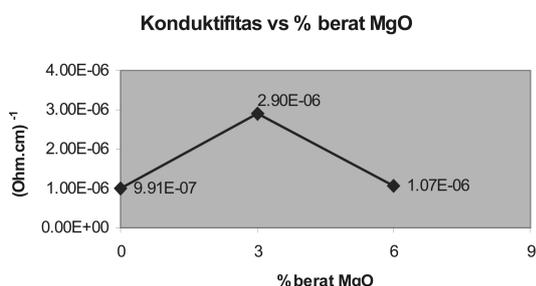
$$\rho_b = \frac{M_k}{M_b - (M_g - M_t)} \times \rho_{air} \quad (2)$$

dengan M_b, M_k, M_g , dan M_t berturut-turut adalah massa basah, massa kering, massa gantung, dan massa kawat penggantung, diperoleh hubungan porositas dan densitas terhadap variasi % berat MgO, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 12.

Penerapan Na- β'' -Al₂O₃ sebagai elektrolit, harus memenuhi beberapa kriteria, salah satunya adalah memiliki konduktifitas ionik yang tinggi pada temperatur kamar sebesar $2,7 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pada kondisi 59,6% mol Al₂O₃, 32,5% mol Na₂O dan 7,8% mol MgO dengan temperatur sintering di atas 1250°C.



GAMBAR 10: Hasil pengukuran impedansi terhadap sampel dengan 3% dan 6% berat MgO



GAMBAR 11: Hubungan antara konduktifitas dan variasi % berat MgO

Pada pengujian dengan menggunakan solartron, konduktifitas ioniknya sebesar $2,8998 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pada kondisi temperatur sintering 1150°C selama ± 6 jam dengan komposisi 87% mol Al₂O₃, 13% mol Na₂O dan penambahan % berat MgO. Hasil konduktifitas ini belum mencapai kriteria yang ada, hal ini disebabkan karena porositas pada sampel relatif besar dan densitasnya relatif kecil. Terjadinya kondisi ini, dikarenakan proses pengikatan atom-atom pada temperatur sintering 1150°C relatif belum kuat, sehingga proses pematangan serbuk belum optimal. Namun pada analisa impedansi kompleks, kondisi ini telah menunjukkan bahwa bahan yang disintesa adalah elektrolit dengan ditandai munculnya gejala Warburg.

Sifat fisis dan sifat listrik keramik Na-β"-Al₂O₃ sangat dipengaruhi oleh penambahan % berat MgO, yaitu bahan dengan 6% berat menyebabkan porositasnya semakin besar dan densitas yang relatif kecil, sedangkan bahan tanpa adanya penambahan % berat MgO porositasnya relatif besar jika dibandingkan dengan 3% berat MgO. Sifat listriknya mencapai keadaan optimum pada penambahan 3% berat MgO.

Fasa β" lebih dominan terbentuk pada penambahan 6% berat MgO dibandingkan dengan 0% dan 3% berat MgO dari ketiga kondisi sampel tersebut. Keadaan

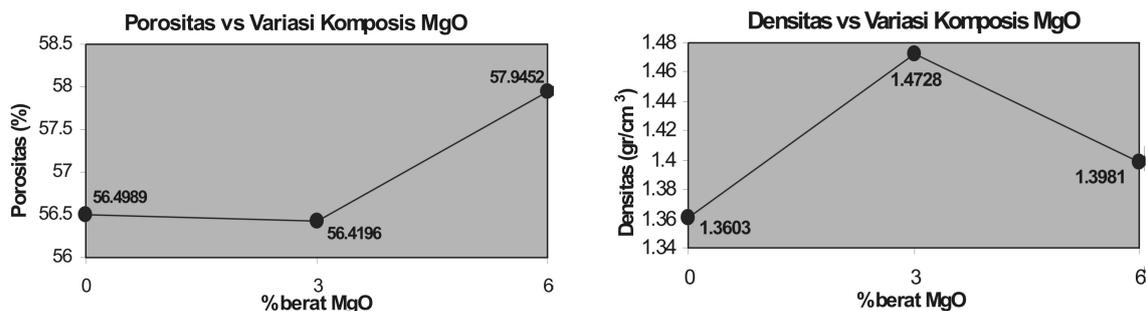
ini dapat diartikan bahwa semakin banyak penambahan bahan aditif MgO, mampu menurunkan temperatur sintering. Munculnya fasa α dan γ pada kondisi ini disebabkan karena proses sintering belum tercapai sepenuhnya. Namun anehnya, pada penambahan 3% berat MgO terbentuknya fasa β" mempunyai persentase yang lebih kecil jika dibandingkan dengan bahan tanpa adanya penambahan % berat MgO. Keanehan ini muncul dapat dipengaruhi oleh proses homogenisasi yang belum sempurna dan kesalahan pada saat preparasi sampel.

4 SIMPULAN DAN SARAN

4.1 Simpulan

Dari hasil penelitian ini setelah dilakukan pembahasan dan analisa data terhadap bahan elektrolit padat Na-β"-Al₂O₃, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Pada analisis struktur fasa menggunakan XRD, telah terjadi perubahan fasa dari γ-Al₂O₃ menjadi α-Al₂O₃ yang terbentuk melalui proses kalsinasi pada temperatur 1100°C selama ± 2 jam. Sedangkan fasa β"-Al₂O₃ (β") terbentuk melalui proses sintering pada temperatur 1150°C selama ± 6 jam. Pembentukan fasa β" lebih stabil pada penambahan 6% berat MgO dengan *d* sebesar 11,268Å pada intensitas 100%.
2. Hasil pengujian konduktifitas optimal diperoleh pada penambahan 3% berat MgO sebesar $2,8998 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, yang dipengaruhi oleh besarnya porositas sampel tersebut. Porositas terbesar diperoleh pada kondisi 6% berat MgO yaitu sebesar 57,9452% dengan densitas 1,3981 gr/cm³, dan porositas terkecil diperoleh pada penambahan 3% berat MgO dengan porositas sebesar 56,4196% dan densitas sebesar 1,4728 gr/cm³.
3. Hubungan antara porositas dan densitas adalah



GAMBAR 12: Hubungan porositas dan densitas dengan variasi % berat MgO

berbanding terbalik, yaitu semakin besar porositas bahan maka densitasnya semakin kecil, dan berlaku sebaliknya.

4. Penambahan % berat MgO yang optimal adalah 3%, dimana % berat MgO sangat mempengaruhi sifat listrik dan sifat fisis keramik Na- β "-Al₂O₃. Dengan kata lain, keramik Na- β "-Al₂O₃ telah terbentuk pada kondisi 87% mol Al₂O₃ dan 13% mol Na₂O dengan suhu sintering 1150°C dengan penambahan aditif MgO sebanyak 0%, 3% dan 6%, sehingga bahan ini bisa diterapkan sebagai elektrolit padat.

4.2 Saran

Untuk memperoleh hasil yang lebih baik lagi, kami sarankan:

1. Lakukan proses sintering $\geq 1250^{\circ}\text{C}$ agar proses sintering berlangsung secara optimal.
2. Gunakan perbandingan aditif MgO yang lebih variatif.
3. Lakukan pencampuran dengan menggunakan *ball mill*.
4. Menggunakan bahan perekat PVA (dalam bentuk gel) $\leq 4\%$ berat dan memperkecil ukuran butiran untuk memperkuat ikatan antar atomnya.
5. Lakukan pencetakan dengan variasi penekanan yang sama untuk setiap sampel.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kami sampaikan kepada Bapak Priyo Sardjono, Kepala Pusat Penelitian Fisika (P2F) LIPI, kawasan PUSPIPTEK Serpong Tangerang, atas fasilitas laboratorium untuk penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Appleby, A.J., 1986, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, bab 10, hal. 308

- [2] Vincenzini, P., 1980, *Materials Science Monographs*, Vol 6 "Energy and Ceramics", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York

- [3] Soo-Kweon Kim, 1993, *Herstellung und Eigenschaften Von Kation Schleiten den β/β "-Al₂O₃ Sowie Sine Anwendung als Elektrolyt in galvanischen Kellen zur Bestimmung der freien Enthalpie*, Sud-Korea

- [4] Wang, J.C., J.B. Bates, T. Kaneda, and H. Engstrom, 1997, *Model Studies of Mixed-Ion Beta-Alumina*, Solid State Division, Oah Ridge National Labolatory, Fast Ion Transpart in Solid

- [5] Yang, et.al., 1995, *Beta-Alumina Ceramic*, Vol. 80, hal. 181-187