

KARAKTERISASI KONDUKTIVITAS, POROSITAS DAN DENSITAS BAHAN KERAMIK Na-β"-Al₂O₃ DARI KOMPOSISI Na₂O 13% DAN Al₂O₃ 87% DENGAN VARIASI WAKTU PENAHANAN

Akmal Johan dan Ramlan

Abstrak: Telah dilakukan karakterisasi bahan keramik Na-β"-Al₂O₃ dimana keramik ini sebagai bahan elektrolit padat pada baterai kering. Karakterisasi dilakukan dari bahan dasar Na₂CO₃, MgCO₃ dan Al₂O₃, melalui penentuan konduktivitas listrik, porositas, densitas, pengaruh waktu penahanan (6 jam, 8 jam dan 10 jam) dan fasa setelah disintering. Hasil penelitian pada keramik Na-β"-Al₂O₃ dengan penahanan selama 6 jam, porositas lebih kecil dan densitasnya lebih besar yaitu 51,1195% dan 1,5349 gr/cm³, untuk penahanan 8 jam porositasnya meningkat dan densitasnya menurun sebesar 55,4781% dan 1,4608 gr/cm³ sedangkan untuk penahanan selama 10 jam porositasnya bertambah besar dan densitasnya semakin menurun yaitu 57,3142% dan 1,4405 gr/cm³. Untuk konduktivitas pada saat penahanan 6 jam lebih besar yaitu 77x10⁻⁶ (Ohm.cm)⁻¹, sedangkan untuk penahanan 8 jam dan 10 jam yaitu 8,98x10⁻⁶ (Ohm.cm)⁻¹ dan 5,04x10⁻⁶ (Ohm.cm)⁻¹. Serta analisa XRD dengan sintering pada suhu 1150°C dan waktu penahanan selama 6 jam fasa β" telah terbentuk.

Kata kunci: Konduktivitas Listrik, Densitas, Porositas, Analisa Struktur Kristal.

Abstract: It was done the characterization of ceramic materials Natrium-Beta Alumina (Na-β"-Al₂O₃) for materials solid electrolyte of dry battery. Characterization from basic materials are Na₂CO₃, MgCO₃ and Al₂O₃, that's is determination conductivity electrical, porosity, density and time holded varied effects (6 hours, 8 hours and 10 hours) and to phase sintering after. The result Na-β"-Al₂O₃ ceramic in holds 6 hours, smaller of porosity and than bigger the density are 51.1195% and 1.5349 gr/cm³ but it holds 8 hours is the more biggers 55.4781%, density of material become the small 1.4608 gr/cm³, its just material in holds 10 hours by density is 1.4405% and porosity of material more the much 57.3142%. The conductivity of material is hold hours the more is the smaller. In hold 6 hours, 8 hours and 10 hours conductivity materials are 77x10⁻⁶ (Ohm.cm)⁻¹, 8.98x10⁻⁶ (Ohm.cm)⁻¹, and 5.04x10⁻⁶ (Ohm.cm)⁻¹. For crystal structure analysis, phase β" in shaped from hold 6 hours.at sintering temperature 1150°C.

Key words: Conductivity Electrical, Density, Porosity, Crystal Structure Analysis.

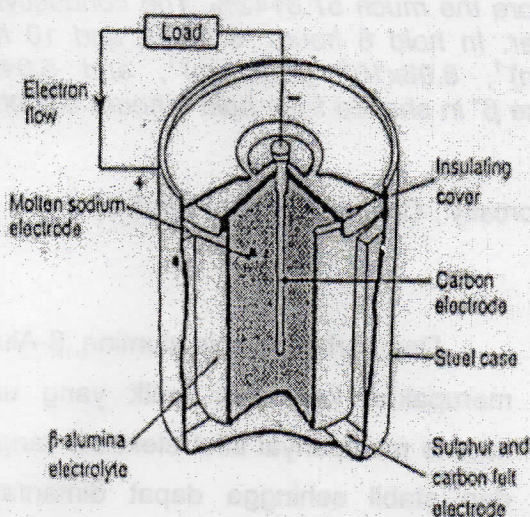
PENDAHULUAN

Alumina (Al₂O₃) adalah hasil reaksi dari senyawa berupa alumina dan oksigen. Alumina merupakan satu-satunya bentuk oksida alumina dan strukturnya bersifat amorf serta terhidrat yang sifatnya bergantung pada kondisi pembuatannya.

Dari berbagai jenis alumina, β-Alumina merupakan konduktor ionik yang unggul karena mempunyai sifat elektrolit yang baik dan stabil sehingga dapat dimanfaatkan sebagai bahan elektrolit padat. (Schimmoller, 2002 ; Chiang, et.al., 1997).

Keramik β -Alumina tergolong bahan konduktor listrik pada suhu tertentu, dimana ion Na^+ dapat mudah bergerak. Bahan ini memiliki konduktivitas listrik cukup tinggi pada suhu 300°C yaitu $30 (\text{Ohm.cm})^{-1}$ dan pada suhu ruang sebesar $1 (\text{Ohm.cm})^{-1}$, sehingga dapat dijadikan sebagai suatu sistem penyimpanan energi listrik/ baterai. (Yang, et.al., 1995)

Penerapan elektrolit padat berbasis β -Alumina dalam bentuk baterai natrium sulfur (baterai NAS) seperti ditunjukkan pada Gambar 1 (Tachibana, 1998), ditemukan pertama kali oleh J.T. Kummer dan N. Weber. Kinerja baterai NAS memiliki kapasitas penyimpanan energi yang mencapai 100 sampai 150 W.h/kg. Sedangkan baterai konvensional pada umumnya hanya sekitar 41 sampai 48 W.h/kg. Artinya terjadi peningkatan kualitas dua kali lebih besar, efisiensi yang tinggi (75%), daya tahan yang lama (15 tahun) dan ramah lingkungan. (Lawrence, P. Cook, 1990)



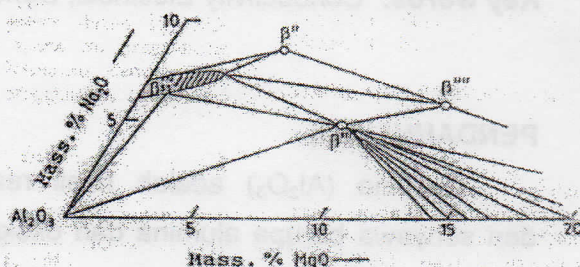
Gambar 1. Model baterai padat Na-S cell. (Tachibana, 2002)

Tabung elektrolit yang terbentuk dari β -Alumina pada baterai natrium sulfur harus memiliki kriteria sebagai berikut: (Lawrence, P. Cook, 1990)

- Densitas yang tinggi
- Kekuatan mekanik yang tinggi ($170\text{-}240 \text{ mN/m}^2$)
- Konduktivitas ionik yang tinggi ($3\text{-}5 \Omega.\text{cm}$ pada suhu 300°C)
- Ukuran partikel yang kecil ($3\text{-}5 \mu\text{m}$) ukuran distribusi partikel yang sama
- Tahan lama

Menurut Goro Yamaguchi bahwa β -Alumina disebut sebagai alkali poly aluminate, yang merupakan hasil reaksi antara Al_2O_3 dengan alkali carbonate. Senyawa β -Alumina ada beberapa tipe, menurut hasil penelitian Goro Yamaguchi ada 2 yaitu sebagai β' -Alumina ($\text{Na}_2\text{O}.5,8\text{Al}_2\text{O}_3$) dan β'' -Alumina ($\text{Na}_2\text{O}.5,6\text{Al}_2\text{O}_3$). (Moulson & Herbert, 1990 ; Yamaguchi & Kazutaka, 1986)

Diagram $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3$ menunjukkan daerah komposisi dari fasa: β , β'' , β''' dan β'''' seperti terlihat pada Gambar 2,



Gambar 2. Diagram komposisi bahan $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3$. (Kim, 1993)

METODOLOGI PENELITIAN

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 Terapan (P2FT) LIPI PUSPIPTEK Serpong Tangerang.

Metode Penelitian

Untuk mendapatkan fasa α - Al_2O_3 yang stabil maka γ - Al_2O_3 dikalsinasi pada suhu 1100°C dengan masa penahanan selama 1 jam. Bahan Na_2CO_3 , MgCO_3 dan α - Al_2O_3 dilakukan pencampuran, penggerusan, pengayakan dan pencetakan bahan dan pemanasan pada suhu 1150°C , dan akhirnya terbentuk sampel $\text{Na-}\beta$ "- Al_2O_3 yang berbentuk pellet.

Penentuan Konduktivitas Listrik

Pengukuran konduktivitas ionik terhadap sampel dilakukan dengan menggunakan teknik impedansi kompleks spektroskopi dan perangkat yang digunakan berupa *Frequency Respon Analyzer* (FRA) Solartron 1260. Pengukuran dilakukan dengan mengukur impedansi bahan pada suhu ruang. Nilai konduktivitas ionik (σ) dihitung dengan menggunakan persamaan (1) berikut

$$\sigma_{ion} = \frac{l}{AR} \quad \dots\dots\dots (1)$$

dengan:

l : tebal sampel

A : luas permukaan sampel

R : hambatan

Penentuan Nilai Porositas dan Densitas

Pengukuran porositas dan densitas dilakukan dengan menimbang berat sampel kering dan berat sampel basah. Sampel uji direbus selama 2 jam, selanjutnya dilap dengan kain halus/tissue dan kemudian ditimbang beberapa kali hingga diperoleh massa saturasi yang konstan (M_b).

Timbang sampel uji setelah dikeringkan di dalam oven, set suhunya sekitar 150°C selama 1 jam dan lakukan beberapa kali pengulangan hingga mencapai massa konstan (massa kering, M_k). Timbang sampel dalam air berikut penggantungnya menggunakan kawat halus (sampel dan penggantung dalam air, M_g), kemudian timbang massa tali penggantung dalam air (M_t). Penentuan densitas (ρ_b) dan porositas (ϕ) bahan dilakukan menggunakan persamaan (2) dan (3) berikut,

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

$$\phi = \frac{M_b - M_k}{M_b - (M_g - M_t)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

Pengaruh Waktu Penahanan Suhu Sintering

Proses pemanasan adalah suatu proses penggabungan partikel pada suhu yang tinggi, dibawah suhu leburnya. Fungsi dari proses pemanasan ini adalah untuk mengurangi porositas dengan menghasilkan penggabungan antara partikel yang lebih besar (O. Ito, et.al., 1995 ; Alden, 1996). Terjadinya penggabungan antara partikel ini seiring dengan pemanasan dari suhu kamar sampai suhu sinter. Suhu pemanasan pada

900°C, 1000°C, dan 1100°C, berada diluar batas grafik *upper-lower bound*, menunjukkan tidak terjadi ikatan antara permukaan partikel yang sempurna. Keramik pada suhu sinter 1200°C berada didalam grafik *upper-lower bound*. Menunjukkan terjadinya ikatan antar permukaan yang sempurna dengan nilai tegangan 63,8 MPa, regangan 2,1% dan besar modulus elastisitas 3,308 GPa.

Penentuan Fasa Setelah Sintering

X-ray Diffractometer merupakan alat yang memberikan data-data difraksi dan kuantitas intensitas pada sudut-sudut difraksi dari suatu bahan. Setiap bahan yang diidentifikasi mempunyai nilai d tertentu dan harganya bergantung pada posisi bidang kristal tersebut. Untuk mengetahui fasa dan struktur bahan yang diamati dapat dilakukan dengan cara sederhana yaitu dengan cara membandingkan nilai d yang terukur dengan nilai d pada data standar. Data standar dapat diperoleh melalui *Join Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS)* (ICDD versi 1.30, 1997) atau dengan *Hanawalt File*.

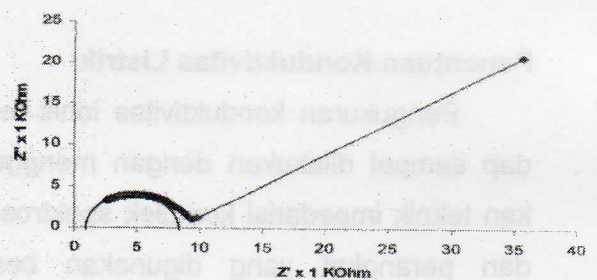
HASIL DAN PEMBAHASAN

Konduktivitas Ionik

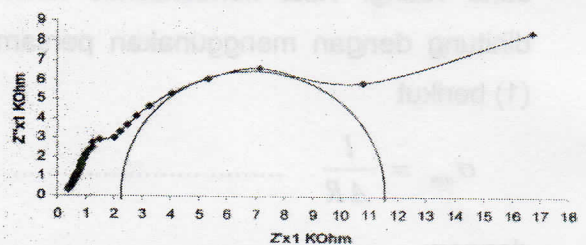
Gejala *Walbrug*, yang diharapkan untuk bahan elektrolit sudah terlihat pada ujung grafik sebagai gejala ionik, sehingga sampel $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat digunakan sebagai bahan elektrolit. Sampel yang lebih dominan menunjukkan gejala ini pada sampel untuk waktu pemanasan 6 jam dan

10 jam, sedangkan untuk waktu pemanasan selama 8 jam tidak terlalu dominan.

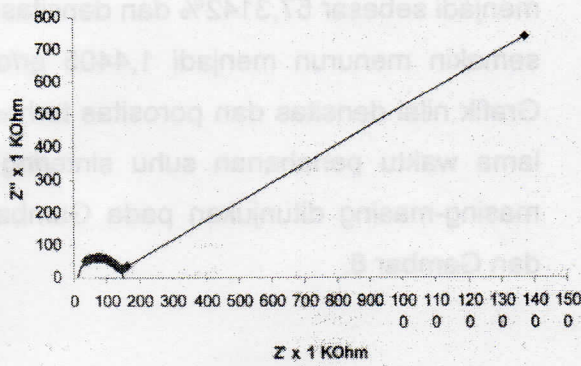
Ekstraplorasi ke sumbu x dari setengah lingkaran akan diperoleh nilai impedansi real atau resistor (Kuo, et.al., 1991 ; Montanaro, et.al., 2003) seperti ditunjukkan pada Gambar 1 untuk waktu pemanasan 6 jam, Gambar 2 untuk waktu pemanasan 8 jam, dan Gambar 3 untuk waktu pemanasan 10 jam. Perhitungan konduktivitas ionik menggunakan hubungan antara tabel sampel (l), luas permukaan sampel (A), dan hambatan (R), dengan demikian nilai konduktivitas (σ) dapat ditentukan melalui persamaan (1). Dari data-data yang didapat pada Tabel 1, jelas disini bahwa pengaruh waktu penahanan suhu pemanasan pada nilai konduktivitas sangat mempengaruhi.



Gambar 3. Grafik Impedansi dari keramik $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan waktu penahanan 6 jam



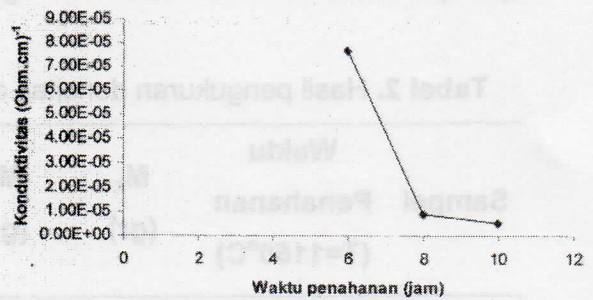
Gambar 4. Grafik Impedansi dari keramik $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan waktu penahanan 8 jam



Gambar 5. Grafik Impedansi dari keramik Na-β"-Al₂O₃ dengan waktu penahanan 10 jam

Hasil konduktivitas listrik untuk bahan keramik Na-β"-Al₂O₃ yang disintering pada suhu 1150°C dengan penahanan 6 jam sebesar 77×10^{-6} (Ohm.cm)⁻¹, untuk lama waktu penahanan 8 jam menurun menjadi

$8,98 \times 10^{-6}$ (Ohm.cm)⁻¹, tetapi pada penahanan selama 10 jam hasil konduktivitas listrik yang dihasilkan cenderung menurun menjadi $5,04 \times 10^{-6}$ (Ohm.cm)⁻¹, dan jika di grafikan akan terlihat seperti Gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh waktu penahanan suhu sintering terhadap konduktivitas listrik

Tabel 1. Hasil pengukuran dan perhitungan konduktivitas sampel dengan variasi waktu penahanan suhu sintering

Sampel	Waktu Penahanan (T=1150°C)	l (cm)	A (cm ²)	R ₁ (Ohm)	R ₂ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	σ _{ion} (Ohm.cm) ⁻¹
1	6 jam	0,2875	1,8568	1,7500	8,6195	6,8695	77×10^{-6}
2	8 jam	0,1825	1,9165	2,0000	12,6000	10,6000	$8,98 \times 10^{-6}$
3	10 jam	0,3150	1,8981	25,0000	143,584	118,584	$5,04 \times 10^{-6}$

Semakin lama waktu penahanan maka konduktivitas listrik keramik Na-β"-Al₂O₃ akan cenderung terus menurun dikarenakan ion-ion pada bahan tersebut tidak dapat berpindah secara bebas. Ion-ion berpindah bebas jika tidak terdapat pori atau cacat pada bahan sehingga ion tidak terperangkap dalam pori. Adanya cacat atau pori disebabkan lamanya waktu penahanan

suhu sintering yang menyebabkan gas-gas yang dibutuhkan terbuang. (tabel 2).

Hasil Porositas dan Densitas bahan

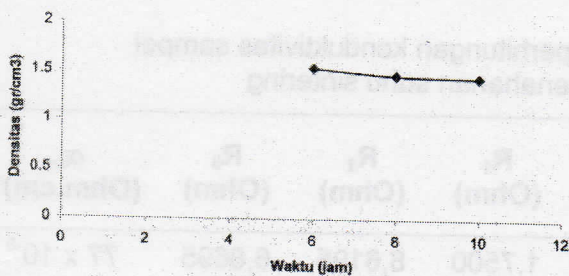
Dari data pada Tabel 2, menunjukkan besarnya porositas dan densitas bahan keramik Na-β"-Al₂O₃ dapat ditentukan dengan persamaan (2) dan (3). Nilai porositas dan densitas dari sampel yaitu sampel dengan waktu penahanan 6 jam

sebesar 51,1195% dan densitasnya sebesar 1,5349 gr/cm³. untuk waktu penahanan 8 jam nilai porositasnya meningkat menjadi sebesar 55,4781% sedangkan densitasnya menurun menjadi 1,4608 gr/cm³, serta pada waktu penahanan 10 jam porositas bahan semakin meningkat

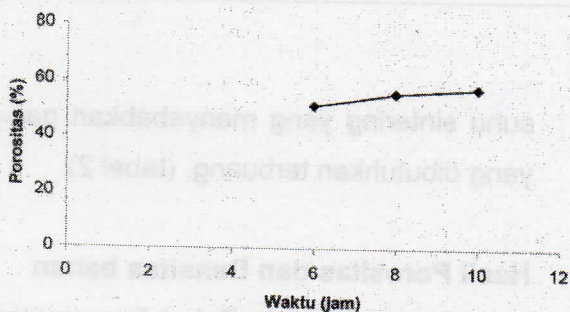
menjadi sebesar 57,3142% dan densitasnya semakin menurun menjadi 1,4405 gr/cm³. Grafik nilai densitas dan porositas terhadap lama waktu penahanan suhu sintering ini masing-masing ditunjukkan pada Gambar 7 dan Gambar 8.

Tabel 2. Hasil pengukuran densitas dan porositas dengan variasi waktu penahanan

Sampel	Waktu Penahanan (T=1150°C)	M _k (gr)	M _b (gr)	M _t (gr)	M _g (gr)	Porositas (%)	ρ _b (gr/cm ³)
1	6 jam	2,5090	3,3446	1,3098	3,0198	51,1195	1,5349
2	8 jam	2,5800	3,5558	1,3133	3,1030	55,4781	1,4608
3	10 jam	2,5210	3,5240	1,6640	3,4390	57,3142	1,4405



Gambar 7. Grafik densitas dari keramik Na-β''-Al₂O₃ dengan variasi waktu penahanan



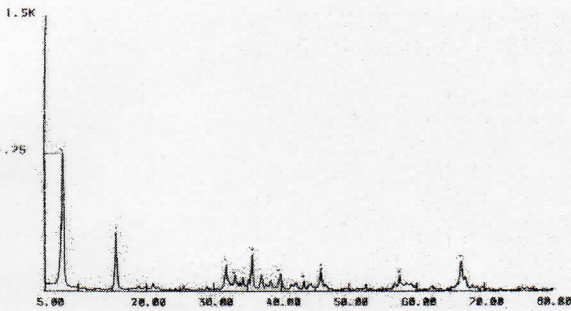
Gambar 8. Grafik porositas dari keramik Na-β''-Al₂O₃ dengan variasi waktu penahanan

dengan pemanasan pada suhu 1150°C dan waktu penahanan yang berbeda-beda. Lamanya waktu penahanan menyebabkan pori-pori semakin membesar dikarenakan gas-gas yang dibutuhkan untuk memperkuat ikatan antar atom-atom terbakar atau menguap dan hal ini menyebabkan densitas bahan juga menurun. Disini yang memiliki porositas kecil dan densitas yang besar pada saat waktu penahanan selama 6 jam.

Hasil Analisa XRD untuk β''-Alumina

Hasil analisa struktur kristal untuk β''-Alumina dengan pemanasan atau sintering pada suhu 1150°C dan waktu penahanan selama 6 jam, dari campuran bahan Na₂CO₃, MgCO₃ dan α-Al₂O₃ dan fasa β'' telah terbentuk serta telah menunjukkan puncak-puncak β''-Al₂O₃. seperti ditunjukkan pada Gambar 9.

Dengan memperhatikan hasil densitas dan porositas masing-masing bahan



Gambar 9. Pola Difraksi sinar-X untuk bahan keramik Na- β - Al_2O_3

KESIMPULAN

Dari uraian hasil dan pembahasan diatas, maka dapat disimpulkan:

1. Konduktivitas listrik bahan keramik Na- β - Al_2O_3 semakin menurun seiring dengan lamanya waktu penahanan suhu sintering.
2. Nilai konduktivitas optimum terjadi pada sampel yang disintering dengan waktu penahanan selama 6 jam yaitu sebesar $77 \times 10^{-6} \text{ (Ohm.cm)}^{-1}$.
3. Semakin lamanya waktu penahanan suhu sintering, maka porositas pada bahan keramik Na- β - Al_2O_3 semakin meningkat dikarenakan banyaknya pori yang terbuka dan densitas bahan keramik Na- β - Al_2O_3 semakin menurun disebabkan oleh ikatan antar atom satu dengan yang lainnya semakin melemah.
4. Hasil porositas dan densitas yang optimum terjadi pada sampel dengan waktu penahanan selama 6 jam yaitu sebesar 51,1195% dan $1,5349 \text{ gr/cm}^3$.
5. Perubahan fasa γ -Alumina menjadi α -Alumina dilakukan melalui kalsinasi pada suhu 1100°C dengan waktu penahanan selama 1 jam sehingga fasa α - Al_2O_3 telah terbentuk.

6. Fasa β - Al_2O_3 dapat dibentuk dengan sintering pada suhu 1150°C dan waktu penahanan selama 6 jam.

DAFTAR PUSTAKA

- Alden M., (1996), *On the Homogeneity Range of β -Alumina in the $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3$ system*, Solid State Ionics, vol.20, 17-23.
- Chiang Y.M., Birnie III D., David W.K., (1997), *Physical Ceramic, principles for ceramic science and engineering*, New York.
- JCPDS-International Centre for Diffraction Data (ICDD), PCPDFWIN (1997), versi.1.30.
- Kim S.K., (1993), *Herstellung und Eigenschaften Von Kation Schleiten den β/ β - Al_2O_3 Sowie Sine Anwendung als Elektrolyt in galvanischen Ketten zur Bestimmung der freien Enthalpie*, Sud-Korea.
- Kuo C.K., Tan A., and Patrick S. Nicholson, (1991), *Impedance Analysis As a Tool for Designing β - Al_2O_3 Microstructures*, Ceramic Engineering Research Group, McMaster University, Hamilton Antonio, Canada L8S 4L7.
- Lawrence P. Cook, (1990), *Ceramics Division National Institute of Standarts and Technology Gaibhesburg, MD 2899*.
- Montanaro L., Tuliani J.M., Ferot C. and Negro A., (1997), *Sintering of Industrial Mullites*, Journal of the European Ceramic Society No.7, 1715-1723.
- Moulson A.J., and Herbert J.M., (1990), *Electroceramics, Material-Properties-Application*, Chapman and Hall, India.
- O. Ito, et.al, (1995), *Solid State Ionics*, Vol.80, 181-187.
- Schimmoller, (2002), *Solid-state battery*: <http://www.ssb.co.jp/DEN/englih/product/ssb/main.html>

Tachibana, (2002), (NGK) NAS Batteries:
[http://www.ngk.co.jp/DEN/englih/
product/nas/main.html](http://www.ngk.co.jp/DEN/englih/product/nas/main.html)

Yamaguchi G., and Kazutaka S., (1986),
On Structure of Alkali Polyaluminates,
Bulletin of the Chemical Society of
Japan, Vol.41, 93-99.

Yang, et.al., (1995), *Beta-Alumina Ceramic*,
Vol.80, 181-187.



Gambar 8. Pola Difraksi sinar-X untuk bahan keramik Na⁺-β-Al₂O₃

KESIMPULAN

Dari ujian desk dan pempresan dapat disimpulkan bahwa konduktivitas jenis bahan keramik Na⁺-β-Al₂O₃ semakin menurun seiring dengan lamanya waktu penerapan suhu pendinginan. Nilai konduktivitas optimum terjadi pada sampel yang dipanaskan dengan waktu penerapan selama 6 jam yaitu sebesar 7,7 x 10⁻⁶ Ohm.cm. Semakin lamanya waktu penerapan suhu pendinginan maka porositas pada bahan keramik Na⁺-β-Al₂O₃ semakin meningkat dikarenakan partikelnya yang terakumulasi dan densitas bahan keramik Na⁺-β-Al₂O₃ semakin menurun. Akibatnya, semakin lama pendinginan, semakin banyak pori-pori yang terbentuk. Hasil porositas dan densitas yang optimum terjadi pada sampel dengan waktu penerapan selama 6 jam yaitu sebesar 67,195% dan 1,5349 g/cm³. Penerapan fase γ-Alumina menjadi α-Alumina dilakukan melalui kalsinasi pada suhu 1100°C dengan waktu penerapan selama 1 jam sehingga fase α-Al₂O₃ telah terbentuk.

Chiang Y.M., Birnie III D., David W.K. (1997) *Physical Ceramic properties for ceramic science and engineering*, New York.

JCPDS-International Centre for Diffraction Data (ICDD), PCPDFWIN (1997), versi 1.30.

Kim S.K. (1993) *Herstellung und Eigenschaften von Kalium Schmelzen des Na⁺-β-Al₂O₃ sowie ihre Anwendung als Elektrolyt in galvanischen Zellen zur Bestimmung der freien Enthalpie Sub-Korea*.

Kuo C.K., Tan A., and Patrick S. Nicholson. (1991) *Impedance Analysis As a Tool for Designing β-Al₂O₃ Microstructures*, Ceramic Engineering Research Group, McMaster University, Hamilton Ontario, Canada. L8S 4L1.

Lawrence P. Cook (1990) *Ceramics Division National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD* 20885.

Montanari L., Tulliani J.M., Ford C. and Negro A. (1987) *Sintering of Industrial Mullite*, Journal of the European Ceramic Society No.7, 1715-1723.

Moulson A.J. and Herbert J.M. (1990) *Electroceramics: Material Properties, Application, Character and Hall, India*.

O. Ho. et al. (1995) *Solid State Ionics*, Vol.80, 181-187.

Schirmoller, (2005) *Solid-state battery*, <http://www.sbc.co.uk/EN/energy/product/assembly.html>